

- [66] L. Busetto, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 101; L. Busetto, M. Green, B. Hessner, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *ibid.* 1983, 519.
[67] G. A. Carriero, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
[68] T. V. Ashworth, M. J. Chetcuti, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, S. J. Wisbey, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 763.
[69] N. M. Boag, J. A. K. Howard, M. Green, D. M. Grove, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2170.
[70] a) G. A. Carriero, D. Hodgson, J. A. K. Howard, K. Marsden, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1006; b) G. A. Carriero, J. A. K. Howard, K. Marsden, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
[71] M. R. Awang, G. A. Carriero, J. A. K. Howard, K. A. Mead, I. Moore, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 964.

Photochemisches Lochbrennen und optische Relaxationsspektroskopie in Polymeren und Gläsern

Von Josef Friedrich und Dietrich Haarer*

Photochemisches Lochbrennen ist eine spezielle Art der Sättigungsspektroskopie im optischen Bereich, die viel Ähnlichkeit mit NMR-Methoden zur Bestimmung von Relaxationszeiten hat. Die Löcher – genauer gesagt Einkerbungen – brennt man (mit Laserlicht) in Absorptionsbanden von Farbstoffmolekülen, die in einem Polymer oder Glas in Spuren enthalten sind. Aufgrund ihrer Linienschärfe sind photochemisch erzeugte Löcher hochempfindliche Sensoren. Sie reagieren auf geringfügige Störungen des Systems durch äußere Parameter mit meßbaren Verschiebungen oder Verbreiterungen. Anwendungen des photochemischen Lochbrennens in der Spektroskopie von Biomolekülen und im Bereich der Datenspeicherung zeigen in mögliche Richtungen für zukünftige Entwicklungen.

1. Einleitung

Die optischen Eigenschaften vieler organischer Kristalle und fester Polymere sind sehr häufig durch Fremdmoleküle bestimmt. Bei den Fremd- oder Gastmolekülen kann es sich um Verunreinigungen oder um Dotierungen handeln. Es ist aus der Anfangszeit der Tieftemperaturspektroskopie von kristallinen organischen Materialien bekannt, daß Verunreinigungen bereits in geringen Konzentrationen (10^{-4} mol/mol) das Emissionsspektrum der Matrix, d.h. des Wirts, dominieren können^[1,2].

Der vorliegende Beitrag befaßt sich mit der Lochbrennspektroskopie an organischen Wirt-Gast-Systemen. Diese Art Spektroskopie, die 1974 fast gleichzeitig von zwei russischen Gruppen entdeckt wurde^[3-5], ist eine spezielle Art der Sättigungsspektroskopie: Mit Laserlicht kann man in die Absorptionsbanden von Farbstoffmolekülen schmale, nahezu stabile „Löcher“ brennen, aus deren Konturen man Informationen über das Gast- und das Wirtssystem erhält (Beispiele für solche Löcher: Abb. 14, 19c, 30, 31). Besonders attraktiv ist die hohe optische Auflösung der Lochbrennmethode. Wir werden besonders auf die Spektroskopie von Gläsern und Polymeren eingehen, da hier die hohe Auflösung neue Erkenntnisse über Parameter liefert, die bisher durch Inhomogenitätseffekte verborgen waren.

Auch für Anwendungen organischer Wirt-Gast-Systeme sind detaillierte Kenntnisse ihrer optischen Eigenschaften wichtig. Beispiele sind die in Sonnenkollektoren verwendeten Moleküle, die in Polymer- oder Glasmatrizes eingebaut sind und diffuses Sonnenlicht in einen schmalen

Raumwinkel streuen^[6-8]. Andere, sehr komplexe Wirt-Gast-Systeme wie polymere Photoleiter^[9], photographische Schichten^[10] oder pflanzliche Lichtsammelpigmente^[11] sind noch kaum zu verstehen.

2. Energiebänder, lokalisierte Anregungen, Phononen

Die optischen Eigenschaften von organischen Festkörpern, die mit Farbstoffen dotiert sind, werden durch das Absorptionsspektrum des Gastes und des Wirtes bestimmt. Die angeregten Zustände des Wirtes sind durch Bänder mit einer gewissen Breite charakterisiert (Abb. 1). Dies beruht auf der dichten Packung der Wirtmoleküle und der damit zusammenhängenden starken Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Bandzustände haben dispersiven Charakter. Ist das Wirtssystem z.B. ein Kristall, dann kann die Anregungsenergie über viele Moleküle delokalisiert sein^[12,13] (Excitonzustand). Die angeregten Zustände des Gastes sind hingegen im allgemeinen lokalisiert. Ein Gastmolekül wird als matrixisoliert bezeichnet, wenn seine angeregten Zustände von denen des Wirtes nahezu entkoppelt sind. Dies ist für viele Wirt-Gast-Systeme, die im sichtbaren Bereich absorbieren, der Fall. Der Wirt kann häufig so ausgewählt werden, daß seine Eigenabsorption erst im UV beginnt. Da wir uns im Folgenden auf matrixisierte Systeme beschränken wollen, brauchen die in Abbildung 1 eingezeichneten Bandzustände nicht weiter diskutiert zu werden. Es sollen vielmehr die durch Dotierung entstandenen Störzustände S_1 , S_2 sowie deren vibronische (v) und phononeninduzierte Satelliten untersucht werden. Beispiele für derartige Systeme sind amorphes Polystyrol (Matrix) dotiert mit Phthalocyanin (Gast) oder kristallines Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) (Matrix) dotiert mit

* Prof. Dr. D. Haarer, Prof. Dr. J. Friedrich
Physikalisches Institut der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

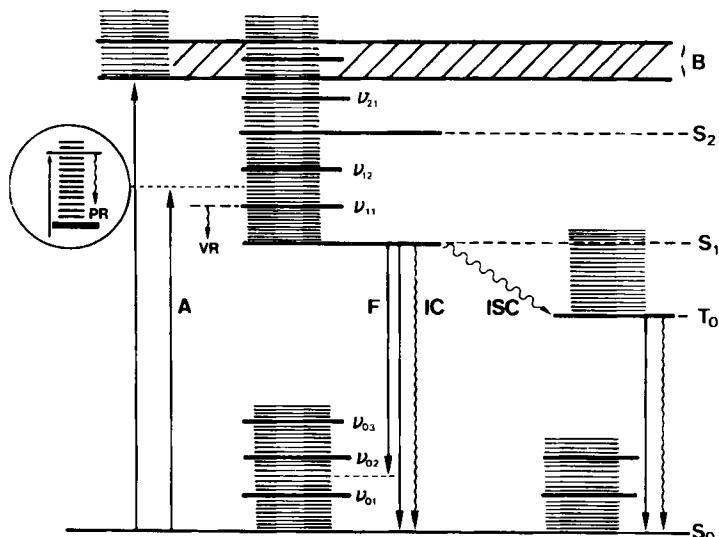
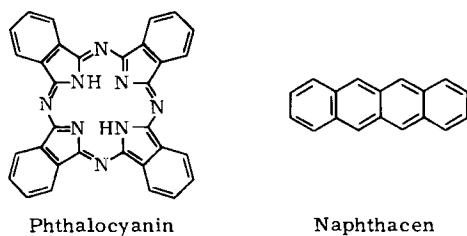


Abb. 1. Termschema eines Farbstoffmoleküls in einem organischen Glas oder Polymer. B: Band der elektronischen Zustände des Wirtsystems (Excitonenband); S_i, T_i: Singulett- und Tripletzustände des Gastmoleküls; v_{ij}: Schwingungszustände des Gastmoleküls im elektronischen Zustand i. Die quasikontinuierlichen Terme entsprechen den Phononenzuständen des Wirts. PR: Phononenrelaxation; VR: Vibrationsrelaxation; IC: Interne Konversion; ISC: Intersystem Crossing; A: Absorption; F: Fluoreszenz.

Naphthacen (Gast). Die Dotierungskonzentrationen sind sehr niedrig (10^{-4} bis 10^{-6} mol/mol).



Die Wahrscheinlichkeit, mit der pro Zeiteinheit ein Übergang aus dem Grundzustand S_0 in irgendeinen der elektronisch angeregten Zustände des Gastmoleküls (z. B. S_1) stattfindet, lässt sich nach der goldenen Regel der Quantenmechanik berechnen:

$$P_{10} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_1 | \hat{H}_{\text{rad}} | \Psi_0 \rangle|^2 g(E - E_1) \quad (1)$$

Ψ_0 ist die Wellenfunktion des Grundzustandes S_0 , Ψ_1 die des ersten angeregten Zustandes. $g(E - E_1)$ ist die auf eins normierte Formfunktion der Absorptionslinie. \hat{H}_{rad} ist die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Strahlungsfeld der Lichtquelle. Es gilt

$$\hat{H}_{\text{rad}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (2)$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit P_{10} dem Quadrat des Übergangsdipolmomentes $\bar{\mu}_{10} = \langle \Psi_1 | \bar{\mu} | \Psi_0 \rangle$ direkt proportional ist. $\bar{\mu}_{10}$ hängt aber auch mit der Oszillatorenstärke f_{10} des betrachteten Überganges zusammen (siehe z. B. [14]):

$$|\mu_{10}|^2 = f_{10} [3\hbar e^2 / (4\pi m c \bar{v}_{10})] \quad (3)$$

$\bar{\nu}_{10}$ ist die Übergangsenergie in cm^{-1} .

Die Oszillatorenstärken f_{n0} können direkt der Messung des dekadischen Extinktionskoeffizienten entnommen werden. Der Index n bedeutet dabei, daß nur die Absorptionsanteile, die den Übergang $n \leftarrow 0$ bewirken, in Betracht gezogen werden. Es gilt

$$f_{n0} = \ln 10 \cdot \frac{4\pi e_0 m c^2}{e^2 N_A \cdot n_0} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_{n0} d\bar{v}_{n0} \quad (4)$$

N_A ist die Avogadro-Zahl und n_0 der Brechungsindex des Materials.

Bisher wurden lediglich Elektronenanregungen in Betracht gezogen (mit der zusätzlichen Annahme, daß es sich um erlaubte Übergänge handelt). Neben den Elektronenanregungen gibt es im Spektrum auch die Schwingungsanregungen. Die relative Intensität der Elektronen-Schwingungsbanden ist für erlaubte Übergänge durch das Franck-Condon-Prinzip gegeben (s. u.). Ebenso wie die Molekülschwingungen koppeln auch die Gitterschwingungen (*Phononen*) an die elektronischen Übergänge. Auch auf die Gitterschwingungen läßt sich das Franck-Condon-Prinzip anwenden. Der einzige Unterschied ist der, daß Molekülschwingungszustände diskrete Energieniveaus sind, während die Phononen so dicht liegen, daß man von einem Quasikontinuum sprechen kann (Abb. 1). Wir betrachten im Folgenden eine Normalschwingung des Gitters (Gittermode) mit der Frequenz Ω_i . In Abbildung 2 sind auf den elektronischen Energieniveaus E_0 und E_1 harmonische Oszillatorniveaus mit Energiequanten der Größe $\hbar\Omega_i$ aufgebaut. Die zur Normalschwingung i gehörende Koordinate sei q_i . Bei Elektronenanregung findet nach Abbildung 2 im angeregten Zustand eine Gleichgewichtsverschiebung der

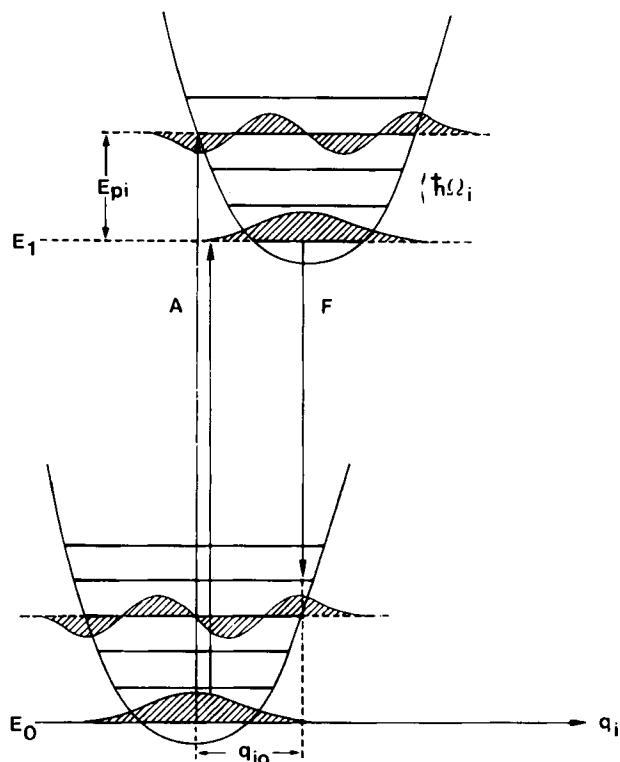


Abb. 2. Konfigurationskoordinatenmodell zur Erklärung des Phononenseitenbandspektrums. q_i entspricht einer Normalkoordinate des Gitters. Die Pfeile entsprechen den Null-Phononen- bzw. den Drei-Phononenübergängen in Absorption und Emission (siehe Text).

Gitterkoordinate von $q_i=0$ nach $q_i=q_{i0}$ statt. Die damit verbundene Energieverschiebung E_{pi} hängt mit der Kraftkonstante $K_i=m_i\Omega_i^2$ des harmonischen Oszillators zusammen:

$$E_{pi} = \frac{1}{2} K_i q_{i0}^2 = \frac{1}{2} m_i \Omega_i^2 q_{i0}^2 \quad (5)$$

Das Doppelte der Größe E_{pi} wird häufig als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Sie entspricht der Energiedifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum.

Zur Berechnung der optischen Spektren müssen die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge vom Grundzustand in die Vibrationsniveaus $\Phi_{ni}(v)$ berechnet werden, die durch die zusätzlichen Gitterfreiheitsgrade entstehen (n indiziert den Elektronenzustand, i die Gittermode, v die Schwingungsquantenzahl in der Mode i).

Bei der Berechnung sollen mehrere Näherungen gemacht werden: Erstens die *harmonische Näherung*, in der alle Gittermoden voneinander unabhängig sind und durch Parabelpotentiale beschrieben werden; zweitens die *Tieftemperaturnäherung*, bei der angenommen wird, daß im elektronischen Grundzustand Ψ_0 lediglich der niedrigste Oszillatorkzustand (die Nullpunktschwingung) besetzt ist, drittens die Näherung der *linearen Elektron-Phonon-Kopplung*, bei der die Kraftkonstante der Gittermode i im Grund- und Anregungszustand gleich groß ist.

Diese Annahmen sind bei vielen Experimenten sehr gut erfüllt. (Zur Berechnung der Breiten von optischen Linien müssen sie jedoch modifiziert werden.)

Die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit $\Psi_1 \leftarrow \Psi_0$ kann unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips berechnet werden. Das Franck-Condon-Prinzip besagt, daß die elektronische Anregung so schnell stattfindet, daß die Gitterkoordinate q_i nicht folgen kann. Dies führt zu senkrechten Übergangspeilen in Abbildung 2. Mit den obigen Näherungen ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Grundschwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes (00) in das v -te Schwingungsniveau der i -ten Mode im Anregungszustand Ψ_1

$$P_{1i,00}(v) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_1 \Phi_{1i}(v) | \hat{H}_{rad} | \Psi_0 \Phi_{0i}(0) \rangle|^2 g(E - E_1 - v\hbar\Omega_i) \quad (6)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_{1i}(v) | \Phi_{0i}(0) \rangle|^2 |\langle \Psi_1 | \hat{H}_{rad} | \Psi_0 \rangle|^2 g(E - E_1 - v\hbar\Omega_i)$$

Die Linienformfunktion in Gleichung (6) führt dazu, daß im Absorptionsspektrum scharfe Banden im Abstand $\hbar\Omega_i$ entstehen. Ihre Intensität ist durch die Überlappung der in Abbildung 2 eingezeichneten Wellenfunktionen gegeben. Abbildung 3a zeigt die in Gleichung (6) ausgedrückten Übergangswahrscheinlichkeiten für zwei Gittermoden i und j in Form eines Strichspektrums. Der Klarheit wegen sind Absorptions- und Emissionsspektrum getrennt gezeichnet. Zur Berechnung der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit ist über alle Moden i zu summieren. Abbildung 3b zeigt beispielsweise das zu erwartende Spektrum, das sich durch Überlagerung der Moden i und j ergibt. Die Null-Phonenlinie ($v=0$) ist die hervorragende Bande, und zwar aus zwei Gründen: Erstens addieren sich bei der Übergangsgenergie ($E_1 - E_0$) die Beiträge der Null-Phonenlinie aller Moden i, j, \dots ; zweitens ist die Null-Phono-

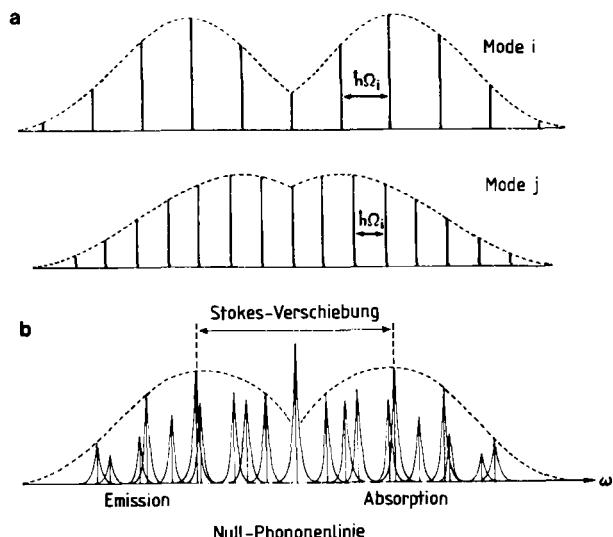


Abb. 3. a) Übergangswahrscheinlichkeiten für zwei Gittermoden i und j [siehe Gl. (6)]; b) Überlagerung des Seitenbandspektrums zweier Gittermoden i und j . In der Null-Phonenlinie addieren sich die Beiträge der Moden, in den Multi-Phonenlinien jedoch nicht.

nenlinie schmäler als die Linien höherer Phononenanregungen: Der rein elektronische Zustand kann lediglich über den großen Energieabstand $E_1 - E_0$ relaxieren und nicht über naheliegende Gitterzustände im Abstand $n\hbar\Omega_i$ bzw. $n\hbar\Omega_j$ (s. u.). Die Einhüllende der höheren Phononenanregungen wird als *Phononenseitenbande* bezeichnet.

Da die Linienformen quantitativ ausgewertet werden sollen, ist in Abbildung 4 nochmals ein typisches Linienprofil eines elektronischen Übergangs mit Phononenseitenbande (siehe Abschnitt 3) gezeichnet. Wichtige Kenngröße ist die im allgemeinen Lorentz-förmige Null-Phonenlinie $z(\omega)$ mit der integrierten Fläche α und der Linienbreite γ sowie deren Phononenseitenbande $p(\omega)$ mit der integrierten Fläche $(1-\alpha)$. Die Linienform der Seitenbande ist durch die Überlappungsintegrale [Gl. (6)] bestimmt, die einer Poisson-Verteilung (siehe z. B. [15]) genügen. Für viele Fälle reicht jedoch eine Approximation durch eine Gauß-Verteilung aus^[15-17]. Die Gesamtlinienform ist eine auf eins normierte Überlagerung von $z(\omega)$ und $p(\omega)$. Sie ist

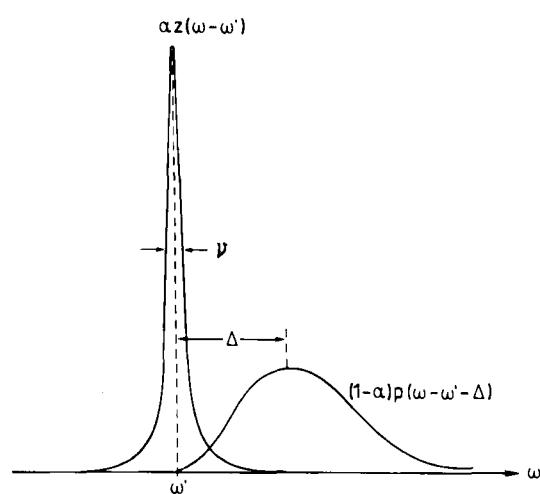


Abb. 4. Linienform einer elektronischen Anregung eines Gastmoleküls in einer festen Matrix: Null-Phonenlinie und Phononenseitenbande in schematischer Darstellung.

charakterisiert durch den Debye-Waller-Faktor α , der angibt, wie groß die relative Intensität I_0 der Null-Phononenlinie im Vergleich zur Gesamtintensität I_g ist. Abbildung 5 zeigt Ausschnitte aus dem experimentellen Phosphoreszenzspektrum des Charge-Transfer-Komplexes von Naphthalin und Tetrachlorphthalsäureanhydrid in verschiedenen Wirtssystemen^[18]. In Abbildung 5b dominiert die Null-Phononenlinie, in Abbildung 5a die Phononenseitenbande. Im ersten Fall spricht man von *schwacher*, im zweiten Fall von *starker* Elektron-Phonon-Kopplung. Für die hochauflösende Lochbrennspektroskopie ist der scharfe Teil des Spektrums ausschlaggebend. Nur Systeme mit Null-Phononenlinien werden hohe optische Auflösung erlauben.

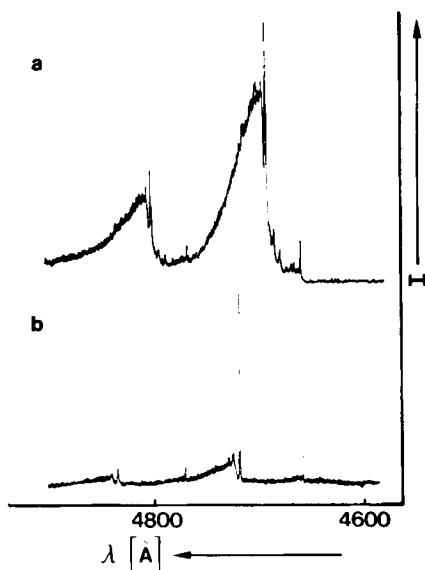


Abb. 5. Phosphoreszenzspektren zweier Fallenzustände von einem Einkristall eines Charge-Transfer-Komplexes von Naphthalin und Tetrachlorphthalsäureanhydrid. a) Gereinigtes Material: Der Fallenzustand ist stark an das Gitter gekoppelt, d. h. die relative Intensität in der Phononenseitenbande ist groß; b) ungereinigtes Material: Der Fallenzustand ist schwach an das Gitter gekoppelt, d. h. die relative Intensität in der Phononenseitenbande ist klein. Unter Fallenzustand versteht man einen lokalisierten, optisch angeregten Zustand in einem Kristall.

Wegen seiner experimentellen Wichtigkeit sei der Faktor α , der Debye-Waller-Faktor, noch explizit angegeben. Er folgt aus Gleichung (6), wenn man die Beiträge aller Moden zur Null-Phononenlinie $\sum_i |\langle \Phi_{1i}(0) | \Phi_{0i}(0) \rangle|^2$ mit der Gesamtintensität der Bande vergleicht. Da die Gesamtintensität auf eins normiert ist, folgt

$$\alpha = I_0 / I_g = \sum_i |\langle \Phi_{1i}(0) | \Phi_{0i}(0) \rangle|^2 \quad (7)$$

Für $T \rightarrow 0$ kann dieser Faktor leicht berechnet werden (siehe z. B. ^[19]):

$$\alpha(T=0) = \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_i \frac{m_i \Omega_i}{\hbar} q_{10}^2\right) = \exp(-S) \quad (8)$$

Für eine einzige Mode ist S eine sehr anschauliche Größe. Sie entspricht genau der Zahl der Quantenzustände, die im Maximum der Phononenseitenbande angeregt werden. Im

Beispiel von Abbildung 2 wäre S folglich gleich 3. Auch die „Franck-Condon-Lücke“ Δ (die halbe Stokes-Verschiebung) ergibt sich unmittelbar aus den Abbildungen 2 und 4. Bei Ankopplung einer Gittermode i gilt:

$$\Delta_i = S_i \hbar \Omega_i \quad (9)$$

Bei S -Werten > 5 spricht man von starker Elektron-Phonon-Kopplung. In diesen Fällen ist selbst bei tiefen Temperaturen keine schmale Null-Phononenlinie zu erwarten [Gl. (8)]. Die Beschränkung auf eine Gittermode ist gerade im Falle starker Elektron-Phonon-Kopplung häufig eine gute Näherung, da in der Regel nur eine einzige, meist lokalisierte Mode stärker koppelt als alle übrigen und entsprechend im Spektrum dominiert.

3. Formen optischer Linien in geordneten Gittern

Die optischen Eigenschaften eines Gastmoleküls werden stark durch das Wirtsgitter beeinflußt. Aus diesem Grund kann man Gastmoleküle als Sonden für Struktur und Dynamik der Matrix betrachten.

Zum besseren Verständnis der Wirt-Gast-Wechselwirkung wird zunächst ein isoliertes Molekül betrachtet. Die Lebensdauer T_{10} eines elektronisch angeregten Zustands ist durch Relaxationsprozesse wie Fluoreszenz (F), Intersystem Crossing (ISC), interne Konversion (internal conversion, IC) und Vibrationsrelaxation (VR) bestimmt (siehe z. B. ^[20] und Abb. 1). Über die Heisenbergsche Unschärferelation ist mit T_{10} eine Linienbreite verknüpft, die wir als *natürliche Linienbreite* γ_0 bezeichnen:

$$\gamma_0 = 1/T_{10} \quad (10)$$

γ_0 ist die volle Breite beim halben Maximalwert („full width at half maximum“, FWHM) und hat die Einheit $2\pi/\text{s}$. Für den S_1 -Zustand beispielsweise, mit typischen Lebensdauern von 10^{-8} – 10^{-9} s, liegt γ_0 zwischen 100 MHz und 1 GHz. Zur Messung einer solchen Linienschärfe ist ein optisches Auflösungsvermögen ω_0/γ_0 von 10^7 bis 10^8 nötig (ω_0 ist die Lichtfrequenz).

Was passiert nun beim Einbau in ein Gitter? Zum einen verkürzt sich die Lebensdauer von T_{10} auf T_1 , da durch das Gitter neue (strahlungslose) Zerfallskanäle zugänglich werden. Dies ist jedoch nur für kleine Moleküle von Bedeutung^[21]. Zum anderen wird durch die stationäre Wechselwirkung zwischen Molekül und Gitter, z. B. durch mechanische Verspannungen (strain) oder durch elektrostatische Wechselwirkungen und Dispersionskräfte, die Energie des optischen Zustandes um einen Betrag D verschoben (solvent shift)^[22]. Ist das Wirtsgitter perfekt, dann ist die Verschiebung für alle Moleküle gleich, und ihre Spektrallinien fallen zusammen (Abb. 6). Die Breite dieser resultierenden Linie ist jedoch nur am absoluten Nullpunkt durch die Lebensdauer T_1 bestimmt. Mit zunehmender Temperatur beeinflussen die thermischen Bewegungen des Gitters die Linienbreite. T_1 braucht sich dabei aber nicht zu ändern. Die thermische Bewegung bringt offenbar einen zusätzlichen Verbreiterungsmechanismus ins Spiel, die *Phasenrelaxation* (siehe z. B. ^[23, 24]). Was ist darunter zu verstehen? Nehmen wir an, daß die Anregung, z. B. in den S_1 -

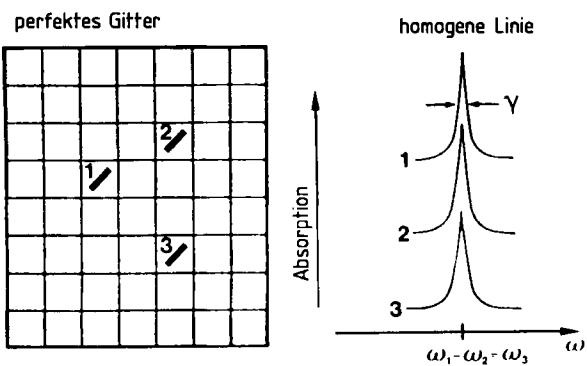


Abb. 6. Schematische Darstellung der optischen Absorptionslinien eines Gastmoleküls in einem perfekten Gitter. Die drei gezeichneten Linien haben die gleiche Übergangs frequenz.

Zustand, mit kohärentem Licht durchgeführt wird (kohärent heißt, daß alle Teilwellen des Anregungslichts die gleiche Phase aufweisen), dann wird dem gesamten Ensemble von absorbierenden Molekülen die gleiche Phase aufgeprägt. Klassisch ausgedrückt schwingen dann alle Moleküle im gleichen Takt. Dadurch entsteht eine sich periodisch verändernde makroskopische Polarisation \tilde{P} , die durch die Vektorsumme der individuellen Übergangsdipolmomente bestimmt ist:

$$\tilde{P} = \tilde{P}_0 e^{i(E_1 - E_0)\hbar \cdot t}; \quad \tilde{P} = \langle \tilde{\mu}_{10}(t) \rangle \quad (11)$$

Gleichung (11) beschreibt einen Vektor, der in der komplexen Ebene mit der Laserfrequenz

$$\omega_L = (E_1 - E_0)/\hbar$$

rotiert. (In einem mit der Frequenz $\omega_{01} = (E_1 - E_0)/\hbar$ rotierenden Koordinatensystem wird der schnell oszillierende Phasenfaktor in Gl. (11) zu 1; siehe Abschnitt 6.)

Nun betrachten wir ein individuelles Molekül aus dem Ensemble. Die Verformung des Gitters in der Umgebung dieses Moleküls durch thermische Bewegungen führt dazu, daß E_0 und E_1 um einen kleinen Betrag ΔE_0 bzw. ΔE_1 geändert werden. Infolgedessen ist die Rotationsfrequenz des entsprechenden Übergangsmoments in der komplexen Ebene um den Betrag $\epsilon = (\Delta E_0 - \Delta E_1)/\hbar$ größer (oder kleiner) als die Frequenz der makroskopischen Polarisation. Dies führt zu einem Phasenverlust des Moleküls. Da die thermischen Bewegungen des Gitters stochastisch sind, ist auch ϵ eine stochastische Größe und nimmt nach einer Zeit T_2^* (*Phasenrelaxationszeit*) eine statistische Verteilung an. In dieser Zeit T_2^* laufen die einzelnen Übergangsmomente auseinander, und die makroskopische Polarisation sinkt auf \tilde{P}_0/e .

Diese Überlegungen gelten offenbar nur, wenn man die Fluktuationen des Gitters als stochastisch betrachten kann, d.h. eine Gitterbewegung zur Zeit $t + t'$ ist völlig unabhängig von der Bewegung zur Zeit t . Dies gilt aber nur für Zeiten $t' \gg \tau_c$. Die Korrelationszeit τ_c ist eine typische Abklingzeit einer Gitterfluktuation. Bezogen auf den kohärenten makroskopischen Zustand gilt natürlich auch die Heisenbergsche Unschärfebeziehung

$$\gamma_h = 1/T_2 \gg 1/T_1 \quad (12)$$

γ_h , die Breite der *homogenen Linie*, spiegelt den dynamischen Einfluß des Gitters auf das Sondenmolekül wider. Für $T \rightarrow 0$ K geht $T_2 \rightarrow T_1$. Dies ist eine Folge des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik: Bei $T=0$ K führt das Gitter keine stochastischen Bewegungen mehr aus. Es ist in einem absolut scharfen Zustand und hat demzufolge die Entropie 0.

Die Fluktuationen des Gitters werden durch die Gitterschwingungen oder Phononen bewirkt. Im thermischen Gleichgewicht werden sie statistisch erzeugt und vernichtet, mit der Einschränkung, daß ihre mittlere Besetzungszahl n bei gegebener Temperatur konstant bleibt:

$$n = 1/(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + 1) \quad (13)$$

Man kann auch sagen, daß die zeitlichen Energiefunktuationen eines angeregten Zustandes durch quasielastische Streuung der Phononen an diesem Zustand erzeugt werden^[25-27]. Dies ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt: Ein Phonon trifft auf das Streuzentrum, z.B. im Grundzustand Ψ_0 , und wird quasi absorbiert (vernichtet). Dadurch ändert sich die Energie des Zustands Ψ_0 um ΔE_0 . Absorbiert nun das System Molekül + Phonon ein Lichtquant, dann unterscheidet sich die Energie des Übergangs $E_1^* - E_0^*$ ein wenig von der Energie des phononlosen Übergangs $E_1 - E_0$, weil die Energie der Phononen im Anregungszustand aufgrund der geänderten Ladungsverteilung des Sondenmoleküls anders ist. Da das Phonon wieder an das Gitter abgegeben wird, ist die Streuung elastisch. Sie bewirkt lediglich eine Linienverbreiterung um einen Wert $((\Delta E_0 - \Delta E_1)^2)^{1/2}$. Es ist anschaulich klar, daß solche Streuprozesse für $T \rightarrow 0$ K unwirksam werden, da nach Gleichung (13) keine Phononen mehr angeregt sind. In Gleichung (12) gilt in diesem Fall das Gleichheitszeichen. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Breite der optischen Linien als Funktion der Temperatur eine charakteristische Größe für die Dynamik des Gitters ist.

Zum Abschluß der Betrachtungen über Linienbreiten in perfekten Kristallen auch ein Wort zur Linienform. Es wurde weiter oben gezeigt, daß die Phasenrelaxation durch

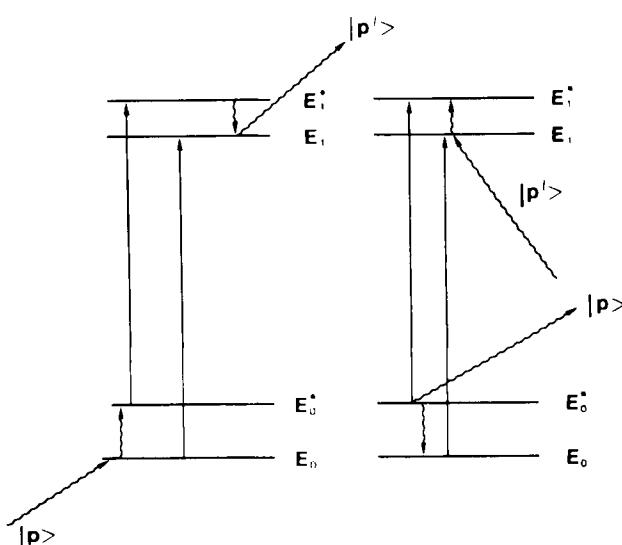


Abb. 7. Schematische Darstellung der elastischen Streuung von Phononen an elektronischen Zuständen. Die elektronischen Übergänge sind mit glatten Pfeilen, die Phononenübergänge mit Schlangenlinien gezeichnet.

die Abklingfunktion des makroskopischen Dipolmoments (Polarisation) bestimmt ist. Mathematisch wird dieses Zeitverhalten durch die Autokorrelationsfunktion beschrieben^[28]:

$$C(t) = \langle \bar{\mu}(0)\bar{\mu}(t) \rangle \quad (14)$$

Die Autokorrelation kann man als (mathematischen) Apparat auffassen, der eine Größe (hier das makroskopische Dipolmoment) zur Zeit t mit der entsprechenden Größe zur Zeit 0 vergleicht. Der Mittelwert drückt aus, daß C eine makroskopische Größe ist. Die Linienform ist nun durch die Fourier-Transformierte der Autokorrelationsfunktion des Dipolmoments gegeben:

$$L(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) e^{-iEt/\hbar} dt \quad (15)$$

Das Abklingen von C ist für $t > \tau_c$ durch die Zeitkonstanten T_2^* und T_1 bestimmt^[29]. Ist dieses Abklingen exponentiell, dann ist $L(E)$ eine Lorentz-Kurve. Für den Fall, daß man nur zwei Zustände (z. B. Ψ_0, Ψ_1) betrachtet, folgt aus Gleichung (15) unmittelbar

$$L(E) = |\bar{\mu}_0|^2 g(E - E_1) \quad (16)$$

4. Optische Linien in Gläsern

Gastmoleküle haben in Gläsern in vieler Hinsicht völlig andere optische Eigenschaften als in Kristallen. Um dies zu verstehen, muß man wissen, was ein Glas von einem Kristall unterscheidet: Der Glasübergang ist kein Phasenübergang, obwohl viele thermodynamische Eigenschaften sich fast diskontinuierlich verhalten^[30-32]. Er ist kinetischer Natur. Im Glasbildungsbereich wird die Diffusion der Moleküle einfach eingefroren. Die Viskosität steigt zwar kontinuierlich, aber fast unbegrenzt an. Die Flüssigkeit erstarrt. Entsprechend ist die Potentialverteilung aller Moleküle im Glaszustand durch die zufällige Potentialverteilung der Moleküle bei einer fiktiven Temperatur T_x gegeben. Den Begriff der fiktiven Temperatur kann man sich folgendermaßen vorstellen: Die Flüssigkeit wird möglichst tief abgekühlt, und zwar so langsam, daß sie immer im thermischen Gleichgewicht bleibt. Dies geht natürlich nicht bis zu beliebig tiefen Temperaturen, da mit fallender Temperatur die diffusen Relaxationszeiten sehr groß werden. Nehmen wir an, daß die Flüssigkeit bis zu einer Temperatur T_x immer im Gleichgewicht gehalten und anschließend durch schnelles Abkühlen in den Glaszustand übergeführt wird, dann ist die Potentialverteilung des Glases gleich der der Flüssigkeit bei der Temperatur T_x . Diese Betrachtung zeigt, daß T_x von der experimentellen Zeitskala abhängt. Entsprechend hängen natürlich auch die thermodynamischen Eigenschaften des Glases vom Experiment, d. h. vom „Weg“ ab. Ein Glas ist daher ein *Nichtgleichgewichtssystem*^[33]. Jeder Abkühlvorgang führt zu einer anderen Potentialverteilung, die man als Punkt in einem Konfigurationsraum charakterisieren kann. Die Dimension dieses Raumes ist ungeheuer groß. Abbildung 8 zeigt schematisch einen Schnitt durch diesen Raum entlang irgendeiner Koordinate q . Dieses Bild macht deutlich, daß ein Glas

selbst am absoluten Nullpunkt noch Entropie hat^[33] (im Gegensatz zum Kristall), da es viele unterschiedliche Konfigurationen einnehmen kann. Sein Zustand ist also auch bei $T=0$ nicht exakt zu definieren. Die möglichen Relaxationen zwischen den Konfigurationen (z. B. zwischen 1 und 2 in Abb. 8) kennzeichnen eine Energieunschärfe, die sich im Prinzip auf die angeregten Zustände auswirken kann.

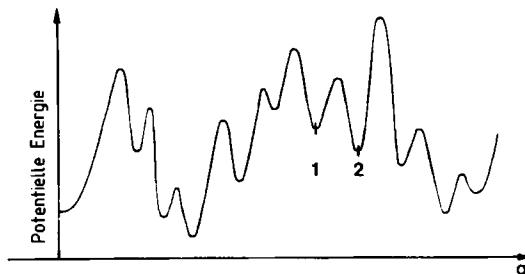


Abb. 8. Schnitt durch den Konfigurationsraum eines Glases entlang einer fiktiven Koordinate q (siehe Text).

Abbildung 8 liefert auch einen möglichen Ansatz zur quantenmechanischen Beschreibung des Glaszustandes^[34,35]: Das Zufallspotential läßt sich als Verteilung von Doppelmuldenpotentialen darstellen. Die Dynamik des Glases ist dann durch die Dynamik des Doppelmuldenpotentials, gemittelt über die Verteilungsfunktion, bestimmt. Diese Verteilungsfunktion ist eine entscheidende Größe für die Physik des Glaszustandes^[36,37]. Messungen der spezifischen Wärme C_p für $T < 1$ K geben Hinweise auf die Struktur dieser Verteilungsfunktion, allerdings nur in einem sehr kleinen Energiebereich^[37,38] (siehe Abschnitt 13).

Im Zusammenhang mit den Doppelmuldenpotentialen spricht man auch von Zwei-Niveau-Systemen (two level systems, TLS), die den beiden niedrigsten Eigenzuständen entsprechen. Diese Systeme haben auch für sehr kleine Energien noch eine außerordentlich hohe Zustandsdichte, welche die thermischen und elastischen Temperaturanomalien verursacht: C_p wird für $T < 1$ K linear in T (Kristall: $\sim T^3$) und ist zeitabhängig^[39,40], die Wärmeleitfähigkeit wächst $\sim T^2$ (Kristall: $\sim T^3$), Schall- und Lichtgeschwindigkeit in Gläsern werden temperaturabhängig^[41]. In den letzten Jahren hat sich immer deutlicher gezeigt, daß die Zwei-Niveau-Systeme auch die optischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen^[42-46].

Da die Potentialverteilung des Glases zufällig ist, wird natürlich auch die mikroskopische Umgebung eines jeden Moleküls (solvent cage) durch den Zufall bestimmt (Abb. 9). Im Gegensatz zum Kristall ist daher die Lösungsmittelverschiebung D nicht uniform, sondern statistisch verteilt. Diese Verteilung wird in aller Regel als gaußförmig angenommen:

$$G(D) = 2^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\Gamma} \exp \left\{ - \frac{4(D - D_0)^2 \ln 2}{\Gamma^2} \right\} \quad (17)$$

In organischen Gläsern kann die Verteilung mehrere hundert Wellenzahlen breit sein. Nicht perfekte Kristalle zeigen eine ähnliche Streuung in ihren Anregungsenergien. Die entsprechende Breite beträgt jedoch nur wenige Wellenzahlen. Γ ist die volle Breite beim halben Maximalwert

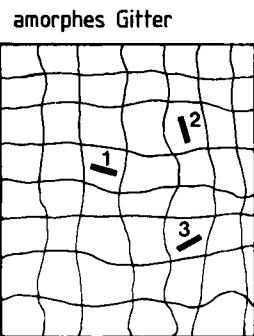


Abb. 9. Schematische Darstellung der optischen Absorptionslinien eines Gastmoleküls in einem amorphen Gitter. Im Gegensatz zum kristallinen Gitter erscheinen die Linien bei verschiedenen Übergangsfrequenzen. Die schraffierten Bereiche symbolisieren die Phononenseitenbanden zu den Null-Phononenlinien der Moleküle 1, 2, 3.

(FWHM) und wird *inhomogene Linienbreite* genannt. Die Ursache der Inhomogenität sind die räumlichen Fluktuationen des Gitters. (Im Gegensatz dazu führen die zeitlichen Fluktuationen zu homogenen Linien.) Abbildung 9 vermittelt einen anschaulichen Eindruck: In Gittern mit hoher Unordnung wie bei Gläsern werden die natürlichen optischen Eigenschaften (homogene Linien, Phononenseitenbandspektrum) gänzlich durch die inhomogene Bande verdeckt. Man muß daher Methoden suchen, mit denen sich diese natürlichen Eigenschaften in Gegenwart starker Inhomogenität bestimmen lassen. Ziel ist es herauszufinden, wie ein ungeordnetes Gitter mit seinen spezifischen Freiheitsgraden (Zwei-Niveau-System) die optischen Eigenschaften eines Gastmoleküls beeinflußt.

5. Das optische Zwei-Niveau-System in Wechselwirkung mit einem kohärenten elektrischen Feld

Im Folgenden sei eine skizzenhafte Verbindung zwischen optischen Experimenten im Frequenzraum und Experimenten in der Zeitdomäne hergestellt. Beide Arten von Experimenten können unter gewissen Umständen gleichwertig sein. In diesem Abschnitt ordnen wir die Lochbrennspektroskopie den anderen experimentellen Methoden zu, mit denen man optische Relaxationszeiten (T_1 , T_2^*) messen kann.

Der mathematische Formalismus, der zur Beschreibung der Relaxationsphänomene benötigt wird, ist von der Spinresonanz her im Prinzip bekannt. Man kann nämlich zeigen, daß ein System mit Spin 1/2 einem beliebigen quantenmechanischen Zwei-Niveau-System äquivalent ist^[47]. Als mögliche Zustände des Zwei-Niveau-Systems werden im Folgenden der Grundzustand und der erste elektronisch angeregte Zustand gewählt. (Diese sind Anfangs- und Endzustand für den zu betrachtenden optischen Übergang, der das schmale photochemische Loch charakterisiert.) Da Grundzüge des Spin-1/2-Systems bekannt sind, sollen die wichtigsten Unterschiede zum hier besprochenen „elektronischen“ Zwei-Niveau-System nochmals hervorgehoben werden.

- a) In optischen Systemen ist im allgemeinen $E_1 - E_0 > kT$. Folglich besteht eine Energierelaxation (longitudinale

Relaxation, T_1) in guter Näherung nur für den angeregten Zustand. Sie entspricht dann der optischen Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die Lebensdauer des Grundzustandes ist mit guter Näherung unendlich. Läßt man das optische System in Ruhe, d.h. strahlt man kein Licht ein, so geht es in einen Zustand vollständiger „Polarisation“, den Grundzustand, über. Dieser Zustand wird in der Spinresonanz nur über ein unendlich großes Magnetfeld erreicht, in welchem alle Spins ausgerichtet sind. Energieerhaltende Streuprozesse mit den Phononen des Gitters gibt es jedoch für den Grundzustand *und* den angeregten Zustand gleichermaßen. Im Gegensatz zur Spinresonanz ist in der Optik des Festkörpers die Bedingung $T_2 \approx T_1$ nur in Ausnahmefällen erfüllt (bei extrem tiefen Temperaturen).

- b) In optischen Systemen spielen Prozesse der spontanen Emission – anders als bei der magnetischen Kernresonanz – eine große Rolle, da die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission proportional zu ω_0^3 ist und daher durch die großen optischen Frequenzen begünstigt wird. In der optischen Spektroskopie kann man daher leicht Experimente durchführen, die auf spontanen Prozessen basieren. Eine solche Methode ist z.B. die Emissionsspektroskopie der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Entsprechende Experimente sind in der ESR- und NMR-Spektroskopie nicht oder nur sehr schwer möglich. In der Spinresonanz ist man auf die in den Bloch-Gleichungen beschriebenen Kohärenzphänomene angewiesen. Erst seit Bestehen der Laserspektroskopie gibt es in der Optik vergleichbare Experimente^[48].
- c) In der optischen Spektroskopie ist die Probe meist groß gegen die Wellenlänge; daher muß außer den Bloch-Gleichungen die aus den Maxwell-Gleichungen folgende Wellengleichung berücksichtigt werden. Man spricht daher von Bloch-Maxwell-Gleichungen.
- d) In der NMR-Spektroskopie hat die Larmor-Frequenz des präzidierten Spins eine geometrische Bedeutung: Die Magnetisierung läuft, solange eine Komponente in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld besteht (x, y), mit der Larmor-Frequenz um und kann durch entsprechend angeordnete Detektorspulen nachgewiesen werden. Die „optische Larmor-Frequenz“ $\omega_{10} = (E_1 - E_0)/\hbar$ hat jedoch keine anschauliche geometrische Bedeutung.

Für die hier besprochenen Lochbrennexperimente im Frequenzraum sollen nun noch die wichtigsten Zusammenhänge zwischen Linienbreiten und optischen Relaxationszeiten hergestellt werden. Sämtliche unten angegebenen Zusammenhänge folgen aus der Lösung der Bewegungsgleichung der Dichtematrix für ein Zwei-Niveau-System unter dem Einfluß eines kohärenten elektrischen Feldes. Dabei ergeben sich Gleichungen analog zu den Bloch-Gleichungen, die beschreiben, wieviele Teilchen eines Ensembles sich im angeregten Zustand befinden und wie sich die durch die Lichtwelle eingeführte Phasenbeziehung zwischen den Teilchen abbaut (übersichtliche Zusammenfassungen siehe^[49, 50]).

Bezeichnet man die (reine) Phasenverlustzeit der Teilchen mit T_2^* und die Lebensdauer im angeregten Zustand

mit T_1 , so ergibt sich die effektive Zerfallszeit eines Ensembleszustands zu

$$1/T_2 = 1/T_1 + 2/T_2^* \quad (18)$$

Im Gegensatz zu ähnlichen Formeln aus der Spinresonanz-Spektroskopie ist Gleichung (18) nicht symmetrisch in T_1 und T_2^* . Der Grund dafür ist, daß im optischen Zwei-Niveau-System der angeregte Zustand thermisch nicht erreicht werden kann. Das heißt, daß nur einer der beiden Zustände des Zwei-Niveau-Systems, nämlich der angeregte Zustand, mit T_1 zerfallen kann. Streuprozesse mit der charakteristischen Zeit T_2^* gibt es, im Gegensatz dazu, im Grund- und Anregungszustand.

Mit der Kenntnis von T_1 und T_2 läßt sich die Breite der optischen Linien (FWHM) (in $2\pi/\text{s}$) eines Zwei-Niveau-Systems berechnen zu

$$\gamma_h = \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (19)$$

ω_1 ist die Rabi-Frequenz. Sie ist proportional zur Amplitude E_0 des eingestrahlten Lichtes. $t = \pi/2\omega_1$ entspricht der Zeit, die benötigt wird, um bei einem Molekülensemble durch Lichteinstrahlung eine Gleichbesetzung von Grund- und Anregungszustand zu erreichen. Dabei gilt

$$\omega_1 = \bar{\mu}_{10} \tilde{E}_0 / \hbar \quad (20)$$

$\bar{\mu}_{10}$ ist das Dipolübergangsmatrixelement. Wie man aus Gleichung (19) sieht, nimmt die Breite der optischen Linien bei höheren Lichtintensitäten zu. Man nennt diese Verbreiterung Leistungsverbreiterung (power broadening). Bei Lochbrennexperimenten wird Leistungsverbreiterung, wenn möglich, dadurch vermieden, daß mit Lichtintensitäten gearbeitet wird, bei denen gilt

$$\omega_1^2 \ll 1/T_1 \cdot T_2 \quad (21)$$

In diesem Bereich der schwachen Lichtleistung vergrößert sich die Einstrahlzeit, die zur Laserphotochemie benötigt wird, dementsprechend.

Es sei erwähnt, daß das Phänomen der Leistungsverbreiterung nichts mit der in Abschnitt 9 diskutierten photochemischen „Sättigungsverbreiterung“ zu tun hat, die daher führt, daß durch lange Einstrahlung in einem schmalen Frequenzbereich die zur Verfügung stehenden photochemischen Systeme ausgebleicht werden.

Während bei der Lochbrennspektroskopie hohe Feldstärken des Laserlichts vermieden werden, um keine Leistungsverbreiterung zu verursachen, braucht man zu den im Folgenden kurz besprochenen Methoden der gepulsten Messung der Relaxationszeiten große Lichtleistungen. In diesem Falle wird die Bedingung (21) nicht eingehalten. Die durch Lichteinstrahlung im Ensemble bedingten Änderungen sollen bei den Impulsmethoden schnell im Vergleich zu den Relaxationszeiten T_1 und T_2^* sein (adiabatic rapid passage; siehe [51]).

6. Transiente experimentelle Methoden zur Bestimmung optischer Relaxationszeiten

6.1. Abklingen der freien Induktion („free induction decay“)

Eine gebräuchliche Methode, die optische Relaxationszeit T_2 in der *Zeitdomäne* zu bestimmen, ist die Messung des Abklingens der freien Induktion („free induction decay“, FID, oder „optical free induction decay“, OFID). Im Experiment wird durch Einstrahlung von intensiver kohärenter Laserstrahlung eine makroskopische Polarisation erzeugt. Das Polarisationsfeld überlagert sich der einfallenden Lichtwelle und führt zu einer Schwebungsfrequenz. Zur experimentellen Beobachtung des FID muß die Laserfrequenz schnell (gegen T_1 , T_2^*) in und aus der Resonanzfrequenz des Zwei-Niveau-Systems „geschaltet“ werden. Dies kann entweder durch Stark-Verschiebung eines molekularen Zustandes^[52-54] oder durch schnelle Verschiebung der Laserfrequenz erreicht werden^[55].

Der optimale Fall für die Beobachtung des FID ist dann gegeben, wenn die Polarisierung einer Gleichverteilung zwischen Grund- und Anregungszustand entspricht. Dazu wird durch Einstrahlung eines Resonanzlichtfeldes für die Zeit $t_{\pi/2}$ ein Kippen der Polarisierung um $\pi/2$ herbeigeführt. Es gilt:

$$\omega_1 \cdot t_{\pi/2} = \pi/2 \quad (22)$$

Schaltet man nach Erreichen dieser Polarisierung die Laserfrequenz um einen Betrag $\delta\omega$ von der Resonanzfrequenz ω_{01} weg, der wesentlich größer als einige Breiten der homogenen Linien ist, so klingt die Polarisierung \tilde{P} , die das FID-Signal hervorruft, nach folgendem Gesetz ab:

$$\tilde{P}(t) = \bar{\mu}_{01} N \exp[i\delta\omega t] \cdot \exp[-t/T_2] \quad (23)$$

In den Gleichungen (23) und (24) treten keine hochfrequenten Oszillationen der Polarisierung mit ω_{01} auf, da ein mit ω_{01} rotierendes Koordinatensystem gewählt wurde (rotating frame).

N ist die Zahl der Moleküle im Ensemble, $\delta\omega$ ist eine Schwebungsfrequenz, die durch Interferenz der Laserfrequenz mit der Probenpolarisation hervorgerufen wird. Abbildung 10 zeigt das FID-Signal des Praseodym(III)-Ions in Lanthanfluorid bei 1.5 K. Die schnellen Oszillationen

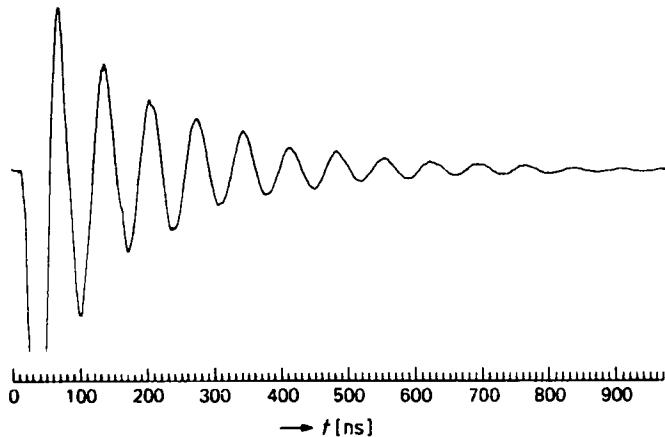


Abb. 10. Abklingen der freien Induktion (OFID) des Praseodym(III)-Ions in LaF₃ [56].

sind durch die Frequenzdifferenz $\delta\omega$ gegeben; die Einhüllende des Signals ergibt $T_2^{[*]}$.

6.2. Optisches Echo

In Abschnitt 6.1 wurde zur Vereinfachung vorausgesetzt, daß die betrachteten molekularen Übergänge scharf sind. In Wirklichkeit sind sie jedoch *inhomogen* verbreitert. Der eigentliche zeitliche Verlauf der Polarisation nach einem $\pi/2$ -Impuls, der in Gleichung (23) angegeben ist, muß daher umgeschrieben werden (siehe [52]):

$$\tilde{P}(t - t_{\pi/2}) = \bar{\mu}_{01} \left[\sum_j^N \exp[iD_j(t - t_{\pi/2})] \right] \exp[-(t - t_{\pi/2})/T_2] \quad (24)$$

D_j charakterisiert die Verschiebungen der molekularen Frequenzen der Teilchen j durch die inhomogene Verteilung [vgl. Gl. (17)] (gegenüber der Laserfrequenz). Der Term in eckiger Klammer mittelt sich aufgrund der verschiedenen molekularen Frequenzen schnell weg. Um diesen Effekt bildlich zu beschreiben, verfolgen wir die Polarisation nach einem $\pi/2$ -Impuls in einem *raumfesten* Koordinatensystem. Hier rotiert die Polarisation mit der Larmor-Frequenz ω_{01} . Im Idealfall (verschwindende Inhomogenität) sind die ω_{01} -Frequenzen aller Teilchen gleich, und die Größe des Pfeils, der den Betrag der Polarisation aneutet, nimmt mit der Zeitkonstante T_2 ab. Dies ist in Abbildung 11a für zwei Zeiten τ und 2τ dargestellt.

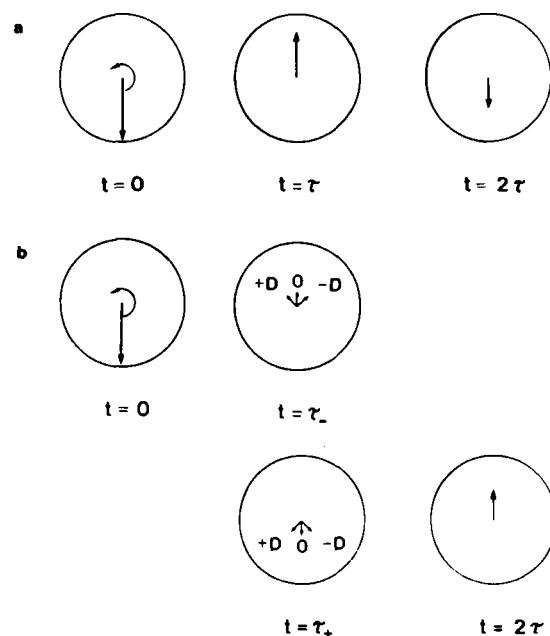


Abb. 11. a) Abklingen der Polarisation (Pfeillänge) nach einem $\pi/2$ -Impuls. Der Pfeil läuft mit der Larmor-Frequenz ω_{01} um. Die durch den Pfeil dargestellte Polarisation hat nach der Zeit $\tau = n+1/2$ Umläufe vollführt, nach der Zeit 2τ die doppelte Anzahl $2n+1$ ($n = \omega_{01}/2\pi$). Die Polarisation klingt exponentiell mit der charakteristischen Zeit T_2 ab. b) Bei inhomogener Verbreiterung klingt die Polarisation schneller ab. Sie ist formal betrachtet aus drei Teilen zusammengesetzt: dem unverschobenen Teil (0) sowie den schneller und langsamer rotierenden Teilen D^+ und D^- . τ_- markiert den Zeitpunkt kurz vor, τ_+ kurz nach dem 180° -Impuls. Durch „Inhomogenitätsauffächerung“ sind die Pfeile kurz. Nach genau $2n+1$ Umläufen wird die Polarisation zum Echo refokussiert (Verschiebung um einen halben Umlauf durch den 180° -Impuls).

[*] In der Originalarbeit [56] ergibt die Einhüllende $T_2/2$, da Inhomogenitätseffekte berücksichtigt sind. In Gleichung (23) wurden diese vernachlässigt (siehe Abschnitt 6.2).

Wegen der Streuung der Frequenzen ω_{01} (inhomogene Verbreiterung) kommt es aber neben dem „echten“ T_2 -Abklingen der Polarisation noch zu einer Auffächerung der Polarisation durch verschiedene Larmor-Frequenzen (d.h. Inhomogenitätseffekte). Das ist in Abbildung 11b für die Zeit zwischen $t=0$ und $t=\tau$ dargestellt. Der Einfachheit halber sind nur drei Frequenzkomponenten gezeichnet, nämlich die unverschobene Larmor-Komponente ω_{01} , eine „schnelle“ Komponente $\omega_{01} + D$ und eine „langsame“ Komponente $\omega_{01} - D$. Wird nach der Zeit τ auf das Spinsystem ein π -Impuls ausgeübt, so wird die Polarisation, wie in Abbildung 11b gezeigt, so umgedreht, daß die Komponente mit der höheren Frequenz $\omega_{01} + D$ im Vergleich zur Larmor-Frequenz hinten liegt, die andere Komponente vorn. (Ein π -Puls entspricht der Besetzungsinvolution eines Zwei-Niveau-Systems.) Die verschiedenen Larmor-Komponenten treffen sich nach der Zeit $t=2\tau$. Zu diesem Zeitpunkt sind sämtliche Polarisationskomponenten wieder fokussiert, jedoch um den Betrag π phasenverschoben (Abb. 11a). Die zur Zeit $t=2\tau$ refokussierte Polarisation erzeugt ein optisches Echo, welches in ähnlicher Weise wie beim FID nachgewiesen wird. Die Anwendung des π -Refokussierungspulses nach der Zeit τ führt dazu, daß bei $t=2\tau$ der in Gleichung (24) in eckige Klammern eingeschlossene Interferenzterm eins ergibt. Dies ist in Abbildung 11b für zwei diskrete D_j dargestellt. Gleichung (25) beschreibt die Abnahme der refokussierten Polarisation als Funktion von 2τ .

$$\tilde{P}(\pi/2, \pi, 2\tau) = \bar{\mu}_{10} N \exp[-2\tau/T_2] \quad (25)$$

Erfunden wurde die Methode des Echo-Experiments von E. L. Hahn auf dem NMR-Gebiet [57]. Das erste Experiment mit einem optischen Echo wurde 1964 an Rubin durchgeführt [48] (Überblick siehe [49, 58]).

7. Relaxationsspektroskopie in der Frequenzdomäne

In Abschnitt 6 wurden Methoden beschrieben, um optische Relaxationsprozesse direkt in der Zeitdomäne durch „transiente Spektroskopie“ zu messen. Aufgrund der allgemeinen Beziehung zwischen Frequenz und Zeit [Gl. (12)] können Relaxationsphänomene auch in der Frequenzdomäne untersucht werden. Beide Methoden haben Vor- und Nachteile. Sie ergänzen sich in vielen Bereichen. Folgendes sind die Hauptunterschiede:

- Frequenzmessungen bei langen Relaxationszeiten sind technisch schwierig, da sie enorme Frequenzauflösung und Frequenzstabilität erfordern. Praktikable Grenzen liegen bei etwa 10^{-4} cm^{-1} oder 1 MHz [59, 60]. Bei langen Relaxationszeiten sind also die FID- und die Echo-Methode geeigneter.
- Frequenzmessungen sind bei extrem kurzen Relaxationszeiten ($5 \text{ ps} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$) leichter durchzuführen. Amorphe Materialien, d.h. Gläser und amorphe Polymere [4, 43, 61], haben z.B. sehr kurze Relaxationszeiten. Bei diesen Materialien waren bisher transiente optische Methoden, von Ausnahmefällen abgesehen [62], erfolglos. Der Grund dafür ist, daß die Erzeugung von ultraschnellen Pulsfolgen und die Erzielung genügend großer Rabi-Frequenzen (Lichtleistung) problematisch ist.

(Probenerwärmung bei extrem hohen Lichtintensitäten).

- c) Frequenzmessungen wie bei Lochbrennexperimenten sind im Gegensatz zu den gepulsten Experimenten bei extrem kleinen Leistungen möglich. Die Messungen beruhen auf einem photochemischen Prozeß; dabei wirkt die Probe als „Informationsakkumulator“. Statt eines Experiments mit hoher Lichtintensität und kurzer Zeitdauer kann ein Experiment mit niedriger Intensität über eine entsprechend längere Zeitspanne durchgeführt werden. Dies ist vor allem bei Tieftemperaturexperimenten wichtig, bei denen eine Probenerwärmung durch Licht vermieden werden soll.
- d) Wegen ihrer Überlegenheit bei sehr kurzen Relaxationszeiten können mit den Methoden der Frequenzmessungen neben dem rein elektronischen Übergang auch „Phononenzustände“ mit sehr kurzen Relaxationszeiten leicht untersucht werden^[63, 64].
- e) Ein Problem bei Frequenzmessungen ist ohne Zweifel die Deutung der Linienformen. Nicht immer liegen perfekte Lorentz-Linien vor, wie sie die einfache Relaxationstheorie erwarten lässt. Manchmal überlagern Prozesse der spektralen Diffusion Prozesse der Relaxation^[65]. In diesem Falle ist die gleichzeitige Messung in der Frequenz- und der Zeitdomäne vorteilhaft.

7.1. Die Methode der Fluoreszenzlinienverschmälerung

Im Festkörper sind die Breiten der optischen Übergänge durch die bereits erwähnten Inhomogenitätseffekte begrenzt. Abbildung 9 zeigt, wie die durch die Mikrostruktur der Matrix bedingten unterschiedlichen Einbaulagen (sites) zu einer inhomogenen Verbreiterung der Linien führen. Diese Verbreiterung gibt es im Prinzip sowohl bei kristallinen als auch bei amorphen Systemen; bei amorphen Systemen ist sie entsprechend stärker ausgeprägt (Linienbreiten bis zu einigen 100 cm^{-1}). Es ist interessant, daß Hartmann et al. im Rubin zum ersten Mal durch optische Echos die Inhomogenitätseffekte experimentell unterdrücken konnten^[48]. Szabo hat im gleichen System zum ersten Mal durch selektive optische Anregung die Methode der Fluoreszenzlinienverschmälerung („fluorescence line narrowing“, FLN) angewendet und dadurch Linienbreiten von $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gemessen^[66]. Die FLN-Methode wurde bald darauf für organische Systeme von Personov et al.^[63] und für anorganische Systeme von Riseberg^[67] mit Erfolg benutzt. Die FLN-Spektroskopie hat vor allem die optische Spektroskopie von Gläsern^[63, 67, 68], die bis dahin durch die inhomogene Breite begrenzt war, weit vorangetrieben. Einschränkungen treten jedoch vor allem bei Systemen mit kurzer Lebensdauer auf. Bei der FLN-Methode wird im allgemeinen (Abb. 12) im elektronischen 0,0-Übergang frequenzselektiv angeregt; die Fluoreszenz wird jedoch in den vibronischen Seitenbanden gemessen. Dabei geht die Information über Linienformen teilweise verloren (siehe Abschnitt 12). Eine Ausnahme sind langlebige Anregungszustände^[56, 66, 69]: Durch gepulste Messungen kann das Direktlicht des Lasers ausgeblendet werden, und man kann somit auch die resonant angeregten Fluoreszenzübergänge beobachten (siehe gestrichelten Pfeil in Abb. 12). Bei erlaubten Singulettübergängen mit Lebensdauern in

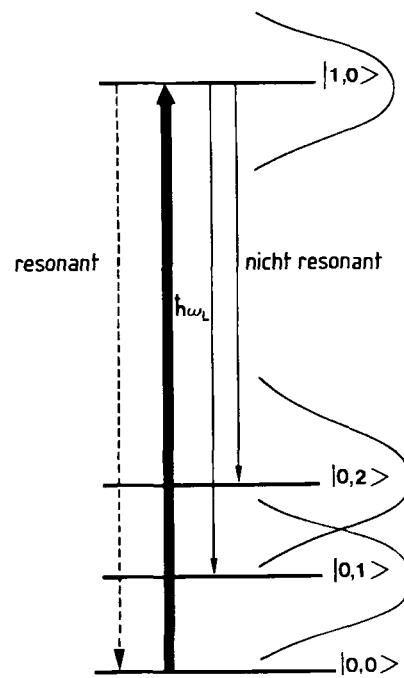


Abb. 12. Termschema eines Moleküls mit resonant und nichtresonant angeregten Fluoreszenzübergängen. Das Symbol i,j symbolisiert den i-ten Elektronen- und den j-ten Schwingungszustand.

der Größenordnung von 10^{-8} s ist diese Methode aufwendig. Sie ist unseres Wissens bisher nicht praktiziert worden.

7.2. Spektrales Lochbrennen

Bloembergen et al.^[70] verwendeten zum ersten Male die Methode des Lochbrennens zur Bestimmung homogener NMR-Linienbreiten. Durch Sättigung eines Zwei-Niveau-Systems, dessen Absorption durch Inhomogenitäten verbreitert ist, kann ein Loch in das Absorptionsspektrum „gebrannt“ werden. Die Breite des Loches entspricht der Breite $1/T_2$ der homogenen Linien (bis auf einen Faktor 2, s.u.).

Die ersten Experimente zum optischen Lochbrennen waren Sättigungsmessungen in der Gasphase^[71]. Das erste Experiment in der kondensierten Phase führte Szabo an Rubin durch^[72].

Transientes Lochbrennen ist in der NMR-Spektroskopie experimentell leicht realisierbar. Dies hängt mit den extrem langen T_1 -Zeiten zusammen, mit denen die durch partielle Sättigung entstandene Besetzungsverteilung abklingt. Für Kerne kann diese Abklingzeit im Bereich von Sekunden bis Stunden liegen. Im Experiment muß ein transientes Loch nach Erzeugung innerhalb der T_1 -Zeit ausgemessen werden. Da typische T_1 -Zeiten erlaubter optischer Übergänge in kondensierter Phase bei 10^{-8} s liegen, sind optische Experimente zum transienten Lochbrennen schwierig. Szabo führte sein Experiment an Rubin^[72] an einem relativ langlebigen, verbotenen Übergang durch (R_1 -Bande).

Photochemisches und *photophysikalisches* Lochbrennen sind Varianten des transienten Lochbrennens, die es ermöglichen, ohne große Schwierigkeiten optische Systeme mit kurzen T_1 -Zeiten der Methode zugänglich zu machen.

Abbildung 13 zeigt ein erweitertes Zwei-Niveau-System, welches die photochemischen und photophysikalischen Experimente charakterisiert. Außer den beiden bisher betrachteten Zuständen $|\Psi_0\rangle \cong |R\rangle$ und $|\Psi_1\rangle \cong |I\rangle$ gibt es einen photochemischen Endzustand $|P\rangle$, in welchen das System mit der Quantenausbeute Φ übergeht. Durch Absorption von n Quanten werden $n\Phi$ Teilchen des Ensembles in den photochemisch oder photophysikalisch modifizierten Zustand $|P\rangle$ übergeführt. Dadurch wird der Grundzustand entleert, und es entsteht ein permanentes Loch in der Absorptionsbande, wenn man voraussetzt, daß ein Übergang von $|P\rangle$ nach $|R\rangle$ verboten oder unmeßbar langsam ist. Die ersten Arbeiten über photochemisches und photophysikalisches Lochbrennen wurden 1974 von den Gruppen um Rebane und um Personov veröffentlicht^[3, 4]. Die hohe optische Auflösung der Lochbrennexperimente wurde etwa zwei Jahre später experimentell nachgewiesen^[73, 74]. Beispiele für die Anwendung der Lochbrennspektroskopie als Untersuchungsmethode für Gläser gibt es seit 1976^[42, 46].

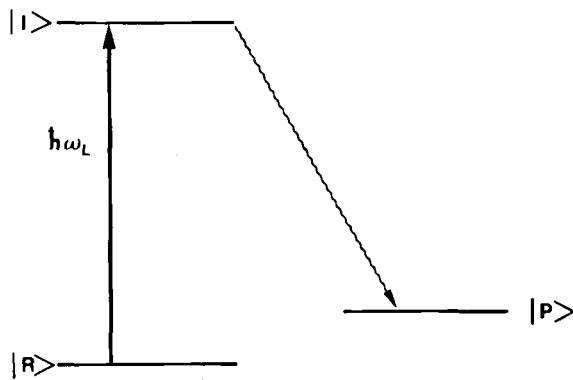


Abb. 13. Termschema für den photochemischen Prozeß des Lochbrennens. $|R\rangle$ ist der Reaktanden-, $|P\rangle$ der Produktzustand; $|I\rangle$ ist ein Zwischenzustand, z. B. der S₁-Zustand.

Anhand von Beispielen soll der Unterschied zwischen photochemischem Lochbrennen („photochemical hole burning“, PHB) und photophysikalischem Lochbrennen („non-photochemical hole burning“, NPHB) erläutert werden.

Beim photochemischen Lochbrennen werden die photoaktiven Moleküle durch den Anregungsprozeß photochemisch verändert. Dies bedeutet, daß die Absorption des Photoprodukts im allgemeinen deutlich außerhalb der ursprünglichen Absorption liegt; sie kann blau- oder rotverschoben sein (siehe Abb. 14). Beispiele für reversible Prozesse dieser Art sind: Protonenverschiebungen in Phthalocyanin^[3] oder in Porphin^[74] sowie Verschiebungen von Wasserstoffbrücken^[61]. Ein Beispiel für irreversible Lochbrenn-Photochemie mit sehr großer photochromer Verschiebung ist die Zwei-Photonen-Photochemie von Dimethyl-s-tetrazin^[73, 75]. Aus dem im roten Spektralbereich absorbierenden Molekül entstehen kleine Fragmente, die im fernen UV absorbieren. In all den genannten Fällen existiert eindeutig ein Photoprodukt $|P\rangle$, dessen optisches Spektrum sich von dem des Ausgangsmoleküls unterscheidet. Photoaktive Systeme, die im Grenzbereich zwischen transientem und photochemischem Lochbrennen liegen, sind Farbzentren^[60]; hier besteht die „Photochemie“ in ei-

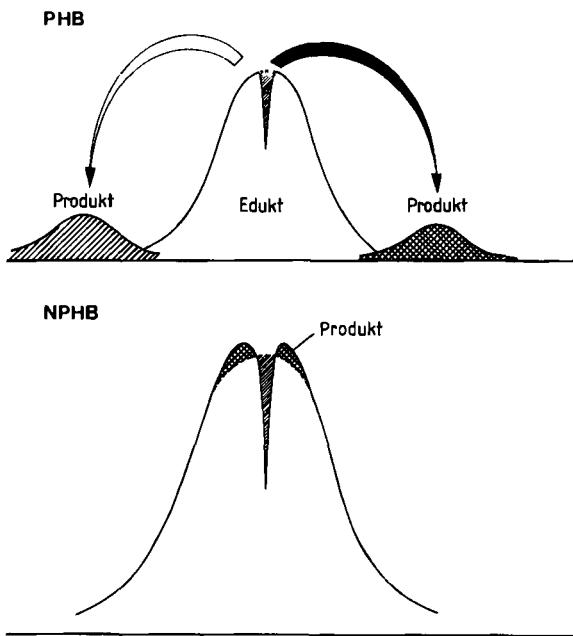
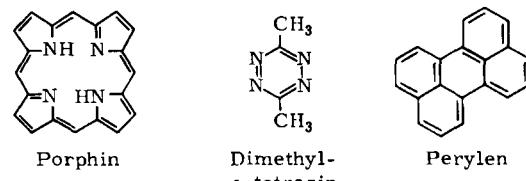


Abb. 14. Spektrale Verteilung des Photoprodukts beim photochemischen (PHB) und photophysikalischen (NPHB) Lochbrennen. Das „Loch“ in der Absorptionsbande ist deutlich zu erkennen.

nem zeitlich reversiblen Tunnelprozeß eines Elektrons (Zeitkonstante einige Minuten).



Beim photophysikalischen Lochbrennen handelt es sich zumeist um Umlagerungsprozesse, die die Molekül-Matrix-Wechselwirkung modifizieren. Als „photoaktive“ Moleküle dienen stabile Moleküle wie Perylen^[4] oder Naphthalen^[43, 46]. Diese Art von Photophysik hängt, per Definition, von der Matrix ab. Wasserstoffbrückebildende Matrices (z. B. Ethanol-Methanol-Gläser) scheinen sich zu eignen, während gesättigte Kohlenwasserstoffe (z. B. n-Alkane) nicht die nötigen Matrixfreiheitsgrade aufweisen. Ein Unterscheidungskriterium zwischen photochemischem und photophysikalischem Lochbrennen ist, daß das Photoprodukt im letzteren Falle relativ dicht bei der durch den Laser selektierten Energie liegt^[43]. Man interpretiert die photophysikalische Variante als Umverteilung der molekularen Absorber innerhalb des inhomogenen Linienprofils. Dies bedeutet, daß eine Matrix-Molekül-Konfiguration in eine andere Konfiguration umgewandelt wird. In jüngster Zeit wurden solche Prozesse auch in aromatischen, amorphen Wirt-Gast-Systemen beobachtet^[76]. Offenbar gewährleistet die amorphe Matrix die erforderlichen Freiheitsgrade der Molekül-Matrix-Umgebung im angeregten Zustand (siehe auch Abschnitt 13). Schließlich sei noch erwähnt, daß das photophysikalische Lochbrennen auch im IR-Bereich ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) gefunden wurde^[77].

8. Photochemisches Lochbrennen: Mechanistische Gesichtspunkte

Während in Abschnitt 7.2 die Lochbrennsysteme besprochen wurden, sollen in diesem Abschnitt einige grundlegende mechanistische Aspekte der Photochemie behandelt werden. Es wird sich dabei herausstellen, daß die Lochbrenn-Photochemie eine spezielle Photochemie ist und daß das Kriterium der „Null-Phononen-Photochemie“ (zero-phonon photochemistry)^[61] viele bekannte photoaktive Systeme für die Anwendung des photochemischen Lochbrennens ausschließt.

In Abschnitt 2 wurden die Kriterien für das Auftreten schmaler Null-Phononenübergänge im Detail besprochen. Schwache Elektron-Phonon-Kopplung (d.h. kleine S-Werte) ist Voraussetzung für das Auftreten von intensiven Null-Phononenlinien [Gl. (8)]. Eine notwendige Bedingung hierfür sind kleine Verschiebungen der Gleichgewichtslagen q_{10} des Gitters im angeregten Zustand. Bei photoreaktiven Molekülen finden aber große Änderungen der Molekülgeometrie entlang der Reaktionskoordinate Q statt (Abb. 15a)^[7]. Dadurch werden bei Lichtenregung große Änderungen der Gleichgewichtslagen q_{10} des Gitters hervorgerufen. Photoreaktive Moleküle weisen deshalb im allgemeinen eine starke Elektron-Phonon-Kopplung auf. Ihre Spektren sind durch breite Linien und große Stokes-Verschiebungen charakterisiert. Argumente dieser Art wurden bereits sehr früh dazu verwendet, Protonentransfer-Prozesse im angeregten Zustand indirekt nachzuweisen^[78, 79].

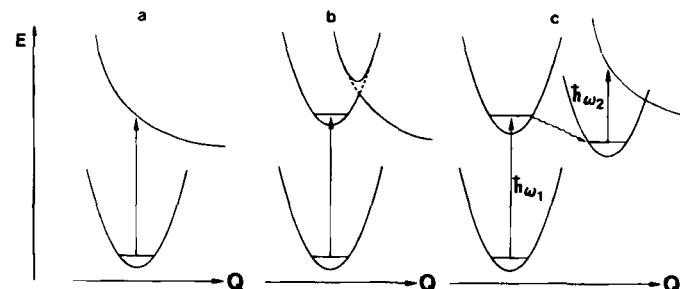


Abb. 15. a-c) Konfigurationskoordinatenmodell für verschiedene Möglichkeiten der Kopplung an den reaktiven Zustand (siehe Text). Q bezeichnet eine intramolekulare Koordinate. d) Reaktionsschema für den Protonentransfer bei Chinizarin.

Aus dem oben Gesagten folgt, daß beim photochemischen Lochbrennen zwei – sich in nullter Näherung ausschließende – Bedingungen erfüllt sein müssen: Photoreaktivität und scharfe Spektrallinien. Es gibt zwei Reaktionsschemata, die beide Kriterien vereinen und unter die sich die bekannten Systeme dieser Art einordnen lassen. Abbildung 15b zeigt den Fall der „langsam Photochemie“. Hier zerfällt nicht der durch Licht angeregte Zustand selbst, sondern ein dritter Zustand. Dieser dritte Zustand, der meist strahlungslos erreicht wird, kann z.B. ein Tripletzustand sein. Unter diese Kategorie von Photochemie fällt der Protonentransfer-Prozeß bei Chinizarin (Abb. 15d) und die Tautomerisierung von Phthalocyanin und Porphin. In gewissem Sinne kann photophysikalischches Lochbrennen ebenfalls unter diesen Gesichtspunkt eingeordnet werden; hier wird der „photochemische Endzustand“ durch Tunnelprozesse erreicht (siehe Abschnitt 13).

^[7] Q bezeichnet im Gegensatz zu q eine molekulinterne Koordinate.

Ein zweites mögliches Schema ist ein *Zwei-Photonen-Prozeß*, wie er bei Dimethyl-s-tetrazin beobachtet wird^[80]. Hier ist das erste Photon selektiv und erzeugt einen photoinaktiven Zustand. Über einen langlebigen „Speicherzustand“ führt das zweite Photon in einen photoreaktiven Zustand. Dieser Zwischenzustand, der die spektralen Eigenschaften des Übergangs $\Psi_1 \rightarrow \Psi_0$ unberührt läßt, kann beliebig verbreitert sein. Abbildung 15c zeigt das Reaktionsschema des Zwei-Photonen-Prozesses^[81]. Zwei-Photonen-Prozesse sind bei technischen Anwendungen wie optischen Speichern und Hologrammen vorteilhaft, da das erste Photon nur sensibilisierend wirkt, während die Information ausschließlich durch das zweite Photon eingeschrieben wird (siehe Abschnitt 15).

Von mechanistischem Interesse für das photochemische Lochbrennen ist außerdem die Rolle des Wirtgitters. Die stabilen Zustände auf den Energiehyperflächen^[82] sind durch Aktivierungsbarrieren getrennt. Bei tiefer Temperatur, wie sie für derartige Experimente erforderlich ist, sind daher gewisse Reaktionskanäle blockiert, sofern das Gitter nicht die Energie liefern kann, die zur Überquerung der Reaktionsbarrieren nötig ist. Ein solcher Fall wurde an Chinizarin untersucht^[83]: Der lichtinduzierte Protonentransfer (Abb. 15d) ist photoreversibel. Untersuchungen der Rückreaktion legen die Annahme nahe, daß das lichtinduzierte Schließen der aufgebrochenen H-Brücke bevorzugt aus solchen Zuständen erfolgt, bei denen neben dem Gastmolekül gleichzeitig noch Phononen des Gitters angeregt sind. Abbildung 16 zeigt das vorgeschlagene Term-

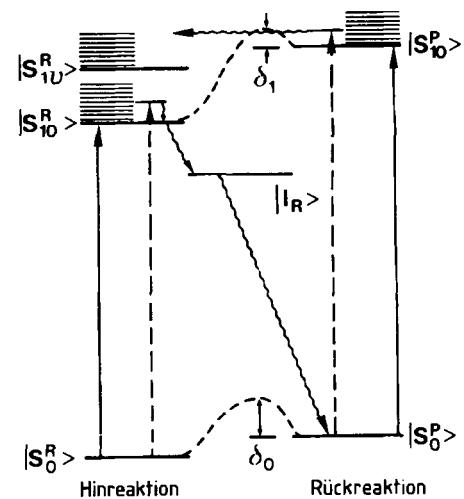
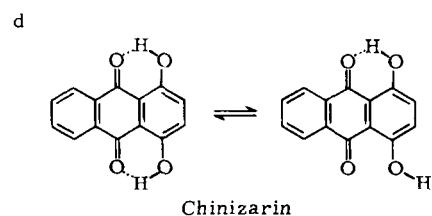


Abb. 16. Termschema für die photoreaktiven Zustände von Chinizarin. $|I_R\rangle$ ist ein reaktiver Zwischenzustand (wahrscheinlich der Triplettzustand), δ_0 und δ_1 sind Reaktionsbarrieren im Grund- bzw. im Anregungszustand.

schema. Die Hinreaktion verläuft über den tiefliegenden Triplettzustand $|I_R\rangle$. Die Rückreaktion führt jedoch über eine Barriere von einigen 10 cm^{-1} . Zur Überwindung dieser Barriere sind (bei 2 K) zusätzliche Gitterphononen nötig. Diese werden bei einem Franck-Condon-Übergang „automatisch“ erzeugt (siehe Abschnitt 2). Im Experiment macht sich dies dadurch bemerkbar, daß nur Moleküle, die stark ans Gitter koppeln, d.h. Moleküle, die einen Teil der Energie des Photons in Gitterschwingungen umwandeln, bei tiefer Temperatur reagieren können. Weitere Beispiele für derartige phononenselektive photochemische Reaktionen gibt es unseres Wissens noch nicht. Allerdings liegen auch noch keine systematischen Untersuchungen vor.

9. Modellbetrachtungen zum photochemischen Lochbrennen in organischen Gläsern

9.1. Brenngleichung und Lochspektrum

Man kann sehr viele Charakteristika des photochemischen Lochbrennens bereits an dem einfachen Drei-Niveau-Modell in Abbildung 13 erkennen: Ein photochemischer Prozeß führt von einem Reaktanzustand $|R\rangle$ zu einem Produktzustand $|P\rangle$. Der Zwischenzustand $|I\rangle$ dient als Initiator für die Reaktion. Wegen der Streuung der D -Werte um D_0 [Gl. (17)] streuen auch die Anregungsenergien $\hbar\omega'$ um den Mittelwert $\hbar\omega_0$ mit der gleichen Breite Γ :

$$\frac{N(\omega')}{N_0} = \rho(\omega') = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\Gamma} \exp\left\{-\frac{4(\omega' - \omega_0)^2 \ln 2}{\Gamma^2}\right\} \quad (26)$$

$N(\omega')/N_0$ ist der Anteil von Molekülen, die bei ω' absorbieren können.

$$A_\tau(\omega) = A_0 - A_\tau = A_0(\omega) - \sigma \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_0(\omega') \exp\left\{-\sigma \cdot \Phi \frac{I}{\hbar\omega_L} \tau [\alpha z(\omega_L - \omega') + (1 - \alpha)p(\omega_L - \omega' - \Delta)]\right\} [\alpha z(\omega - \omega') + (1 - \alpha)p(\omega - \omega' - \Delta)] d\omega' \quad (30)$$

Wie ändert sich nun der Anteil der Moleküle an der Stelle ω' , wenn bei ω_L Laserlicht der Intensität I eingeschossen wird?

Ein Molekül mit einem elektronischen Anregungszustand bei ω' absorbiert bei ω_L sowohl über die Flanken seiner Null-Phononenlinie z als auch über seine Phononenseitenbande p (Abb. 17 und Abb. 4). Die Anregungswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist daher

$$W(\omega_L, \omega') = \frac{\sigma I}{\hbar\omega_L} [\alpha z(\omega_L - \omega') + (1 - \alpha)p(\omega_L - \omega' - \Delta)] \quad (27)$$

σ ist der über alle Frequenzen integrierte Absorptionsquerschnitt. $I/\hbar\omega_L$ ist die Anzahl der Photonen, die pro Zeit und Fläche auf die Probe fallen. Ist die photochemische Ausbeute Φ , dann ändert sich der Anteil der Moleküle in der Zeit $d\tau$ um den Betrag $d\rho$:

$$d\rho = \rho(\omega') \Phi W(\omega_L, \omega') d\tau$$

Durch Integration erhalten wir

$$\rho_\tau(\omega') = \rho_0(\omega') \exp\{-W(\omega_L, \omega') \Phi \cdot \tau\} \quad (28)$$

τ ist die Brenndauer.

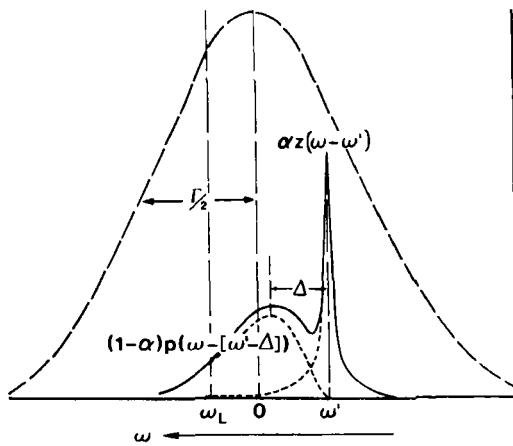


Abb. 17. Inhomogene Verteilung mit der Halbwertsbreite Γ (volle Breite beim halben Maximalwert, FWHM) und spektrales Profil eines bei ω' absorbierenden Moleküls mit Null-Phononenlinie z und Phononenseitenbande p . ω_L : Laserfrequenz, α : Debye-Waller-Faktor, Δ : halbe Stokes-Verschiebung. (Der Nullpunkt der Frequenzachse entspricht der Frequenz ω_0 .)

Faltet man ρ_τ mit dem Linienprofil $\alpha z(\omega - \omega') + (1 - \alpha)p(\omega - \omega' - \Delta)$, so erhält man das durch die Bestrahlung mit Laserlicht veränderte Absorptionspektrum $A_\tau(\omega)$:

$$A_\tau(\omega) = \sigma \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_\tau(\omega') [\alpha z(\omega - \omega') + (1 - \alpha)p(\omega - \omega' - \Delta)] d\omega' \quad (29)$$

Die Differenz $A_0(\omega) - A_\tau(\omega)$ beschreibt ausschließlich die durch die Laserphotochemie erzeugten Änderungen. Wir bezeichnen sie als Lochspektrum $L_\tau(\omega)$ [Gl. (30)].

Berücksichtigt man, daß z im Vergleich zu ρ und p eine sehr scharfe Funktion ist, dann läßt sich Gleichung (30) in

vier Terme zerlegen, die eine recht anschauliche Interpretation des komplizierten Ausdrucks ermöglichen (Abb. 18)^[84]:

$$zz(\omega) = \sigma \alpha \rho_0(\omega_L) \left\{ 1 - \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\alpha \sigma I \Phi \tau}{\hbar \omega_L} z(\omega_L - \omega')\right] z(\omega - \omega') d\omega' \right\} \quad (31)$$

$zz(\omega)$ ist das scharfe Null-Phononenloch. Seine Konturen hängen von experimentellen Parametern wie der Laserintensität I und der Brenndauer τ ab.

Die im Null-Phononenloch weggebrannten Moleküle haben natürlich auch eine Phononenseitenbandabsorption, deren Fehlen ein relativ breites Loch kurzwellig von der Null-Phononenlinie erzeugt. Wir nennen diesen Beitrag das „direkte Phononenloch“ zp , weil es der Seitenbandabsorption der Null-Phononenlinie bei ω_L entspricht:

$$zp(\omega) = \sigma(1 - \alpha)p(\omega - \omega_L - \Delta) \cdot N_z(I, \tau) \quad (32)$$

Die Konturen von zp hängen nicht von experimentellen Parametern ab, sondern sind ausschließlich durch das Phononenspektrum p bestimmt. $N_z(I, \tau)$ ist der Anteil der

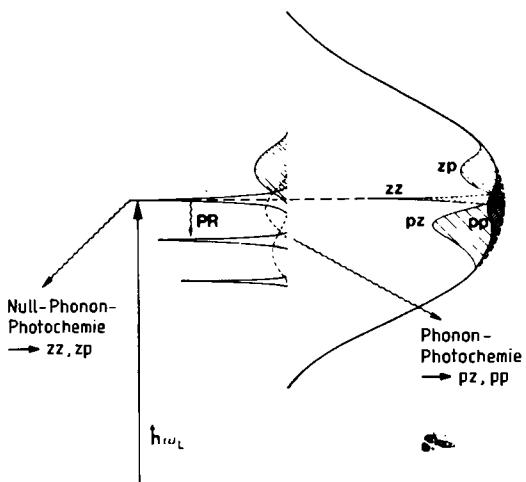


Abb. 18. Schema zur Entstehung der vier Beiträge zz , zp , pz und pp eines photochemisch gebrannten Loches. PR: Phononenrelaxation (siehe Text).

Moleküle, die in der Null-Phononenlinie weggebrannt wurden:

$$N_z(I, \tau) = \rho_0(\omega_L) \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-\sigma \alpha I \Phi \tau}{\hbar \omega_L \gamma_h} \right] \right\} \gamma_h \quad (33)$$

$N_z(I, \tau)$ ist proportional zur Breite der homogenen Linie γ_h . Der Exponent definiert eine Ausbleichzeit τ_b für die Null-Phononenlinie^[84]:

$$\tau_b = \gamma_h / \left(\frac{I \Phi \alpha \sigma}{\hbar \omega_L} \right) \quad (34)$$

τ_b wird für tiefe Temperaturen (≈ 1 K) sehr kurz, da γ_h sehr klein ist. γ_h nimmt jedoch mit steigender Temperatur schnell zu (siehe Abschnitt 10).

Abbildung 18 zeigt, daß zusätzlich zu den in die Null-Phononenlinie resonant absorbierenden Molekülen auch solche angeregt werden können, die ihren Null-Phononenübergang langwellig von ω_L haben. Diese nichtresonante Anregung erfolgt über die Absorption der Phononenseitenbande. Infogedessen entsteht langwellig von ω_L ein breites Loch, das im wesentlichen durch das Seitenbandspektrum bestimmt ist. Sein Linienprofil läßt sich ausrechnen zu

$$pz(\omega) = \sigma \alpha \rho_0(\omega) \left\{ 1 - \exp \left[-\sigma (1-\alpha) \frac{I}{\hbar \omega_L} \Phi \tau p(\omega_L - \omega - \Delta) \right] \right\} \quad (35)$$

$pz(\omega)$ hängt von den Parametern I und τ des Experiments ab. Diese Abhängigkeit bewirkt eine starke Asymmetrie in den Lochkonturen mit wachsender Strahlungsdosis $I \cdot \tau$ (Abb. 19). Wir bezeichnen $pz(\omega)$ als *Pseudophononenloch*, da dieser Term keine echte Seitenbände des Null-Phononenloches ist.

Die im Pseudophononenloch weggebrannten Moleküle haben schließlich noch Phononenbeiträge, die Anlaß für den Phonon-Phonon-Term geben:

$$pp(\omega) = \sigma (1-\alpha) \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_0(\omega') \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-\sigma I}{\hbar \omega_L} \Phi \tau (1-\alpha) p(\omega_L - \omega' - \Delta) \right] \right\} p(\omega - \omega' - \Delta) d\omega' \quad (36)$$

Während sich zp nur kurzwellig und pz nur langwellig von ω_L erstreckt, hat der pp -Term Beiträge zu beiden Seiten (Abb. 18). Bei genügend schwacher Strahlungsdosis $I \cdot \tau$ ist er jedoch symmetrisch zu ω_L (siehe Abschnitt 9.2). Da sowohl der Ausdruck selbst als auch der Exponent proportional zu $(1-\alpha)$ ist, ist der pp -Term bei schwacher Elektron-Phonon-Kopplung von untergeordneter Bedeutung.

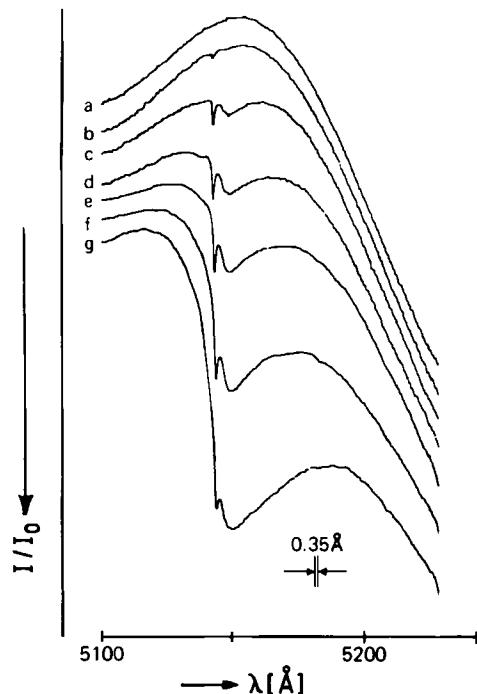


Abb. 19. Die Entwicklung eines photochemisch gebrannten Loches als Funktion der Laserbrennzeit. Chinizarin in einem Ethanol-Methanol-Glas (3:1). a) Spektrum vor dem Brennen; b) nach 1 s, c) nach 6 s, d) nach 16 s, e) nach 1 min, f) nach 5 min, g) nach 32 min Bestrahlung mit einem Ar-Ionen-Laser, 7 mW/cm², $T = 1.8$ K.

9.2. Grenzfälle: Brenndauerbeschränkung („short burning time limit“)

Ist die Brenndauer τ sehr viel kürzer als die Ausbleichzeit τ_b für die Null-Phononenlinie, läßt sich der Exponent in Gleichung (31) entwickeln, und die Linienform des Null-Phononenlochs wird zu

$$zz(\omega) = \frac{I \cdot \tau}{\hbar \omega_L} \sigma^2 \alpha^2 \Phi \rho_0(\omega_L) \int_{-\infty}^{+\infty} z(\omega_L - \omega') z(\omega - \omega') d\omega'; \quad \tau \ll \tau_b \quad (37)$$

Für den in der Praxis wichtigsten Fall ist $z(\omega)$ eine Lorentz-Kurve

$$z(\omega) = \frac{\gamma_h}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega')^2 + \gamma_h^2/4} \quad (38)$$

In diesem Falle läßt sich das Faltungsintegral lösen. Man erhält

$$zz(\omega) = \frac{I \cdot \tau}{\hbar \omega_L} \sigma^2 \alpha^2 \Phi \rho_0(\omega_L) \frac{\gamma_h}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega')^2 + \gamma_h^2} \quad (39)$$

also ebenfalls eine Lorentz-Kurve, aber mit der doppelten Breite $2\gamma_h$. In diesem Grenzfall ermöglicht es das photochemische Lochbrennen, die Breite der homogenen Linien zu bestimmen und damit auf die entsprechenden Relaxationszeiten zu schließen. Gleichung (37) zeigt auch, daß das Null-Phononenloch in diesem Zeitbereich linear in τ wächst.

Aus den Gleichungen (35) und (36) folgt für $\tau \ll \tau_b$, daß das Pseudophononenloch und das direkte Phononenloch gleiche Form und Tiefe haben. $L_\tau(\omega)$ ist also völlig symmetrisch zu ω_L ^[64].

9.3. Grenzfälle: Photochemische Sättigung („photochemical saturation limit“)

Mit zunehmender Strahlungsdosis $I \cdot \tau$ wird die photochemische Reaktion im Zentrum der Linie allmählich zum Stillstand kommen, weil nahezu alle Moleküle weggebrannt sind. Als Folge davon wird sich die Reaktion auf die Flanken der Linie verlagern. Dies führt zu einer künstlichen Verbreiterung, die wir als Verbreiterung durch photochemische Sättigung bezeichnen (siehe Abschnitt 9.4). Für $\tau > \tau_b$ nimmt N_z [Gl. (33)] kaum mehr zu. Demzufolge wächst auch das direkte Phononenloch kaum mehr. Im Pseudophononenloch hingegen läuft die photochemische Reaktion immer noch ab, da wegen der größeren Bandbreite des Phononenspektrums weit mehr Moleküle an der Photoreaktion teilnehmen können. Das Lochspektrum ist durch ein stark nichtlineares Wachstum charakterisiert (Abb. 19). Diese Überlegungen machen auch deutlich, daß es zur Bestimmung von α in Gläsern nicht genügt, die relative Fläche des Null-Phononenloches zu bestimmen [entsprechend Gl. (7)]. Vielmehr ist eine Simulation des Lochwachstums mit dem Computer notwendig^[64]. Nur für $\tau \ll \tau_b$ ist die relative Fläche des Null-Phononenloches direkt durch α^2 gegeben.

9.4. Lochbreite und Laserbrenndauer

Die Linienbreite des Null-Phononenloches als Funktion von τ (oder I) läßt sich aus Gleichung (31) nur für die beiden diskutierten Grenzfälle $\tau \ll \tau_b$ und $\tau > \tau_b$ analytisch bestimmen. Für $\tau \rightarrow 0$ strebt die Linienbreite linear gegen den Wert $2\gamma_h$ ^[85]. Für $\tau > \tau_b$ wird der Exponentielfaktor in Gleichung (31) aufgrund der Verbreiterung durch photochemische Sättigung eine im Vergleich zu τ schwach variierende Funktion und kann vor das Integral gezogen werden.

Aus der so erhaltenen Linienformfunktion läßt sich die Lochbreite leicht bestimmen zu:

$$\gamma(\tau) = \sqrt{\frac{\alpha \sigma \Phi \gamma_h}{\pi \ln 2 \hbar \omega_L} I \cdot \tau} \quad (40)$$

Sie wächst mit der Wurzel aus der Strahlungsdosis $I \cdot \tau$. Abbildung 20 zeigt eine numerisch simulierte, typische Sättigungskurve^[86].

9.5. Einfluß der Temperatur auf die Emissionsspektren photoreaktiver Moleküle

Die Emissionsspektren photoreaktiver Moleküle in Gläsern zeigen ein merkwürdiges Temperaturverhalten. Entge-

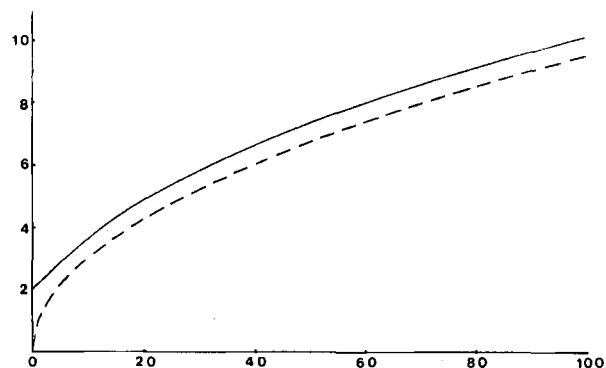


Abb. 20. Computersimulation einer photochemischen Ausbleichkurve [86] nach Gleichung (31). Abszisse: Brennzeit in Einheiten von τ_b . Ordinate: Lochbreite in Einheiten von γ_h . Die gestrichelte Linie stellt den asymptotischen Grenzfall nach Gleichung (40) dar.

gen den Erwartungen findet man keine scharfen Null-Phononenlinien, sondern nur diffuse Strukturen mit der typischen Breite einer Phononenseitenbande (Abb. 21a). Bei höheren Temperaturen tauchen plötzlich scharfe Linien im Spektrum auf (Abb. 21b). Die Erklärung ist einfach: Die kurzen Ausbleichzeiten bei tiefen Temperaturen führen zum schnellen Verschwinden der resonant absorbierenden (und daher auch resonant emittierenden) Moleküle. Die nichtresonant über ihre Seitenbanden angeregten Moleküle geben Anlaß zu den breiten Strukturen. Mit steigender Temperatur wird durch die schnelle Zunahme der Linienbreite auch die Ausbleichzeit in der Null-Phononenlinie länger [Gl. (34)], und die resonant angeregten Moleküle können im Spektrum zu scharfen Strukturen führen. Das unkonventionelle Temperaturverhalten ist daher auf ein schnelles Ausbleichen des photochemischen Systems zurückzuführen, die in typischen Experimenten (Zeitskala von Minuten) in den Spektren nicht ohne weiteres verfolgt werden kann.

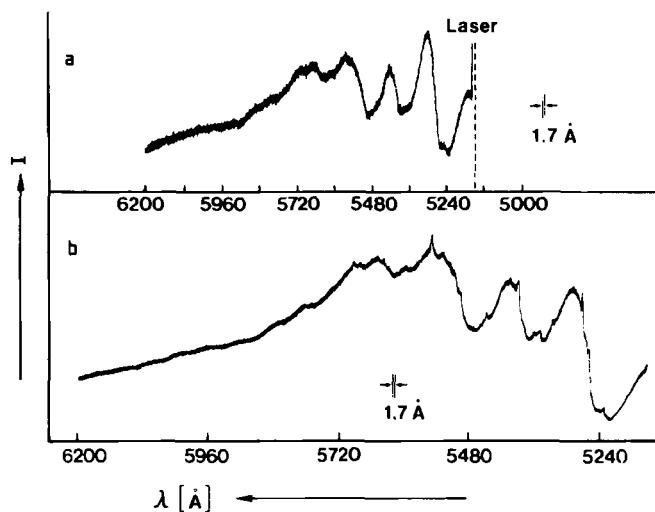


Abb. 21. Emissionsspektrum von Chinizarin in einem Ethanol-Methanol-Glas (3:1) bei a) 1.8 K und b) 20 K. Anregung: Ar-Ionen-Laser, 5145 Å, 7 mW/cm² [84].

9.6. Grenzen des Modells und weitere Ansätze

Das vorgelegte Modell benutzt eine Reihe von Näherungen, die im einen oder anderen Fall nicht gerechtfertigt

sind. Zunächst wird die nichtlineare Wechselwirkung der beteiligten Molekülzustände mit dem Strahlungsfeld nicht berücksichtigt. Für Dauerstrichlaser mit Leistungen im mW-Bereich scheint dies für Moleküle in organischen Gläsern wegen der großen Linienbreiten zulässig zu sein. In kristallinen Systemen und bei gepulsten Lasern kann der Effekt jedoch groß sein und ist in der Theorie zu berücksichtigen^[87, 88]. Des weiteren wurde angenommen, daß am Lochbrennprozeß keine langlebigen Zwischenzustände, z. B. Tripletzustände, beteiligt sind. Da sich in solchen Zuständen beträchtliche Population aufstauen kann, wird der Brennvorgang nichtlinear^[87]. Einen ähnlichen Effekt hat auch ein photochemisches Gleichgewicht zwischen den Zuständen $|R\rangle$ und $|P\rangle$ ^[5, 88] (Abb. 13). Schließlich gibt es in Gläsern Grundzustandstunnelprozesse (siehe Abschnitt 13), die zu spektraler Diffusion führen^[65]. Dieser Effekt ist bis heute noch nicht ausreichend untersucht, scheint aber einen beträchtlichen Einfluß auf die Linienbreite zu haben.

Letztlich ist auch zu berücksichtigen, daß in Gläsern alle physikalischen Größen wie α , Φ und γ_h durch Verteilungsfunktionen und nicht durch einen definierten Wert charakterisiert sind. Diese Verteilungsfunktionen können zusätzliche Meßzeitabhängigkeit ins Spiel bringen^[64].

10. Messung von Relaxationsprozessen in der Frequenzdomäne

Bereits bei den ersten Arbeiten über photochemisches Lochbrennen wurde die Möglichkeit gesehen, mit dieser Technik über die Messung der Breite homogener Linien nach Gleichung (12) oder (19) auch Relaxationszeiten zu bestimmen^[5, 73]. Dabei kann man durch Auswahl der Zustände oder durch Wahl der äußeren Parameter häufig die Verhältnisse so vorgeben, daß

$$\text{a)} \frac{1}{T_2^*} \ll 1/2T_1 \quad \text{oder} \quad \text{b)} \frac{1}{T_2^*} \gg 1/2T_1$$

ist. Der Fall a) ist z. B. häufig erfüllt, wenn der rezonante Zustand ein Schwingungszustand ist. Bei 4 K ist in Kristallen in der Regel die Schwingungsrelaxationszeit viel kürzer als die reine Phasenverlustzeit, so daß die Messung von Schwingungsrelaxationszeiten bis in den Subpikosekundenbereich relativ einfach zugänglich wird. Systematische Experimente wurden an Porphin in *n*-Alkan-Matrizen für viele Schwingungszustände durchgeführt^[89]. Abbildung 22 zeigt, daß es in diesem System keine einheitliche Beziehung zwischen Schwingungsrelaxationszeit und Überschußenergie über dem 0,0-Übergang gibt. Die Relaxationszeiten streuen zwischen weniger als 1 und 40 ps. Neuere Messungen ergaben auch, daß die Schwingungsrelaxationszeiten in Porphin stark von der Wirtmatrix und von der lokalen Umgebung abhängen^[90]. Außer der Schwingungsrelaxationszeit lassen sich auch Relaxationszeiten in reinen Elektronenübergängen messen^[59, 74, 91]. Die Meßtechnik ist in diesem Fall jedoch wesentlich schwieriger, da die Zeiten vergleichsweise lang und die Linien entsprechend schmal werden. Dies stellt hohe Anforderungen an die Frequenzschärfe und Stabilität des Lasers, die meistens besser als 10 MHz ($= 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) sein muß. In kri-

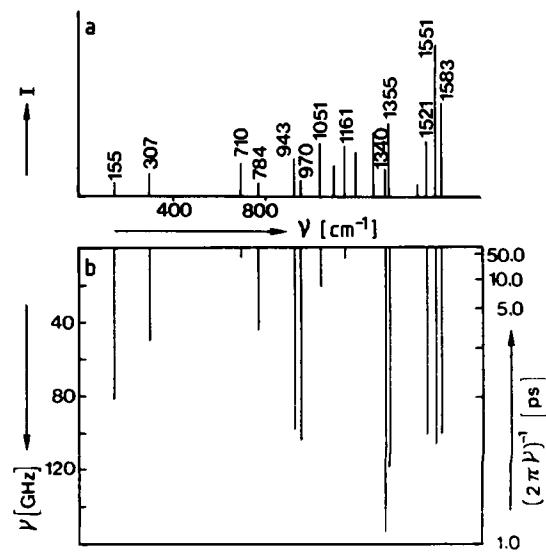


Abb. 22. Linienbreite verschiedener Elektronenschwingungszustände von Porphin in *n*-Octan [89]. a) Schematisiertes Anregungsspektrum; b) korrespondierende Linienbreiten. ν : Frequenz ab Ursprung.

stallinen Systemen ist in den meisten Fällen bereits bei etwa 2 K die Linienbreite lebensdauerbegrenzt, d. h. durch Gleichung (10) bestimmt. (Bei Gläsern scheinen hingegen die Verhältnisse weit komplizierter zu sein; vgl. Abschnitt 13.) Erhöht man die Temperatur, dann nimmt die Linienbreite schnell zu, und man erreicht den Bereich b), in dem die Linienbreite durch reine T_2^* -Prozesse bestimmt ist.

Wir hatten in Abschnitt 3 bereits qualitativ diskutiert, daß die Phasenrelaxationszeit durch elastische Streuung von Phononen an den elektronischen Niveaus bestimmt wird. Ist an der Streuung das gesamte Debye-Spektrum der Phononen beteiligt (nichtresonante Streuung), dann nimmt die Linienbreite unterhalb der Debye-Temperatur $\sim T^7$ zu:

$$\gamma_h(T) - \gamma_h(0) = \gamma_2 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^7 \quad (41)$$

Oberhalb der Debye-Temperatur biegt $\gamma_h(T)$ in einen quadratischen Verlauf ein. γ_2 ist eine Konstante, die nicht von der Temperatur abhängt (vgl. [23]).

Ist hingegen nur ein einziges, meistens ein lokalisiertes Phonon (Frequenz ω_0), z. B. eine Libration des Gastmoleküls, an der Streuung beteiligt, dann ist die Temperaturabhängigkeit von γ_h ausschließlich durch die thermische Besetzungszahl dieses Phonons bestimmt:

$$\gamma_h(T) - \gamma_h(0) = \gamma'_2 \langle n(\omega_0) \rangle (\langle n(\omega_0) \rangle + 1) \quad (42)$$

$\langle n \rangle$ ist durch Gleichung (13) gegeben. Man spricht in diesem Fall von resonanter Phononenstreuung. Für $\hbar\omega_0 \ll kT$ liefert Gleichung (42) einen annähernd quadratischen Temperaturverlauf; für $\hbar\omega_0 \gg kT$ läßt sich ein exponentieller Verlauf $\exp(-\hbar\omega_0/kT)$ angeben^[74, 92].

Abbildung 23 zeigt die gemessene Breite der homogenen Linien von Porphin in *n*-Octan als Funktion der Temperatur^[74]. Die Kurven sind mit Gleichung (42) berechnet. Für $T \rightarrow 0$ ist die Linienbreite etwa 9 MHz. Dies entspricht genau der Fluoreszenzlebensdauer („Heisenberg-Limit“).

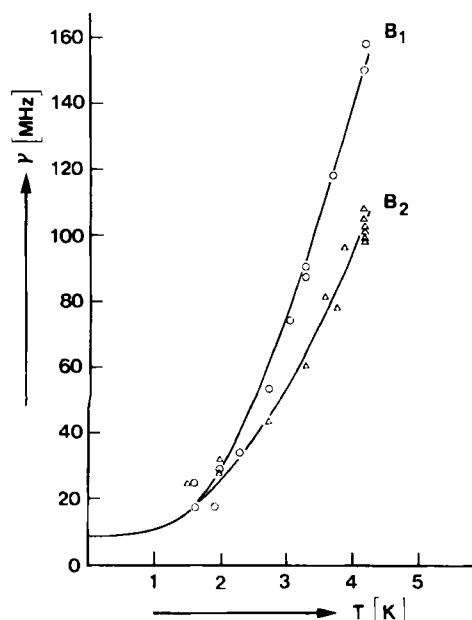


Abb. 23. Einfluß der Temperatur auf die Breite homogener Linien von Porphin in *n*-Octan für B₁- und B₂-Einbaulagen (sites) [74].

Der Einfluß lokaler Gitterschwingungen auf die Linienbreite läßt sich auch durch optische Austauschwechselwirkung interpretieren^[59, 93, 94]. Abbildung 24 erläutert das Prinzip dieses Modells:

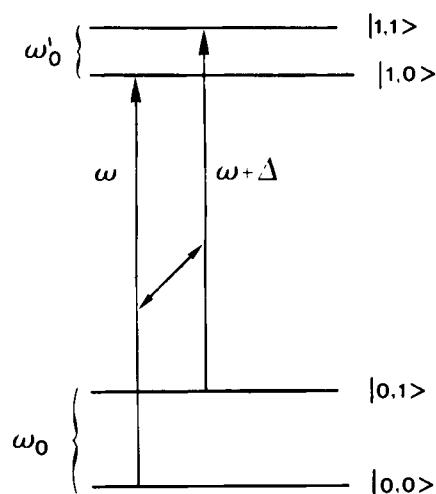


Abb. 24. Vier-Niveau-Schema zur Erklärung der Linienverschärfung durch optische Austauschwechselwirkung (optical exchange narrowing).

Die Energie des optischen Übergangs zwischen den beiden Phononenzuständen unterscheidet sich um Δ von der Energie des Übergangs zwischen den rein elektronischen Niveaus. Da das Phonon im thermischen Gleichgewicht dauernd erzeugt und vernichtet wird, springt die optische Linie dauernd zwischen ω und $\omega + \Delta$ hin und her. Dies führt zu einer Verbreiterung, die sich für tiefe Temperaturen ($\hbar\omega_0 \gg kT$) zu

$$\gamma_h(T) - \gamma_h(0) = 2\Delta\tau \frac{\Delta}{1+\Delta^2\tau^2} \exp(-\hbar\omega_0/kT) \quad (43)$$

berechnen läßt. τ ist die Lebensdauer im angeregten Phononenzustand. Charakteristisch für diesen Mechanismus

ist, daß sich mit steigender Temperatur auch die Frequenz der Linie verändert:

$$\omega(T) - \omega(0) = \frac{\Delta}{1+\Delta^2\tau^2} \exp(-\hbar\omega_0/kT) \quad (44)$$

Man kann nun drei Fälle unterscheiden^[94]:

- $\Delta \cdot \tau \ll 1$: schneller Austausch
- $\Delta \cdot \tau \gg 1$: langsamer Austausch
- $\Delta \cdot \tau \approx 1$: Austausch mit mittlerer Geschwindigkeit

Aus der Linienverbreiterung und der Frequenzverschiebung als Funktion der Temperatur lassen sich Δ und τ sowie die Energie des Phonons bestimmen. Für Porphin in *n*-Octan wurde die Energie des lokalen Phonons zu etwa 15 cm⁻¹ und seine Lebensdauer zu 3 ps abgeschätzt.

Beim langsamen Austausch wird die Frequenzverschiebung sehr klein, und $\gamma_h(T)$ wird unabhängig von Δ ^[95].

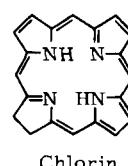
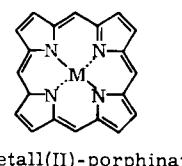
In den Gleichungen (43) und (44) erscheint τ als temperaturunabhängig. Dies mag für Phononen in einem engen Temperaturbereich gerechtfertigt erscheinen. Da aber Austauschwechselwirkungen auch mit anderen Zuständen (z. B. Zwei-Niveau-Systeme) stattfinden können, kann τ stark temperaturabhängig werden. In diesem Fall gibt es Bereiche, in denen $\gamma_h(T)$ mit der Temperatur zunimmt, aber auch solche, in denen $\gamma_h(T)$ mit der Temperatur abnimmt (Linienverschärfung durch optische Austauschwechselwirkung, siehe Abschnitt 13).

11. Photochemische Löcher in äußeren Feldern

Aufgrund ihrer Linienschärfe sind photochemische Löcher exzellente Frequenzmarken, mit denen sich spektrale Verschiebungen in der Größenordnung der Lochbreite messen lassen. An den inhomogenen Bandenprofilen sind Verschiebungen von so geringer Größe nicht meßbar. Das Lochbrennen steigert daher die Meßgenauigkeit in dieser Hinsicht um mehrere Größenordnungen. Diese Methode wurde bei Zeeman- und Stark-Experimenten an dotierten Kristallen und Gläsern angewendet.

11.1. Zeeman-Experimente

Zeeman-Experimente an optischen Übergängen organischer Moleküle wurden 1971 an Metallporphyrinaten durchgeführt^[96]. Moleküle dieses Typs haben D_{4h}-Symmetrie und besitzen im S₁-Zustand einen Elektronendrehimpuls senkrecht zur Molekülebene (z-Achse), der Anlaß zu einem magnetischen Moment im S₁-Zustand gibt. Die zweifache Entartung des S₁-Zustandes wird im Kristallfeld aufgehoben, die Aufspaltung bleibt aber relativ klein. Aus diesem Grund ist die Wechselwirkung zwischen beiden Zuständen verhältnismäßig groß, und die Energieverschiebung ΔE



des S_1 -Zustandes im starken Magnetfeld ist größer als die inhomogene Breite und kann daher relativ leicht gemessen werden. Aus solchen Messungen läßt sich das Drehimpulsmatrixelement Λ bestimmen:

$$\Delta E = -(\beta \Lambda H_z)^2 / (E_2 - E_1) \quad (45)$$

$$\Lambda = | \langle S_1 | L_z | S_2 \rangle | \quad (46)$$

Typische Λ -Werte liegen zwischen 4.2 und 4.3. Λ ist eine interessante Größe, da sie sich relativ leicht im Rahmen der Strukturmodelle für solche Moleküle berechnen läßt. Ein Vergleich ermöglicht daher Rückschlüsse auf die Wirklichkeitsnähe der Modellvorstellungen.

Bei der freien Base Porphin sind solche Experimente nicht möglich. Durch die Symmetrierniedrigung von D_{4h} auf D_{2h} sind die ursprünglich entarteten Zustände etwa 3000 cm^{-1} aufgespalten. Da nach Gleichung (45) die Zeeman-Verschiebung umgekehrt proportional zur Energiedifferenz ist, ist die Verschiebung sehr klein (0.03 cm^{-1}) und beträgt etwa nur 1/30 der Breite der inhomogenen Linie Γ (Γ ist etwa 1 cm^{-1} in n -Alkan-Einkristallen). Das photochemische Lochbrennen ermöglicht nun trotzdem eine genaue Bestimmung von ΔE bei diesen Molekülen [97].

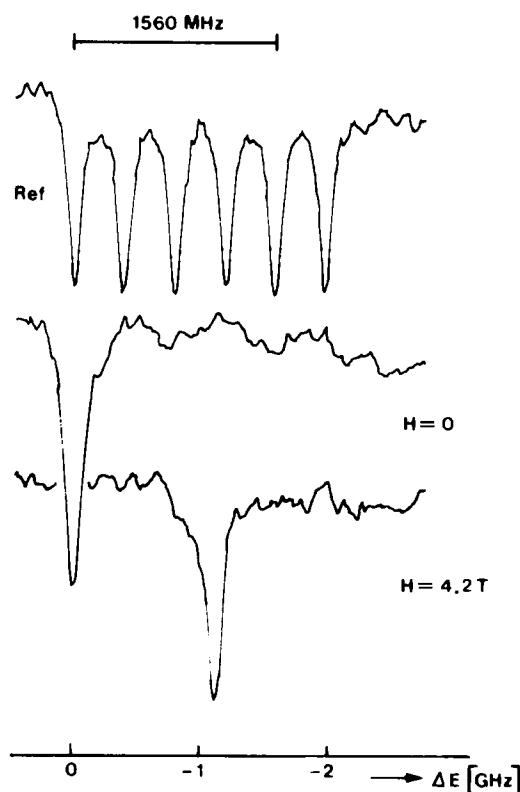


Abb. 25. Zeeman-Verschiebung eines photochemisch gebrannten Loches bei Porphin in n -Octan [97] (siehe Text).

Abbildung 25 zeigt die Meßergebnisse: Zwei gleiche Proben sind in zwei Kryostaten eingesetzt, von denen einer mit einer supraleitenden Feldspule ausgestattet ist. In die Referenzprobe (ohne Feld) wird eine Reihe von Löchern gebrannt, deren Frequenzdifferenz durch den Modenabstand des Lasers gegeben ist. In die Probe des Zeeman-Kryostaten wird nur ein einziges Loch gebrannt. Anschließend wird das Magnetfeld eingeschaltet und die Verschie-

bung des Loches mit dem Feld gemessen. Dies ist mit dieser Technik in hoher Präzision möglich. Die Messungen zeigten, daß Λ in Porphin bedeutend größer als in den Metallporphinen ist. Mit der gleichen Technik wurden auch Zeeman-Experimente an den beiden tautomeren Formen von Chlorin (7,8-Dihydroporphin) unternommen [98, 99]. Durch den Vergleich der Zeeman-Verschiebungen in den verschiedenen Gitterpositionen (sites) des n -Alkan-Kristalls konnten die Energiedifferenz $E_2 - E_1$ und Λ für beide Formen bestimmt werden.

Transientes optisches Lochbrennen an anorganischen Kristallen, bei denen Population anstatt in einem photochemischen Zustand in einem langlebigen Zwischenzustand, z.B. in einem Kernspinzustand, gespeichert wird, wurde ebenfalls in äußeren Magnetfeldern durchgeführt [100, 101]. Optische Löcher können hier direkt als Sonden für Hochfrequenz-Übergänge im Kernspinsystem benutzt werden [optisch detektierte Kernresonanz (ODNMR), optisch detektierte Kernquadrupolresonanz (ODNQR)].

11.2. Stark-Experimente

Eine ganz ähnliche Technik kann man verwenden, um die Wechselwirkung angeregter Moleküle mit elektrischen Feldern in hoher Präzision zu studieren. Moleküle ohne Inversionszentrum haben ein permanentes Dipolmoment, und ihre Anregungsenergien verschieben sich daher linear im elektrischen Feld (linearer Stark-Effekt). Entsprechend erfahren Moleküle ohne permanentes Dipolmoment eine Verschiebung, die quadratisch vom äußeren Feld abhängt (quadratischer Stark-Effekt). Aus diesen Verschiebungen läßt sich die Änderung des Dipolmoments (oder der Polarisierbarkeit) zwischen Grund- und Anregungszustand bestimmen. Hierzu ist die Probe im äußeren Feld zu orientieren. Dazu sind natürlich nur anisotrope Wirt-Gast-Systeme geeignet. Solche Messungen ermöglichen häufig Aussagen über die relative Orientierung des Gastmoleküls im Kristall. Abbildung 26 zeigt die Ergebnisse von Stark-Experimenten an Chlorin [102]: Ein Loch spaltet aufgrund der Inversionssymmetrie des Kristalls im elektrischen Feld auf. Während sich das Dipolmoment von Chlorin nur dem Betrag nach ändert (0.23 D), findet im Photoisomer auch eine Richtungsänderung statt, die überdies noch von den Gitterpositionen (sites) abhängt. Als Ursache hierfür wird eine starke Mischung von S_1 und S_2 im Photoisomer angesehen, da beide Zustände nur durch eine vergleichsweise kleine Energielücke getrennt sind.

Das spektrale Lochbrennen in Kombination mit Stark-Experimenten wurde auch erfolgreich bei Farbzentrten in NaF angewendet [103–105]. Der Lochbrennmechanismus ist entweder auf Photoionisation oder auf Tunneln eines Elektrons im angeregten Zustand zurückzuführen. Löcher bei Farbzentrten können ähnlich wie photochemische Löcher eine sehr lange Lebensdauer haben. Stark-Experimente ermöglichen Rückschlüsse auf die Symmetrie und damit auf die Natur des Farbzentrums.

Anders als im perfekten Kristall führt der Einfluß äußerer Felder in Gläsern nur zu einer Verbreiterung des Loches. Dies liegt an der Isotropie des Systems. Aus der Zunahme der Linienbreite läßt sich die mittlere Änderung des

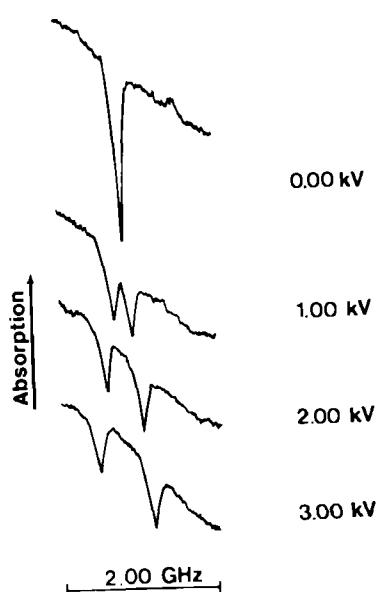


Abb. 26. Stark-Effekt an photochemisch gebrannten Löchern bei Chlorin in *n*-Hexan [102].

elektrischen (oder magnetischen) Dipolmoments im angeregten Zustand bestimmen. Erste Messungen wurden am Natriumsalz von Resorufin (Abb. 27) in Polymethylmethacrylat-Filmen gemacht^[106]. Daraus wurde die Änderung

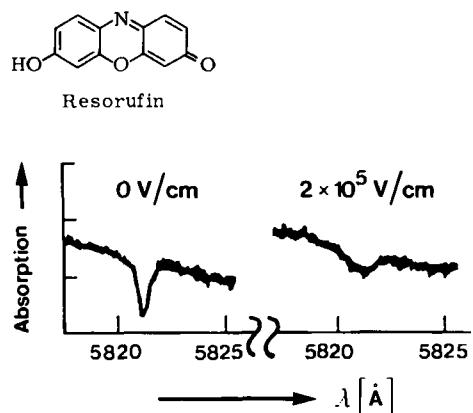


Abb. 27. Stark-Verbreiterung eines photochemisch gebrannten Loches beim Natriumsalz von Resorufin in Polymethylmethacrylat-Filmen [106].

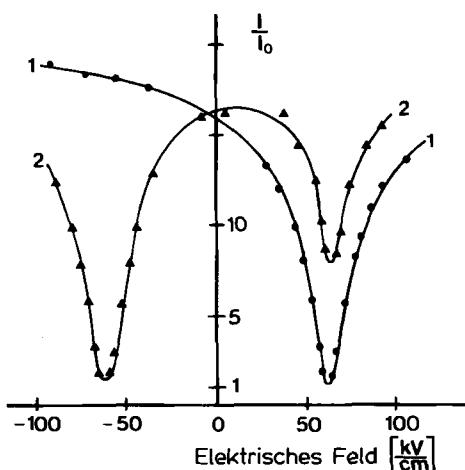


Abb. 28. Linienformen eines Loches als Funktion eines äußeren elektrischen Feldes bei Perylen in Polyvinylbutyral. 1) Das Loch wurde bei $+50 \text{ kV}/\text{cm}$ gebrannt. 2) Ein zusätzliches Loch wurde bei $-60 \text{ kV}/\text{cm}$ gebrannt [107].

des Dipolmoments im S₁-Zustand zu 0.25 D bestimmt. Werden Löcher während des Anlegens eines äußeren Feldes gebrannt^[107, 108], dann läßt sich anschließend das Loch als Funktion des Feldes abtasten (Abb. 28). Das Loch erreicht sein Maximum bei der Brennfeldstärke, und zwar nach Betrag und Richtung. Ein auf diese Weise gebranntes Loch ist somit ein „Memory“ für an die Probe angelegte Spannungen nach Reihenfolge und Richtung.

12. Nichtresonante Löcher und Korrelationseffekte

Jedes photochemische Loch, das bei der Laserfrequenz ω_L in eine Bande gebrannt wird, muß natürlich in allen anderen Banden ebenfalls in Erscheinung treten. Man kann daher ein photochemisches Loch auch nichtresonant, d.h. weitab von der Brennfrequenz untersuchen. Welche Effekte treten dabei auf?

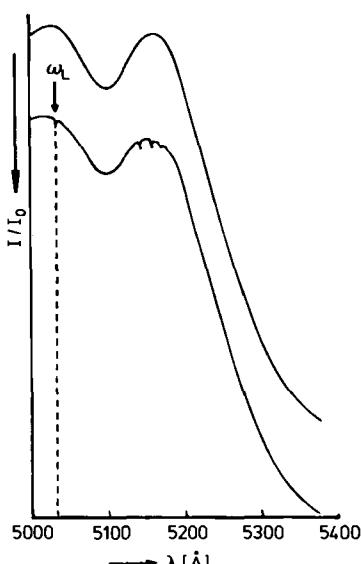


Abb. 29. Absorptionsspektrum von Chinizarin in Ethanol-Methanol-Glas (3:1) vor und nach dem Lochbrennen bei 5032 Å ($1 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $T = 1.8 \text{ K}$). In der 0,0-Bande treten mehrere nichtresonante Löcher auf [110].

Abbildung 29 zeigt ein Beispiel: Ein Loch wurde bei ca. 5030 Å in die 1. Schwingungsbande von Chinizarin gebrannt. Im 0,0-Übergang tritt nun eine ganze Reihe von Löchern auf. Wir sehen auch, daß diese nichtresonanten Löcher in der 0,0-Bande viel breiter als das resonante Loch bei ω_L sind. Die Abbildungen 30 und 31 zeigen die Situation genauer. *Kharlamov et al.* haben als erste das Auftreten einer Vielzahl von Seitenlöchern^[109] beobachtet. Die Ursache liegt darin, daß die Frequenzdifferenz der Schwingungszustände in organischen Molekülen viel kleiner als ihre inhomogene Breite sein kann. Ist dies der Fall, dann werden bei ω_L simultan Moleküle in mehreren verschiedenen Gitterpositionen (sites) „weggebrannt“. Im 0,0-Übergang treten dann an verschiedenen Stellen im Spektrum Löcher auf.

Will man nun die Lochform und die Lochbreite der relaxierten Löcher berechnen^[110], so muß man eine gekoppelte Wahrscheinlichkeitsverteilung in Betracht ziehen, d.h. man muß fragen, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein photochemisches Ereignis bei der Frequenz ω_2 in der inhomogenen Verteilung des 0,0-Übergangs nachzuweisen ist,

wenn es bei ω_1 im Schwingungsübergang mit dem Laser initiiert wird. Ein ähnliches Problem tritt bei der Theorie der korrelierten Fehler auf^[111]. Eine solche Verteilung ist

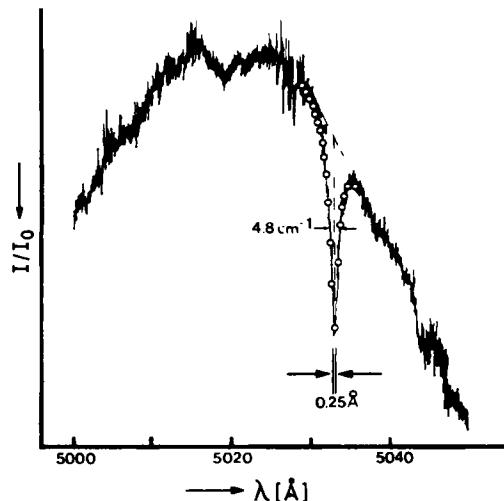


Abb. 30. Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 29 [110]. Resonantes Loch.

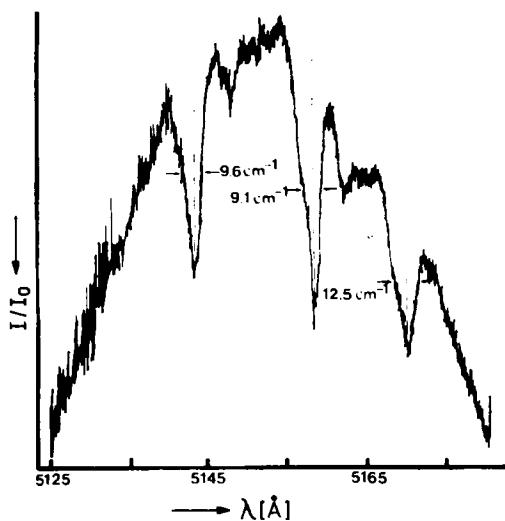


Abb. 31. Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 29 [110]. Nichtresonante Löcher.

im einfachsten Fall durch eine zweidimensionale Gauß-Funktion gegeben:

$$G(\omega_1 - \omega_n, \omega_2 - \omega_0) = \frac{4 \ln 2}{\pi \Gamma_0 \Gamma_n \sqrt{1-\rho^2}} \exp \left\{ -\frac{4 \ln 2 \cdot (\omega_1 - \omega_n)^2}{\Gamma_n^2} \right\} \exp \left\{ -\frac{4 \ln 2 \cdot [(\omega_2 - \omega_0) - (\omega_1 - \omega_n) \hat{s}]^2}{\Gamma_0^2 (1-\rho^2)} \right\} \quad (47)$$

\hat{s} ist ein Skalierungsfaktor, der 1 wird, wenn die inhomogenen Breiten Γ_n im Zustand n (hier ein Schwingungszustand) und Γ_0 identisch sind. ρ ist der Korrelationsgrad:

$$\rho = \frac{\langle (\omega_1 - \omega_n)(\omega_2 - \omega_0) \rangle}{\Gamma_n \Gamma_0}; \quad 0 \leq |\rho| \leq 1 \quad (48)$$

Seine Bedeutung ist sofort zu erkennen, wenn man zwei Grenzfälle betrachtet: Für $\rho=1$ hat man vollständige Korrelation; die zweite Gauß-Funktion in Gleichung (47) wird zu einer δ -Funktion. In diesem Fall ist das photochemische Ereignis auch im nichtresonanten Zustand „site-selektiv“. Man findet scharfe nichtresonante Löcher. (Die Fluoreszenz aus einem nichtresonanten Zustand ist ebenfalls scharf.) Ist hingegen $\rho=0$, dann hat die zweite Gauß-Funktion in Gleichung (47) eine Breite Γ_0 , d. h. ein im Zustand n scharf selektiertes Paket von „sites“ wird im nichtresonanten Zustand über die gesamte inhomogene Bande verteilt. Es gibt keine scharfen Seitenlöcher. Auch die Fluoreszenzstrahlung ist breit. Bei partieller Korrelation wird eine im Zustand n scharf selektierte Frequenz im Zustand 0 über einen gewissen Bereich verteilt. Die nichtresonanten Linien werden verbreitert. Die Linienform des nichtresonanten Loches lässt sich durch Faltung der Null-Phononenlinien $z_n(\omega)$ und $z_0(\omega)$ mit der Verteilung [Gl. (47)] ausrechnen und ist im allgemeinen Fall vom Voigt-Typ (Faltung einer Gauß- mit einer Lorentz-Linie). Sind die homogenen Linienbreiten in den Zuständen n und 0 klein gegen die Breite der nichtresonanten Löcher, dann nähern sich die Seitenlöcher einer Gauß-Form mit der Breite $\Gamma_0 \sqrt{1-\rho^2}$.

Aus Messungen dieser Breite (Abb. 30 und 31) lässt sich für das Beispiel Chinizarin der Korrelationsverlust zwischen den Schwingungen und dem 0,0-Übergang abschätzen zu $1-\rho \approx 10^{-5}$.

Diese Übergänge sind also im hohen Maße korreliert, und der kleine Korrelationsverlust lässt sich nur aufgrund der Schärfe der Löcher messen. Ist n hingegen ein elektronischer Zustand, so ist in Gläsern in den meisten Fällen $\rho=0$. In polykristallinem Material kann aber auch in diesem Fall ein hohes Maß an Korrelation bestehen. Messungen der Korrelation von Zuständen ermöglichen daher Rückschlüsse auf das dynamische Verhalten des Lösungsmittelkäfigs in Gläsern bei der optischen Anregung.

Was ist nun die Ursache für den Korrelationsverlust und die damit verbundene Verbreiterung der nichtresonanten Löcher? Gorokhovskii und Kikas^[112] erklärten dies mit der Annahme einer multidimensionalen Inhomogenität, d. h. nicht nur die elektronischen Niveaus sind inhomogen verbreitert, sondern auch die Vibrationszustände. Abbildung 32 veranschaulicht die Argumentation: Bei der Anregung in den Schwingungszustand absorbieren gleichzeitig Moleküle in zwei unterschiedlichen Gitterpositionen (sites), die sich sowohl in ihren Schwingungsenergien als auch in ihren elektronischen Energien unterscheiden, jedoch so, daß ihre Anregungsenergien bei ω_L zusammenfallen. Beim 0,0-Übergang spalten beide Zustände um die Differenz ihrer Schwingungsenergien auf. Im kontinuierlichen Fall führt

dies zu einer Linienverbreiterung, die die inhomogene Verteilung der Vibrationsfrequenzen charakterisiert. Die Messungen zeigen, daß das Verhältnis der inhomogenen Linienbreite zur Anregungsenergie für Schwingungen ähnlich groß ist wie für Elektronenzustände. Die Energiedifferenz zwischen $\hbar \omega_L$ und den nichtresonanten Löchern entspricht

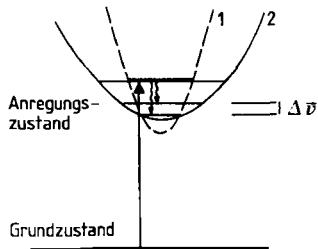


Abb. 32. Modell zur Vibrationsinhomogenität. Die Moleküle in den Positionen (sites) 1 und 2 haben etwas verschiedene Vibrationsfrequenzen.

den Frequenzen der entsprechenden Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand^[109, 113], die somit durch Lochbrennspektroskopie auch in organischen Gläsern sehr genau bestimmt werden können. Andererseits lassen sich durch die Technik der Fluoreszenzlinienverschmälerung (FLN) die Grundzustandsfrequenzen sehr genau bestimmen. Somit wird durch kombinierte Anwendung von photochemischem Lochbrennen und FLN die Frequenzänderung einer Schwingung bei der optischen Anregung eine experimentell gut zugängliche Größe.

13. Amorphe Festkörper

Bereits 1976 fand man durch Messungen der Fluoreszenzlinienverschmälerung an paramagnetischen Ionen in anorganischen Gläsern, daß manche optischen Eigenschaften kristalliner Festkörper, denen man eine allgemeine Gültigkeit zugeschrieben hatte, im amorphen Festkörper anders sind^[114]. So stellte sich z. B. heraus, daß die Linienbreite nicht mehr $\sim T^7$ (vgl. Abschnitt 10) mit der Temperatur variiert, sondern mit einer wesentlich niedrigeren Potenz. Ähnliches wurde auch für ESR- und NMR-Linien gefunden^[115–117]. Außerdem fiel auch auf, daß der Beitrag der Linienbreite in Gläsern viel größer als in Kristallen ist^[114, 118, 119].

Diese Befunde überraschten zunächst, da man wußte, daß das Debye-Modell auch für Gläser einen weiten Gültigkeitsbereich hat und da man annahm, daß die Linienbreite durch elastische Phononenstreuung an den optischen Zuständen bestimmt wird. Der Vergleich mit den anorganischen Gläsern brachte neue Aspekte. Bei organischen Farbstoffen ist die Fluoreszenzlinienverschmälerung zur Messung der Breite homogener Linien nicht geeignet, da man aufgrund der kurzlebigen Fluoreszenzstrahlung nicht an der Erregerfrequenz (wie bei den paramagnetischen Ionen), sondern immer nichtresonant beobachten mußte. Wegen der Korrelationseffekte lassen sich daher Linienbreiten nur schlecht bestimmen. Aus diesem Grund wurden die ersten Aussagen zur Breite homogener Linien von Farbstoffmolekülen in organischen Gläsern aus Lochbrennexperimenten gewonnen^[4, 45, 61, 106, 119] (siehe auch [5]). Die ersten Experimente deuteten bereits darauf hin, daß in den organischen Gläsern die optischen Linien viel breiter als in den anorganischen Gläsern sind^[46]. Bei 2 K wurden noch Linienbreiten in der Größenordnung einer Wellenzahl gefunden. Dieses Ergebnis trug entscheidend zum Verständnis der optischen Eigenschaften dotierter Gläser bei. Bereits in Abschnitt 3 wurde darauf hingewiesen, daß

für $T \rightarrow 0$ die Linienbreite durch den „Heisenberg-Grenzwert“ gegeben ist, d. h. im wesentlichen durch die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt ist [Gl. (10)]. Die Lochbrennmessungen zeigten jedoch Abweichungen bis zu drei Größenordnungen, und es entspann sich eine heftige Diskussion über die mögliche Existenz einer Restlinienbreite für $T \rightarrow 0$. Diese Diskussion wurde deshalb so interessant, weil für Porphin in organischen Gläsern ein Temperaturgesetz $\sim T^{1.33}$ beobachtet wurde, das sich für $T \rightarrow 0$ genau auf den „Heisenberg-Grenzwert“ extrapolierten ließ^[120–122]. Ein ähnliches Temperaturgesetz ergab sich auch für Chlorin in Polymerfilmen^[123]. Die Befunde über den Temperaturverlauf der Linienbreite sowie die Existenz einer Restlinienbreite für sehr kleine Temperaturen waren also keineswegs einheitlich. Mehrere theoretische Modelle setzten sich mit diesem Problem auseinander^[44, 119, 124–129]. Dabei wird die Kopplung der Farbstoffmoleküle an die Doppelmuldenpotentiale des Glases in Betracht gezogen (Abb. 33a). Kopelt man nur an ein einziges Doppelmuldenpotential, dann lassen sich die optischen Zustände des Farbstoffmoleküls durch ein Vier-Niveau-Schema charakterisieren (Abb. 33b). Entscheidend für die Betrachtungen ist nun, daß sich das Glas nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es hat auch bei $T=0$ noch Entropie. Demzufolge können auch bei $T=0$ noch Relaxationsprozesse durch Phononenemission innerhalb der Zwei-Niveau-Systeme stattfinden (Abb. 33b) und so zu einer Restlinienbreite beitragen. Für eine quantitative Auswertung dieser Beiträge fehlt jedoch die genaue Kenntnis der entscheidenden Parameter wie Barriereförder, Verteilung der beiden Niveaus, Kopplungsmatrixelemente und Schallgeschwindigkeit, so daß die Frage nach der Existenz einer echten Restlinienbreite immer noch offen ist.

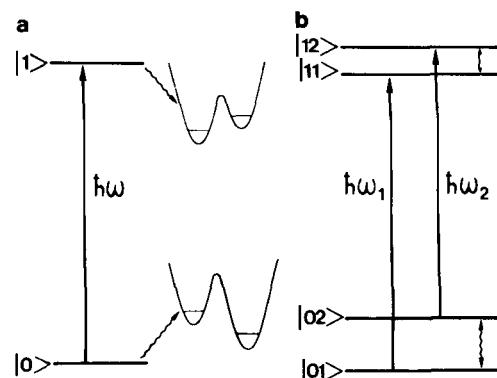


Abb. 33. a) Schematische Darstellung der Ankopplung eines optischen Überganges an die Tunnelpotentiale des Glases. b) Verallgemeinertes Vier-Niveau-Schema zum Fall a). Die Symbole $|0\rangle$ und $|1\rangle$ entsprechen den elektronischen Anregungszuständen des Gastmoleküls. $|01\rangle$ und $|02\rangle$ bzw. $|11\rangle$ und $|12\rangle$ charakterisieren die Tunnelzustände, wenn sich das Gastmolekül im Grundzustand bzw. im elektronisch angeregten Zustand befindet.

Ein theoretisch interessanter Aspekt des Problems ergibt sich durch Einführung der „fraktalen Dimension“^[130]. Was ist darunter zu verstehen? Man stellt sich das Glas als Netzwerk von Materiebereichen vor, die von Bereichen freien Volumens unterbrochen sind. Form und Größe der Bereiche sind statistisch. Die Bereiche selbst zeigen nun eine Topologie, die nicht mehr allgemein durch drei Dimensionen beschrieben werden kann, z. B. im Hinblick auf die Zustandsdichte der Phononen in solchen Bereichen. Dies ist anschaulich sofort klar: Ein solcher Bereich kann

z.B. größtenteils eben sein und nur an einigen Stellen lokale Versetzungen in die dritte Dimension aufweisen. Berechnet man die Zustandsdichte der Phononen in diesem Bereich, dann ist sie natürlich niedriger als im „normalen“ dreidimensionalen Gitter (wo der Raum vollständig gleichmäßig mit Materie erfüllt ist), aber größer als in rein zweidimensionalen Gittern. Die Dimension einer solchen Domäne ist also gebrochen – „fraktal“; die Elementaranregungen solcher Bereiche nennt man entsprechend „Fraktonen“.

Koppelt man nun die Zwei-Niveau-Systeme an die Fraktonen und beachtet deren Zustandsdichte, die kleiner als die der Phononen ist, dann schlägt sich dies im Temperaturgesetz für die Breite der optischen Linien nieder^[131]. Unter bestimmten Bedingungen (Perkolationsnetzwerk, Dipol-Quadrupol-Kopplung zwischen Molekül und Gitter) skaliert die Linienbreite wie $T^{1.33}$. Die Kopplung an Fraktonen ist aber entscheidend eingeschränkt: Sie gilt nur oberhalb einer kritischen Temperatur. Bei der kritischen Temperatur kommt die mittlere Wellenlänge der Phononen in den Bereich der mittleren Länge einer Domäne, so daß man für $T > T_c$ die Elementaranregungen der Domäne zu betrachten hat. Für $T < T_c$ ist die Wellenlänge der thermisch angeregten Phononen so groß, daß die Domänenstruktur keine Rolle mehr spielt. Die Dichte der Elementaranregungen ist dann z.B. durch ein Debye-Spektrum bestimmt. Der Temperaturverlauf $T^{1.33}$ wurde auch über andere Ansätze erklärt^[129, 134].

Das Konzept der Zwei-Niveau-Systeme führt zu weiteren interessanten Konsequenzen (Abb. 33b): Da die Aufspaltung der Zwei-Niveau-Systeme im Grund- und im Anregungszustand des Moleküls in der Regel unterschiedlich ist, sind die Übergänge 1 und 2 im Vier-Niveau-Schema nicht genau entartet. Dieser Unterschied in der Aufspaltung trägt zu einer Linienverbreiterung bei, die im allgemeinen bei sehr tiefen Temperaturen in Erscheinung tritt. Bei höheren Temperaturen werden die eingezeichneten Relaxationen sehr schnell, und als Folge davon mittelt sich der Energieunterschied aus. Dies bezeichnet man als Linienverschmälerung durch optische Austauschwechselwirkung (optical exchange narrowing). Wird die Relaxation im Zwei-Niveau-System mit fallender Temperatur sehr langsam, dann kann sich dies in einer Verbreiterung der Linien (Abb. 34) bemerkbar machen^[132]. Eine solche Eigenschaft spektroskopischer Übergänge ist in der NMR-Spektroskopie wohl bekannt. In der optischen Spektroskopie gibt es dafür bisher keine Beispiele, wenn man von den vorläufigen Ergebnissen bei amorphen Polymeren absieht.

Von entscheidender Bedeutung für die Diskussion der Breite optischer Linien von Farbstoffmolekülen in Gläsern scheint die Entdeckung irreversibler Beiträge^[45, 65] zu sein. Warum treten solche Beiträge in Gläsern auf?

Das Glas besteht aus einer Verteilung von Doppelmuldenpotentialen, wobei ein „Teilchen“ im linken Wall durch Tunneln in den rechten Wall gelangen kann. Im thermischen Gleichgewicht ist auch der umgekehrte Prozeß möglich. Mit diesen Tunnelprozessen ist natürlich jeweils eine Änderung der optischen Energie verbunden, da sich die Potentiale im Grund- und im Anregungszustand unterscheiden (Abb. 33a). Offenbar ändert die Tunnelynamik aber nicht den Anteil der Moleküle, die bei einer

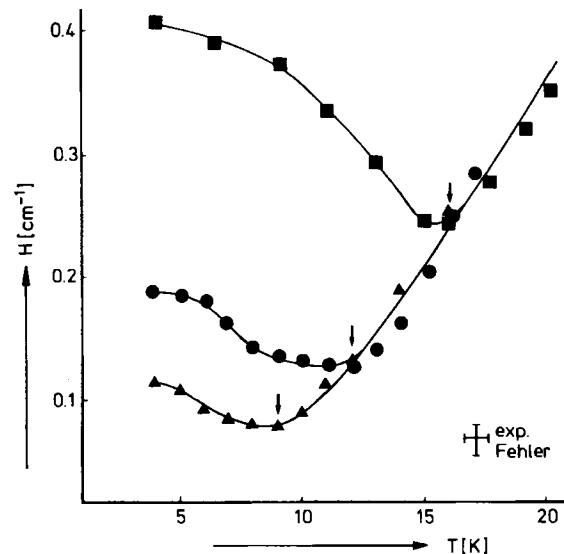


Abb. 34. Lochbreite als Funktion der Temperatur bei Phthalocyanin in Polyethylen. Pfeile deuten auf die Brenntemperaturen. Bemerkenswert ist die Zunahme der Lochbreite mit fallender Temperatur [132].

bestimmten Frequenz absorbieren. Wäre dies der Fall, so müßte sich die inhomogene Verteilung als Funktion der Zeit und der Temperatur ändern. Sie bleibt aber konstant. Die Population einer Gitterposition (site) ist also in einem stationären Gleichgewicht.

Die Situation ändert sich, wenn nun durch Lichteinstrahlung ein Loch in die inhomogene Verteilung gebrannt wird. Nun tunnen weit mehr Moleküle in das Loch, als aus dem Loch. Dies führt zu einer Änderung in der Linienbreite aufgrund spektraler Diffusion^[124, 133, 134]. Diese Prozesse treten beim Lochbrennen immer auf. Sie lassen sich sehr eindeutig nachweisen, wenn man bei tiefen Temperaturen (in Abb. 35a bei 5 K) ein Loch brennt und anschließend die Temperatur erhöht. Bei höheren Temperaturen nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit zu. Auch thermisch aktivierte Prozesse können eine Rolle spielen. Das Glas nimmt eine neue Gleichgewichtsverteilung ein. Kühlst man das System wieder schnell ab, dann wird diese neue Verteilung eingefroren und kann bei tiefen Temperaturen gemessen werden. Wir sehen, daß sich die Linie in diesem Falle auf das Doppelte verbreitert hat. Die Lochbreite ändert sich also irreversibel mit der Temperatur. Sie ist „wegabhängig“ geworden, wie es für die physikalischen Eigenschaften von Nichtgleichgewichtssystemen charakteristisch ist.

Aufgrund dieser irreversiblen Diffusionsvorgänge müssen die Breite homogener Linien und die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite mit großer Sorgfalt gemessen werden. Brennt man beispielsweise bei tiefen Temperaturen ein Loch und untersucht, wie sich dieses Loch mit der Temperatur ändert, so findet man eine ganz andere Abhängigkeit, als wenn man bei jeder Temperatur das Loch neu brennt (Abb. 35b)^[45, 65].

Niemand kennt bis heute die Zeitskala dieser Diffusionsprozesse. Offenbar gibt es sehr schnelle Prozesse, die im Bereich der T_1 -Zeiten des optischen Zentrums ablaufen können, aber auch sehr langsame. Dies liegt daran, daß die Barrierenhöhen, die Tunneldistanzen und die tunnelnden Massen über einen weiten Bereich variieren.

Das Lochbrennen ermöglicht nun Aussagen über die Zeitskala solcher Diffusionsvorgänge. Dabei ist zu beach-

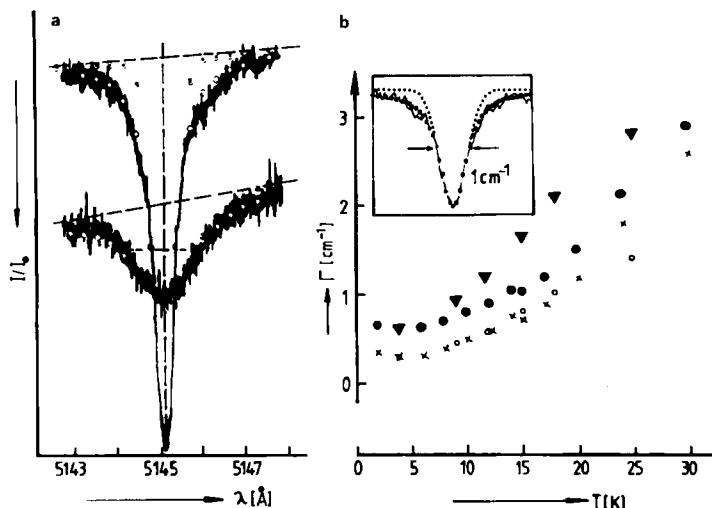


Abb. 35. a) Irreversible Beiträge zur Linienbreite. Beide Löcher wurden bei ca. 5 K gebrannt. Das breite Loch entstand dadurch, daß anschließend in einem geschlossenen Temperaturzyklus kurzzeitig auf 20 K erwärmt wurde. System: Chinizarin in Ethanol-Glas [45]. b) Lochbreite als Funktion der Temperatur. ▼: Brenn- und Meßtemperatur sind gleich. ●: Brenntemperatur 2 K. ○, ×: Zurückführen der beiden oberen Kurven auf eine Hauptkurve (bis etwa 20 K möglich) [65]. System: Chinizarin in Borsäure-Glas [45].

ten, daß spektrale Diffusion beim photochemischen Lochbrennen nicht nur bei Reorientierungen photochemisch inerter Moleküle auftritt; auch die Rückreaktion vom Produktzustand $|P\rangle$ zum Eduktzustand $|R\rangle$ (Abb. 13) kann zu Änderungen von Linienform und -breite führen. Nicht jedes Produktmolekül muß exakt an den Platz zurückkehren, den es als Eduktmolekül eingenommen hat.

In einigen wenigen photochemischen Systemen wurde die Auffüllkinetik der Löcher bisher untersucht^[135, 136]. Bei Chinizarin in einem Alkoholglas läuft dieser Prozeß auf einer logarithmischen Zeitskala ab^[136] (Abb. 36). Die Steigung der gemessenen Gerade als Funktion der Intensität hängt zwischen 1.3 und 4.2 K kaum von der Temperatur ab und weist einen ausgeprägten Deuterium-Isotopeneffekt auf. Wie kann man diese Steigung interpretieren?

Zwei Punkte sind hier wichtig: a) die Rückreaktion findet über Tunnelprozesse statt, und b) die Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeiten ist durch die entsprechende

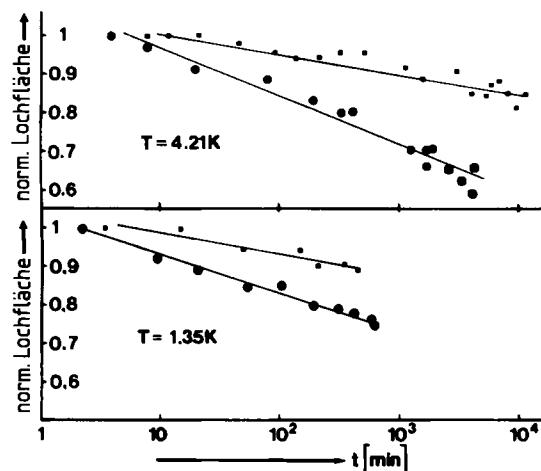


Abb. 36. Auffüllung eines photochemischen Loches als Funktion der Zeit bei Chinizarin in Ethanol-Methanol (3 : 1) ● und in einem Glas aus perdeuteriertem Ethanol und perdeuteriertem Methanol (3 : 1) ■. In der Steigung tritt ein beachtlicher Isotopeneffekt auf [136].

Verteilung der Tunnelgeschwindigkeiten im amorphen Zustand gegeben, wie sie etwa aus Messungen der spezifischen Wärme bestimmt werden kann. Punkt a) wird eindrucksvoll durch den gemessenen Isotopeneffekt bestätigt. Punkt b) findet eine plausible Erklärung in der Tatsache, daß die betrachtete Photoreaktion (vgl. Abb. 15d), nämlich die lichtinduzierte Spaltung einer intramolekularen H-Brücke und die Bildung einer intermolekularen H-Brücke, matrixkontrolliert ist, d.h. von der lokalen Geometrie des Lösungsmittelkäfigs abhängt. Akzeptiert man die Voraussetzungen a) und b), dann läßt sich der Anteil der in der Zeit t in den Eduktzustand zurückgekehrten Moleküle durch Integration über die Verteilungsfunktion berechnen:

$$\frac{n}{n_1} = N_0 \int_{R_1}^{R_2} p(R) dR \quad (49)$$

n_1 ist dabei die Zahl der Moleküle im Produktzustand zum Zeitpunkt t_1 der ersten Messung. $p(R)$ ist die Verteilungsfunktion der Relaxationsgeschwindigkeiten, die aus Messungen der spezifischen Wärme bekannt ist^[34-36]:

$$p(R) = \frac{\hat{P}}{2} \cdot \frac{1}{R \sqrt{1 - R/R_{\max}}} \quad (50)$$

R_{\max} ist die höchste Relaxationsgeschwindigkeit, R_{\min} die kleinste, und \hat{P} ist eine Konstante. N_0 ist ein Normierungsfaktor. Es ist nun klar, daß zu verschiedenen Beobachtungszeiten t verschiedene Relaxationszeiten $R = 1/t$ beobachtet werden. Die höchste Geschwindigkeit, die in einem Lochbrennexperiment beobachtet werden kann, ist $R_1 = 1/t_1$. Da $1/t_1$ wegen der langsamten Zeitskala des Experiments als klein gegen R_{\max} angenommen werden muß, ist der Wurzelfaktor in Gleichung (50) zu vernachlässigen. Gleichung (49) ist leicht zu integrieren. Man erhält für die relative Lochfläche

$$\frac{A}{A_1} = 1 - \left[\ln \frac{R_1}{R_{\min}} \right]^{-1} \ln \frac{t}{t_1} \quad (51)$$

also eine logarithmische Zeitabhängigkeit.

Aus der Steigung läßt sich das Geschwindigkeitsverhältnis abschätzen. Es überstreicht für das protonierte Glas 8, für das deuterierte Glas 19 Größenordnungen^[136]. Ein logarithmischer Abbau der Löcher ist die langsamste Kinetik, die man sich denken kann: Auch nach sehr langer Zeit sind nur unwesentliche Teile des Loches gefüllt („zerfallen“).

Schließlich gibt es noch das Problem der großen Breiten der optischen Linien. Die „optische Lochbreite“ von Chinizarin bei 1.3 K in Ethanol-Methanol-Glas beträgt 0.55 cm⁻¹. Der Einfluß der Brennenergien und der Laserleistung wurde eliminiert. Es fragt sich nun, wodurch diese sehr große Linienbreite, die zwei bis drei Größenordnungen vom „Heisenberg-Limit“ abweicht, bedingt ist. Triviale Erklärungen, z.B. starke Population langlebiger Zwischenzustände (z.B. Tripletts), die zu Sättigungsverbreiterungen führen können, kommen nicht in Frage. Will man nicht annehmen, daß diese Linien homogen verbreitert sind, so könnte man sich folgendes vorstellen: Die Änderung des Gleichgewichtszustandes durch Lochbrennen zieht sofort spektrale Diffusion nach sich, die zu Lochver-

breiterung führt. Auch photochemische Sättigung könnte auftreten, die man aber nicht bemerkt, da die Lochtiefe durch Diffusion sofort verringert wird. Die Diffusion wird im wesentlichen durch die schnellen Tunnelprozesse bewirkt.

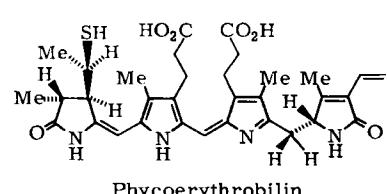
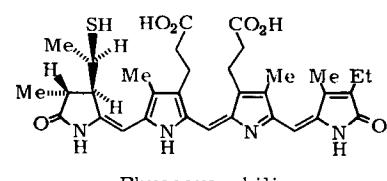
Die spektrale Diffusion lässt sich auch „von außen“ induzieren^[42, 137–140]. Gibt man z. B. auf eine solche Probe einen Ultraschallpuls, dann wird die Schallwelle von einem Zwei-Niveau-System absorbiert. Dadurch ändert sich die optische Energie. Ein eingebrenntes Loch füllt sich durch die Schallwelle zum Teil wieder auf. Da dieser Zustand nahezu beliebig lang dauert und zu jeder Zeit abgefragt werden kann, ist ein spektrales Loch ein Phononendetektor mit Gedächtnis^[42].

Bei einer genauen Betrachtung der optischen Eigenchaften von Gläsern muß noch berücksichtigt werden, daß nicht nur die Parameter des Zwei-Niveau-Systems einer Verteilung unterliegen, sondern auch alle anderen Parameter, die in das Brennmodell (Abschnitt 9) eingehen, z. B. der Debye-Waller-Faktor, die photochemische Ausbeute sowie die thermische Stabilität des Photoproducts^[64]; selbst die Breite homogener Linien braucht nicht uniform zu sein^[5]. Diese Abhängigkeiten können sich mehr oder weniger deutlich in der Form der optischen Linien, in der Kinetik des Loches sowie im Brennzeitverhalten äußern. Das optische Lochbrennen ist somit eine sehr empfindliche Sonde für die mikroskopischen Feinheiten des amorphen Festkörpers.

14. Photochemisches Lochbrennen in biologischen Systemen: Phycobiliproteine

14.1. Das Antennenpigmentsystem

Da Chlorophyll als wesentlicher Bestandteil des photosynthetischen Reaktionszentrums sichtbares Licht vergleichsweise schwach absorbiert, bilden photosynthetische Organismen Antennenpigmente. Ihre Aufgabe ist es, Sonnenlicht effizient zu absorbieren und die absorbierte Energie an das Reaktionszentrum zu leiten. Die Phycobiliproteine, z. B. Phycoerythrin (PE), Phycocyanin (PC) und Allophycocyanin (APC), sind solche Pigmente (Abb. 37). Sie enthalten Chromophore, z. B. Phycocyanobilin und Phycoerythrobilin, die über Energietransferprozesse gekoppelt



sind (siehe z. B. [11]). Die Chromophore sind an mindestens einer Stelle kovalent an das Protein gebunden; ihre Anregungsenergien unterscheiden sich etwas, da die Mikroumgebung (oder möglicherweise auch die Struktur) der Chromophore im Protein etwas unterschiedlich ist. Aus diesem

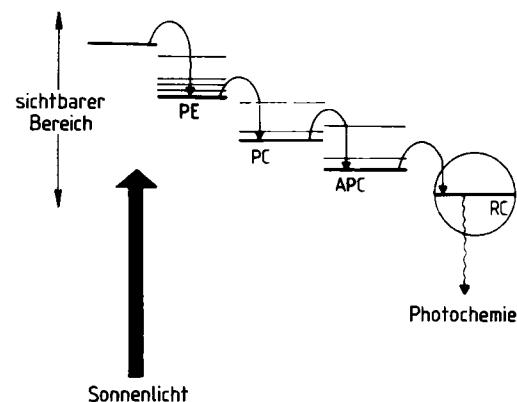


Abb. 37. Schematische Darstellung der Energiezustände und des Energietransferprozesses im Antennenpigmentsystem. PE: Phycoerythrin, PC: Phycocyanin, APC: Allophycocyanin, RC: Reaktionszentrum.

Grund ist der Energietransfer nicht resonant. Die konventionelle optische Spektroskopie der Antennenpigmente ist durch die niedrige Auflösung, bedingt durch die inhomogene Breite, stark in ihrer Aussagekraft eingeschränkt. Es ist beispielsweise nicht möglich, die Chromophore spektral zu lokalisieren. Das Lochbrennen steigert die Auflösung um mehrere Größenordnungen. Die ersten Lochbrennexperimente an isolierten Antennenpigmenten wurden 1981 veröffentlicht^[141]. Im folgenden sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

14.2. Tieftemperaturphotochemie der Antennenpigmente

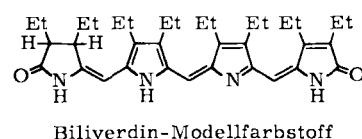
Abbildung 38 zeigt eine Sequenz von Löchern, die in die sichtbare Bande von Phycocyanin (6270 Å) und Allophycocyanin (6520 Å) gebrannt wurden. Die Zahlen geben die Reihenfolge der Lochbrennexperimente an. Anscheinend beeinflußt das Brennen eines niederenergetischen Loches



Abb. 38. Photochemisch gebrannte Löcher in der langwelligen Bande von Phycocyanin + Allophycocyanin. Die Nummern geben die Reihenfolge beim Brennen an [141]. $T = 1.8 \text{ K}$, Auflösung: 0.15 Å .

ein bereits vorher bei höheren Energien gebranntes Loch nicht, doch füllt der Brennprozeß bei höheren Frequenzen ein vorher bei niedrigeren Energien gebranntes Loch wieder auf. Beispielsweise füllt das Brennen von Loch 3 Loch 2 auf, beeinflußt aber nicht Loch 1.

Daraus schließen wir, daß der Lochbrennprozeß photoreversibel ist und daß das Photoprodukt bei höheren Energien absorbiert als der Reaktand. Anscheinend liegt also der angeregte Produktzustand über dem angeregten Eduktzustand (S_1), und er ist daher von diesem aus bei tiefen Temperaturen nicht direkt erreichbar. Infolgedessen muß der erste Schritt in der Photoreaktion ein intramolekularer Relaxationsprozeß sein, mit hoher Wahrscheinlichkeit ISC zum Tripletztzustand T_0 . In diesem Fall ist der Kehrwert der Fluoreszenzlebensdauer eine obere Grenze für die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit.



Offenbar beruht auch im betrachteten Fall die Reaktion auf einem lichtinduzierten Protonentransfer. Diese Vorstellung wird durch Experimente an Modellfarbstoffen gestützt. Abbildung 39 zeigt ein Absorptionsspektrum eines Biliverdin-ähnlichen Farbstoffes in Alkoholglas. Es spaltet bei tiefen Temperaturen in zwei Banden auf, von denen die höherenergetische der neutralen, die niederenergetische der protonierten Form zugeschrieben wird^[142]. Nur die protonierte Form ist für das photochemische Lochbrennen geeignet. Auch in Phycocyanin ist photochemisches Lochbrennen nicht überall möglich. Während in der langwelligen Bande die Laserphotochemie sehr effizient abläuft, läßt sich im kurzweligen Teil kein merklicher photochemischer Umsatz feststellen. Möglicherweise ist der entsprechende Chromophor wie beim Modellfarbstoff deprotoniert.

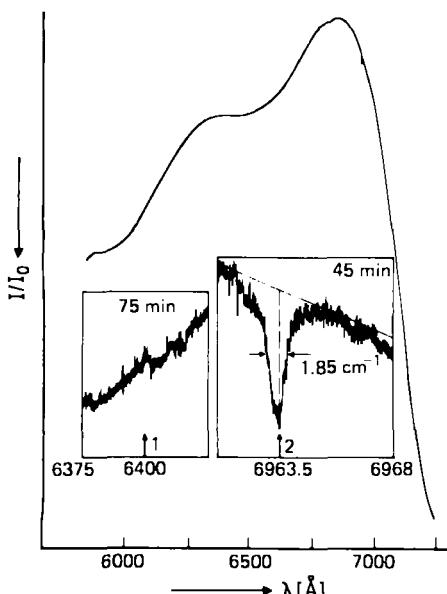


Abb. 39. Lochbrennexperimente an einem Biliverdin-Modellfarbstoff. Nur die protonierte Form zeigt einen photochemischen Umsatz (Pfeil) [141]. Matrix: Ethanol-Methanol-Glas (3 : 1), $T = 1.8$ K, Auflösung: 0.15 Å.

14.3. Energiewanderung und Seitenlöcher

Phycoerythrin verhält sich ähnlich wie Phycocyanin – nur mit dem entscheidenden Unterschied, daß hier Lochbrennen auch im kurzweligen Teil der Absorptionsbande möglich ist (Abb. 40). Interessant ist nun, daß eine Reihe von ziemlich scharfen Seitenlöchern, etwa 600 cm^{-1} langwellig verschoben, auftritt. Zunächst könnte man meinen, daß dies auf Vibrationslochbrennen beruht (siehe Abschnitt 12). Es gibt mehrere Gründe, die dagegen sprechen.

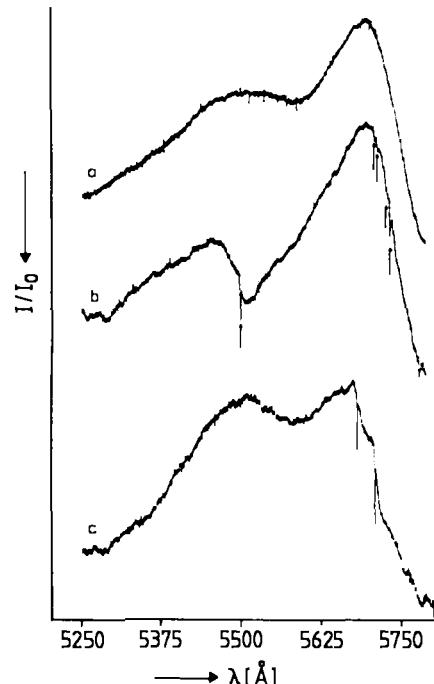


Abb. 40. Lochbrennexperimente an Phycoerythrin [141]. a) Spektrum vor Bestrahlung mit Laserlicht. b) Lochbrennexperiment bei 5500 Å , 1 mW/cm^2 , 10 min. Es treten nichtresonante Seitenlöcher auf (Pfeile). c) Photochemisches Lochbrennen in der langwelligen Flanke. Im kurzweligen Teil sind keine Seitenlöcher nachweisbar. Matrix Glycerin/Puffer (3 : 1), $T = 1.8$ K, Auflösung: 0.2 Å.

Das Hauptargument ist, daß im laserangeregten Fluoreszenzspektrum keine scharfen Strukturen auftreten, die auf Schwingungsübergänge zurückzuführen wären. Wahrscheinlicher ist, daß die Seitenlöcher durch den Energieübertrag zwischen den Chromophoren eines Proteins zu stehen kommen. Wir können drei Fälle unterscheiden:

a) Der Bereich schnellen Transfers (fast transfer limit), charakterisiert durch

$$k_{ET} \gg k_{PR}$$

k_{ET} ist die Geschwindigkeit des Energietransfers und k_{PR} die der Photoreaktion. Die Anregungsenergie wird zum Acceptor transferiert, bevor es im resonant angeregten Chromophor zur Photoreaktion kommt. In diesem Fall können nur verschobene Löcher auftreten.

b) Der Bereich langsamen Transfers (slow transfer limit), charakterisiert durch

$$k_{ET} \ll k_{PR}$$

- In diesem Fall erwarten wir nur ein resonantes Loch bei ω_L , aber keine Seitenlöcher.
- c) Der Bereich normalen Transfers (intermediate transfer limit), charakterisiert durch

$$k_{ET} \approx k_{PR}$$

In diesem Fall können einige Moleküle eine Photoreaktion eingehen, während andere ihre Energie zum Acceptor transferieren. Es können resonante wie auch nichtresonante Löcher auftreten.

Mit dem letzten Fall könnte man im Prinzip die Experimente zum photochemischen Lochbrennen an Phycoerythrin gut erklären. Da die Fluoreszenzrate eine obere Grenze für die Photoreaktionsgeschwindigkeit bildet, kann der Energietransfer in Phycoerythrin bei 2 K kein ultrakurzer Prozeß sein, sondern muß mit der Fluoreszenz konkurrieren. Diese Aussage wird auch durch Fluoreszenzmessungen gestützt^[143]. Besonders interessant ist der Befund, daß die Seitenlöcher ebenfalls scharf sind. Das bedeutet, daß Donor- und Acceptorenergie stark miteinander korreliert sind ($1 - \rho \approx 10^{-4}$). Die lokale molekulare Umgebung am Ort der Chromophore muß demnach für jedes Proteinmolekül gleich sein. Offenbar ist das Pigment ein hochgeordnetes Molekül mit wohldefinierter Geometrie (aperiodischer Kristall) und schirmt (zumindest für einige Chromophore) die Inhomogenitäten des Lösungsmittels ab. Aus diesen Überlegungen folgt auch, daß der Energietransfer zum Chromophor mit der niedrigsten Energie eine Art Leiterrelaxation ist, an der im wesentlichen alle Chromophore beteiligt sind. Diese Vorstellung wird auch durch Polarisationsmessungen bestätigt^[143].

Aufgrund der scharfen Null-Phonenlöcher könnte man schließen, daß auch die Fluoreszenzemission bei selektiver Anregung scharf sein muß. Dies ist aber nicht der Fall. In Phycoerythrin und Phycocyanin gibt es keine Fluoreszenzlinienverschärfung^[144]. Der Schluß aus diesem Experiment ist offenbar, daß die hohe Korrelation zwischen Donor und Acceptor für den fluoreszierenden Chromophor nicht gilt. Der fluoreszierende Chromophor hat die niedrigste Anregungsenergie. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt, die in das vorgestellte Gesamtkonzept des Antennensystems paßt, wäre die Annahme, daß sich der fluoreszierende Chromophor auf der Oberfläche des Proteins befindet und so den inhomogenen Feldern der Glasmatrix (Glycerin/Puffer) stark ausgesetzt ist.

15. Technische Anwendungen

Photochemisch erzeugte Löcher bieten interessante Anwendungsmöglichkeiten. Unmittelbar einzusehen ist der Einsatz als ultraschmale optische Filter mit Bandbreiten bis herab in den MHz-Bereich. Ferner lassen sich die scharfen Löcher gut als stationäre Frequenzmarken (vgl. Abschnitt 11) und zur Stabilisierung von Lasern benutzen. Auch die Anwendung als optische Impulsmodulatoren wurde demonstriert^[145, 146]. Seit 1978 wird eine attraktive Applikationsmöglichkeit des photochemischen Lochbrennens in der optischen Datenspeicherung verfolgt^[147-149]. Abbildung 41a zeigt das Prinzip eines optischen Speichers:

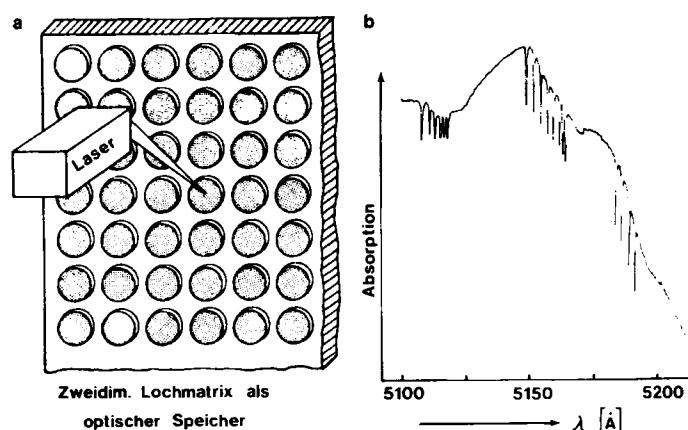


Abb. 41. a) Schema eines optischen Speichers basierend auf dem Prinzip des photochemischen Lochbrennens. b) Photochemisch erzeugte Löcher als „Informationsbits“ in der Frequenzdomäne. System: Chinizarin in Ethanol-Methanol-Glas (3:1), $T = 1.8$ K.

Eine Matrix von räumlichen Bits wird von einem fokussierten Laserstrahl abgetastet. Trifft der Laserstrahl auf eine transparente Stelle, dann geht Intensität durch die Datenmatrix, und es wird z. B. eine logische 1 detektiert. Die Informationsdichte eines solchen Speichers ist durch die Fokusierschärfe des Laserstrahls beschränkt. Der Fokus ist wegen der Beugung des Lichtes auf eine Fläche der Größenordnung λ^2 begrenzt; λ ist die Wellenlänge der Laserstrahlung. Dies ist die Mindestfläche, die man für ein *räumliches Bit* (d. h. für ein Loch in der Datenmatrix) braucht. Für $\lambda = 500$ nm errechnet man sich eine obere Informationsdichte von 10^8 Bit/cm². Diese Grenze wird als „diffraction limit“ bezeichnet. Wird nun die Matrix räumlicher Bits mit einem photoreaktiven amorphen Material, z. B. einem Polymerfilm, überzogen, dann kann man durch photochemisches Lochbrennen in jedes räumliche Bit nochmals etwa 10^3 bis 10^4 spektrale Löcher einschreiben und somit die Informationsdichte um einen Faktor $\Gamma/2\gamma_h = 10^3-10^4$ erhöhen. Daß dies im Prinzip möglich ist, zeigt Abbildung 41b. Hier ist eine Reihe von Löchern in die erste Absorptionsbande von Chinizarin in einem Ethanol-Methanol-Glas gebrannt.

Bei dieser Art von Speichern wird die Frequenzdomäne als zusätzliche Speicherdimension ausgenutzt. Ein zweidimensionaler Speicher wird dadurch dreidimensional. Würde man das Lochbrennen mit einer holographischen Anordnung betreiben, könnte man sogar vierdimensionale Speicher herstellen^[150-152]. Eine so hohe Informationsdichte kommt bereits in den Größenordnungsbereich der Bitdichte des menschlichen Gehirns.

Die technischen Probleme, die dabei auftreten, sind allerdings gewaltig. Die Kühlung des Speichermaterials auf 4 K scheint das geringste Problem zu sein. Die Hauptschwierigkeit liegt bei der Schreib- und Lesegeschwindigkeit. Beide hängen von der Zeit ab, die nötig ist, um den Laser sowohl räumlich als auch frequenzmäßig auf die richtige Adresse abzustimmen. Die Schreibgeschwindigkeit ist ferner durch die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion begrenzt, während bei der Lesegeschwindigkeit noch die Signalverarbeitungszeit hinzukommt, die notwendig ist, um ein genügend gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen^[153]. In dieser Hinsicht sind große Erfolge mit der Frequenzmodulationsspektroskopie erzielt wor-

den^[154, 155]. Mit dieser Technik lassen sich photochemische Löcher mit einer Daten-Übertragungsgeschwindigkeit im MHz-Bereich auslesen. Die gleichzeitige Modulation des Laserstrahls auf einer Vielzahl hoher Frequenzen erlaubt es, gleichzeitig mehrere Bereiche des Spektrums zu adressieren. Möglicherweise lassen sich hiermit die Daten-Zugriffszeiten in naher Zukunft in den ns-Bereich vorschreiben.

Ungelöste Probleme treten auch bei der Optimierung der photochemischen Systeme auf. Wünschenswert wäre ein photochemisches System, das im Wellenlängenbereich der Halbleiterlaser (800–900 nm) absorbiert. Halbleiterlaser sind billig und sehr handlich und lassen sich problemlos abstimmen und modulieren. In diesem Wellenlängenbereich wurden bisher fast ausschließlich Farbzentren in Alkalimetallhalogenid-Kristallen als photoaktive Zentren benutzt. Sie haben mehrere Nachteile, z. B. kleine inhomogene Bandbreiten oder vergleichsweise kurze Lebensdauer der Löcher. Damit ist die Informationsdichte, bestimmt durch den Faktor $\Gamma/2\gamma_h$, wesentlich kleiner als bei organischen Materialien. Bei Farbzentren wird der Lochbrennmechanismus auf Elektronen-Tunnels zurückgeführt. Die Löcher haben im allgemeinen Lebensdauern von nur einigen Stunden.

Ein weiteres Problem besteht darin, daß auch der Lesevorgang einen photochemischen Umsatz bewirkt, der nach häufigem Lesen die eingeschriebene Information löscht. Dieses Problem kann man dadurch umgehen, daß man auf Mehrquantenphotochemie ausweicht^[81, 156]. Das Termschema in Abbildung 42 illustriert, wie dies möglich ist: Durch Absorption eines Quants wird der Zustand $|1\rangle$ frequenzselektiv besetzt. Dieser Zustand wird meistens der Singulettzustand S_1 sein. Er soll photochemisch stabil sein. Nun kann (Abb. 42a) entweder aus diesem Zustand ein weiteres Quant absorbiert werden, das zu einem photochemisch aktiven Zustand $|a\rangle$ führt, oder der zuerst angeregte Zustand $|1\rangle$ relaxiert zu einem Zwischenzustand $|2\rangle$ (z. B. dem niedrigsten Triplettzustand), von wo aus die Absorption des zweiten Quants in den photochemisch aktiven Zustand erfolgt (Abb. 42b).

Brennt man auf diese Art ein photochemisches Loch, so ist unmittelbar klar, daß das Auslesen mit der Frequenz ω_1 die eingeschriebene Information nicht zerstört, da der Zu-

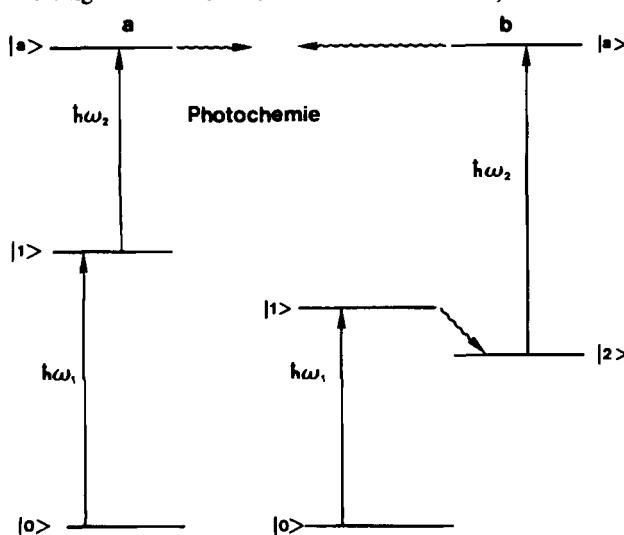


Abb. 42. Termschema zum photochemischen Lochbrennen über Zweiphotonenabsorption, a) Drei-Niveau-Schema, b) Vier-Niveau-Schema.

stand $|1\rangle$ stabil ist. Der Nachteil der Mehrquantenphotochemie ist ihr kleiner Wirkungsquerschnitt. Man kann sich jedoch ähnliche Prozesse überlegen, wie sie bei der holographischen Speicherung verwendet werden (Zwei-Photonen-Vier-Niveau-Photochemie^[156]), die einen schnellen Schreibmechanismus garantieren.

Ein wichtiger Befund für die Anwendung des photochemischen Lochbrennens in einem optischen Datenspeicher ist die logarithmische Erholung in Gläsern (siehe Abschnitt 13). Dies ist die langsamste Kinetik, die man sich vorstellen kann. Wenigstens unter diesem Gesichtspunkt scheint es für einen solchen Datenspeicher keine limitierenden Randbedingungen zu geben.

Wichtige Ergebnisse, die in diesem Aufsatz zitiert sind, konnten dank der Unterstützung durch das Office of Naval Research und durch die Stiftung Volkswagenwerk erhalten werden.

Eingegangen am 11. Juli 1983 | A 484

- [1] H. C. Wolf, *Adv. At. Mol. Phys.* 3 (1967), 119, zit. Lit.
- [2] J. B. Birks, *J. Phys. B3* (1970) 1704, zit. Lit.
- [3] A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli, L. A. Rebane, *JETP Lett.* 20 (1974) 216.
- [4] B. M. Kharlamov, R. I. Personov, L. A. Bykovskaya, *Opt. Commun.* 12 (1974) 191.
- [5] L. A. Rebane, A. A. Gorokhovskii, J. V. Kikas, *Appl. Phys. B29* (1982) 235, zit. Lit.
- [6] R. L. Garwin, *Rev. Sci. Instrum.* 31 (1960) 1010.
- [7] A. Götzberger, W. Greubel, *Appl. Phys.* 14 (1977) 123.
- [8] R. M. Schaffert, *IBM J. Res. Dev.* 15 (1971) 75.
- [9] W. D. Gill in J. Mort, D. M. Pai: *Photoconductivity and Related Phenomena*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 303.
- [10] T. H. James: *The Theory of the Photographic Process*, MacMillan, New York 1977.
- [11] H. Scheer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 241.
- [12] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492.
- [13] R. Silbey in V. M. Agranovich, R. M. Hochstrasser: *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, North Holland, Amsterdam 1983, S. 1.
- [14] W. Demtröder: *Grundlagen und Techniken der Laserspektroskopie*, Springer, Berlin 1977.
- [15] T. H. Keil, *Phys. Rev. A140* (1965) 601.
- [16] K. Huang, A. Rhys, *Proc. R. Soc. A208* (1951) 352.
- [17] J. J. Markham, *Rev. Mod. Phys.* 31 (1959) 956.
- [18] D. Haarer, *J. Lumin.* 18/19 (1979) 453.
- [19] R. H. Silsbee in S. Nudelman, S. S. Mitra: *Optical Properties of Solids*, Plenum Press, New York 1969, S. 607.
- [20] J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York 1970.
- [21] J. Jortner in B. DiBartolo: *Radiationless Processes*, Plenum Press, New York 1980, S. 103.
- [22] A. S. Davydov: *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill, New York 1962.
- [23] A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford 1961.
- [24] A. Carrington, A. D. McLachlan: *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York 1969.
- [25] D. E. McCumber, M. D. Sturge, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1682.
- [26] K. E. Jones, A. H. Zewail, D. J. Diestler in A. H. Zewail: *Advances in Laser Chemistry*, Springer, Berlin 1978.
- [27] J. J. Sakurai: *Advanced Quantum Mechanics*, Addison Wesley, Reading 1965.
- [28] R. Kubo in D. Haar: *Fluctuations, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, Plenum Press, New York 1962.
- [29] W. G. Rothschild, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 455.
- [30] J. Jäckle, *Phys. Unserer Zeit* 12 (1981) 82, 151.
- [31] G. Rehage, *J. Macromol. Sci.-Phys. B18* (1980) 423.
- [32] G. Crest, M. Cohen, *Adv. Chem. Phys.* 48 (1981) 455.
- [33] J. Jäckle, *Philos. Mag. B* 44 (1981) 533.
- [34] P. W. Anderson, B. J. Halperin, C. M. Varma, *Philos. Mag.* 25 (1972) 1.
- [35] W. A. Philips, *J. Low Temp. Phys.* 7 (1972) 351.
- [36] J. Jäckle, *Z. Phys.* 257 (1972) 212.
- [37] W. A. Philips: *Amorphous Solids*, Springer, Berlin 1981.
- [38] S. Hunklinger, *Festkörperprobleme* 17 (1977) 1.
- [39] M. T. Loponen, R. C. Dynes, V. Narayananur, J. P. Gorno, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 457.
- [40] M. Meissner, K. Spitzmann, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 265.

- [41] S. Hunklinger, M. von Schickfus in [37], S. 81.
- [42] U. Bogner, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 909.
- [43] J. M. Hayes, G. J. Small, *Chem. Phys.* 27 (1978) 151.
- [44] S. K. Lyo, R. Orbach, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 4223.
- [45] J. Friedrich, H. Wolfrum, D. Haarer, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2309.
- [46] G. J. Small in [13], S. 515.
- [47] R. P. Feynman, F. L. Vernon, R. W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 49.
- [48] N. A. Kurnit, I. D. Abella, S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* 13 (1964) 567.
- [49] R. L. Shoemaker in J. I. Steinfeld: *Laser and Coherence Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1978, S. 197.
- [50] C. B. Harris, W. G. Breiland: *Coherent Spectroscopy in Electronically Excited States*, Plenum Press, New York 1978.
- [51] G. E. Pake, T. L. Estle: *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, 2. Aufl., W. A. Benjamin, Reading, MA 1973.
- [52] R. G. Brewer, R. L. Shoemaker, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 631.
- [53] R. G. Brewer, R. L. Shoemaker, *Phys. Rev. A* 6 (1972) 2001.
- [54] J. C. McGurk, R. T. Hofmann, W. A. Flygare, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 2922.
- [55] R. G. DeVoe, A. Szabo, S. C. Rand, R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1560.
- [56] A. Z. Genack, R. M. Macfarlane, R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1078.
- [57] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580.
- [58] R. G. Brewer in R. Balian, S. Haroche, S. Lieberman: *Frontiers in Laser Spectroscopy*, Vol. 1, North Holland, Amsterdam 1977, S. 342.
- [59] S. Voelker, R. M. Macfarlane, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 8.
- [60] R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 788.
- [61] F. Graf, H.-K. Hong, A. Nazzal, D. Haarer, *Chem. Phys. Lett.* 59 (1978) 217.
- [62] R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, *Opt. Commun.* 45 (1983) 46.
- [63] R. I. Personov, E. I. Al'shits, L. A. Bykovskaya, *Opt. Commun.* 6 (1972) 169.
- [64] J. Friedrich, J. D. Swalen, D. Haarer, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 705.
- [65] J. Friedrich, D. Haarer, R. Silbey, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 119.
- [66] A. Szabo, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970) 924.
- [67] L. A. Risberg, *Phys. Rev. A* 7 (1973) 671.
- [68] R. I. Personov in [13], S. 55.
- [69] E. I. Al'shits, R. I. Personov, B. M. Kharlamov, *Opt. Spectrosc. (USSR)* 41 (1977) 474.
- [70] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* 71 (1948) 679.
- [71] P. H. Lee, M. L. Skolnick, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 303.
- [72] A. Szabo, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 4512.
- [73] H. de Vries, D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 91.
- [74] S. Voelker, R. M. Macfarlane, A. Z. Genack, H. P. Trommsdorff, J. H. van der Waals, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1759.
- [75] R. M. Hochstrasser, D. S. King, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4760.
- [76] R. Jankoviak, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 124, 310.
- [77] M. Dubs, H. H. Günthard, *Chem. Phys. Lett.* 64 (1979) 105.
- [78] A. H. Weller, *Prog. React. Kinet.* 1 (1961) 187.
- [79] H. Beens, K. H. Grellmann, M. Gurr, A. H. Weller, *Discuss. Faraday Soc.* 39 (1965) 183.
- [80] D. M. Burland, F. Carmona, J. Pacansky, *Chem. Phys. Lett.* 56 (1978) 221.
- [81] D. M. Burland, D. Haarer: *IBM J. Res. Dev.* 23 (1979) 535.
- [82] G. Herzberg: *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York 1966.
- [83] J. Friedrich, D. Haarer, *Chem. Phys. Lett.* 74 (1980) 503.
- [84] J. Friedrich, D. Haarer, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 61.
- [85] L. Kador, Diplomarbeit, Universität Bayreuth 1984.
- [86] W. Köhler, Diplomarbeit, Universität Bayreuth 1984.
- [87] H. de Vries, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1851.
- [88] A. U. Jalmukhametov, I. S. Osad'ko, *Chem. Phys.* 77 (1983) 247.
- [89] S. Voelker, R. M. Macfarlane, *Chem. Phys. Lett.* 61 (1975) 421.
- [90] A. I. M. Dicker, S. Voelker, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 481.
- [91] A. I. M. Dicker, Dissertation, Universität Leiden 1982.
- [92] A. A. Gorokhovskii, L. A. Rebane, *Opt. Commun.* 20 (1977) 144.
- [93] C. B. Harris, R. M. Shelby, P. A. Cornelius, *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977) 1415.
- [94] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 430.
- [95] A. I. M. Dicker, J. Dobkowski, S. Voelker, *Chem. Phys. Lett.* 84 (1981) 23.
- [96] G. W. Canters, J. H. van der Waals in D. Dolphin: *The Porphyrins*, Vol. 3, Academic Press, New York 1978, S. 531, zit. Lit.
- [97] A. I. M. Dicker, M. Noort, S. Voelker, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 59.
- [98] A. I. M. Dicker, M. Noort, H. P. H. Thijssen, S. Voelker, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 212.
- [99] A. I. M. Dicker, J. Dobkowski, M. Noort, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 135.
- [100] D. P. Burum, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 3009.
- [101] R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1172.
- [102] A. I. M. Dicker, L. W. Johnson, M. Noort, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 14.
- [103] R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 788.
- [104] M. D. Levenson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 4915.
- [105] R. T. Harley, R. M. Macfarlane: *High Resolution Stark Spectroscopy of the 6070 Å Color Center in NaF Using Spectral Hole Burning*, IBM Research Report, R. J. 3581, San Jose, CA 1982.
- [106] R. J. A. P. Marchetti, M. Scozzafava, R. H. Young, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 424.
- [107] U. Bogner, R. Seel, F. Graf, Vortrag bei der 12. IQEC (Int. Quantum Electronics Conf.), München 1982.
- [108] U. Bogner, P. Schätz, R. Seel, M. Maier, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 267.
- [109] B. M. Kharlamov, L. A. Bykovskaya, R. I. Personov, *Chem. Phys. Lett.* 50 (1977) 407.
- [110] J. Friedrich, D. Haarer, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1612.
- [111] St. L. Meyer, *Data Analysis for Scientists and Engineers*, Wiley, New York 1975.
- [112] A. A. Gorokhovskii, J. Kikas, *Opt. Commun.* 21 (1977) 272.
- [113] L. A. Bykovskaya, R. I. Personov, Y. Romanovskii, *J. Appl. Spectrosc. USSR* 31 (1979) 910.
- [114] P. M. Selzer, D. L. Huber, D. S. Hamilton, W. M. Yen, M. J. Weber, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 813.
- [115] J. Szeftel, H. Alloui, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 657.
- [116] S. R. Kurtz, H. J. Stapleton, *Phys. Rev. B*, im Druck.
- [117] G. E. Jellison, G. Petersen, P. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1413.
- [118] J. Hegarty, W. M. Yen, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1126.
- [119] J. M. Hayes, R. P. Stout, G. J. Small, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4266.
- [120] H. P. H. Thijssen, A. I. M. Dicker, S. Voelker, *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982) 7.
- [121] H. P. H. Thijssen, S. Voelker, M. Schmidt, H. Port, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 537.
- [122] H. P. H. Thijssen, R. van Berg, S. Voelker, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 295.
- [123] F. A. Burkhalter, G. W. Suter, U. P. Wild, V. D. Samoilenko, N. V. Rasmussen, R. I. Personov, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 483.
- [124] T. L. Reinecke, *Solid State Commun.* 32 (1979) 1103.
- [125] S. K. Lyo, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 688.
- [126] P. Reineker, H. Morawitz, *Chem. Phys. Lett.* 86 (1982) 359.
- [127] H. Morawitz, P. Reineker, *Solid State Commun.* 42 (1982) 609.
- [128] I. Osad'ko, S. A. Zhdanov, *Opt. Commun.* 42 (1982) 185.
- [129] B. Jackson, R. Silbey, *Chem. Phys. Lett.* 99 (1983) 381.
- [130] S. Alexander, R. Orbach, *J. Phys. Paris Lett.* 43 (1982) L-625.
- [131] S. K. Lyo, R. Orbach, noch unveröffentlicht.
- [132] A. R. Gutierrez, G. Castro, G. Schulze, D. Haarer in P. Reineker, H. Haken, H. C. Wolf: *Electronic Excitations and Interaction Processes in Organic Molecular Aggregates*, Springer, Berlin 1983.
- [133] J. L. Black, B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2879.
- [134] S. Hunklinger, M. Schmidt, *Z. Phys. B*, im Druck.
- [135] E. Cuellar, G. Castro, *Chem. Phys.* 54 (1981) 217.
- [136] W. Breinl, J. Friedrich, D. Haarer, noch unveröffentlicht.
- [137] U. Bogner, R. Schwarz, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 2846.
- [138] U. Bogner, G. Röksa, *Thin Solids Films* 99 (1983) 257.
- [139] U. Bogner, G. Röksa, *J. Lumin.*, im Druck.
- [140] H. Lengfellner, T. R. Gosnell, R. W. Tkach, A. J. Sievers, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 437.
- [141] J. Friedrich, H. Scheer, B. Zickendraht-Wendelstadt, D. Haarer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1030; *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2260; *J. Lumin.* 24/25 (1981) 815.
- [142] H. Scheer, W. Kufer, *Z. Naturforsch. C* 32 (1977) 513.
- [143] B. Zickendraht-Wendelstadt, J. Friedrich, W. Rüdiger, *Photochem. Photobiol.* 31 (1980) 367.
- [144] C. Kerling, Diplomarbeit, Universität Bayreuth 1983.
- [145] A. Rebane, R. Kaarli, *Chem. Phys. Lett.* 101 (1983) 317.
- [146] A. Rebane, R. Kaarli, P. Saari, A. Anijalg, K. Timpmann, *Opt. Commun.* 47 (1983) 173.
- [147] G. Castro, D. Haarer, R. M. Macfarlane, H. P. Trommsdorf, US-Pat. 4,101,976 (1978).
- [148] D. Haarer, *SPIE J.* 177 (1979) 97.
- [149] A. R. Gutierrez, J. Friedrich, D. Haarer, H. Wolfrum, *IBM J. Res. Dev.* 26 (1982) 198.
- [150] R. J. Collier, C. B. Burckhardt, J. H. Lin: *Optical Holography*, Academic Press, New York 1971.
- [151] W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, *Adv. Photochem.* 12 (1980) 201.
- [152] H. J. Schmitt, *Phys. Unserer Zeit* 12 (1981) 3.
- [153] G. C. Bjorklund, G. Castro: *Frequency Domain Optical Storage*, IBM Research Report R.J. 3287 (39813), San Jose, CA 1981.
- [154] G. C. Bjorklund, W. Lenth, C. Ortiz, *SPIE J.* 298 (1981) 107.
- [155] W. Lenth, C. Ortiz, G. C. Bjorklund, *Opt. Commun.* 41 (1982) 369.
- [156] G. C. Bjorklund, C. Bräuchle, D. M. Burland, D. C. Alvarez, *Opt. Lett.* 6 (1981) 159; C. Bräuchle, D. M. Burland, *Angew. Chem.* 95 (1983) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 582.