

Optischer Nachweis einzelner Moleküle in einem Festkörper: ein Meilenstein in der optischen Spektroskopie?

Von Dietrich Haarer* und Lothar Kador*

Bei der Untersuchung des Emissionsspektrums von atomarem Wasserstoff entdeckte Balmer eine Folge schmaler Spektrallinien, die nicht in das Bild der klassischen Physik paßte. Durch diese Beobachtung gab er den Anstoß zur Entwicklung der Quantenmechanik. Im Bereich der Molekülspektroskopie hat es bisher keine ähnlich eindrucksvollen Fortschritte gegeben, oder zumindest waren die Entwicklungsstufen kleiner und weniger spektakulär. Dies läßt sich folgendermaßen erklären.

Zum einen weisen große Moleküle erheblich mehr angeigte Zustände auf, so daß es unmöglich ist, den Hamilton-Operator ohne einschneidende Näherungen zu diagonalisieren. Zum zweiten sind die molekularen Energiezustände in der kondensierten Materie, anders als in verdünnten Gasen, nicht scharf definiert, sondern aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen breit verteilt. Als Folge dieses Phänomens, das man inhomogene Verbreiterung^[1, 2] nennt, bestehen optische Spektren kondensierter Materie nicht aus schmalen Linien, sondern aus breiten, strukturlosen Banden.

Die physikalische Ursache der inhomogenen Verbreiterung sind Fluktuationen, d. h. Unordnungsphänomene in den lokalen Umgebungen der untersuchten Moleküle, so daß der Effekt in amorphen Materialien wesentlich ausgeprägter ist als in wohlgeordneten Kristallen (siehe Abb. 1).

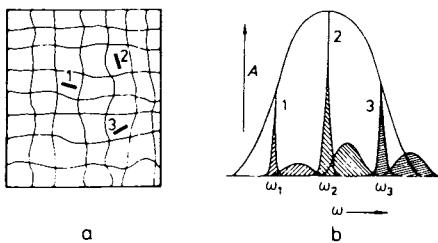


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Ensembles von Farbstoffmolekülen in einem ungeordneten Festkörper (a) und zugehörige Verteilung ihrer Absorptionsfrequenzen (b)[11]. Obwohl alle Absorptionssignale zum selben elektronischen Übergang dieser Gruppe identischer Moleküle gehören, werden ihre genauen Frequenzpositionen durch die in den verschiedenen lokalen Einbaulagen unterschiedliche Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung beeinflußt. Das inhomogen verbreiterte Spektrum einer gewöhnlichen optischen Absorptionsmessung ist die Einhüllende aller Linien. A = Absorption.

Für spektroskopische Experimente hat dies zur Folge, daß die „intrinsische“ molekulare Information durch die Überlagerung vieler Linien verschleiert wird. Für Spektroskopiker war es daher stets ein Wunschtraum, homogene molekulare Absorptionslinien, also Linien einzelner Dotierungsmoleküle, in einem Festkörper detektieren zu können.

Lange Zeit blieb dieser Traum unerfüllbar, und die Wissenschaftler mußten sich mit dem „Störenfried“ inhomogene Verbreiterung abfinden. Die Erfolge der herkömmlichen op-

tischen Festkörperspektroskopie waren daher sehr begrenzt. Die Situation änderte sich erst mit der Einführung des Lasers. Aufgrund von dessen einzigartigen Möglichkeiten, Licht extrem geringer Frequenzbandbreite oder ultrakurze Pulse zu liefern, konnte eine Reihe von Meßmethoden entwickelt werden, die der Lösung des Problems näherkommen. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe, zu der das Zweiimpuls-^[3] und das akkumulierte Photonenecho^[4] gehören, basiert auf der Nutzung hoher zeitlicher Auflösung, während die Grundlage der zweiten Gruppe eine hohe Frequenzselektivität ist. Hierzu zählen die Fluoreszenzlinienverschärfung^[5] und das dauerhafte spektrale Lochbrennen^[6, 7].

Zwischen den beiden Gruppen besteht ein grundsätzlicher Unterschied hinsichtlich ihrer Nachweisempfindlichkeit. Bei den zeitselektiven Verfahren tragen im wesentlichen alle inhomogen verteilten absorbierenden Moleküle zum Meßsignal bei, d. h. es werden nur die Unterschiede zwischen ihren Übergangsfrequenzen eliminiert. Dies geschieht dadurch, daß man die Moleküle durch ausgeklügelte Abfolgen kurzer Lichtpulse veranlaßt, Fluoreszenzstrahlung in Form kohärenter Pulse zu emittieren. Die Merkmale dieser Photonenechos werden ausschließlich durch die homogene Linienform bestimmt. Diese Methoden haben eine ähnliche Grundlage wie die Spinecho-Erzeugung in der NMR-Spektroskopie^[8]. Ihre Leistungsfähigkeit besteht darin, daß sie die homogene Absorptionslinienbreite im Picosekunden- (Zweiimpuls-Photonenecho) oder Mikrosekundenbereich (akkumuliertes Photonenecho) messen und somit den Nachweis schneller Zeitabhängigkeiten, die in ungeordneten Festkörpern als Folge struktureller Relaxationsprozesse auftreten können^[9, 10], ermöglichen. Dagegen ist es mit diesen zeitselektiven Verfahren schwierig festzustellen, ob die „natürliche“ homogene Linienbreite wirklich bei allen absorbierenden Molekülen gleich ist oder ob auch sie eine Verteilung aufweist. Im letzten Fall liefern die Messungen nur einen Mittelwert.

Die frequenzselektiven Meßmethoden der zweiten Gruppe ermöglichen hier detailliertere Aussagen. Bei ihnen kommt das Signal jeweils nur von einem Bruchteil der Sondenmoleküle, nämlich von solchen, deren Übergangsfrequenzen ungefähr innerhalb einer homogenen Linienbreite übereinstimmen. Bei allen diesen Experimenten wird die Probe mit extrem schmalbandigem Laserlicht bestrahlt, so daß nur diejenigen Moleküle in den angeregten Zustand übergeführt werden, deren Absorptionslinien mit der Laserfrequenz überlappen. Da hierbei die Möglichkeit besteht, die Anregungsfrequenz über den Bereich der inhomogenen Bande zu variieren, können Gruppen von Molekülen mit unterschiedlichen Energieabständen getrennt angesprochen und somit Korrelationen zwischen den optischen Eigenschaften und den Übergangsfrequenzen erforscht werden. Mit Hilfe der Lochbrenntechnik^[11, 12] konnte beispielweise gezeigt werden, daß in einigen Farbstoff-Matrix-Systemen die durch das Matrixfeld induzierten elektrischen Dipolmomente der

[*] Prof. Dr. D. Haarer, Dr. L. Kador
Physikalisches Institut und Bayreuther Institut für
Makromolekülforschung (BIMF) der Universität
Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth

Dotierungsmoleküle^[13, 14], die Druckverschiebungen ihrer Anregungsfrequenzen^[15] und zum Teil sogar die homogenen Linienbreiten^[14, 16] mit der Position der Absorptionslinie in der inhomogenen Bande variieren, d. h. der „Solvent Shift“ vom Ort des absorbierenden Moleküls in der Matrix abhängt. Diese Befunde belegen, daß sich Fehlstellen und Unordnung nicht nur auf die Absorptionsfrequenzen auswirken, sondern auch eine ganze Reihe weiterer Eigenschaften der Dotierungsmoleküle beeinflussen. Damit stellt sich die Frage, ob zumindest in einer Gruppe von Molekülen, deren Energieabstände gleich sind, auch die übrigen physikalischen Meßgrößen übereinstimmen.

Um dieses Problem zu untersuchen, wurden in den vergangenen drei Jahren mehrere höchstempfindliche spektroskopische Experimente durchgeführt, deren Ziel darin bestand, einige wenige oder im Idealfall nur ein einziges Dotierungsmolekül in einem auf tiefer Temperatur gehaltenen Festkörper optisch nachzuweisen. Die Spektroskopie einzelner Metall-Ionen, die in einem Paul-Käfig im Vakuum festgehalten werden, hat sich mittlerweile schon fast zu einer Standardtechnik entwickelt^[17]. Diese Experimente sind vom apparativen Aufwand her relativ einfach, weil kein Streulicht auf den Photodetektor fällt und die Fluoreszenzsignale der Ionen somit sehr empfindlich aufgenommen werden können.

In kondensierter Materie ist die Situation dagegen ungleich schwieriger. Infolge der Beugungsbegrenzung läßt sich das Anregungslicht nicht auf ein Volumen wesentlich kleiner als etwa $1 \mu\text{m}^3$ fokussieren, und das enthält immerhin noch rund 10^{10} Matrixmoleküle. Diese Teilchen geben Anlaß zu Rayleigh- und/oder Raman-Streuung, die in einem Fluoreszenzexperiment das schwache, von einem einzigen Dotierungsmolekül ausgesandte Licht überdecken kann. Der Nachweis des Einzelmoleküls, der „Nadel im Heuhaufen“, gestaltet sich deshalb sehr schwierig. Die ersten höchstempfindlichen Messungen dieses Typs hatten infolgedessen eine Nachweigrenze von fünf Sm^{2+} -Ionen in einem CaF_2 -Kristall^[18]. Zur Anregung der Ionen diente hierbei Laserlicht fester Frequenz.

Spektren einzelner Moleküle konnten zum erstenmal in einem Absorptionsexperiment aufgenommen werden, das auf einer Doppelmodulationstechnik beruht^[19]. Als Probe wurde ein Molekülein Kristall aus *p*-Terphenyl verwendet, der schwach mit Pentacen dotiert war. Durch die Einstrahlung einer Anregungsfrequenz am äußersten Rand der inhomogenen Bande war es möglich, einzelne Absorptionslinien der Pentacenmoleküle auszuwählen. Eine andere Forschergruppe untersuchte später dasselbe System mit einer verbesserten Fluoreszenztechnik und stellte fest, daß die Einzelmolekülsignale zum Teil nicht stabil waren, sondern im Verlaufe einiger Sekunden aus dem Spektrum verschwanden und wieder erschienen^[20]. Die Wissenschaftler schrieben dieses Phänomen einem Lochbrennmechanismus zu.

Das jüngste Experiment dieser Art^[21] zeigt jedoch, daß die Schwankungen einen noch weitaus faszinierenderen Ursprung haben. Ambrose und Moerner konnten nämlich nachweisen, daß im Kristall zwei Klassen absorzierender Pentacen-Moleküle vorliegen: Klasse I ist durch zeitlich stabile Übergangsfrequenzen gekennzeichnet, während die Absorptionslinien von Klasse II spontan zwischen zwei oder mehr Frequenzpositionen hin- und herspringen.

Abbildung 2 zeigt eine Folge von 22 Fluoreszenzanregungsspektren, die nacheinander im selben Spektralbereich bei 592–593 nm aufgenommen wurden. Darin ist eindeutig zu erkennen, daß im erfaßten Frequenzbereich drei Moleküle der Klasse I und eines der Klasse II vorliegen. Die Fluoreszenzsignale der erstgenannten erscheinen als langgestreckte „Bergrücken“ in der Auftragung; die Absorptionsfrequenz des Klasse-II-Absorbers dagegen verändert sich von einem Spektrum zum nächsten. Es kommt sogar vor, daß eine Absorptionslinie während einer der zwei Minuten dauernden Aufnahmen mehrmals die Position wechselt und daher zu einem oder mehreren breiten Signalen Anlaß gibt oder scheinbar überhaupt nicht vorhanden ist. Wie das Experiment zudem zeigte, beeinflußt die Intensität des eingestrahlten Laserlichts die Frequenzsprünge nicht.

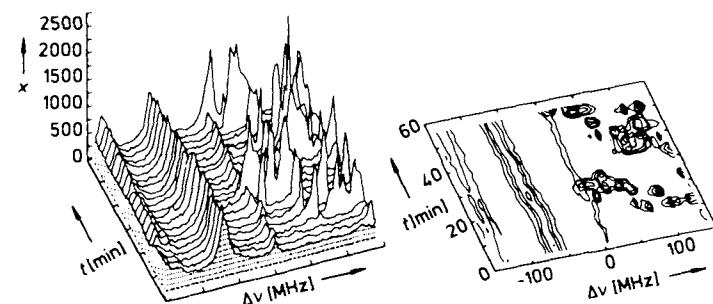


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzanregungssignale einzelner Pentacen-Moleküle in einem *p*-Terphenyl-Einkristall[21]. Links: dreidimensionale Anordnung von 22 nacheinander aufgenommenen Einzelspektren, x = Photonenzahl pro s; rechts: Signalintensität als Funktion von Anregungsfrequenz und Aufnahmemezeit durch Höhenlinien dargestellt. Die Meßzeit betrug 2 min pro Spektrum.

Diese Veröffentlichung^[21] beschreibt zum erstenmal einen Nachweis der spektralen Diffusion einzelner molekulärer Absorptionslinien. Ihr kommt deswegen eine außergewöhnliche Bedeutung zu, weil als Probe ein Kristall und nicht ein amorpher Festkörper verwendet wurde. Das Ergebnis zeigt somit, daß bei solchen höchstempfindlichen optischen Experimenten, mit denen die Absorptionslinien einzelner, spektral getrennter Farbstoffmoleküle nachgewiesen werden, völlig neue und unerwartete physikalische Phänomene auftreten können. Bei herkömmlichen frequenzselektiven Meßmethoden wie etwa der Lochbrenntechnik sind diese Effekte nicht unmittelbar zu erkennen, weil das optische Experiment über die Absorptionslinien vieler Moleküle mittelt.

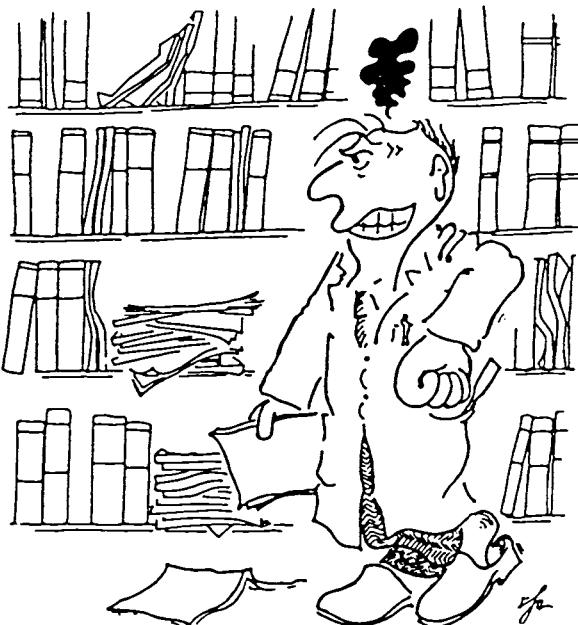
Bisher wurden die höchstempfindlichen spektroskopischen Versuche zum größten Teil an kristallinem mit Pentacen dotiertem *p*-Terphenyl durchgeführt. Aus mehreren Gründen eignet sich dieses System optimal: es ist gekennzeichnet durch einen großen optischen Absorptionsquerschnitt, schmale homogene Linien sowie eine extrem geringe Quantenausbeute photochemischer Reaktionen. Ähnliche Verhältnisse lassen sich auch in einer Anzahl anderer organischer Mischkristalle, die stark absorbierende Farbstoffmoleküle enthalten, finden. Es wird jedoch zweifellos eine experimentelle Herausforderung darstellen, solche Messungen an einer anorganischen oder amorphen Probe durchzuführen, denn die Oszillatorenstärken anorganischer Ionen sind üblicherweise um mehrere Größenordnungen geringer, und Ionen oder Moleküle in Gläsern weisen gewöhnlich weitaus

höhere Quantenausbeuten bezüglich Lochbrennreaktionen auf. Es läßt sich aber absehen, daß die Physik des amorphen Zustandes allgemein neue Impulse erhalten würde, wenn es gelänge, Prozesse der spektralen Diffusion und photochemische Veränderungen, die zum Auftreten spektraler Löcher führen, anhand einzelner molekularer Absorptionslinien zu studieren.

Eine andere interessante Weiterentwicklung der Experimente könnte darin bestehen, einzelne homogene Linien nahe am Zentrum der inhomogenen Bande zu untersuchen, statt wie bisher weit außen an den Flanken. Zu diesem Zweck müßten Proben mit deutlich geringerer Farbstoffkonzentration verwendet werden. Die Messungen sollten Aufschluß über die Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung liefern, die Moleküle in nahezu ungestörten Gleichgewichtslagen erfahren. Derartige Untersuchungen stellen jedoch extreme Anforderungen an die chemische Reinheit der Proben. Die Ergebnisse, die bisher am System Pentacen in *p*-Terphenyl gesammelt wurden, sind insgesamt sehr ermutigend; man kann sie ansehen als einen Schritt in Richtung auf eine neue Generation der Molekülspektroskopie, die sich mit „molekularen Hamilton-Operatoren“ beschreiben läßt.

- [1] A. M. Portis, *Phys. Rev.* **91** (1953) 1071.
- [2] A. M. Stoneham, *Rev. Mod. Phys.* **41** (1969) 82.
- [3] N. A. Kurnit, I. D. Abella, S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 567.
- [4] W. H. Hesselink, D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1991.
- [5] A. Szabo, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 323.
- [6] A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli, L. A. Rebane, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1974) 474; *JETP Lett. (Engl. Transl.)* **20** (1974) 216.
- [7] B. M. Kharlamov, R. I. Personov, L. A. Bykovskaya, *Opt. Commun.* **12** (1974) 191.
- [8] A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford 1961; B. Blümich, *Chem. Unserer Zeit* **24** (1990) 13.
- [9] M. Berg, C. A. Walsh, L. R. Narasimhan, K. A. Littau, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 1564.
- [10] A. Rebane, D. Haarer, *Opt. Commun.* **70** (1989) 478.
- [11] J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 113.
- [12] W. E. Moerner (Hrsg.): *Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications*, Springer, Berlin 1988.
- [13] T. Sesselmann, L. Kador, W. Richter, D. Haarer, *Europhys. Lett.* **5** (1988) 361.
- [14] L. Kador, S. Jahn, D. Haarer, R. Silbey, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 12215.
- [15] S. Reul, W. Richter, D. Haarer, unveröffentlicht.
- [16] A. A. Gorokhovskii, V. Kh. Korrovits, V. V. Pal'm, M. A. Trummal, *Chem. Phys. Lett.* **125** (1986) 355.
- [17] J. C. Bergquist, W. M. Itano, D. J. Wineland, *Phys. Rev. A* **36** (1987) 428.
- [18] R. Lange, W. Grill, W. Martienssen, *Europhys. Lett.* **6** (1988) 499.
- [19] L. Kador, D. E. Horne, W. E. Moerner, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 1237.
- [20] M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2716.
- [21] W. P. Ambrose, W. E. Moerner, *Nature* **349** (1991) 225.

WUT ZUR LÜ KE



**Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem
neuesten Stand mit einem persönlichen
Abonnement!**

Anruf oder Fax genügt



Tel. (06201) 602216, Fax (06201) 602328
Postfach 101161, D-6940 Weinheim