

Optische Spektroskopie von einzelnen Dotierungsmolekülen in Festkörpern

Von William E. Moerner* und Thomas Basché*

Mit der optischen Spektroskopie von einzelnen Dotierungsmolekülen in Festkörpern steht nun erstmals eine wirklich lokale Sonde zum Studium von Wirt-Gast-Wechselwirkungen zur Verfügung. Aus konventionellen optisch hochauflösenden Experimenten mit vielen Molekülen erhält man nur die Ensemblemittelwerte der mikroskopischen Parameter. Experimente mit einzelnen Molekülen sind dagegen durch die selektive Empfindlichkeit des betreffenden Dotierungsmoleküls gegenüber seiner lokalen Umgebung und damit auch gegenüber externen Störungen ausgezeichnet. Derartige Experimente wurden jüngst möglich und machten eine Vielfalt neuer, faszinierender Phänomene dem Studium zugänglich. Dazu gehören spektrale Diffusion in Kristallen und Polymeren, optische Manipulation eines einzelnen Dotierungsmoleküls (spektrales Lochbrennen), Messungen des lokalen Feldes in der Umgebung des Moleküls und quantenoptische Experimente im Festkörper.

1. Einleitung^[**]

Im letzten Jahrzehnt gab es auf der einen Seite deutliche Fortschritte auf dem Gebiet der optischen Spektroskopie einzelner Quantensysteme, die in Fallen eingesperrt oder auf Oberflächen immobilisiert sind. So ermöglichen z.B. die (optische) Abbildung und Spektroskopie einzelner Ionen in elektromagnetischen Fallen neuartige Messungen, mit denen einige Grundlagen der Quantenphysik überprüft werden können. Verschiedene Forschergruppen berichteten über die direkte Messung von Quantensprüngen, Dopplerseitenbändern, Photon-Antibunching und extrem schmalen optischen Linienbreiten sowie über die Beobachtung anderer fundamentaler Phänomene wie Ionenkristallisation und Chaos^[1–3]. Für ihre Arbeiten über in Fallen eingesperrte einzelne Elektronen und über die Paul-Falle erhielten Dehmelt und Paul im Jahre 1989 den Physik-Nobelpreis (zusammen mit N. F. Ramsey)^[4].

Auf der anderen Seite haben in der gleichen Zeit Fortschritte in verschiedenen Nahfeld-Spektroskopien, z.B. der Raster-Tunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM)^[5, 7b] dazu geführt, daß detaillierte Bilder von einzelnen Atomen sowie von einzelnen Benzol- und CO-Molekülen auf Rh-Oberflächen^[6] und von Flüssigkristallmolekülen auf Graphit^[7] – um nur einige Beispiele zu nennen – aufgenommen werden konnten. Für die Erfindung der STM erhielten Binnig und Rohrer^[5] den Physik-Nobelpreis 1986, und derzeit wenden viele Forscher auf der ganzen Welt diese Technik auf eine Vielzahl von Systemen an. Angeregt durch die Erfolge der STM wurden weitere empfindliche Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen entwickelt, deren Grundlage das atomare Kraftmikroskop ist^[7b, 8]. Ein Charakteristikum der STM ist, daß sie eine starke Bindung zwischen dem zu untersuchenden Molekül und der Oberfläche erfordert, damit das Molekül während der Aufnahme des Tunnelspektrums lange genug in einer festen Konfiguration verbleiben kann.

[*] Dr. W. E. Moerner
IBM Research Division, Almaden Research Center
San Jose, CA 95120-6099 (USA)

Dr. T. Basché
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, W-8000 München 2

[**] Einige wichtige Begriffe und Abkürzungen sind am Ende des Beitrags in einem Glossar (Abschnitt 10) erläutert.

In jüngster Zeit nun beginnt die optische Spektroskopie einzelner Absorber (Moleküle) in kondensierter Materie neuartige chemische und physikalische Einblicke zu vermitteln. Für einzelne Moleküle in Flüssigkeiten lag der Schwerpunkt der Untersuchungen zunächst auf der *Detection* einzelner, mit Fluorophoren markierter Moleküle. Dabei war die detaillierte spektroskopische Information nebенäglich, da analytische Anwendungen im Vordergrund standen. Durch den Einsatz von laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) und eines hydrodynamisch fokussierten Strömungsflusses, der das Streuvolumen drastisch reduziert, war es möglich, einzelne Moleküle des Proteins B-Phycoerythrin (dessen Fluorophor 25 Rhodamin-6G-Molekülen entspricht) zu detektieren^[9, 10]. Verbesserungen der Methode ermöglichen mittlerweile sogar die Detektion eines einzelnen Rhodamin-6G-Moleküls in einer strömenden Flüssigkeit^[11, 12]. Es ist von großem Vorteil, daß diese Experimente in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt werden können; allerdings müssen das fluoreszierende Molekül und das Lösungsmittel sehr sorgfältig unter dem Gesichtspunkt der maximalen Photostabilität aufeinander abgestimmt werden. In der ersten Untersuchung, die über die gewissermaßen digitale Detektion (da/nicht da) eines Moleküls hinausgeht, wurden zwei fluoreszierende Spezies durch die Differenz ihrer Fluoreszenzlebenszeit unterschieden^[13].

Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit der *Spektroskopie* einzelner optischer Zentren, wobei es sich bei diesen um eine molekulare oder ionische Dotierung (Defekt) handeln kann, die sich im Inneren eines Festkörpers befindet. Die *Detection und Spektroskopie* eines einzelnen Absorbers in einem Festkörper – im Falle einer molekularen Dotierung spricht man von Einzelmolekül-Detektion (Single-Molecule Detection, SMD) – kann als natürliche Ergänzung und Weiterentwicklung der Lochbrennspektroskopie und der optischen Kohärenzspektroskopie verstanden werden^[14–17]. Die Spektroskopie einzelner optischer Zentren in Festkörpern ist ein nützliches Mittel, um lokale Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu untersuchen, wobei das absorbierende Molekül im Wirtsgitter fast vollständig immobilisiert ist und die ansonsten übliche Mittelung über viele „äquivalente“ Absorber wegfällt. Obwohl dieser Aufsatz sich auf molekulare Dotierungen konzentriert, sind die physikalischen Konzepte gleichwohl auch auf Ionen, Farbzentren und andere Defektabsorptionen in Festkörpern anwendbar.

Ein erster wichtiger Schritt in Richtung Einzelmolekül-Detektion (SMD) war die detaillierte Untersuchung der inhomogen verbreiterten optischen Absorptionsbande einer molekularen Dotierung im Festkörper, wenn viele Absorber beteiligt sind (also das übliche Regime). In diesem Grenzfall wurde ein fundamentaler Effekt beobachtet, die sogenannte statistische Feinstruktur (SFS)^[18, 19]. Die SFS ist die Folge von (statischen) Fluktuationen in der spektralen Dichte der Absorber in Abhängigkeit von der Wellenlänge und skaliert mit der Quadratwurzel der Zahl der in Resonanz befindlichen Absorber. Die Beobachtung der statistischen Feinstruktur und weitere Schritte in Richtung SMD werden in Abschnitt 2 beschrieben. Entscheidend für diese Messungen war der Einsatz einer wirkungsvollen, untergrundfreien Lasertechnik, die als Laser-Frequenzmodulations(FM)-Spektroskopie bezeichnet wird und erstmals 1980 von Bjorklund^[20] beschrieben wurde.

Ausgerüstet mit einem soliden Verständnis der SFS in inhomogenen Banden war es nun möglich, das Limit der Einzelmolekül-Detektion und -spektroskopie (SMD) anzugehen. Daß im Bereich einer inhomogen verbreiterten Absorptionsbande die Absorber, die bei einer bestimmten Laserfrequenz (innerhalb einer homogenen Linienbreite) absorbieren, diese spektrale Lage aufgrund einer Vielzahl von Ursachen einnehmen, war eine wichtige Motivation für die Entwicklung der SMD. Diese intrinsische, multidimensionale Inhomogenität kann nicht mit spektralem Lochbrennen oder optischen Kohärenzmethoden eliminiert werden. Dagegen kann mit der SMD das Absorptionsspektrum eines einzelnen Absorbers in seiner bestimmten Umgebung zugänglich gemacht werden, solange keine anderen Zentren bei der gleichen Frequenz absorbieren. Dies ist der Hauptgrund, die Spektroskopie einzelner Moleküle im Festkörper zu verfolgen. Der Einsatz leistungsfähiger spektroskopischer Methoden (FM-Spektroskopie) und die spezifischen Eigenschaften inhomogener Banden machten die SMD erstmals möglich; die entsprechenden Experimente^[21–24] werden in Abschnitt 3 beschrieben.

Eine neu entwickelte hervorragende Technik, die Fluoreszenzanregung mit hoher Detektionseffizienz^[25], führte zu einem drastisch verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis (Signal-to-Noise Ratio, SNR) in den Spektren einzelner Moleküle. Mit dieser Methode konnten nun die optische Linienbreite genau bestimmt^[26] und viele andere Phänomene beobachtet werden. Beispiele werden in Abschnitt 4 aufgeführt. Bei der Untersuchung einzelner Pentacenmoleküle in einem *para*-Terphenylkristall wurde ein neuer physikalischer Effekt, die spektrale Diffusion^[27, 28], beobachtet, dessen Erscheinungsformen in Abschnitt 5 zusammengefaßt werden. In Abschnitt 6 wird gezeigt, wie die Ausdehnung der SMD auf polymere Wirtmatrizen^[29, 30] zur direkten Beobachtung von spektralem Lochbrennen und der stochastischen Kinetik eines einzelnen Absorbers führte. In Abschnitt 7 werden jüngste Experimente vorgestellt, in denen Veränderungen in den spektralen Eigenschaften („spektrale Verschiebungen“) einzelner Moleküle aufgrund von externen elektrischen Feldern (Stark-Effekt) sowohl in kristallinen^[31] als auch in polymeren^[32] Materialien gemessen wurden. Schließlich wird in Abschnitt 8 ein quantenoptisches Experiment im Festkörper beschrieben, in dem das fundamentale Photon-Antibunching beobachtet wurde, das in der Fluoreszenzemission eines einzelnen Moleküles erwartet wird^[33]. In Anbetracht dieser Resultate kann man sich ein neues Gebiet der optischen Spektroskopie vorstellen, in dem einige der wissenschaftlichen Fortschritte und physikalischen Beobachtungsmethoden, die durch die Ionenfalle und die STM-Technik möglich wurden, nun auch in kondensierter Materie realisiert werden können.

2. Erste Schritte in Richtung der Spektroskopie einzelner Moleküle

2.1. Inhomogen verbreiterte optische Absorptionsbanden

Bei absorbierenden Gastzentren mit Null-Phononen-Übergängen in Festkörpern treten inhomogen verbreiterte Ab-



W. E. Moerner wurde 1953 in Pleasanton, Kalifornien, geboren. Nachdem er 1975 drei Bachelorabschlüsse an der Washington University in St. Louis erworben hatte, erhielt er 1978 sein Diplom in Physik von der Cornell University, wo er 1981 bei A. J. Sievers promovierte. Er trat 1981 in die IBM Research Division, Almaden Research Center, ein und arbeitete dort intensiv über spektrales Lochbrennen. 1984 wurde er mit dem Roger I. Wilkinson „Outstanding Young Electrical Engineer Award“ ausgezeichnet, und für seine Arbeiten zum spektralen Lochbrennen erhielt er 1988 und 1992 einen „Outstanding Technical Achievement Award“ der Firma IBM. Er ist ein Fellow der Optical Society of America, „Senior Member“ des Institute of Electrical and Electronics Engineers und sowohl Mitglied der American Physical Society als auch der American Chemical Society. Seine aktuellen Forschungsinteressen gelten der Spektroskopie einzelner Moleküle in Festkörpern, der optischen Datenspeicherung und photorefraktiven Polymeren.



Thomas Basché wurde 1959 in Bingen geboren und studierte Chemie an der Universität München, wo er 1990 bei C. Bräuchle promovierte. Für seine Promotionsarbeit wurde er 1991 mit dem Universitätspreis der Universität München ausgezeichnet. 1991 und 1992 arbeitete er als Postdoktorand am IBM Almaden Research Center in San Jose mit W. E. Moerner. Optische Linienverschmälerungsexperimente mit adsorbierten Molekülen und die Spektroskopie einzelner Moleküle in der kondensierten Phase stehen im Zentrum seiner Forschungsarbeiten.

sorptionsbanden auf^[34, 35]. Hierbei ist das Bandenprofil durch die ungefähr gaußförmige Verteilung der Mittenfrequenzen der individuellen Absorber gegeben, und seine Breite ist größer als das (lorentzförmige^[36]) homogene Linienprofil eines einzelnen Absorbers. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 1 und in Abbildung 2 in Form einer Simulation, die in Abschnitt 2.2 näher erläutert wird, dargestellt. Verset-

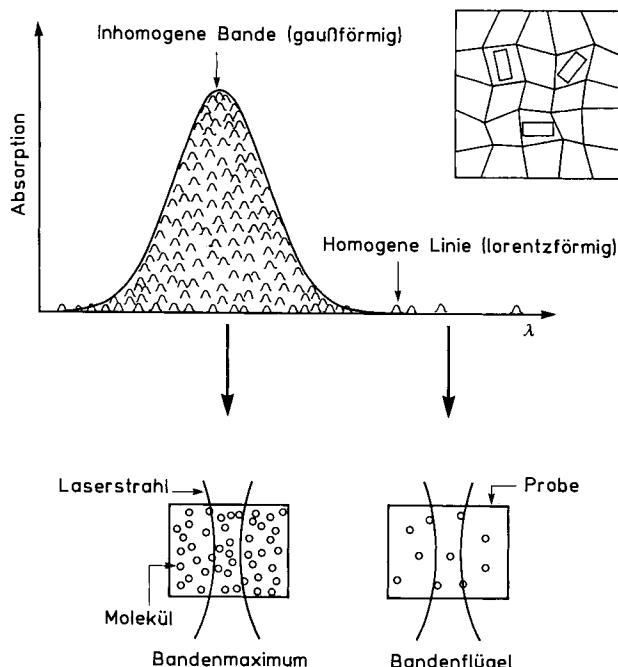


Abb. 1. Oben: Schematische Darstellung einer inhomogenen Absorptionsbande bei tiefen Temperaturen und das Prinzip der Detektion einzelner Moleküle im Festkörper. Die gesamte Bande resultiert aus der Überlagerung der Lorentz-Profilen der individuellen Absorber. Diese weisen eine Verteilung von Resonanzfrequenzen auf, die durch zufällige Verspannungen und Kristallbaufehler zu stande kommt. Unten ist gezeigt, wie die Zahl der in Resonanz befindlichen Moleküle im untersuchten Volumen durch die Laserwellenlänge verändert werden kann. Die Laserlinienbreite ($\approx 3 \text{ MHz}$) ist vernachlässigbar (nach Lit. [23]).

zungen, Punktdefekte, statistisch variierende elektrische Felder und Verspannungen im Wirtmaterial sind die Ursachen für die Verteilung der Mittenfrequenzen. Die inhomogene Verbreiterung ist nicht nur ein universelles Phänomen in der hochauflösenden Laserspektroskopie von dotierten Festkörpern^[15, 37], sie ist in fundamentaler Weise auch in anderen Spektroskopien wie der NMR, ESR und Mößbauer-Spektroskopie von Bedeutung. Die inhomogene Verbreiterung tritt auch in amorphen Materialien auf, wobei die (im allgemeinen sehr breite) Verteilung von Mittenfrequenzen auf die große Vielfalt der lokalen Umgebungen zurückzuführen ist. Die Untersuchungen, die hier besprochen werden, beziehen sich hauptsächlich auf den energetisch niedrigsten elektronischen Übergang der absorbierenden Moleküle. Die Konzepte sind jedoch gleichermaßen anwendbar sowohl auf inhomogen verbreiterte vibronische Übergänge als auch auf inhomogen verbreiterte rein vibratorische Null-Phononen-Übergänge.

Bei tiefen Temperaturen dominiert im allgemeinen die inhomogene Verbreiterung, da durch das Einfrieren der Wirtphononen die homogene Linienbreite viel kleiner wird als die Breite der inhomogenen Verteilung der Mittenfrequenzen. Beispielsweise beträgt im Falle von Mischkristallen aus Pentacenen in *p*-Terphenyl, die nach dem Bridgman-Verfahren gezo-

gen wurden, die homogene Linienbreite des tiefliegenden elektronischen Überganges bei 593 nm 7.8 MHz ($T = 1.5 \text{ K}$)^[38], während die inhomogene Linienbreite bei 42 GHz liegt^[39]. Für die Spektroskopie einzelner Moleküle wird, wie in Abschnitt 3 beschrieben, die inhomogene Verbreiterung explizit ausgenutzt, um ein einzelnes Molekül vom Rande der inhomogenen Verteilung zu selektieren^[40]. Dieses Vorgehen ist auf der rechten Seite der Abbildung 1 illustriert. Da die Mittenfrequenzen solcher Absorber sehr weit von der wahrscheinlichsten Mittenfrequenz nahe am Zentrum der inhomogenen Verteilung entfernt liegen, befinden sich diese Absorber auf sehr speziellen und gestörten Einbaulagen. Aus diesem Grunde wurde in jüngsten SMD-Experimenten versucht, die Gastkonzentration zu verringern und einzelne Moleküle viel näher am Zentrum der inhomogenen Bande zu untersuchen.

2.2. Statistische Feinstruktur

Bevor man sich dem Grenzfall der Beobachtung und Spektroskopie eines einzelnen Moleküls nähert, ist es notwendig, die statistischen Eigenschaften einer inhomogenen Bande zu verstehen. Um die Zahl der Moleküle zu quantifizieren, die bei einer bestimmten Frequenz oder Wellenlänge absorbierten, ist es nützlich, die Größe \bar{N}_H zu definieren, die die Anzahl der Moleküle im untersuchten Probenvolumen angibt, deren Mittenfrequenzen innerhalb einer homogenen Linienbreite der Laserwellenlänge liegen. Der nicht perfekte Aufbau des Wirtkristalles führt sogar für definierte molekulare Orientierungen oder Einbaulagen zu einer unvermeidbaren Zufallsverteilung von Mittenfrequenzen, die (zumindest für den Fall $\bar{N}_H \gg 1$) meistens durch ein Gaußprofil beschrieben wird^[34, 39]. Da jedoch auf einer mikroskopischen Skala die inhomogene Bande einfach eine Überlagerung der diskreten homogenen Linien ist, deren Breiten bis zu tausendmal geringer sind als das inhomogene Bandenprofil, kann die wirkliche Form der inhomogenen Bande niemals eine glatte Funktion sein. Tatsächlich sollten unvermeidbare Fluktuationen in der Anzahl der Absorber pro Einheitsintervall der Wellenlänge zu einem „spektralen Rauschen“ auf dem gaußförmigen Untergrund führen, das mit der Quadratwurzel aus der mittleren Anzahl der in Resonanz befindlichen Moleküle skaliert. Es sollte also eine statistische Feinstruktur (SFS) auf dem Absorptionsprofil erkennbar sein, deren absolute Größe mit $\sqrt{\bar{N}_H}$ skaliert (im Grenzfall $\bar{N}_H \gg 1$). Da die SFS durch die Absorption vieler überlappender Absorptionszentren entsteht, ist ihre absolute Größe deutlich höher als das Absorptionssignal eines Moleküls ($\bar{N}_H \approx 1$). Deshalb würde man erwarten, der Nachweis der SFS gehe einer Detektion einzelner Zentren voraus. Dies ist mehr als nur ein pädagogischer Hinweis: Tatsächlich sollte in jedem Experiment mit ausreichender Sensitivität um einzelne Moleküle zu detektieren, zuerst die SFS beobachtet und diese dann als „Testsignal“ benutzt werden, um die Detektionsbedingungen zu optimieren.

In Abbildung 2 ist die Computersimulation einer inhomogenen Linie für verschiedene Werte der Anzahl der Zentren N und daher für unterschiedliche Werte von \bar{N}_H zu sehen. Hierbei ist γ_H die (lorentzförmige) homogene Linienbreite (FWHM) und σ_{inh} die Standardabweichung der Normalverteilung von Mittenfrequenzen. Zur Verdeutlichung

wurde für die Simulation ein kleiner Wert des Verhältnisses $\sigma_{\text{inh}}/\gamma_H$ (10) gewählt; in realen Festkörpern bewegt sich dieses Verhältnis zwischen 10^2 und 10^5 . Obwohl die Mittenfrequenzen stichprobenhaft aus einer (glatten) normalverteilten Zufallsvariablen ausgewählt wurden, füllen die tatsächlich erhaltenen Mittenfrequenzen niemals glatt den erlaubten Frequenzraum aus. Daran erkennt man, daß die bekannten (Teilchen-)Fluktuationen, denen man in vielen Bereichen der Physik und Chemie begegnet, hier auch auftreten. Wie Abbildung 2 zeigt, wächst die mittlere Absorption $\bar{\alpha}$ linear mit \bar{N}_H , während die relativen Fluktuationen der Absorption $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$ mit $(\bar{N}_H)^{-1/2}$ abnehmen. Mit Blick auf die relativen

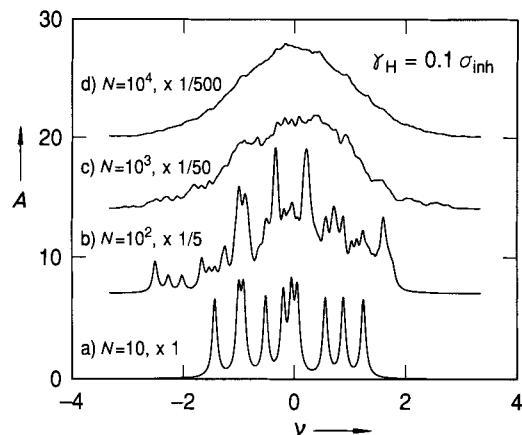


Abb. 2. Simulierte Absorptionsspektren mit unterschiedlich großen Zahlen N an Absorbern. Die Mittenfrequenzen wurden aus einer gaußförmig verteilten Zufallsvariablen generiert. Die homogene Linienbreite beträgt ein Zehntel der Standardabweichung der inhomogenen Verteilung. A = Absorption in willkürlichen Einheiten, v = Frequenz in Einheiten von σ_{inh} (siehe Text).

Änderungen in der Absorption scheinen Proben mit niedriger Konzentration (z. B. $\bar{N}_H \leq 10$) für die Beobachtung der statistischen Feinstruktur besonders geeignet zu sein. Obwohl dies für die meisten Meßtechniken zutrifft, wurde die SFS tatsächlich zuerst in einem anderen Konzentrationsbereich gefunden.

2.3. Detektion der statistischen Feinstruktur mit Laser-Frequenzmodulations-Spektroskopie

Der Grenzfall $\bar{N}_H \rightarrow 1$ betrifft natürlich den Bereich der einzelnen Moleküle selbst. In den früheren Arbeiten wurde allerdings festgestellt, daß die statistische Feinstruktur gemessen werden kann, ohne das Problem der Detektion einzelner Moleküle vollständig gelöst zu haben. Eine Möglichkeit bietet die untergrundfreie Technik der Laser-Frequenzmodulations(FM)-Spektroskopie^[20], da hierbei $\Delta\alpha$ selbst gemessen wird, das mit $(\bar{N}_H)^{1/2}$ wächst. Mit anderen Worten, wenn die FMS-Spektroskopie benutzt wird, ist die statistische Feinstruktur bei großem \bar{N}_H besser zu detektieren. Mit einem Blick auf Abbildung 2d ist einfach zu verifizieren, daß die Größe der Absorptionsfluktuationen aufgrund von SFS – bezogen auf die mittlere Absorption – viel größer sind als das Signal eines einzelnen Moleküls. Im folgenden werden nun die Charakteristika der FM-Spektroskopie^[41] beschrieben, ohne näher in die Details zu gehen: 1) Der Laser wird mit der Radiofrequenz v_m phasenmoduliert, und der transmittierte

Lichtstrahl wird mit einem Lock-in-Verstärker, der im Radiofrequenzbereich arbeitet, bei der Frequenz v_m detektiert. 2) In Abwesenheit von Restamplitudenmodulation (RAM) ist der Untergrund gleich Null. 3) Das Rauschen des Signals stammt vom Laserauschen bei der Frequenz v_m . Wenn kein zusätzliches Rauschen durch den Detektor eingebracht wird, entspricht dies quantenlimitierten Bedingungen. 4) Das Signal ist am stärksten, wenn die spektralen Charakteristika in der Breite vergleichbar oder kleiner als v_m sind; breite spektrale Linien geben kein Signal. In einer genaueren Beschreibung sieht man, daß bei der FMS das detektierte Signal (in der Cosinus-Phase) proportional ist zu $[\alpha(v + v_m) - \alpha(v - v_m)]L$, wobei v die Laserfrequenz ist und L die Probendicke. Das FM-Signal gibt also den Unterschied in αL bei den beiden Seitenbandfrequenzen wieder. Es ist einfach zu zeigen, daß das aus der statistischen Feinstruktur resultierende FM-Signal, solange die optische Dichte nicht zu hoch ist, proportional zu Gleichung (a) ist.

$$(\Delta\alpha)L = \sigma(\bar{N}_H)^{1/2} / A = \sigma(\rho_H L / A)^{1/2} \quad (\text{a})$$

Hierbei ist σ der Absorptionsquerschnitt im Maximum, A ist die Fläche des Laserstrahls auf der Probe, und die Volumendichte pro homogener Linienbreite ist gegeben durch $\rho_H = \bar{N}_H / AL$. Deshalb nimmt das FM-Signal zu, wenn die Konzentration der Absorber oder die Probenlänge zunehmen. Auch kleinere Laserspots oder Zentren mit höherem Absorptionsquerschnitt führen zu größeren FM-Signalen.

Im Falle des gut untersuchten Modellsystems Pentacen in *p*-Terphenyl^[115, 42] kann die statistische Feinstruktur mit der FM-Spektroskopie einfach detektiert werden^[18, 19]. Die Art und Weise, in der die Pentacenmoleküle in den *p*-Terphenylkristall eingebaut sind, ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Pentacen kann jedes der vier *p*-Terphenylmoleküle in

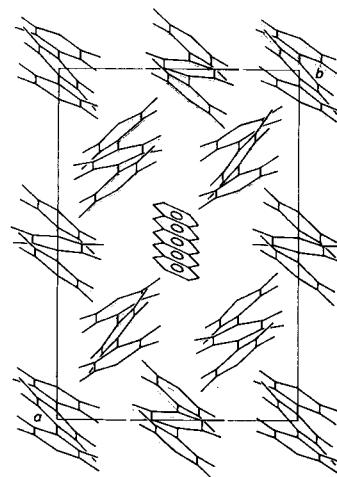
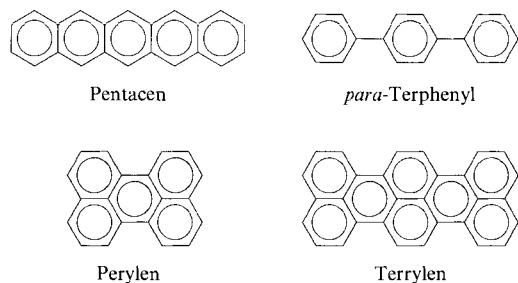


Abb. 3. Schematische Darstellung der Kristallstruktur von *p*-Terphenyl mit einer der möglichen Positionen eines Pentacen-Dotierungsmoleküls. Die Abbildung der pseudomonoklinen Kristallstruktur (projiziert auf die *a/b*-Ebene) wurde aus Lit. [43] übernommen.

der Tieftemperatur-Elementarzelle ersetzen^[39, 43], wobei vier optische $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptionsbanden um 593 nm entstehen, die als O_1 , O_2 , O_3 und O_4 bezeichnet werden. Da die homogenen Linienbreiten für die Einbaulagen O_1 und O_2 schmäler

sind als für die beiden anderen, ist es üblich, sich auf deren inhomogen verbreiterte Banden zu konzentrieren.



Ein Beispiel für die statistische Natur (und Wiederholbarkeit) der mit der FM-Spektroskopie gemessenen SFS-Spektren ist in Abbildung 4 zu sehen, wobei im unteren Teil ein 5 GHz großer Durchstimbereich in der Nähe des Maximums der O₁-Bande dargestellt ist. Zur Aufnahme der Spek-

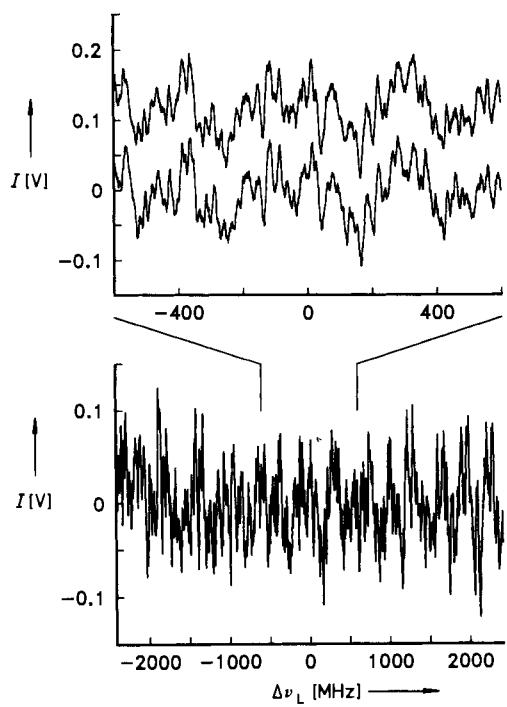


Abb. 4. Aufnahme der statistischen Feinstruktur (SFS) über einen großen Laser-Durchstimbereich. Im unteren Teil der Abbildung ist das Ergebnis von 64 Mittelungen eines 5 GHz breiten Bereiches der inhomogenen Bande von Pentacen in *p*-Terphenyl bei 1.4 K dargestellt. Diese Spektren wurden mit FM-Spektroskopie aufgenommen. Im oberen Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt des gleichen Spektrums zusammen mit einer weiteren Aufnahme 20 min später auf einer vergrößerten Frequenzskala zu sehen. Zur Verdeutlichung sind die Spektren gegeneinander verschoben. Die Laserleistung betrug 3 μ W, der Fokus 20 μ m (nach Lit. [19]). I ist die SFS-Signalintensität in Volt.

tren wurde ein Einmoden-Rhodamin-6G-Farbstofflaser (Linienbreite 2–3 MHz) wiederholt über den gewünschten Frequenzbereich durchgestimmt. Es handelt sich dabei jedoch nicht um die Aufnahme eines verrauschten Signals, wie der Leser vielleicht vermuten möchte. Die vielen Berge und Täler sind die reale, wiederholbare statistische Feinstruktur (SFS), was durch die beiden vergrößerten Darstellungen in der oberen Hälfte der Abbildung 4 verdeutlicht wird. Die untere der beiden ist ein vergrößerter Ausschnitt des 5 GHz-Spektrums im unteren Teil der Abbildung und die obere eine

Aufnahme des gleichen spektralen Bereiches 20 min später. Die gute Übereinstimmung deutet an, daß bei 1.4 K kaum Umlagerungen oder Ausheilprozesse der Verspannungen und anderer Kristallbaufehler stattfinden, die die inhomogene Verteilung beim Abkühlen definierten. Die meisten – wenn nicht alle – der kleinen Unterschiede zwischen den Spektren sind zurückzuführen auf Quanten- und Verstärkerrauschen des Detektionssystems. Nach Gleichung (a) sollte die rms-Amplitude ($\text{rms} = \text{mittlere Quadratwurzel}$) der SFS-Spektren mit $(\bar{N}_H)^{1/2}$ wachsen, und tatsächlich wurde experimentell eine $(\bar{N}_H)^{0.54 \pm 0.05}$ -Abhängigkeit gefunden.

Spektren verschiedener Volumenbereiche der Probe ermöglichen einen tieferen Einblick in die eigentliche Ursache der SFS. Die Bildung eines spezifischen Satzes von Mittenfrequenzen innerhalb eines gegebenen Probenvolumens ist ein zufälliger Prozeß, der die zugrundeliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung von Mittenfrequenzen widerspiegelt. Deshalb sollte die SFS in verschiedenen Volumenbereiche der Probe verschieden sein. Durch die Aufnahme einer Vielzahl von SFS-Spektren als Funktion der räumlichen Position des Laserspots kann eine „SFS-Landschaft“ erzeugt werden, wie sie Abbildung 5 zeigt. Diese Darstellung ermöglicht die Suche

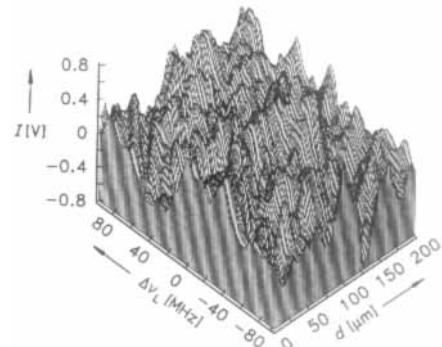


Abb. 5. Statistische Feinstruktur (SFS) im Zentrum der inhomogenen Bande von Pentacen in *p*-Terphenyl in Abhängigkeit von der räumlichen Position des Laserfokus und der Laserfrequenz ν_L (0 MHz = 592.32 nm). Durch Verschieben des 20 μ m großen Laserstrahlfokus um 2 μ m nach jedem Spektrum wurde eine Folge von 100 Spektren erhalten. Die Resultate sind als eine dreidimensionale SFS-Landschaft aufgetragen (nach Lit. [19]). d = Abstand der Laserposition vom Ursprung.

nach „Mikrosites“ (Einbaulagen), d. h. spezifischen (mehr wahrscheinlichen) Frequenzen, die als dominierende Gipfel aus diesem dreidimensionalen Gebirge herausragen würden. In diesem System konnten weder Hinweise auf „Mikrosites“ noch Abweichungen von der statistischen Natur des SFS beobachtet werden. Abschließend soll in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß man die homogene Linienbreite direkt durch eine Autokorrelationsanalyse der SFS-Spektren^[19] erhalten kann. In Systemen, in denen das spektrale Lochbrennen und die spektrale Diffusion schwach sind, sollte diese Methode zur Bestimmung der homogenen Linienbreite genauso gut funktionieren wie ältere, etablierte Techniken (optische Kohärenzmethoden, Lochbrennen), solange das Signal-Rausch-Verhältnis vertretbar ist.

2.4. Weitere Schritte in Richtung des Einzelmoleküllimits

Nach der ersten Beobachtung der statistischen Feinstruktur (SFS) verwendeten andere Wissenschaftler sowohl die FM-

Spektroskopie als auch Fluoreszenzanregung, um die SFS in neuen Materialklassen bei kleiner und kleiner werdenden Werten von \bar{N}_H zu detektieren. Lange et al.^[44] setzten die Fluoreszenzanregung von Sm^{2+} -Ionen in CaF_2 bei 77 K ein, wobei sie einen festfrequenten Laser und kleine Strahldurchmesser verwendeten. Sie sahen Poisson-Fluktuationen in der detektierten Fluoreszenz als Funktion der räumlichen Position des Laserflecks und schlossen daraus, daß $\bar{N}_H = 5$ erreicht worden war. In einem neuartigen Verfahren, entwickelt von der Yen-Gruppe an der Universität von Georgia^[45, 46], wurde Fluoreszenzanregung in einer Nd^{3+} -dotierten Glasfaser eingesetzt. Dabei sorgte die Fasergeometrie wirkungsvoll für einen kleinen Fokus und ein kleines Probenvolumen und damit für eine Reduktion des Untergrundes vom Wirtmaterial. Aus ihren SFS-Messungen schlossen diese Forscher auf \bar{N}_H -Werte in der Größenordnung von einigen zehn Ionen, wobei allerdings die spektralen Strukturen etwas breit waren. In beiden Fällen waren spezielle Detektionsgeometrien erforderlich, um die interferierende Rayleigh- und Raman-Streustrahlung zu reduzieren.

Wie Gleichung (a) zeigt, wird es immer schwieriger, die SFS zu detektieren, wenn σ abnimmt. Der Abfall im Signal kann teilweise durch eine Erhöhung der Konzentration der Zentren kompensiert werden; jedoch nimmt bei konstanter optischer Dichte das Signal immer noch mit der Quadratwurzel des Querschnitts ab. FM-Techniken mit zusätzlicher sekundärer Stark-Modulation zur Eliminierung von Restamplitudenmodulation (RAM) ermöglichen es jedoch trotzdem, die SFS von Cr^{3+} -Ionen in Alexandrit^[47] zu beobachten. Eine andere Methode bei kleinem σ nutzt die Eigenschaft einer optischen Faser aus, über lange Distanzen einen stabilen Fokus zu erhalten. In diesem Fall wächst das SFS-Signal mit der Quadratwurzel der Faserlänge, solange die optische Dichte kleiner als 1 ist. Mit dieser Methode gelang es Brocklesby et al.^[48], die SFS mit FM-Spektroskopie in einer Nd^{3+} -dotierten Silicafaser zu beobachten. Diese Experimente demonstrierten, daß SFS tatsächlich in amorphen Wirtmaterialien und mit relativ schwachen Absorptionszentren nachgewiesen werden kann.

3. Detektion einzelner Moleküle in Festkörpern mit Absorptionstechniken

3.1. Detektion mit FM-Doppelmodulationstechniken

Im Vergleich zu den bisherigen Einzelabsorber-Experimenten an Ionen in Fallen, Molekülen auf Oberflächen und Molekülen in einem hydrodynamischen Fluß ist die Einzelmolekül-Detektion (SMD) in Festkörpern eine völlig andersartige experimentelle Herausforderung. Das Problem kann verglichen werden mit dem Auffinden einer Nadel im Heuhaufen, denn im Unterschied zu z.B. Ionenfallen-Experimenten befindet sich das Molekül in einem Festkörper, der eine große Anzahl ($\approx 10^{12}$ – 10^{18}) von nichtabsorbierenden, jedoch potentiell interferierenden Wirtmolekülen im durch den Laserfokus gegebenen Volumen enthält. Würde für die SMD laserinduzierte Fluoreszenz eingesetzt und hätten die Wirtmoleküle beträchtliche Raman- (oder Rayleigh-)Streuquerschnitte, könnte das Signal eines absorbierenden Moleküls durchaus im Streulicht des Wirtes untergehen.

Das erste erfolgreiche SMD-Experiment^[21], das auch am Pentacen/*p*-Terphenyl-System durchgeführt wurde, vermeidet das Problem des Untergrundes vom „Wirtheuhaufen“ durch die Ausnutzung der wirkungsvollen, untergrundfreien Eigenschaften der FM-Spektroskopie^[20]. Diese hat auch den Vorteil, nur gegenüber spektralen Charakteristika empfindlich zu sein, deren Breiten in der Größenordnung der Modulationsfrequenz v_m liegen. Deshalb trägt kein Verunreinigungsmolekül in der Wirtmatrix, das aufgrund einer stärkeren Elektron-Phonon-Kopplung oder einer viel kürzeren Lebenszeit des angeregten Zustandes eine breitere Absorptionslinie als Pentacen zeigt, zum gemessenen Signal bei. Bei dieser Methode wird ein schmales spektrales Merkmal in der Probe benutzt, um einen frequenz-(phasen)modulierten Lichtstrahl in einen amplitudenmodulierten zu verwandeln. Da diese Technik direkt die Umwandlung von Frequenz- in Amplitudenmodulation mißt, kann jede Restamplitudenmodulation (RAM), die von Fehlern im Modulator herröhrt, zu einem unechten Untergrundsignal führen. Um dieses Problem zu beheben, wurde durch die Verwendung oszillierender elektrischer Felder (Stark-Effekt) oder Ultraschallfelder eine zweite Modulation des spektralen Merkmals selbst implementiert.

Im Falle von Pentacen (quadratischer Stark-Effekt) verschiebt die sekundäre Stark-Modulation mit einem elektrischen Feld bei der Frequenz f (im kHz-Bereich) durch das angelegte Feld das Absorptionsprofil zweimal pro Cyclus^[49, 50]. Die sekundäre Modulation mit Demodulation bei $2f$ generiert die erste Ableitung des FM-Signals. Da die physikalischen Effekte, die die RAM verursachen, unempfindlich sind gegenüber dem Stark-Modulationsfeld, liefert dieses Detektionsschema ein Signal ohne RAM-Untergrund. Andere Methoden, die eine Unterdrückung der RAM ermöglichen, aber keine sekundäre Modulation erfordern, könnten auch eingesetzt werden^[51, 52].

Die Stärke des erwarteten FM-Absorptionssignals eines einzelnen Moleküls ist einfach abzuschätzen. Die Änderung der Extinktion, $(\Delta\alpha)L$, ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Photons aus dem einfallenden Strahl durch das Molekül, σ/A , wobei σ der Absorptionsquerschnitt im Maximum ist und A die Fläche des Laserstrahls auf der Probe. Daraus ist klar ersichtlich, daß stark fokussierte Laserstrahlen und Moleküle mit hoher Absorption günstig sind. In den ersten Experimenten betrug der Durchmesser des Fokus $\approx 3 \mu\text{m}$. Mit einem Absorptionsquerschnitt (im Maximum) für Pentacen (bei tiefen Temperaturen) von $9.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ ergab sich eine Extinktionsänderung von $\approx 10^{-4}$. Dies ist einerseits kein extrem kleines Signal. Andererseits muß die Detektion bei einer Lichtintensität durchgeführt werden, die keine zu starke Leistungsverbreiterung verursacht. Um dieser Einschränkung in einem stark fokussierten Strahl gerecht zu werden, wurden die Messungen mit nur $0.1 \mu\text{W}$ Lichtleistung am Detektor durchgeführt, was ein extrem kleiner Wert für die FMS ist. Ein derartig niedriger Lichtpegel erforderte eine Lawinen-Photodiode um Johnson-Rauschen (thermisches Rauschen) im Detektor zu vermeiden. Die Detektion wurde dann bei ungefähr 3 dB über dem Quantenlimit durchgeführt.

Die oben genannten Einschränkungen machen es jedoch nicht unmöglich, die FM/Stark- und FM/Ultraschallmethoden zur Detektion der optischen Absorption eines einzelnen Pentacenmoleküls in einem *p*-Terphenylkristall einzusetzen^[21, 23]. In Abbildung 6 sind Beispiele für FM/Stark-

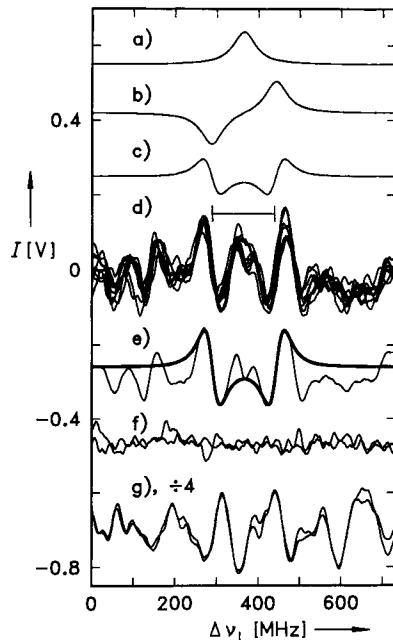


Abb. 6. Mit der FM/Stark-Technik (quadratischer Stark-Effekt) aufgezeichnete Spektren einzelner Moleküle von Pentacen in *p*-Terphenyl. a) Simulation der Absorptionslinie. b) Simulation des FM-Spektrums mit $v_m = 75$ MHz. c) Simulation der Linienform bei FM/Stark-Doppelmodulation. d) SMD-Spektren bei $\lambda = 592.423$ nm. Acht Spektren aus jeweils 512 Mittelungen wurden übereinandergelegt. Der Balken entspricht $2v_m = 150$ MHz. (Das O_1 -Absorptionsmaximum liegt bei 592.326 nm). e) Mittelwert aller Spektren aus d), zusammen mit einer Anpassung an das im Fokus befindliche Molekül (glatte Kurve). f) Signal bei 592.514 nm, weit entfernt vom Zentrum der Bande, andere Bedingungen wie oben. g) Spektren der SFS am O_1 -Bandenzentrum, 592.186 nm, jeweils 128 Mittelungen. Die vertikale Achse ist korrekt für (d); alle anderen Spektren haben die gleiche Skala, sind aber zur Verdeutlichung vertikal verschoben (nach Lit. [21]). I = Intensität des Doppelmodulationssignals.

Spektren dargestellt. Die ersten drei Kurven sind Simulationen, um die theoretische Linienform der Absorption eines einzelnen Moleküls bei Stark- oder Ultraschallmodulation zu illustrieren. In Abbildung 6a ist ein Lorentz-Absorptionsprofil der Breite γ dargestellt, in 6b das erwartete einfache FM-Signal^[4,1]: Zwei Kopien der Absorptionslinie mit entgegengesetztem Vorzeichen im Abstand $2v_m = 150$ MHz (im Grenzfall $\gamma \ll v_m$, wobei v_m die Radiofrequenz(RF)-Modulationsfrequenz ist). Mit sekundärer Modulation erhält man dadurch Frequenzverschiebungen, die kleiner als die Linienbreite sind; die resultierende Doppelmodulationslinienform ist die Ableitung der einfachen FM-Linienform (Abb. 6c). Somit ist in diesem Fall das Kennzeichen eines einzelnen Moleküls ein W-förmiges Signal mit einer großen negativen und einer großen positiven Steigung im Abstand $2v_m$.

In einem typischen Experiment wurde die Laserfrequenz zunächst auf das Maximum der inhomogenen Bande abgestimmt und das resultierende starke SFS-Signal zur Optimierung der optischen und elektronischen Konfiguration benutzt. Dann, als die Laserfrequenz in die Flügel der Bande verstimmt wurde, fiel die SFS-Amplitude stetig ab. Nach und nach wurden nun Spektren beobachtet, die als Überlagerung der Signale von zwei bis fünf Molekülen interpretiert werden können. Letztendlich konnten dann, weit draußen im Flügel der Bande, Spektren einzelner Moleküle aufgenommen werden. In Abbildung 6d ist ein Satz von acht FM/Stark-Doppelmodulationsspektren eines direkt im Laserfokus befindlichen Moleküls dargestellt, das im langwelligen Ausläufer von O_1 absorbiert. An den linken und rechten Rändern des Lasedurchstimmbereiches sind auch mehrere un-

vermeidbare, schwache, aber reproduzierbare Beiträge von nicht im Zentrum des Fokus liegenden Molekülen zu erkennen. Dies sind Moleküle, die nicht im Maximum des Intensitätsprofiles des Laserstrahles liegen. Der Balken in Abbildung 6d markiert einen spektralen Bereich der Breite $2v_m$. In 6e ist der Mittelwert der acht Kurven aus 6d zu sehen. Zusätzlich ist eine Anpassung eines einfachen Modells des Doppelmodulationsprozesses an das zentrale Signal eingezeichnet^[23]. Die Übereinstimmung mit den essentiellen Merkmalen der SMD-Linienform ist vernünftig, und die homogene Linienbreite, die aus der Anpassung erhalten wird, ist – wie erwartet – etwas größer als die homogene Breite im Bereich kleiner Leistungen.

Abbildung 6f zeigt das detektierte Signal bei einer Laserwellenlänge, die so weit entfernt ist vom Zentrum der Absorptionsbande, daß keine Molekülabsorptionen mehr im Lasedurchstimbereich liegen; dies ist das Schrotrauschen des Untergrundes und das Rauschen der Lawinen-Diode. Werden Proben von undotiertem, reinem *p*-Terphenyl bei der gleichen Laserwellenlänge bestrahlt, so ist nur ein Untergrundrauschen zu registrieren, das dem in Abbildung 6f ähnelt, auch bei einer Laserwellenlänge, die dem Maximum der inhomogenen Bande entsprechen würde. Spektren der starken SFS in der Nähe des inhomogenen Bandenzentrums sind in Abbildung 6g zu sehen. Hierbei wurde jedoch eine kleinere Zahl von Mittelungen durchgeführt. Dieses Spektrum setzt sich zusammen aus einer Überlagerung vieler W-Profilen wie in Abbildung 6d mit vielen verschiedenen Mittenfrequenzen, und es illustriert den qualitativen Unterschied zwischen Spektren vieler Moleküle (Abb. 6g) und Spektren einzelner Moleküle (Abb. 6d). Mit der verwandten FM/Ultraschalltechnik konnten sowohl für longitudinale als auch für transversale Ultraschallwellen die Detektion einzelner Moleküle bestätigt werden.

Zusammenfassend führten folgende Punkte zur Schlußfolgerung, daß die aufgezeichneten Spektren wirklich einzelnen Pentacenmolekülen zuzuordnen sind: Die Form der beobachteten Signale; die Position relativ zum Ursprung der Pentacen-in-*p*-Terphenyl- O_1 -Bande; das Fehlen solcher Signale in undotierten Proben; das Erscheinen der Spektren sowohl bei der FM/Stark- als auch der FM/Ultraschallmodulation. In beiden Fällen war jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis nur ungefähr 3–5, und weitere Verbesserungen dieses Wertes erscheinen schwierig, da die Messungen bereits in der Nähe des Quantenlimits durchgeführt wurden und sich die Leistungsverbreiterung bereits bemerkbar machte. Tatsächlich ist nicht zu unterschätzen, wie schwierig es ist, Spektren wie in Abbildung 6 aufzunehmen. Dies gilt besonders für das untersuchte System, da spätere Messungen, die in Abschnitt 5 beschrieben werden, zeigten, daß viele Moleküle innerhalb von Sekunden spektral diffundieren. Bei den einzelnen Molekülen, die mit FM-Spektroskopien registriert wurden, muß es sich um stabile Pentacenmoleküle der Klasse I (siehe Abschnitt 5) gehandelt haben, bei denen keine spektrale Diffusion stattfindet.

3.2. Betrachtungen zum Signal-Rausch-Verhältnis in der FM-Detektion

Die Signal-Rausch-Verhältnis-Charakteristika der FM-Spektroskopie für nichtgesättigte Absorber sind beschrie-

ben^[41]. An dieser Stelle sollen kurz die zusätzlichen Komplikationen skizziert werden, die durch die Detektion mit Lawinen-Photodioden und die Sättigung des optischen Überganges zustandekommen, da sie die Einzelmolekül-Detektion (SMD) direkt betreffen^[*]. Die folgende Analyse ist das Resultat unveröffentlichter Arbeiten von W. P. Ambrose und einem der Autoren (W. E. M.). Der Einfachheit halber wird das Signal-Rausch-Verhältnis für einfache Frequenzmodulation vorgestellt unter der Annahme, daß der primäre Effekt der Doppelmodulation die Eliminierung der Restamplitudenmodulation (RAM) ist, und daß die Modulation stark genug ist, um das maximal mögliche Signal zu generieren.

Das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) der einfachen Frequenzmodulation kann in Form eines Spannungs- oder Strom-Verhältnisses geschrieben werden [Gl. (b)].

$$\text{SNR} = \left[C \frac{P_0^2 (\Delta\alpha L)^2}{P_0 + J} \right]^{1/2} \quad (\text{b})$$

Die (homogene) Sättigung der Absorption wird durch Gleichung (c) beschrieben.

$$(\Delta\alpha L) = \sigma / A = \frac{\sigma_0 / A}{1 + I_+ / I_s} \quad (\text{c})$$

P_0 ist die Laserleistung am Detektor, σ_0 ist der nichtgesättigte Absorptionsquerschnitt im Maximum, I_s ist die Sättigungsintensität, $I_+ = \beta^2 P_0 / 4AT_w$ ist die Laserintensität im Seitenband erster Ordnung an der Probe, β ist der Modulationsindex und T_w ist die gesamte Transmission aller optischer Komponenten zwischen der Probe und dem Detektor.

Die SNR-Grenzwerte der FM-Spektroskopie stammen von den beiden Rauschtermen im Nenner von Gleichung (b), welche die Beiträge des Schrottrauschens des Laserstrahls und des Johnson-Rauschens des Detektors repräsentieren. Die Konstante J ist gegeben durch $4kT/2eR_LRG_a^2F_e$, wobei k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, e die Elektronenladung, R_L der Lastwiderstand, R die Detektorresponsivität in AW^{-1} , G_a die Lawinen-Verstärkung und F_e der Faktor zur Beschreibung des zusätzlichen Lawinen-Rauschens ist. Wie man sehen kann, wird die Verkleinerung des SNR aufgrund des Johnson-Rauschens durch die Verstärkung der Lawinen-Photodiode aufgehoben. Ähnlich wie J ist die Konstante C durch $R\beta^2/16eBF_e$ gegeben, mit B als Detektionsbandbreite. Obwohl gezeigt werden konnte, daß es mit der FM-Spektroskopie möglich ist, Absorptionsänderungen bis hin zu 10^{-7} in 1 Hz Bandbreite zu detektieren, wenn mehrere mW Leistung am Detektor anliegen, verringern die einschneidenden Limitierungen der Laserleistung in SMD-Experimenten drastisch die Empfindlichkeit der Methode. Verwendet man die bestmöglichen Verstärkungsfaktoren von ungefähr 100 für Si-Lawinen-Detektoren und F_e -Faktoren nahe 2.2, so liegt das FM-SNR in der Größenordnung von 1 bei einer Sättigungsintensität von 70 mWcm^{-2} . Dieser Wert gilt für Pentacen in *p*-Terphenyl bei Berücksichtigung des Triplettzustandes. Dieses SNR stimmt mit dem in den FM-Experimenten beobachteten überein und kann nur durch den Einsatz von Laserstrahlen mit reduziertem Quan-

tenrauschen verbessert werden. Es wird im folgenden Abschnitt gezeigt werden, daß viele Pentacenmoleküle kleinere Sättigungsintensitäten aufweisen und deshalb wahrscheinlich in FM-Experimenten nicht beobachtet werden konnten.

4. Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Fluoreszenzanregung

4.1. Das Signal-Rausch-Verhältnis in der Fluoreszenzanregung

Das relativ kleine Signal-Rausch-Verhältnis (SNR), das mit der FM-Absorptionsspektroskopie erzielt werden kann, und die hohen Leistungen, die erforderlich waren, um dieses SNR zu erreichen, schränkten die physikalische und chemische Aussagekraft dieser Untersuchungen beträchtlich ein. Orrit et al. (siehe Abschnitt 4.2) konnten zeigen, daß Fluoreszenzanregung mit hoher Kollektionseffizienz zu einem tolerierbaren Streulichtuntergrund und einem drastisch verbesserten SNR bei niedrigerer Anregungsintensität führt. Damit wurden detaillierte spektroskopische Studien erst möglich. In der Fluoreszenzanregungstechnik wird die Frequenz eines Ein-Moden-Lasers über die molekulare Absorptionslinie verstimmt und die Stokes-verschobene Fluoreszenz als Funktion der Anregungswellenlänge registriert. Das Fluoreszenzanregungsspektrum repräsentiert dann ein genaues Abbild des Absorptionsspektrums. Der experimentelle Aufbau, der von der IBM-Gruppe verwendet wurde, ist in Abbildung 7 dargestellt. Im Originalaufbau von Orrit et

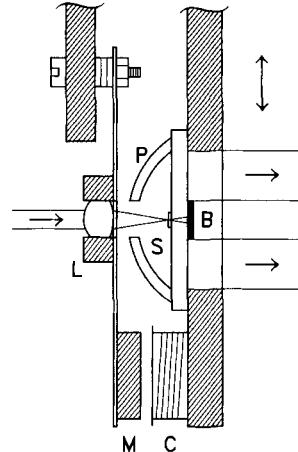


Abb. 7. Probenhalter für die Fluoreszenzanregung einzelner Moleküle im Festkörper bei tiefen Temperaturen. Der Laserstrahl kommt von der linken Seite und wird mit einer 10 mm-Sammellinse (L) auf die Probe (S) fokussiert. Die Probe ist auf einem Plättchen eines Alkalimetallhalogenids montiert. Der Anregungsstrahl wird mit einem Stück schwarzer Isolierband (B) geblockt. Die Fluoreszenz von der Probe wird mit einem Parabolspiegel (P) gesammelt, der das Emissionslicht zu einem nach rechts wandernden Strahl kollimiert. Die genaue Positionierung der Linse relativ zur Probe wird mit einer elektromagnetischen Verstelleinheit realisiert, die aus einer Spule (C) und einem Magnet (M) besteht. Die vertikale Verschiebung der Probe relativ zum Laserstrahlfokus wird durch einen Verschiebetisch mit Mikrometerschraube (Auflösung: 10 µm) bewerkstelligt (nicht eingezeichnet) (nach Lit. [28]).

al. wurde keine fokussierende Linse verwendet, sondern die Probe am Ende einer optischen Monomodenfaser befestigt. Um die emittierten Photonen optimal zu sammeln, wird die Probe in den gemeinsamen Fokus einer Linse, die den Laser-

[*] Der an diesem speziellen Problem nicht interessierte Leser kann diesen Abschnitt überspringen.

strahl fokussiert, und eines Paraboloids mit numerischer Apertur von ungefähr 1 gebracht. Die Probe ist auf einem transparenten Substrat aus einem Alkalimetallhalogenid befestigt, um Raman-Streuung erster Ordnung vom Substrat zu verhindern. Die emittierte Strahlung durchläuft dann einen Langpaßfilter, bevor sie mit einem Photonenzähler detektiert wird.

Das erzielbare SNR für die Detektion einzelner Moleküle in einem Festkörper mit Fluoreszenzanregung kann durch Gleichung (d) angenähert werden.

$$\frac{S_1}{(\text{Rauschen})_{\text{rms}}} = \frac{D \Phi_f \sigma P_0 \tau / A h \nu}{\left[\frac{D \Phi_f \sigma P_0 \tau}{A h \nu} + C_b P_0 \tau + N_d \tau \right]^{1/2}} \quad (\text{d})$$

S_1 ist das Fluoreszenzsignal von einem Molekül im Maximum, Φ_f die Fluoreszenzquantenausbeute, σ der Absorptionsquerschnitt in Resonanz, P_0 die Laserleistung, τ die Integrationszeit (Zählintervall), $h\nu$ die Photonenergie, N_d die Dunkelzählrate und C_b die Untergrundzählrate pro Watt Anregungslichtleistung. Der Faktor $D = \eta_Q F_p F_f F_i$ beschreibt die Gesamteffizienz für die Detektion der Photonen, wobei η_Q die Quantenausbeute des Photomultipliers ist, F_p der Bruchteil des Emissionsraumwinkels, der durch den Paraboloid eingesammelt wird, F_f der Bruchteil der emittierten Fluoreszenz, die durch den Langpaßfilter geht, und F_i die totale Transmission der Fenster und Kollektionsoptik auf dem Weg zum Photomultiplier. Die drei Terme im Nenner repräsentieren die Beiträge des Schrottrauschens der emittierten Fluoreszenz, des Untergrunds und des Dunkelsignals.

Um bei maximaler Kollektionseffizienz D optimales SNR zu erreichen, sind nach Gleichung (d) eine Reihe wichtiger Kriterien zu erfüllen. Erstens müssen der Absorptionsquerschnitt im Maximum σ und die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f des Absorbers in der Matrix so groß wie möglich sein. Weiterhin soll die Fläche des Laserstrahles auf der Probe so klein wie möglich sein, was eine starke Fokussierung des Strahles erfordert. Die Leistung P_0 kann nicht beliebig erhöht werden, da dann aufgrund von Sättigungseffekten der Absorptionsquerschnitt im Maximum abnimmt^[53]: $\sigma \rightarrow \sigma(I) = \sigma_0 / (1 + I/I_s)$; I ist die Laserintensität. Um I_s für organische Moleküle zu maximieren, ist es günstig, wenn die Triplettquantenausbeute gering und die Triplettlebenszeit kurz ist (Ausdrücke für I_s sind publiziert^[54]).

Als ein konkretes Beispiel für die Anwendung der Gleichung (d) auf ein spezifisches System werden wir nun die Parameter zur Beschreibung von Pentacen in *p*-Terphenyl betrachten. Vorausgegangene Arbeiten haben gezeigt, daß $\Phi_f = 0.78$ ^[57] und $\sigma = 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ ist^[23]. Für I_s verwenden wir den gemessenen Wert 2.5 mWcm^{-2} ^[55], der niedriger ist als der Wert, den man aus publizierten photophysikalischen Parametern^[28, 57] berechnen würde. Die Kollektionsoptik und der GaAs-Photovervielfacher führen zu einer Detektionseffizienz von $D = 0.01$ und Untergrund- und Dunkelzählrate sind $C_b = 7 \times 10^{10} \text{ Zählereignisse/W}^{-1} \text{s}^{-1}$ bzw. $N_d = 30 \text{ cps}$ (counts per second). Mit diesen Werten kann eine dreidimensionale Auftragung des Signal-Rausch-Verhältnisses für eine Integrationszeit von 1 s in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Strahlfläche (Abb. 8) erstellt werden. Es ist einleuchtend, daß bei konstanter Fläche des Laserstrahles eine optimale Leistung existiert, die den gegen-

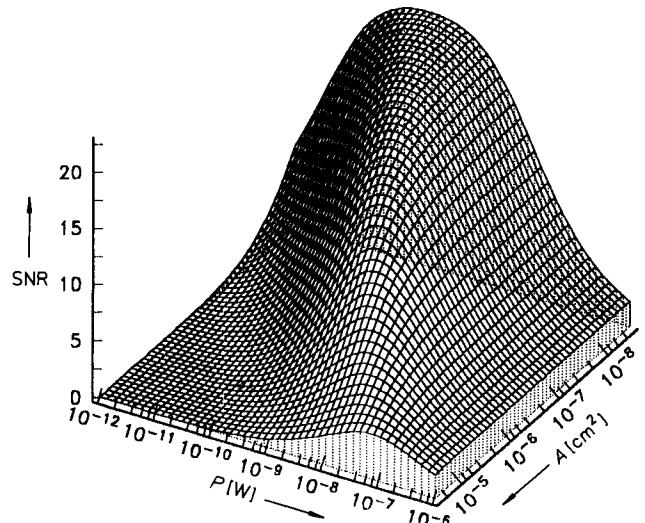


Abb. 8. Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) in der Fluoreszenzanregung von Pentacen in *p*-Terphenyl in Abhängigkeit von der Laserleistung P und der Laserstrahlfläche A .

läufigen Trend des sättigenden Fluoreszenzsignals und des linear (mit P) anwachsenden Untergrundsignales maximiert. Die in Abbildung 7 gezeigte Vorrichtung zur Fokussierung mit der Linse erlaubte einen Fokus der Größe $\approx (5 \mu\text{m})^2$, der ungefähr den Mittelpunkt der Flächenachse in Abbildung 8 darstellt. Die mit Gleichung (d) bestimmten SNR-Werte stimmen relativ gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Bei immer kleiner werdender Strahlfläche strebt das SNR gegen einen Grenzwert. Dieses Verhalten ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Sättigung und Schrottrauschen; wird die Fläche kleiner und kleiner, muß die Leistung bis zu dem Punkt reduziert werden, ab dem das SNR vom Schrottrauschen des detektierten Signals dominiert wird [erster Term im Nenner von Gleichung (d)].

Selbstverständlich muß bei Untersuchungen an einzelnen Molekülen im Festkörper noch ein wichtiger physikalischer Effekt berücksichtigt werden, der in Gleichung (d) vernachlässigt wurde. Permanentes spektrales Lochbrennen (PSHB), das für bestimmte Dotierungen in Kristallen beobachtet wird und nahezu generell in amorphen Matrices auftritt, kann dazu führen, daß der einzelne Absorber seine Absorptionsfrequenz ändert, bevor er genügend Photonen emittiert hat, um vom Untergrund unterschieden werden zu können. Wie weit Lochbrennen toleriert werden kann, hängt von der Gesamtzahl molekularer Anregungen ab, die notwendig sind um ein ausreichendes SNR zu produzieren. Als Faustregel für praktische Situationen mit einer Kollektionseffizienz von $\approx 1\%$ gilt, daß ungefähr 10^5 Anregungen notwendig sind, um ein SNR in der Größenordnung von 10 bei einer Integrationszeit von 1 s zu erreichen. Das wiederum schränkt die Lochbrennquantenausbeute auf Werte $\leq 10^{-6}$ ein. Tatsächlich ist anzunehmen, daß dies der am stärksten limitierende Faktor für die Auswahl von Systemen ist, in denen die Einzelmolekül-Detektion möglich ist.

4.2. Fluoreszenzanregungsmessungen mit Pentacen in *p*-Terphenyl

Ausgehend von den SMD-Experimenten mit FM-Detektion erkannten Orrit et al., die erstmals die Fluoreszenzanre-

gung mit hoher Kollektionseffizienz einsetzen, daß Pentacen in *p*-Terphenyl für diese Methode ein nahezu ideales System ist^[25]. In Abbildung 9 sind die ersten Spektren zu sehen, die mit einem Aufbau ähnlich dem in Abbildung 7 – es wurde lediglich eine optische Faser anstatt einer Linse verwendet – aufgenommen wurden. Die Probe selbst bestand aus einem dünnen sublimierten Plättchen, wodurch das Streuvolumen reduziert wird. In den oberen Spektren erscheinen die Signale der einzelnen Moleküle nur als isolierte Punkte; die Verkleinerung des Durchstimmmbereiches im unteren Spektrum zeigt ein deutliches, wohldefiniertes Profil eines Signals eines einzelnen Moleküls mit stark verbessertem SNR. Diese Ergebnisse veranlaßten die meisten Experimentatoren, die Fluoreszenzanregungstechnik zu verwenden.

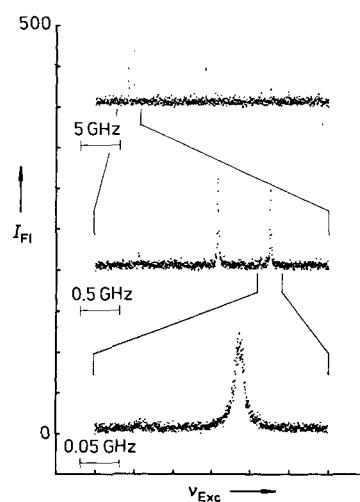


Abb. 9. Fluoreszenzanregungsspektren einzelner Pentacenmoleküle in *p*-Terphenyl bei 1.8 K (nach Lit. [25]). v_{Exc} = Anregungsfrequenz, I_{Fl} = Fluoreszenzintensität in willkürlichen Einheiten.

Die inhomogene Bande kann nun über einen weiten Wellenlängenbereich vermessen werden, und die erhaltenen Daten können der schematischen Darstellung in Abbildung 1 gegenübergestellt werden. Abbildung 10 zeigt die Daten für ein $\approx 10 \mu\text{m}$ dickes, sublimiertes Plättchen von Pentacen in *p*-Terphenyl mit niedriger Konzentration^[28], das sehr sorgfältig montiert wurde, um Verspannungen zu vermeiden. Das 18 GHz breite Spektrum, das durch das Verstimmen eines Lasers mit 3 MHz Linienbreite erhalten wurde, besteht aus 20000 Punkten; um die ganze Feinstruktur wiederzugeben, bräuchte man mehrere Meter Platz. In Abbildung 10 oben ist der Frequenzbereich dargestellt, der vom zentralen Bereich der inhomogenen Bande der O₁-Einbaulage bei 592.321 nm eingenommen wird. Die Strukturen, die wie Rauschen erscheinen, sind kein Rauschen; sie geben direkt die statistische Feinstruktur (SFS) wieder, die in Abschnitt 2 beschrieben wurde. Diese Struktur ist statisch und reproduzierbar und stammt direkt von statistischen Variationen in der spektralen Anzahldichte der Absorber in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Es ist offensichtlich, daß die inhomogene Bande weit entfernt ist von einer Gaußform und die Flügel sich, viele Standardabweichungen vom Zentrum entfernt, sowohl ins Rote als auch ins Blaue erstrecken.

Interessanter sind jedoch die spektralen Strukturen in den Flügeln der inhomogenen Bande (Abb. 10 unten). Bei einer Verstimmung von -2.7 GHz und auch anderswo sind sauber

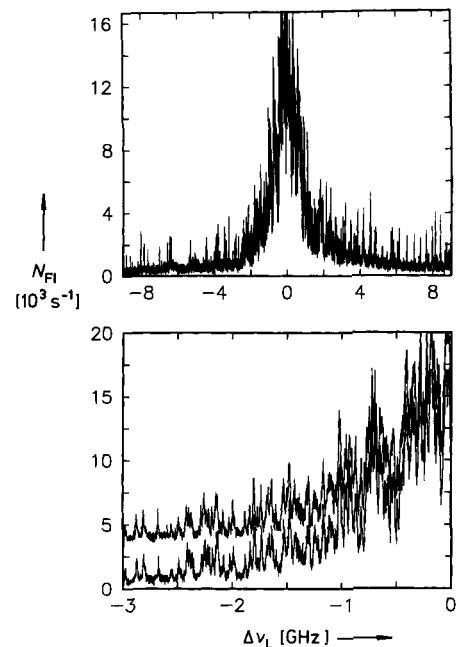


Abb. 10. Fluoreszenzanregungsspektrum von Pentacen in *p*-Terphenyl bei 1.5 K. Der Wert 0 auf der Frequenzachse entspricht einer Wellenlänge von 592.321 nm, was ungefähr mit dem Maximum der inhomogenen Bande übereinstimmt. N_{Fl} = Fluoreszenzzählrate. Δv_L = Laserverstimmung. Die Einheit 10^3 s^{-1} bedeutet 10^3 Zählereignisse pro Sekunde. Oben: Anregungsspektrum, das über einen Zeitraum von 10 min mit 2 nW Laserleistung aufgenommen wurde. Unten: Zwei Spektren im Flügel der inhomogenen Bande auf einer vergrößerten Skala (das obere Spektrum wurde gegenüber dem unteren verschoben). Die isolierten Signale im Ausläufer der Bande sind die Anregungssignale einzelner Pentacenmoleküle (nach Lit. [28]).

aufgelöste individuelle Maxima einzelner Moleküle zu sehen. Ähnliche Spektren einzelner Moleküle finden sich auch auf der blauen Seite der inhomogenen Bande. Die leichte Variation der Höhe der Absorptionsmaxima der einzelnen Moleküle liegt daran, daß einige der Moleküle nicht exakt im Zentrum des gaußförmigen Intensitätsprofils des Laserstrahles liegen. Die Gesamtkonzentration dieser Probe an Pentacenmolekülen kann direkt abgeschätzt werden, indem man die Moleküle zählt. Man erhält einen Wert von $1.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ oder $8 \times 10^{-9} \text{ mol mol}^{-1}$. Wenn die Konzentration verändert wird oder die Proben unterschiedlicher Verspannung unterworfen sind, kann die inhomogene Linienbreite über einen großen Bereich variiieren. Bei manchen Proben, die mit Epoxidkleber an eine optische Faser angeklebt wurden, wurde beobachtet (wie in Abb. 9 und durch die IBM-Gruppe bestätigt), daß die Verspannungen sehr groß werden können und sich die inhomogene Bande über mehrere hundert GHz im Frequenzraum ausdehnt.

Bei der sorgfältigen Analyse des Signals eines individuellen Moleküls kann die lebenszeitlimitierte Linienbreite von $7.8 \pm 0.2 \text{ MHz}$ beobachtet werden (Abb. 11). Dieser Wert stimmt sehr gut mit früheren Ergebnissen aus Photonen-echo-Experimenten mit einer Vielzahl von Pentacenmolekülen überein^[38, 58]. Das Anregungsprofil des einzelnen Moleküls wird, wie erwartet, gut durch ein Lorentz-Profil wiedergegeben, da jegliche inhomogene Verbreiterung eliminiert wurde. Die Laserintensität, die für diese Messungen erforderlich war, betrug 0.5 mWcm^{-2} (Laserleistung: 89 pW), und es wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, den störenden Laserdrift-Effekt während der Messung zu eliminieren.

Generell ist die homogene Linienbreite (Halbwertsbreite, FWHM, Full Width at Half-Maximum) eines optischen Überganges durch Gleichung (e) gegeben, wobei T_1 die Lebenszeit des angeregten Zustandes und T_2^* die (reine) Phasenrelaxationszeit („Dephasing“) ist. Reine Dephasing-Effekte ändern die Phase des angeregten Überganges ohne energetische Relaxation; so etwas tritt z.B. auf, wenn ein Gitterphonon an der Dotierung gestreut wird. Bei Pentacen in *p*-Terphenyl geht T_2^* bei niedrigen Temperaturen ($T < 4$ K) gegen unendlich, da die Wirtphononen und lokale Moden faktisch eingefroren werden. Deshalb ist die homogene Linienbreite in Abbildung 11 gänzlich durch den Lebenszeitbeitrag T_1 gegeben. An dieser Stelle ist es wichtig, sich vor

$$\Delta\nu_H = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (e)$$

senrelaxationszeit („Dephasing“) ist. Reine Dephasing-Effekte ändern die Phase des angeregten Überganges ohne energetische Relaxation; so etwas tritt z.B. auf, wenn ein Gitterphonon an der Dotierung gestreut wird. Bei Pentacen in *p*-Terphenyl geht T_2^* bei niedrigen Temperaturen ($T < 4$ K) gegen unendlich, da die Wirtphononen und lokale Moden faktisch eingefroren werden. Deshalb ist die homogene Linienbreite in Abbildung 11 gänzlich durch den Lebenszeitbeitrag T_1 gegeben. An dieser Stelle ist es wichtig, sich vor

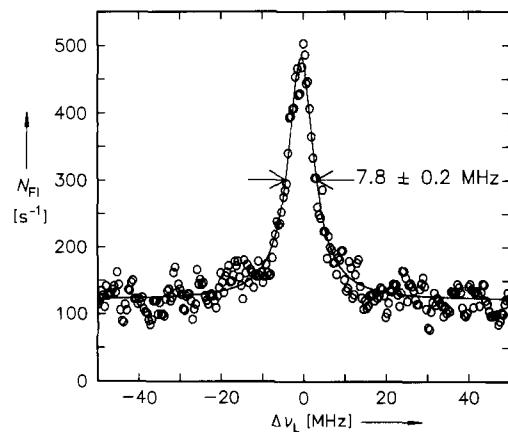


Abb. 11. Fluoreszenzanregungsspektrum eines einzelnen Pentacenmoleküls in einem sublimierten *p*-Terphenylkristall ($T = 1.5$ K), das mit kleiner Laserleistung aufgenommen wurde. 0 MHz $\equiv 592.407$ nm, was im Flügel der inhomogenen Bande liegt. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung eines Lorentz-Profilen an die Daten (nach Lit. [26]).

Augen zu führen, daß in Lochbrennexperimenten^[16] die Breite des spektralen Loches prinzipiell durch zweimal den Wert der homogenen Linienbreite gegeben ist, da ein spektrales Loch die Faltung des Populationsloches (mit der Breite $\Delta\nu_H$, erzeugt durch den Brennvorgang) mit der homogenen Linienbreite (erzeugt durch den Ausleseprozeß) ist. In vielen realen Systemen (speziell in amorphen) kann jedoch die Lochbreite aufgrund von spektraler Diffusion, die auf einer breiten Zeitskala abläuft, viel größer sein als $2\Delta\nu_H$ ^[59]. Der Einfluß der spektralen Diffusion auf die Linienform eines einzelnen Moleküls in einer Polymermatrix ist in Abschnitt 6 beschrieben. Bemerkenswert ist hier, daß die Linienform in Abbildung 11 weder durch spektrale Diffusion noch durch reines Dephasing beeinflußt ist. Die Breite ist auf den kleinsten nach Gleichung (e) erlaubten Wert gefallen und repräsentiert daher die wahre homogene Linienbreite.

Indem man den Laserfokus auf der Kristallfläche verschiebt und bei jeder neuen Position Spektren aufnimmt, kann man Signale einzelner Moleküle registrieren, die sowohl in der Frequenz als auch örtlich aufgelöst sind. Es ist also möglich, eine „spektrale Landschaft“ der Probe aufzunehmen, ähnlich der für die statistische Feinstruktur bei hoher Konzentration nahe dem inhomogenen Bandenzentrum (siehe

Abb. 5). In Abbildung 12 ist eine farbige, dreidimensionale Auftragung der Spektren gezeigt, die mit einer Serie von räumlich überlappenden Laserstrahlen im Abstand von $0.57\text{ }\mu\text{m}$ aufgenommen wurden. Die Verschiebung auf der

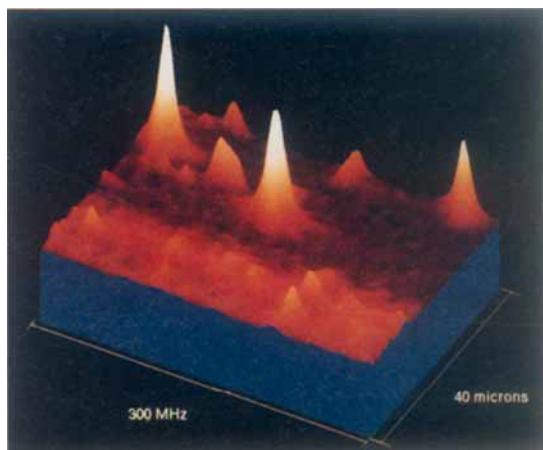


Abb. 12. Spektrale Landschaft aus den Fluoreszenzanregungssignalen einzelner Pentacenmoleküle in einem *p*-Terphenylkristall ($T = 1.5$ K). Die horizontale Achse erstreckt sich über 300 MHz, wobei der Wert in der Mitte der Achse 592.544 nm entspricht. Die zweite Achse ist das Ergebnis aufeinanderfolgender Aufnahmen der Anregungsspektren (Zeitdauer für die Aufnahme eines Spektrums: 2 min), wobei zwischen jedem Spektrum der Laserfokus lateral um $0.57\text{ }\mu\text{m}$ verschoben wurde. Damit ergab sich insgesamt eine Verschiebung von $40\text{ }\mu\text{m}$. Die vertikale Skala gibt die Intensität des Fluoreszenzsignals wieder.

räumlichen Achse wurde durch Translation des einfallenden Laserstrahles bewerkstelligt. Innerhalb des Durchstimmbereiches von 300 MHz treten isolierte Anregungssignale einzelner Moleküle bei den Laserfrequenzen von $+20$ MHz, $+130$ MHz und -120 MHz (relativ zur Mitte des Durchstimmbereiches) auf und bei den räumlichen Positionen 30 , 35 und $40\text{ }\mu\text{m}$. Die Form eines Anregungssignals auf der Positionsachse ist ein direktes Maß für das (gaußförmige) Intensitätsprofil des Laserstrahles im Kristall, erfaßt durch die Fluoreszenzemission eines Moleküls. Die räumliche Breite (FWHM) eines Signals in Abbildung 12 und daher des Laserfokus beträgt $\approx 5 \pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$. Die Stärke der Fluoreszenzsignale variiert, da sich nicht alle Moleküle direkt im Zentrum des Laserfokus befinden und daher unterschiedliche Laserintensitäten „spüren“. Die Frequenzbreite der Signale in Abbildung 12 ist – aufgrund der höheren Anregungsintensität – etwas größer als die lebenszeitlimitierte Breite (Abb. 11). Die übrigen unsymmetrischen Signale in dieser Abbildung stammen von Molekülen, die spektral diffundieren. Dieser Effekt wird detaillierter im nächsten Abschnitt diskutiert.

Spektren, wie sie in Abbildung 11 dargestellt sind, eignen sich in idealer Weise für detaillierte Untersuchungen. So wurden unter anderem das intensitätsabhängige Sättigungsverhalten sowohl der Linienbreite als auch der Emissionsrate für einzelne Moleküle im Flügel der inhomogenen Bande ermittelt. Man erhält einen Wert für die Sättigungsintensität von $I_s = 2.5\text{ mWcm}^{-2}$ ^[28]. Wegen der gaußförmigen Intensitätsverteilung des Laserstrahles und der Schwierigkeit, den Durchmesser des Laserfokus auf der Probe zu bestimmen, ist es gewöhnlich problematisch, absolute Intensitätsbestimmungen durchzuführen. In diesem Fall kann jedoch einfach das einzelne Molekül als Sonde genommen werden, um den La-

serstrahldurchmesser zu ermitteln. Im Grenzfall hoher Intensitäten sättigt die Fluoreszenzemissionsrate im Maximum bei $(7.2 \pm 0.7) \times 10^5$ Photonen pro Sekunde. Während die Emissionsrate im Maximum der Linie sättigt, nimmt die Emissionsrate in den Flügeln der Linie weiterhin zu, und die homogene Linie verbreitert sich nach der erwarteten Gesetzmäßigkeit [Gl. (f)]^[60].

$$\Delta v_{\text{FWHM}}(I) = \Delta v_{\text{FWHM}}(0)[1 + I/I_s]^{1/2} \quad (\text{f})$$

Es ist bemerkenswert, daß die Größe von I_s , die man nach bekannten photophysikalischen Parametern für Pentacen in *p*-Terphenyl erhält, um mehr als einen Faktor 20 höher liegt. Die genaue Ursache für diese Diskrepanz ist nicht bekannt; es ist jedoch möglich, daß sich einige der photophysikalischen Parameter der Moleküle verändert haben, die in den Flügeln der inhomogenen Bande liegen. Wahrscheinlich sind davon eher die Intersystem-Crossing-Rate oder die Triplettlebenszeit als die Fluoreszenzlebenszeit beeinflußt, da das Intersystem Crossing leichter durch etwaige Verzerrungen der Molekülgeometrie beeinflußt wird^[56].

Die Linienbreite (FWHM) der Signale einzelner Pentacenmoleküle kann auch als Funktion der Temperatur gemessen werden. Derartige Daten konnten bis zu 10 K registriert werden^[28], wo die Linienbreite bereits fast um einen Faktor 100 gegenüber dem Tief temperaturwert zugenommen hat. Der Datensatz stimmt ausgezeichnet mit den Ergebnissen älterer Photonen-Echo-Experimente überein^[15, 61, 62], bei denen die Temperaturabhängigkeit der Echozerfallszeit durch Dephasung über eine Librationsmode des Pentacens mit der Energie $\Delta E/k = 38 \pm 1$ K = 27 ± 0.7 cm⁻¹^[61] beschrieben werden konnte. Für alle bisher untersuchten einzelnen Pentacenmoleküle wurde die gleiche Temperaturabhängigkeit gefunden, weshalb die Annahme gerechtfertigt ist, die lokale Mode sei eine intrinsische Eigenschaft der Dotierung und nicht beeinflußt durch die lokale Umgebung. Dieser Befund kontrastiert zu den Messungen der lokalen elektrischen Felder, die eine Verteilung zeigen (Abschnitt 7).

5. Messung der spektralen Diffusion eines einzelnen Moleküls im Festkörper

Im Verlauf der Fluoreszenzanregungsstudien mit Pentacen in *p*-Terphenyl von Ambrose et al. wurde ein unerwarteter physikalischer Effekt beobachtet: Spektrale Diffusion einzelner Pentacen-Dotierungsmoleküle in einem Kristall bei 1.5 K^[27]. Unter spektraler Diffusion sind Verschiebungen der Resonanzfrequenz eines Absorbers in einer niedrig konzentrierten Probe gemeint, die auf Veränderungen des Wirtes in der Nähe des Absorbers zurückzuführen sind, und nicht Energietransfervorgänge, die zwischen Dotierungsmolekülen in hochkonzentrierten Proben stattfinden können^[37]. Es wurden zwei Klassen von Dotierungsmolekülen identifiziert: Die Mittenfrequenzen von Molekülen der Klasse I sind stabil, die der Moleküle der Klasse II zeigen spontane Sprünge von 20–60 MHz auf einer Zeitskala von 1–420 s. Einzelne Moleküle der Klasse II verursachten die verzerrten Signale in Abbildung 12, die den Eindruck hinterließen, mit jeder neuen Aufnahme verändere sich ihre Form. In Abbildung 13 ist das Verhalten eines bestimmten Mole-

küls der Klasse II deutlicher zu erkennen. Hierbei wurde der Laser mit höherer Geschwindigkeit durchgestimmt (eine Aufnahme in 2.7 s), so daß die spektrale Lage eines Moleküls mit besserer Zeitauflösung verfolgt werden konnte. In der oberen Hälfte der Abbildung ist zu erkennen, in welcher Weise sich die Resonanzfrequenz eines spektral „springenden“ Moleküls der Klasse II mit der Zeit entwickelt, wobei jedes einzelne der Spektren digital geglättet wurde. Mit einem digitalen Transientenrekorder wurde die Mittenfrequenz in jedem Spektrum lokalisiert und, wie in der unteren Hälfte von Abbildung 13 dargestellt, als Funktion der Zeit registriert. Die optische Übergangsgenergie dieses Absorbers scheint sich innerhalb eines bevorzugten Wertebereiches zu bewegen, und der Absorber führt Frequenzsprünge innerhalb dieses Bereiches aus, die diskontinuierlich auf der experimentellen Sekunden-Zeitskala sind. Diese Art des Sprungverhaltens konnte für etliche Absorber der Klasse II beobachtet werden. In einem Fall gelang es, ein einzelnes Moleköl zu finden, das zwischen nur zwei Frequenzen hin und her sprang; Springen zwischen einer größeren Zahl von Resonanzfrequenzen war jedoch sehr viel häufiger zu beobachten (siehe unten).

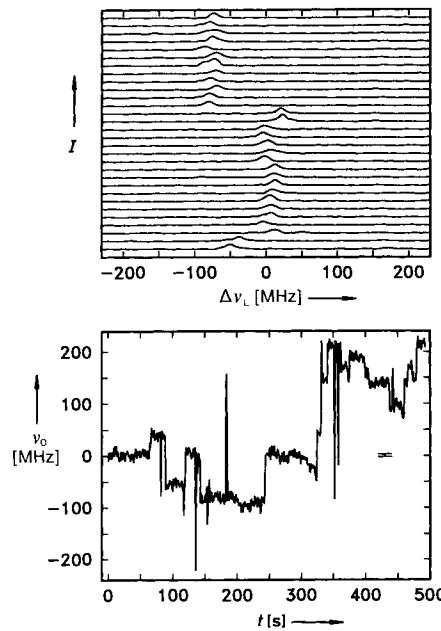


Abb. 13. Spektrale Sprünge in der Resonanzfrequenz ν_0 eines einzelnen Pentacenmoleküls der Klasse II in einem *p*-Terphenylkristall ($T = 1.5$ K). Die obere Hälfte der Abbildung zeigt individuelle Anregungsspektren, die nacheinander aufgenommen wurden (Dauer der Aufnahme eines Spektrums: 2.7 s). Das Maximum in jedem Spektrum wurde unten als Funktion der Zeit t dargestellt (nach Lit. [28]). $\Delta\nu_L$ = Laserverstimmung.

Bevor andere Arten des Verhaltens zusammengefaßt werden, müssen zwei folgenreiche Beobachtungen vorgestellt werden: Erstens war das Auftreten von Absorbern der Klasse II sehr häufig in den Flügeln der inhomogenen Bande (40 % der untersuchten Moleküle bei einem Abstand von $+0.23$ nm vom Bandenzentrum diffundierte); im Bereich zwischen 0.003 und 0.01 nm vom Bandenzentrum waren jedoch nur Moleküle der Klasse I beobachtbar. Der Anteil der Pentacenmoleküle der Klasse II stieg für weiter entfernt vom Bandenzentrum liegende Wellenlängen immer mehr an, weshalb es naheliegt, die Unordnung des Kristalls als Ursache

der spektralen Bewegung zu vermuten. Zweitens hing die Sprungrate nicht von der Laserleistung ab, die zur Aufnahme der Fluoreszenzanregungsspektren eingestrahlt wurde. Primär deshalb wurden die beobachteten Frequenzsprünge einem spontanen Prozeß zugeschrieben, anstatt einem lichtinduzierten spektralen Lochbrennprozeß^[25, 26].

Das in Abbildung 13 dargestellte Verhalten verweist auf relativ diskontinuierliche Veränderungen der Resonanzfrequenz, aber tatsächlich wurde ein breites Muster der Sprungcharakteristika gefunden. Ein Beispiel ist in Abbildung 14 zu sehen, in der auch der Einfluß einer Temperaturerhöhung verdeutlicht wird. Diese Messungen der zeitlichen Abhängigkeit der Resonanzfrequenz eines einzelnen Moleküls stammen von einer Probe, die auf das Ende einer optischen Faser aufgebracht war, das sich im Fokus des Parabolkollektors befand. Dieser Absorber „wandert“ ziellos im Frequenzraum und wurde in jedem Spektrum bei einer neuen Frequenz gefunden. Während der 1600 s dauernden Messung bei 1.5 K (Abb. 14 oben) beschränkte sich das spektrale „Wandern“ dieses Absorbers auf einen Frequenzbereich von ca. 500 MHz. Bei 4.0 K (Abb. 14 unten) vergrößert sich dieser Bereich auf 700 MHz, und die spektrale Diffusionsrate ist höher. Die Ursache dafür könnte in einer größeren Zahl kleinerer Frequenzsprünge zwischen den 2.7 s für die Datenaufnahme pro Spektrum liegen oder die Weite der Frequenzsprünge könnte sich mit der Temperatur erhöht haben.

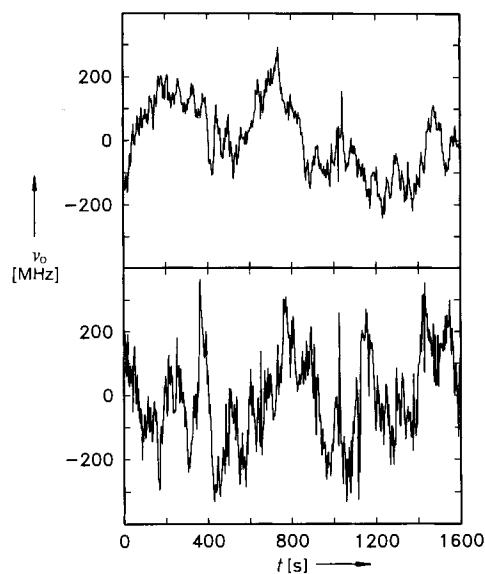


Abb. 14. Qualitative Zunahme der spektralen Diffusionsrate bei steigender Temperatur. In den beiden Abbildungen ist die Verschiebung der Resonanzfrequenzen ν_0 eines spektral springenden Moleküls bei einer Anregungswellenlänge von 592.582 nm dargestellt. Dieses Molekül springt häufig und erscheint in jedem Spektrum bei einer neuen Frequenz (Zeitdauer für die Aufnahme eines Spektrums: 2.7 s). Durch Erhöhung der Temperatur von 1.5 K (oberes Bild) auf 4.0 K (unteres Bild) vergrößert sich die spektrale Diffusionsrate und der Sprungbereich (nach Lit. [28]).

Zur Identifikation der Quelle der spektralen Diffusion wäre es äußerst hilfreich, eine detaillierte Temperaturabhängigkeit für eine geeignet definierte mittlere Sprungrate zu ermitteln. Solche Messungen waren aus technischen Gründen bislang nicht möglich, da es schwierig ist, ein einzelnes Molekül über einen weiten Temperaturbereich zu verfolgen. Bei Proben, die auf das Ende einer optischen Faser geklebt wurden, fand man fast ausschließlich Moleküle, die wie in Abbil-

dung 14 gezeigt, durch den Frequenzraum „wandern“ und damit die erhöhte Unordnung in diesen Proben widerspiegeln. Auch mit dem Linsenaufbau (Abb. 7) sollte es möglich sein, brauchbare temperaturabhängige Daten zu erhalten, indem man mit ^3He oder einem Mischungskryostaten die Probe unter 1.5 K abkühlt.

In Abbildung 15 ist abschließend ein weiteres Beispiel des faszinierenden Phänomens der spektralen Diffusion dargestellt. Hier wird die Resonanzfrequenz eines anderen Pentacenmoleküls bei 1.5 K über einen Zeitraum von 1.6 h verfolgt. Der generelle Trend der Absorption dieser Dotierung, die sich an der niederenergetischen Seite der inhomogenen Bande befindet, ist ein „Kriechen“ durch aufeinanderfolgende Sprünge hin zu höheren Frequenzen. Die Verweilzeiten bei einer bestimmten Frequenz betragen bis zu 30 s, wonach das Moleköl dann jeweils bei einer neuen, höheren Frequenz auftaucht. Dieses „kriechende“ Pentacenmoleköl könnte sich in einer Umgebung befinden, die bei 1.5 K strukturell relaxiert. Die neue Umgebung entspricht hier wohl immer mehr denen, die in der Nähe des Bandenmaximums gefunden werden.

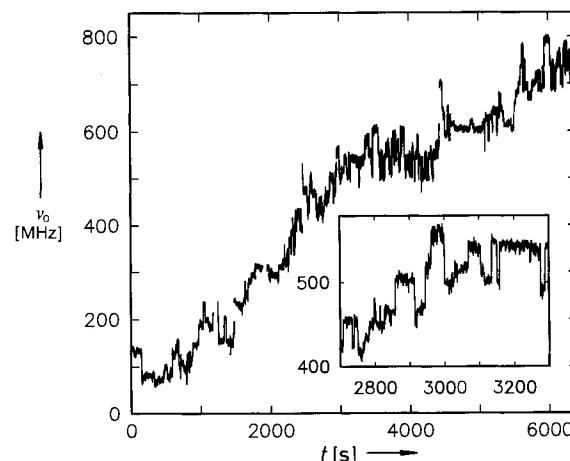


Abb. 15. „Frequenzkriechen“ eines spektral diffundierenden Pentacenmoleküls über einen längeren Zeitraum. Die Resonanzfrequenz ν_0 dieses Moleküls der Klasse II, das bei ungefähr 592.544 nm absorbiert (auf der langwelligen Seite der inhomogen verbreiterten O_1 -Bande), springt spektral nicht mehr als 100 MHz auf einer kurzen Zeitskala. Der Gesamtrend während der Beobachtungszeit von 1.6 h geht jedoch kontinuierlich hin zu höheren Frequenzen. Der vergrößerte 600 s-Ausschnitt zeigt die individuellen Sprünge in der Größenordnung < 80 MHz (nach Lit. [28]).

Die Resonanzfrequenz eines Dotierungsmoleküls innerhalb einer inhomogen verbreiterten Bande ist extrem empfindlich gegenüber Verspannungen am Ort des Moleküls. Deshalb kann man annehmen, die spektralen Sprünge seien die Folge einer Kopplung der Klasse-II-Pentacenmoleküle an ein (bisher nicht identifiziertes) Ensemble von Zwei-Niveau-Systemen (TLS, two-level system) des Wirtkristalles, bei denen phononenunterstützte Tunnelprozesse oder thermisch aktivierte Barrierenübergänge stattfinden. Eine mögliche Quelle für die Tunnelübergänge könnten diskrete Librations des zentralen Phenylringes um die *p*-Terphenylmolekülachse sein. Wie Abbildung 3 zeigt, existiert für die *p*-Terphenylmoleküle ein bestimmter Diederwinkel zwischen dem zentralen und den beiden äußeren Phenylringen, der von der spezifischen Position im Kristall abhängt^[4, 3]. Wenn die bei Raumtemperatur monokline Kristallstruktur bei 170 K trik-

lin wird, kann dieser Übergang zur Entstehung einkristalliner Domänen führen, obwohl der Phasenübergang nicht zur Zerstörung der Probe führt^[63]. Die *p*-Terphenylmoleküle an einer Domänengrenze können für die Tunnelbewegung des zentralen Phenylringes eine erniedrigte Barriere aufweisen, und Pentacenmoleküle in der Nähe der Domänengrenze würden dann solche lokale Bewegungen „spüren“ und das Verhalten der Klasse II zeigen. Weitere Experimente sind jedoch notwendig, um die molekularen Bewegungen, die diesen Effekt verursachen, genauer zu identifizieren. Selbstverständlich unterscheidet sich die hier in einem kristallinen System beobachtete spektrale Diffusion prinzipiell nicht von den spektralen Diffusionsprozessen in amorphen Materialien, wo sie eine wichtige Rolle spielen^[64]. Am bemerkenswertesten ist die Tatsache, daß mit der SMD-Technik spektrale Veränderungen für jedes individuelle Dotierungsmolekül in Echtzeit verfolgt werden können; es muß kein Ensemblemittelwert über „äquivalente“ Zentren gebildet werden.

6. Spektroskopie einzelner Moleküle in polymeren Matrices

6.1. Physikalische Eigenschaften von Gläsern und Polymeren bei tiefen Temperaturen

Die bisher beschriebenen Experimente wurden mit einzelnen Dotierungsmolekülen durchgeführt, die in eine kristalline Matrix eingebaut waren. Amorphe Systeme wie Gläser oder Polymere haben bei tiefen Temperaturen eine Vielzahl interessanter Eigenschaften, die sie von kristallinen Materialien unterscheiden^[65]. Eine Fülle von Informationen über die Dynamik amorpher Systeme bei tiefen Temperaturen erhält man durch Dotierung dieser Materialien mit optischen Zentren, welche dann mit Techniken der optischen Linienverschärfung – Fluoreszenzlinienverschärfung^[37], permanentes spektrales Lochbrennen^[14] und Photon-Echos^[59] – untersucht werden können.

Um die optischen Eigenschaften dieser Systeme zu verstehen, ist eine kurze Beschreibung des amorphen Zustandes notwendig. Ein glasartiges oder amorphes Material ist durch eine komplexe, multidimensionale Potentialhyperfläche charakterisiert. Nach dem Modell der Zwei-Niveau-Systeme (Two Level Systems, TLS) kann die Potentialhyperfläche näherungsweise als eine Verteilung asymmetrischer Doppelmulden-Potentiale oder sogenannter TLS aufgefaßt werden. Beim TLS-Modell wird angenommen, daß bei tiefen Temperaturen nur die beiden niedrigsten Energiezustände jeder Doppelmulde von Bedeutung sind. Übergänge von einer Seite des Doppelmuldenpotentials zur anderen werden durch phononenunterstütztes Tunneln induziert, das durch Änderungen der lokalen Struktur des Glases verursacht wird. Als eine wichtige Folge der breiten Verteilung von Barrierenhöhen und Muldenasymmetrien führt ein solches Modell auch zu einer breiten Verteilung von Zeitskalen, auf denen strukturelle Relaxationsprozesse ablaufen können. Wenn ein Absorber in den amorphen Festkörper als Dotierung eingebracht wird, kann dessen optischer Übergang an die TLS ankoppeln (z.B. durch Dipol-Dipol-Kopplung), und die Linienbreite des optischen Überganges reflektiert die dynamischen Prozesse im Wirt^[66].

Permanentes spektrales Lochbrennen (PSHB) ist ein wichtiger physikalischer Effekt, der häufig in amorphen Festkörpern auftritt. In PSHB-Experimenten wird mit schmalbandiger Laserstrahlung ein resonant absorbierendes Subensemble von Molekülen aus der inhomogenen Bande selektiert. Die optische Anregung führt entweder zu einer photochemischen Veränderung der angeregten Zentren oder zu photophysikalischen (nicht-photochemischen) Umlagerungen des Wirtes, und im Absorptionsspektrum kann sich ein schmales spektrales Loch bilden, da die veränderten Zentren nicht mehr bei der Laser-(Brenn)wellenlänge absorbieren. Während photochemisches Lochbrennen sowohl in amorphen als auch in kristallinen Systemen auftreten kann, ist der nicht-photochemische Prozeß ein nahezu universelles Phänomen in amorphen Materialien und wird wahrscheinlich durch TLS-Übergänge aufgelöst, die durch die Laseranregung induziert werden^[67]. Wird die Lochform als Funktion der Temperatur und/oder eines thermischen Cyclus gemessen^[16], kann Information über die Dynamik des Wirtes erhalten werden.

6.2. Detektion einzelner Perylenmoleküle in Polyethylen

Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen in Matrices, die keine Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, ist nicht-photochemisches Lochbrennen mit niedriger PSHB-Quantenausbeute möglich. Unter Berücksichtigung dieser wichtigen Voraussetzung wurde Perylen in einer Polyethylenmatrix als aussichtsreicher Kandidat für SMD ausgewählt^[29]. Zusätzlich liegen die photophysikalischen Parameter dieses Systems sehr günstig: Die homogene Linienbreite des optischen Überganges ist gering, der Absorptionsquerschnitt im Maximum ($\sigma_0 = 3.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$) und die Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_F = 0.98$) sind hoch, und die Triplettenbenszeit ist kurz.

Das Maximum der inhomogenen Bande des niedrigsten elektronischen Überganges von Perylen in Polyethylen liegt ungefähr bei 440 nm. Die Breite der inhomogenen Verteilung ist viel größer als in einem kristallinen System, und einzelne Moleküle konnten im roten Flügel der Verteilung zwischen 445 und 450 nm detektiert werden. In Abbildung 16 ist eine „spektrale Landschaft“ in Form ortsabhängiger Fluoreszenzanregungsspektren eines dünnen perylendotierten Polyethylenfilms bei 1.5 K dargestellt. Dieses Bild wurde im glei-

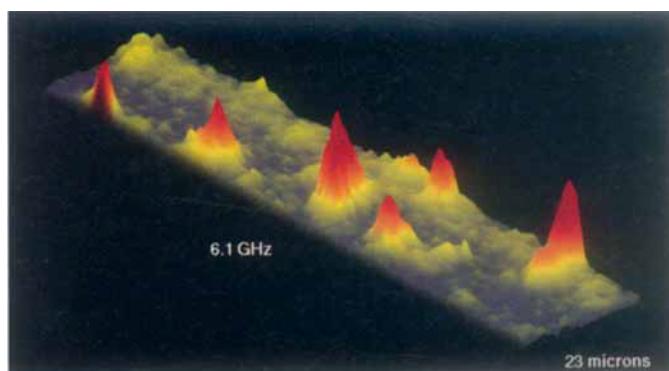


Abb. 16. Spektrale Landschaft mit den Fluoreszenzanregungsspektren einzelner Perylenmoleküle in einem Polyethylenfilm. Jeder „Berg“ repräsentiert die Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls, während der Laser in der Frequenz durchgestimmt (6.1 GHz, horizontale Achse) und räumlich über die Probe gefahren wird (23 μm, nach oben rechts verlaufende Achse).

chen Verfahren erzeugt wie Abbildung 12. Die Signalstärken der sechs hervorragenden Fluoreszenzsignale sind wiederum unterschiedlich, was teilweise daran liegt, daß die Moleküle unterschiedliche Laserintensitäten „spüren“. Zusätzlich sind jedoch in einer amorphen Matrix die Orientierungen der Übergangsdipolmomente der Absorber statistisch verteilt, und bei einer konstanten Polarisation des auffallenden Laserlichtes variieren die Fluoreszenzintensitäten der einzelnen Moleküle mit $\cos^2\theta$, wobei θ der Winkel zwischen der Polarisationsachse des Lasers und der Achse des Übergangsdipolmoments ist. Deshalb gibt es in diesem Fall zwei Mechanismen, die zu variierenden Signalintensitäten führen können. Bei einer genaueren Betrachtung der Signalformen entlang der Frequenzachse erkennt man, daß diese leicht verzerrt sind. Die Verzerrung beruht auf einem realen physikalischen Effekt, nämlich spektraler Diffusion, deren verschiedene Erscheinungsformen im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

6.3. Spektrale Diffusion in einer Polymermatrix

Im System Pentacen in *p*-Terphenyl war die Beobachtung von spektraler Diffusion eines einzelnen Moleküls sehr überraschend, da das Phänomen in einem kristallinen Material auftrat. Im Gegensatz dazu ist spektrale Diffusion in ungeordneten, amorphen Matrices wohlbekannt^[59, 68]. Im Bild der TLS lösen spontane (phononengetriebene) Übergänge in den Doppelmuldenpotentialen des Wirtes – die Dotierungsmoleküle befinden sich im elektronischen Grundzustand – die spektrale Diffusion aus. In Lochbrennexperimenten gibt sich die spektrale Diffusion durch die zeitliche Entwicklung der Lochform (Verbreiterung) nach dem Lochbrennprozeß zu erkennen^[69]. Wie äußert sich die spektrale Diffusion in Experimenten mit einzelnen Molekülen in einem Polymer?

Im System Perylen in Polyethylen gab es zwei Erscheinungsformen der spektralen Diffusion in den Spektren einzelner Moleküle^[70]. Erstens konnten während oder zwischen direkt hintereinander aufgenommenen Spektren (2.86 s für das Verstimmen des Lasers über den eingestellten Frequenzbereich) diskontinuierliche Sprünge im Frequenzraum in der Größenordnung von mehreren hundert MHz registriert werden, die an ähnliche Effekte im System Pentacen in *p*-Terphenyl (Abschnitt 5) erinnerten. Zweitens konnte eine Verbreiterung der Linienform einzelner Moleküle festgestellt werden, die von Molekül zu Molekül variierte. Die beobachteten Linienbreiten lagen zwischen 52 und 142 MHz, und alle diese Werte waren größer als der Wert des Lebenszeitlimits von 22.7 MHz. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß ein gewisser Anteil der gemessenen Linienverbreiterungen einem rein homogenen Dephasing-Beitrag durch globale (nicht-lokale) TLS-Übergänge zugeschrieben werden könnte. Nach den gängigen Standardtheorien sollte dieser Beitrag zur Linienbreite allerdings für alle Moleküle gleich sein.

Diese Resultate weisen direkt darauf hin, daß spektrale Diffusion über einen großen Bereich von Frequenzen und Zeitskalen geschehen kann. Das TLS-Modell ermöglicht eine qualitative Erklärung der experimentellen Beobachtungen, wenn man annimmt, eine Hierarchie von TLS umgäbe die Dotierung. Weit entfernte TLS führen zu schnellen Frequenzverschiebungen, deren Betrag klein ist; unter diesen Bedingungen erscheint die spektrale Diffusion als eine Verbreiterung der Linie auf der ≈ 1 s-Zeitskala des Experiments. Die

näher gelegenen TLS induzieren größere Verschiebungen, die weniger häufig sind; in diesem Fall erscheint die spektrale Diffusion als Frequenzsprünge, die auf der experimentellen Zeitskala aufgelöst werden können.

6.4. Spektrales Lochbrennen eines einzelnen Moleküls

Gewöhnlich bezeichnet ein spektrales Loch eine Einkerbung in einem inhomogen verbreiterten Absorptionsspektrum sehr vieler Moleküle, nachdem Lichteinstrahlung die Resonanzfrequenzen eines Teils der resonanten Absorber verändert hat. Im Bereich einzelner Moleküle ist jedoch nur das isolierte Absorptionsprofil eines einzigen Absorbers vorhanden. Wenn photochemische oder photophysikalische Veränderungen als Ergebnis der optischen Anregung eintreten, erscheint es, als verschwinde die Absorptionslinie einfach als Folge des Brennprozesses. Da die zugrundeliegenden Mechanismen in beiden Fällen die gleichen sind, werden wir im folgenden den Begriff PSHB auch bei einzelnen Molekülen verwenden.

Spektrales Lochbrennen eines einzelnen Perylenmoleküls in einer Polyethylenmatrix ist in Abbildung 17 dargestellt. Vor den Spektren, die in der Abbildung zu sehen sind, wurde das Molekül bereits fünfmal detektiert, ohne daß signifikante Veränderungen auftraten. Abbildung 17(a), (b) und (c) zeigt drei weitere Absorptionsspektren des Moleküls. Nach der Aufnahme von (c) wurde der Laser in Resonanz mit dem Molekül gebracht und die Laserfrequenz dann konstant gehalten, bis die Fluoreszenz verschwand. Danach wurde Spek-

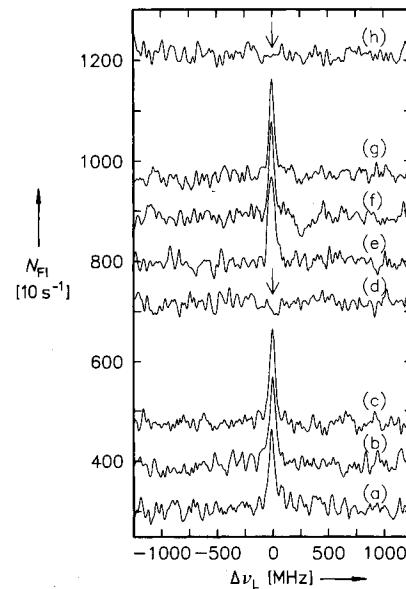


Abb. 17. Permanentes spektrales Lochbrennen (PSHB) eines einzelnen Perylenmoleküls in einem Polyethylenfilm bei 1.5 K (siehe Text). 0 MHz \equiv 448.021 nm. Die Laserleistung betrug für alle Experimente 9 nW und die Zeit für die Aufnahme eines Spektrums 25 s (nach Lit. [29]). Die Ordinaten skala gilt für Spektrum (a), die anderen Spektren sind der Übersichtlichkeit halber verschoben.

trum (d) aufgenommen, das eine Verschiebung der Resonanzfrequenz um mehr als ± 1.25 GHz als Folge der Lichteinstrahlung anzeigt, d. h. PSHB hat stattgefunden. Eine weitere Aufnahme des gleichen Frequenzbereiches einige Minuten später – Spektrum (e) – zeigte, daß das Molekül überra-

schenderweise zur Brennfrequenz zurückkehrte. Nach (g) konnte das Molekül erneut „gebrannt“ und die ganze Sequenz konnte mehrmals wiederholt werden.

Die spektrale Lage der Resonanzfrequenz konnte jedoch in diesen Experimenten nicht bestimmt werden. Ein Analogieschluß zu früheren nicht-photochemischen Lochbrennstudien mit einem großen Ensemble von Molekülen^[17] läßt Verschiebungen von bis zu 100 cm^{-1} vermuten. Neben dem in Abbildung 17 dargestellten reversiblen Lochbrennen konnten auch einzelne Moleküle beobachtet werden, bei denen die lichtinduzierte Verschiebung auf der experimentellen Zeitskala irreversibel war. Der irreversible Prozeß trat häufiger bei hohen Lichtleistungen auf.

Die Möglichkeit, ein und dasselbe Molekül mehrfach zu brennen, wurde ausgenutzt, um die Leistungsabhängigkeit des PSHB eines einzelnen Moleküls zu bestimmen und um die Kinetik dieses Prozesses zu erhalten. In Abbildung 18 ist die Abnahme der stochastisch varierenden Brennzeit mit zunehmender Leistung gezeigt. Die Leistungsabhängigkeit des Lochbrennprozesses wurde in dieser Weise für viele einzelne Moleküle bestätigt. Diese Experimente zeigten unzweideutig, daß das Lochbrennen mit einem Molekül im Gegensatz zur leistungsunabhängigen spektralen Diffusion ein wirklich lichtinduzierter Prozeß ist.

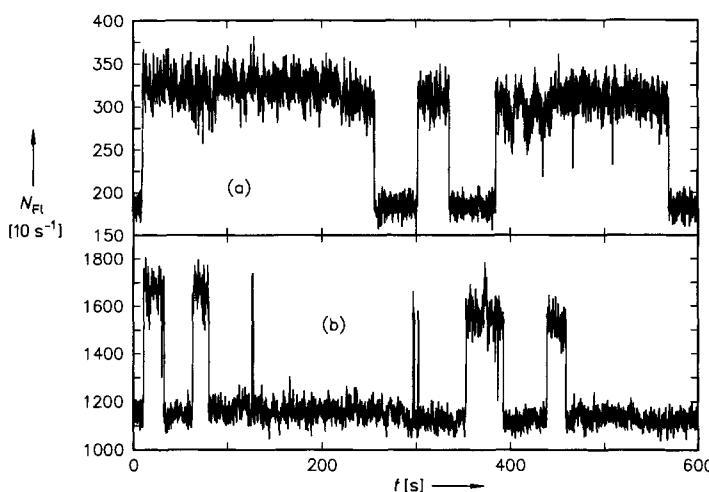


Abb. 18. Leistungsabhängigkeit des Lochbrennprozesses für ein einzelnes Perylenmolekül in einem Polyethylenfilm. Oben: Der Laser wird in den ersten 10 s bei einer Leistung von 4.5 nW auf die Resonanzfrequenz des Moleküls abgestimmt ($\lambda = 448.159 \text{ nm}$). Der abrupte Abfall des Fluoreszenzsignals nach 260 s ist das Lochbrennereignis; der erneute Anstieg des Fluoreszenzsignals zeigt die Rückkehr des Moleküls zur ursprünglichen Frequenz an. Dann wird das Molekül wieder gebrannt usw. Unten: Die Laserleistung wurde auf 27 nW erhöht; nun ist die Zeit in der sich das Molekül in Resonanz befindet im Mittel deutlich kürzer (nach Lit. [29]).

In Abschnitt 6.3 umfaßte die Diskussion zwei Typen von TLS, die mit der Dotierung wechselwirken; jene, die eine Verbreiterung der Linienform bewirken und jene, die Sprünge der Resonanzfrequenz induzieren. Es gibt zusätzlich die sogenannten externen TLS, die durch das Dotieren des Wirtes mit den optischen Zentren entstehen^[71]. Diese TLS werden in der näheren Umgebung der Dotierung vermutet und sind effektiv eingefroren, da die Barrieren für einen Konfigurationswechsel zu hoch sind. In einem gängigen Modell des nicht-photochemischen Lochbrennes^[17] wird angenommen, daß durch die optische Anregung der Dotierung die Barriere erniedrigt wird und ein TLS-Übergang stattfinden kann. Die

spontane Rückkehr der Perylenmoleküle zu exakt der gleichen Wellenlänge nach einem vorausgehenden Brennereignis war zwar überraschend, aber nicht völlig unerwartet. Sie legt die Vermutung nahe, eine Kopplung zu genau einem dominanten nahegelegenen TLS bestimme den Lochbrennprozeß eher denn eine Abfolge von relaxierenden TLS-Konfigurationen. In diesem Bild induziert die optische Anregung einen (phononeninduzierten) Übergang in eine Richtung innerhalb des Doppelmuldenpotentiales, der durch einen spontanen (phononeninduzierten) Übergang einige Zeit später, wenn das Molekül in seinem elektronischen Grundzustand ist, umgekehrt wird.

6.5. Messung der stochastischen Phototransformationskinetik eines einzelnen Absorbers

Das Lochbrennexperiment mit einem einzelnen Molekül kann als Messung mit einem einzelnen Quantensystem betrachtet werden, obwohl das Molekül zusammen mit seinem umgebenden Matrixkäfig als eine Art „Übermolekül“ anzusehen ist. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Brennzeit für ein Molekül bei einer konstanten Leistung eine stochastische Größe ist. Die Messung einer großen Anzahl von Brennereignissen für ein und dasselbe Perylenmolekül in einer Polyethylenmatrix ergab eine Exponentialverteilung (Abb. 19)^[70] der Brennzeiten. Die folgende einfache Argumentation ermöglicht das Verständnis dieser Tatsache.

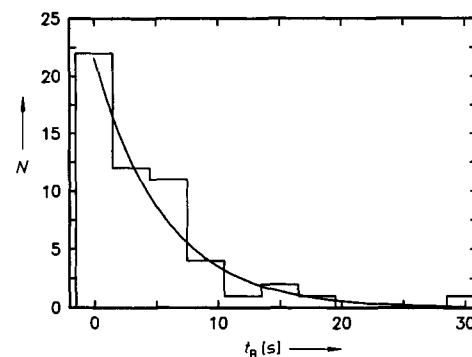


Abb. 19. Histogramm einer Stichprobe von 54 Brennereignissen, die für ein einzelnes Perylenmolekül in einer Polyethylenmatrix bei einer Laserleistung von 4.5 nW gemessen wurden ($T = 1.5 \text{ K}$, $\lambda = 448.156 \text{ nm}$). Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis einer exponentiellen Anpassung an die Daten (nach Lit. [70]). N ist die Zahl der Ereignisse pro Zeitintervall.

Lochbrennen eines einzelnen Moleküls ist ein Beispiel für einen Poisson-Prozeß. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für r Erfolge (Lochbildung) in einem endlichen Zeitintervall τ ist deshalb gegeben durch: $P(r, \tau) = \exp(-\lambda\tau) / (\lambda\tau)^r r!$. Im Lochbrennexperiment wird jedoch die Wartezeit vor dem ersten Brennereignis gemessen (d. h. $r = 0$), und diese Wartezeit hat daher die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(0, \tau) = \exp(-\lambda\tau)$. Dies entspricht dem bekannten Resultat, daß die Verteilung von Wartezeiten zwischen Poisson-verteilten Ereignissen exponentiell ist. Die durchgezogene Kurve in Abbildung 19 ist das Ergebnis einer Anpassung der Daten mit einer einfachen Exponentialfunktion. Das Histogramm der Stichproben der Brennzeiten wird durch eine exponentielle Verteilungsfunktion mit dem Ratenparameter $\lambda = 0.18 \text{ s}^{-1}$ gut wiedergegeben. Daraus errechnet sich eine mittlere Loch-

brennquantenausbeute des untersuchten Perylenmoleküles zu 2.9×10^{-7} pro absorbiertem Photon.

Interessant ist die formale Analogie zwischen diesen Experimenten und den „Quantensprung“-Experimenten mit einzelnen Ionen in einer Vakuumfalle, bei denen die intensive Fluoreszenz des starken (erlaubten) Überganges verschwindet, wenn das Atom in den dunklen Zustand „springt“, der nur schwach durch einen verbotenen Übergang an den Grundzustand gekoppelt ist. In diesem Fall ist die Anzahl der Quantensprünge pro Einheitszeit gegeben durch eine Poisson-Verteilung und die Wartezeiten zwischen Quantensprüngen ebenfalls durch eine Exponentialverteilung^[72, 73].

7. Stark-Effekt-Untersuchungen mit einzelnen Molekülen

Daß Spektren einzelner Moleküle im Festkörper mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis gemessen werden können, legt natürlich Messungen unter dem Einfluß von externen Feldern nahe. Man kann sich vorstellen, daß Aufspaltungen und Verschiebungen registriert werden, die durch den Zeeman- und den Stark-Effekt sowie durch Verspannungen induziert werden. Kürzlich haben zwei Gruppen Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Molekülen in einer kristallinen Matrix und in einem Polymer vorgestellt.

7.1. Pentacen in *p*-Terphenyl

Die ersten Stark-Effekt-Untersuchungen an Pentacen in *p*-Terphenyl wurden von Wild et al. durchgeführt. Sie setzten eine longitudinale Geometrie ein, wobei die Probe zwischen einer dünnen Metallplatte mit einem 5 µm kleinen Loch und einer SnO₂-bedeckten Glasplatte angebracht wurde^[31]. Tatsächlich wurden sowohl der lineare als auch der quadratische Stark-Effekt für Pentacen in *p*-Terphenyl bereits in dem Doppelmodulationsschema zur Detektion einzelner Moleküle mit FM-Absorption (Abschnitt 3) ausgenutzt. In den neueren Arbeiten wurden die Fluoreszenzanregungsspektren einzelner Moleküle unter dem Einfluß externer elektrischer Gleichspannungsfelder aufgenommen, um spezifische Werte der Polarisierbarkeitsänderung und des internen Feldes zu gewinnen. In allen Fällen wurden nur Verschiebungen, nicht aber Aufspaltungen der Spektrallinien einzelner Moleküle gefunden.

In Abbildung 20 sind die Energieverschiebungen für vier verschiedene Moleküle eingezeichnet. Ebenfalls wiedergegeben sind die Ergebnisse von Anpassungen an die Daten mit

Polynomen zweiter Ordnung^[31]. Generell wurde eine quadratische Verschiebung gefunden, wobei jedoch bei 0 (Abb. 20) eine Abweichung auftrat, die vom jeweiligen Molekül abhing. Eine quadratische Verschiebung ist mit der hohen Symmetrie des Pentacenmoleküls vereinbar, und der lineare Term wurde variierenden internen Kristallfeldern am Ort der verschiedenen Moleküle zugeordnet. Die Daten ergaben einen Bereich der internen Felder von $-1.6 \times 10^3 \text{ kV cm}^{-1}$ bis $+0.8 \times 10^3 \text{ kV cm}^{-1}$ und der Polarisierbarkeitsänderungen $\Delta\alpha$ von $1.1 \times 10^{-39} \text{ Fm}^2$ bis $2.5 \times 10^{-39} \text{ Fm}^2$. Die Beobachtung einer quadratischen Verschiebung, die für alle Moleküle relativ konstant war, und einer linearen Verschiebung, die von Molekül zu Molekül beträchtlich variierte, macht eine schon lange postulierte Ursache der inhomogenen Verbreiterung augenscheinlich – die statistische Natur des lokalen Kristallfeldes.

7.2. Terrylen in Polyethylen

Im letzten Jahrzehnt sind viele Stark-Effekt-Untersuchungen an Molekülensembles in amorphen Materialien mit Lochbrenntechniken durchgeführt worden^[74, 75]. Wegen der Reduktion der Symmetrie durch das lokale Feld wurden sogar mit zentrosymmetrischen Molekülen nur lineare Stark-Effekte beobachtet. Um die wichtige Frage zu klären, ob der lineare Stark-Effekt bis in den Bereich einzelner Moleküle weiterbesteht, haben Orrit et al. kürzlich ein neues System untersucht, das aus Terrylenmolekülen in Polyethylen niedriger Dichte besteht^[32]. Das Terrylenmolekül ist dem Perylenmolekül sehr ähnlich, mit der Ausnahme, daß drei anstatt zwei Naphthalinmoleküle peri-kondensiert sind. Diese Modifizierung verschiebt den ersten elektronischen Übergang zu größeren Wellenlängen. Die dünnen Filme wurden für die optischen Messungen in einer Sandwich-Konfiguration zwis-

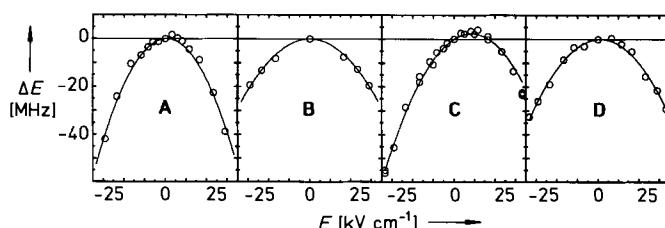


Abb. 20. Stark-Verschiebung von vier Pentacenmolekülen A–D in *p*-Terphenyl als Funktion des elektrischen Feldes. Die durchgezogenen Kurven sind das Ergebnis der Anpassung von Polynomen zweiter Ordnung an die Daten (nach Lit. [31]).

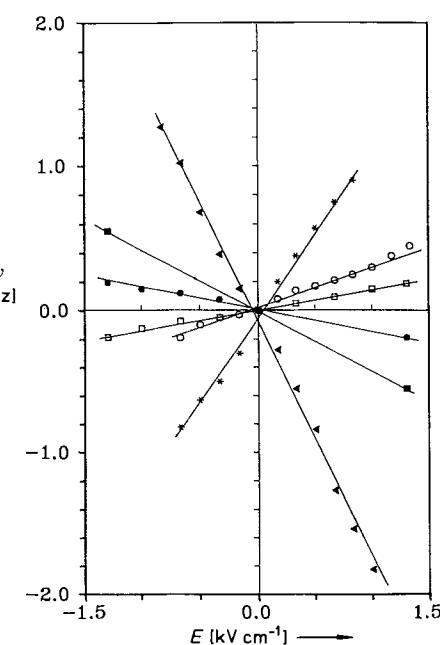


Abb. 21. Stark-Verschiebung einzelner Terrylenmoleküle in Polyethylen als Funktion des elektrischen Feldes. Die Abhängigkeit ist innerhalb des experimentellen Fehlers linear, wobei Größen und Vorzeichen der Steigungen von der Orientierung des Feldes relativ zum Molekül und zum Matrixkäfig abhängen. Die größte Steigung entspricht einer Dipolmomentänderung von einigen Debye (nach Lit. [32]).

schen zwei leitfähigen Plättchen eingebaut. Wie im Falle von Pentacen in *p*-Terphenyl wurden nur Verschiebungen der molekularen Absorptionslinien beobachtet.

In Abbildung 21 sind die gemessenen Frequenzverschiebungen einer Auswahl von sechs Molekülen zusammengefaßt. Es wurden nur lineare Stark-Verschiebungen detektiert, was die effektive Erniedrigung der molekularen Symmetrie durch die lokalen Felder anzeigt. Durch das Studium einer größeren Zahl einzelner Moleküle konnte eine Verteilung der Stark-Koeffizienten ermittelt werden, wobei die positiven Koeffizienten die negativen überwogen. Diese Ergebnisse beziehen sich selbstverständlich auf individuelle Messungen des lokalen Feldes, dessen Verteilung in konventionellen Messungen mit hohen Werten von \bar{N}_H ausgemittelt wird. Wenn es möglich sein wird, die Aufspaltungskoeffizienten für ein einzelnes Molekül unter verschiedenen Feldrichtungen zu messen, besteht die Möglichkeit, detailliertere Information über die lokalen Symmetrien zu erhalten.

8. Messungen quantenmechanischer Effekte mit einzelnen Molekülen im Festkörper

In allen bisher beschriebenen Experimenten diente das einzelne Molekül als ultrasensitive Sonde zum Abtasten wirklich lokaler Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Mit einem einzelnen Molekül kann experimentell auch die fundamentale Wechselwirkung zwischen Licht und Materie studiert werden, wobei die gänzlich quantenmechanische Natur dieser Wechselwirkung offenbar wird. Bislang waren derartige Untersuchungen mit einzelnen Teilchen auf Atome beschränkt, die durch Photonenrückstoßkühlung in Radiofrequenzfallen gespeichert wurden. Eine Vielzahl faszinierender Phänomene wie Quantensprünge, „Quantenkollaps“ und „Revival“, Photon-Antibunching und viele mehr konnten an lasergekühlten Ionen beobachtet werden^[1, 2]. Die internen Freiheitsgrade verhindern jedoch bei allen – sogar zweiatomigen – Molekülen die Abkühlung durch Laserlicht, und deshalb ist es bislang nicht gelungen, einzelne Moleküle in einer Vakuumfalle einzusperren. Wie ausführlich in den vorhergegangenen Abschnitten gezeigt wurde, können einzelne Moleküle allerdings in einem Festkörper „gefangen“ und optisch untersucht werden. Wenn die Moleküle in den Festkörper eingebracht und die Proben auf die Temperatur des flüssigen Heliums abgekühlt werden, wirkt der Festkörper als „Falle“ für das einzelne Molekül. In vielen Fällen wird dadurch auch eine Rotation der Dotierungsmoleküle eingefroren, und Rückstoßeffekte sind gewöhnlich klein (kleiner als die optische Linienbreite)^[35, 76].

Ein interessanter Aspekt der Wechselwirkung von Licht und Materie betrifft die Korrelation zwischen den Photonen, die von einem einzelnen Atom oder Molekül abgestrahlt werden. Wie für Na-Atome in einem schwachen Atomstrahl^[77] und für einzelne Mg⁺-Ionen in einer Falle^[78] gezeigt werden konnte, nimmt die Korrelation zwischen aufeinanderfolgenden Photonen, die von einem einzelnen Atom (Ion) emittiert werden, in der Nähe von $t = 0$ ab (Photon-Antibunching). Dies steht im deutlichen Gegensatz zu kohärentem Licht, bei dem die Korrelation unabhängig ist vom zeitlichen Abstand zwischen den Photonen, und thermischem Licht, das einen Anstieg der Korrelation (Photon-Bunching) nahe $t = 0$ zeigt.

Photon-Antibunching in der Resonanzfluoreszenz eines einzelnen Atoms wurde von Carmichael und Walls^[79] vorhergesagt. Dieses Phänomen ist eine wirkliche Signatur eines nichtklassischen Strahlungsfeldes, das mit dem folgenden einfachen Bild anschaulich beschrieben werden kann. Bei der Korrelationsmessung wird die Gesamtwahrscheinlichkeit für das Eintreffen eines Photons zur Zeit $t = 0$ und das Eintreffen eines Photons zur Zeit $t > 0$ registriert. Nach der Emission eines Photons zur Zeit $t = 0$ befindet sich das Quantensystem im Grundzustand, da es gerade das Photon emittiert hat. Die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Photon zur Zeit $t = 0$ zu emittieren, ist Null, da das Molekül nicht vom Grundzustand emittieren kann. Im Mittel muß eine Zeitspanne von ungefähr einer halben Rabi-Periode vergehen, bis wieder eine endliche Wahrscheinlichkeit für das Molekül besteht, im angeregten Zustand zu sein und ein zweites Photon zu emittieren.

Photon-Antibunching muß auf einer kurzen Zeitskala beobachtet werden, die vergleichbar der Lebenszeit des angeregten Zustandes ist. Korrelationsmessungen oder anders ausgedrückt Messungen der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung oder der Intensitäts-Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ auf einer Zeitskala von Nanosekunden wurden mit einzelnen Pentacenmolekülen in einer *p*-Terphenylmatrix durchgeführt^[33]. Der Anregungslaser pumpte den niedrigsten, rein elektronischen Null-Phononen-Übergang $S_1 \leftarrow S_0$, und die Korrelationseigenschaften der vibronisch verschobenen Fluoreszenzphotonen aus dem angeregten Singulettzustand S_1 wurden analysiert. Gemäß den Experimenten mit einzelnen Atomen wurde die Verteilung der Verzögerungszeiten aufeinanderfolgender Paare, $N(\tau)$, die proportional ist zu $g^{(2)}(\tau)$, in einem Start-Stop-Experiment gemessen. Zur Aufnahme der emittierten Fluoreszenz wurden ein Strahlteiler und zwei Photovervielfacher eingesetzt. Die Detektion eines Photons mit dem ersten Photovervielfacher startet einen Verzögerungszeitzähl器, und die Detektion eines Photons mit dem zweiten stoppt den Zähler. Die Verteilung dieser Verzögerungszeiten wird durch die Aufnahme vieler Start-Stop-Paare gebildet.

Darstellungen von $N(\tau)$ sind in Abbildung 22 für verschiedene Werte der Rabi-Frequenz (die proportional ist zur Wurzel der Intensität) zu sehen. Für kurze Zeiten $t \rightarrow 0$ ist das Antibunching in der Korrelationsfunktion deutlich zu erkennen. Mit steigender Leistung nimmt der Untergrund durch zufällige Paarkorrelationen zu, was am Ursprung zu einer zunehmenden Abweichung von $N(\tau)$ von Null führt. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 22 sind das Ergebnis einer numerischen Anpassung der Lösungen der optischen Bloch-Gleichungen eines Drei-Niveau-Systems an die Daten. Bei der höchsten Intensität (Abb. 22c) zeigt die Korrelationsfunktion neben dem Antibunching die erwarteten Rabi-Oszillationen, die während der Lebenszeit des angeregten Zustandes abklingen.

Da es sich bei Pentacen in *p*-Terphenyl bei Einbeziehung des niedrigsten Triplettzustandes um ein effektives Drei-Niveau-System handelt, sollte für viel längere Zeiten – vergleichbar der Triplettlebenszeit von 40 μs – Photon-Bunching beobachtet werden. Dies folgt aus der Tatsache, daß das Pentacenmolekül im Mittel 200 Photonen nach Singulett-Singulett-Anregung emittiert, bevor Intersystem-Crossing in den „dunklen“ Triplettzustand geschieht (Triplettquantenausbeute: 0.0047^[57]). Dieser rein klassische Effekt wurde eindeutig von Orrit et al.^[25] beobachtet und in den

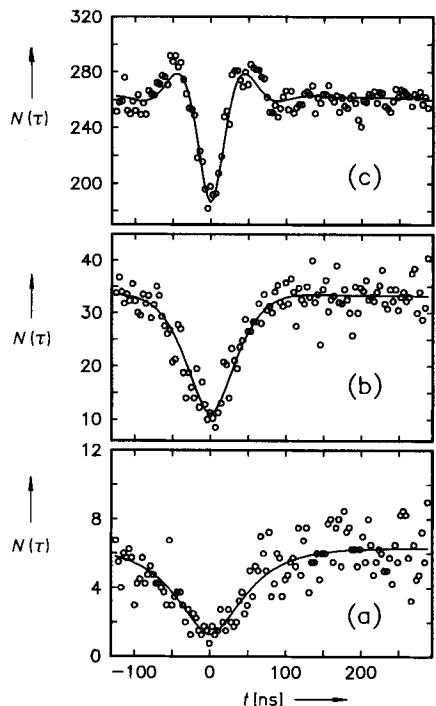


Abb. 22. Experimentelle Intensitätskorrelation $N(\tau)$ [in Zählereignissen pro 0.9 ns Zeitfenster] für ein einzelnes Pentacenmolekül ($\lambda \approx 593.4$ nm). Das Antibunching ist deutlich zu sehen für $t \rightarrow 0$. Rabi-Frequenzen Ω : (a) 11.2 MHz; (b) 26.2 MHz; (c) 68.9 MHz. Die durchgezogenen Linien sind theoretische Anpassungen an die Daten mit $\Omega = 1\text{--}10$ MHz (a), 25.5 MHz (b), 71.3 MHz (c) (nach Lit. [33]).

frühen Experimenten als ein Beweis dafür verwendet, daß die gemessenen Spektren einzelnen Molekülen zuzuordnen sind.

Diese ersten Ergebnisse einer Quantenoptik im Festkörper demonstrieren, wie mit der Spektroskopie einzelner Moleküle echte quantenmechanische Effekte meßbar werden. Dabei handelt es sich um Untersuchungen von multiatomaren Molekülen, die Null-Phononen-Übergänge aufweisen. Die experimentellen Daten waren nicht, wie bei Atomstrahlen oder Ionenfallen, durch Durchflugzeit- bzw. Säkularbewegungseffekte beeinflußt. Untergrund und Intersystem-Crossing in den Tripletzustand müssen jedoch in jedem speziellen Fall kontrolliert werden, da sie das Antibunching-Signal limitieren. Solange der niedrigste elektronische Zustand des Moleküls gepumpt wird, verhindern die Schwingungsniveaus im Grundzustand und die Detektion der nichtresonanten Fluoreszenz nicht die Beobachtung des Photon-Antibunchings.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die beinahe quantenlimitierte Empfindlichkeit und der geringe Untergrund der Laser-Frequenzmodulations(FM)-Spektroskopie ermöglichen es erstmals, die intrinsische Feinstruktur einer inhomogenen Bande – die statistische Feinstruktur (SFS) – zu detektieren. Durch ein detailliertes Verständnis der SFS und Verbesserungen der FM-Spektroskopie, die zur Eliminierung der Rest-Amplitudenmodulation führten, gelang es, das optische Absorptionsspektrum eines einzelnen Pentacenmoleküls in *p*-Terphenyl aufzunehmen. Dramatische Verbesserungen des Signal-Rausch-Verhältnisses, die aus der Anwendung von Fluoreszenzanregungs-Spektroskopie mit hoher Kollektionseffizienz resultierten, ermöglichen die Beobachtung von lebenszeitlimitierten Li-

nienbreiten, Sättigungs- und Dephasing-Studien sowie die überraschende Messung von spektraler Diffusion eines einzelnen Absorbers in einem Kristall. Durch die Ausweitung dieser Untersuchungen auf polymere Wirtsmaterialien gelang es, den in amorphen Materialien seit langem bekannten Prozeß der spektralen Diffusion auch für ein einzelnes Molekül zu beobachten, und ebenfalls spektrale Lochbrennen und die stochastische Kinetik eines einzelnen Absorbers zu detektieren. Untersuchungen des Stark-Effektes in Kristallen und Polymeren ergaben neue Informationen über lokale Symmetrien und Felder. Schließlich ermöglichte die Einzelmolekül-Spektroskopie kürzlich auch die ersten quantenoptischen Experimente im Festkörper, nämlich die Detektion von Photon-Antibunching für ein einzelnes Molekül.

Einzelne Moleküle im Festkörper detektieren und spektroskopieren zu können, ermöglicht eine neue Klasse von Experimenten, bei denen die gemessenen Eigenschaften des absorbierenden Zentrums nicht den Mittelwert über viele „äquivalente“ Absorber wiedergeben. Hierbei reagiert der einzelne Absorber höchst empfindlich auf die Symmetrie und die Störungen, die durch die lokale Umgebung – lokale Vibrationsmoden und lokale Felder – induziert werden. Wenn auch mit der hier vorgestellten Methode nicht alle molekularen Dotierungen untersucht werden können, so kann sie doch auf die große Zahl der absorbierenden Ionen und Moleküle in Festkörpern angewendet werden, die Null-Phononen-Übergänge, vernünftige Absorptionsstärken und effiziente Fluoreszenzemission aufweisen. Die Meßbarkeit des resultierenden Signals, die letztendlich von der speziellen Probe und dem Ausmaß des spektralen Lochbrennens abhängt, muß in jedem Fall sorgfältig geprüft werden.

Auf der Basis der hier vorgestellten Detektionstechnik für einzelne Moleküle können eine Reihe faszinierender zukünftiger Experimente in Erwägung gezogen werden. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der spektralen Diffusion in Kristallen könnte helfen, die Ursache dieses Prozesses aufzudecken. Von besonderem Interesse wäre die Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite in einem polymeren Wirt. Dadurch könnte die bestehende Kontroverse um Dephasing-Prozesse in diesen Systemen beendet werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Messung des dynamischen Stark-Effektes für ein einzelnes isoliertes Molekül. Bei geeigneter Wahl der Lebenszeiten wären Quantensprünge und andere Vorgänge, die an einzelnen Ionen in elektromagnetischen Vakuumfallen registriert wurden, zu erwarten. Der Weg hin zu wahren photochemischen Experimenten mit einzelnen Absorbern und der Aufnahme der dispergierten Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls ist ebenfalls geebnet. Schließlich sollte die Möglichkeit der optischen Datenspeicherung mit einzelnen Molekülen in Erwägung gezogen werden^[29].

In einem völlig neuartigen Experiment, das nun möglich ist, könnte die Emission von einem einzelnen Molekül als eine Lichtquelle mit Subnanometer-Dimensionen für optische Mikroskopie im Nahfeld eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit bestünde in quantenelektronodynamischen Studien einzelner Moleküle im Festkörper in einem optischen Resonator. Es ist zu erwarten, daß Spektren einzelner Moleküle bei immer höheren Temperaturen aufgenommen werden können und somit diese Methode bei noch mehr Materialien angewendet werden kann. In jedem Fall würden Verbesserungen des Signal-Rausch-Verhältnisses wahrscheinlich eine

neue Klasse von Anwendungsmöglichkeiten eröffnen. Da dieses Feld noch in den Kinderschuhen steckt, sind derzeit die Möglichkeiten nur durch Vorstellungskraft und Ausdauer des Experimentators beschränkt. Wichtig ist auch, daß das Interesse von Theoretikern an den Eigenschaften einzelner Quantensysteme im Festkörper nicht erlahmt.

10. Glossar

Elektron-Phonon-Kopplung und Null-Phononen-Übergänge: Wird ein Dotierungsmolekül in einer festen Matrix elektronisch angeregt, können die Gitterschwingungen (Phonen) in gleicher Weise an die elektronische Anregung ankopeln (Elektron-Phonon-Kopplung), wie dies für die intramolekularen Schwingungen der Dotierung gilt. Die lineare Elektron-Phonon-Kopplung, deren Stärke durch die Verschiebung der Potentialhyperfläche des angeregten Zustandes gegenüber dem Grundzustand gegeben ist, führt zur Entstehung von Phononenseitenbanden der rein elektronischen Übergangslinie in Absorption und Emission. Der rein elektronische Übergang ohne Netto-Erzeugung oder -vernichtung von Phononen wird als Null-Phononen-Übergang bezeichnet und kann als das optische Analogon der rückstoßfreien Mößbauer-Linie betrachtet werden. Quadratische Elektron-Phonon-Kopplung führt zu einer Verbreiterung der Null-Phononen-Linie durch Phononenstreuung. Siehe beispielsweise A. M. Stoneham, *Rev. Mod. Phys.* **1969**, 41, 82; R. H. Silsbee in *Optical Properties of Solids* (Hrsg.: S. Nudelman, S. S. Mitra), Plenum, New York, **1969**, S. 607; K. K. Rebane, *Impurity Spectra of Solids*, Plenum, New York, **1970**, S. 99.

Frequenzmodulations(FM)-Spektroskopie: In der FM-Spektroskopie wird der Laser mit einer hohen Frequenz moduliert und die Frequenzmodulation durch schmale spektrale Charakteristika in der Probe in eine Amplitudenmodulation umgewandelt. Die Amplitudenmodulation des Lichtstrahles wird mit einem schnellen Detektor und einem Lock-In-Vervielfacher registriert. Siehe G. C. Bjorklund, M. D. Levenson, W. Lenth, C. Ortiz, *Appl. Phys. B* **1983**, 32, 145.

FWHM: Full-width at half-maximum. Eine Konvention zur Messung der Breite von Spektrallinien oder Laserstrahlprofilen.

Kohärenzspektroskopie und Photonen-Echos: In diesem Zusammenhang werden wir die kurze Beschreibung auf den Fall der optischen Kohärenzspektroskopie beschränken, wenn nur zwei Niveaus, der Grundzustand und der elektronisch angeregte Zustand eines Atoms oder Moleküls, beteiligt sind. Kohärente Anregung eines solchen Systems erzeugt eine kohärente Überlagerung der Wellenfunktionen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes. Die kohärente Überlagerung, die durch eine wohldefinierte Phasenbeziehung zwischen den beiden Niveaus charakterisiert ist, führt zu Interferenzeffekten, deren zeitliche Entwicklung mit speziellen spektroskopischen Techniken verfolgt werden kann. Der kohärente Zustand wird durch die Nichtdiagonalelemente der Zwei-Niveau-Dichtematrix im Formalismus der optischen Bloch-Gleichungen beschrieben. Die Kohärenz ist ein transientes Phänomen, das sehr schnell durch Populations- und Phasenrelaxationsprozesse abgebaut wird. Ein Beispiel für optische Kohärenzspektroskopie ist das Photonen-Echo, bei dem die zerfallende Kohärenz, die ursprünglich durch einen

intensiven Lichtpuls erzeugt wurde, durch einen zeitlich geeigneten abgestimmten, zweiten Lichtpuls wiederhergestellt werden kann. Formal kann das Photonen-Echo, ähnlich wie das Spin-Echo in der magnetischen Resonanzspektroskopie, durch die zeitliche Entwicklung eines Pseudo-Spinvektors beschrieben werden. Das zeitliche Abklingen der Echoamplitude gibt Auskunft über die homogene Linienbreite, wenn inhomogene Verbreiterung vorliegt. Siehe beispielsweise L. Allen, J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-Level Atoms*, Dover, New York, **1987**.

Photon-Antibunching: Eine rein quantenmechanische Korrelationseigenschaft eines Lichtstrahles, die besagt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Detektion zweier Photonen, die durch ein kleines Zeitintervall Δt getrennt sind, gegen Null geht für $\Delta t \rightarrow 0$. Siehe beispielsweise R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Clarendon, Oxford, **1983**, S. 226–229.

Rabi-Periode: Bezeichnet in der zeitlichen Entwicklung eines optisch gepumpten atomaren Zwei-Niveau-Systems die Zeit, die erforderlich ist, das System vom reinen Grundzustand über einen kohärenten Überlagerungszustand zum angeregten Zustand zu treiben, und von dort über den kohärenten Überlagerungszustand zurück zum Grundzustand. Siehe beispielsweise L. Allen, J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-Level Atoms*, Dover, New York, **1987**.

Restamplitudenmodulation (RAM): Unerwünschte Amplitudenmodulation des Laserstrahles in der FM-Spektroskopie, die ein unechtes Untergrundsignal repräsentiert, das die Empfindlichkeit beeinträchtigen kann. Siehe beispielsweise E. A. Whittaker, M. Gehrtz, G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, 2, 1320.

Statistische Feinstruktur (SFS): Dieser Effekt stammt von den intrinsischen Variationen des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge und tritt auf in inhomogen verbreiterten Übergängen aufgrund von Fluktuationen in der spektralen Anzahldichte der Absorber. Siehe T. P. Carter, M. Manavi, W. E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1768.

SMD: Single-molecule detection = Einzmolekül-Nachweis.

SNR: Signal-to-noise ratio = Signal-Rausch-Verhältnis.

Spektrales Lochbrennen: In Lochbrenn-Experimenten wird mit schmalbandiger Laserstrahlung ein resonant absorbierendes Subensemble von Molekülen aus der inhomogenen Bande selektiert. Die optische Anregung führt entweder zu einer photochemischen Veränderung der angeregten Zentren oder zu photophysikalischen (nicht-photochemischen) Umlagerungen des Wirtes, und im Absorptionsspektrum kann sich ein schmales spektrales Loch ausbilden, da die modifizierten Zentren nicht mehr bei der Laserwellenlänge absorbieren. Die Breite des spektralen Loches kann über die homogene Linienbreite Aufschluß geben, wenn spektrale Diffusion vernachlässigbar ist. Permanentes spektrales Lochbrennen (PSHB) liegt vor, wenn das spektrale Loch länger lebt als alle beteiligten angeregten Zustände. Siehe beispielsweise J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 113; R. Jankowiak, G. J. Small, *Science* **1987**, 237, 618; *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications (Top. Curr. Phys. 44)* (Hrsg.: W. E. Moerner), Springer, Berlin, **1988**.

Wir danken der Forschungsabteilung der International Business Machines Corporation und dem U.S. Office of Naval Research für die Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken

ebenfalls unseren Kollegen Dr. W. P. Ambrose, Prof. T. P. Carter und Dr. L. Kador, deren Arbeit den Grundstein legte für die Detektion einzelner Moleküle im Festkörper.

Eingegangen am 13. August 1992 [A 898]

- [1] W. M. Itano, J. C. Bergquist, D. J. Wineland, *Science* **1987**, 237, 612, zit. Lit.
- [2] F. Diedrich, J. Krause, G. Rempe, M. O. Scully, H. Walther, *IEEE J. Quantum Electron.* **1988**, 24, 1314, zit. Lit.
- [3] R. G. Brewer, J. Hoffnagle, R. G. De Voe, L. Reyna, W. Henshaw, *Nature* **1990**, 344, 305.
- [4] a) H. Dehmelt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 734; b) W. Paul, *ibid.* **1990**, 102, 780 bzw. **1990**, 29, 739; c) N. F. Ramsey, *ibid.* **1990**, 102, 790 bzw. **1990**, 29, 725.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 606.
- [6] H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang, C. M. Mate, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 2398.
- [7] a) J. S. Foster, J. E. Frommer, *Nature* **1988**, 333, 542; b) Übersicht: J. E. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1298.
- [8] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford, New York, **1991**.
- [9] D. C. Nguyen, R. A. Keller, J. H. Jett, J. C. Martin, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2158.
- [10] K. Peck, L. Stryer, A. N. Glazer, R. A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 4087.
- [11] E. B. Shera, N. K. Seitzinger, L. M. Davis, R. A. Keller, S. A. Soper, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 174, 553.
- [12] S. A. Soper, E. B. Shera, J. C. Martin, J. H. Jett, J. H. Hahn, H. L. Nutter, R. A. Keller, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 432.
- [13] S. A. Soper, L. M. Davis, E. B. Shera, *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, 9, 1761.
- [14] Siehe *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications (Top. Curr. Phys. 44)* (Hrsg.: W. E. Moerner), Springer, Berlin, **1988**.
- [15] D. A. Wiersma in *Photoselective Chemistry, Part 2 (Adv. Chem. Phys. 47)* (Hrsg.: J. Jortner, R. D. Levine, S. A. Rice), Wiley, New York, **1981**, S. 421–485.
- [16] J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 113.
- [17] R. Jankowiak, G. J. Small, *Science* **1987**, 237, 618–625.
- [18] W. E. Moerner, T. P. Carter, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 2705.
- [19] T. P. Carter, M. Manavi, W. E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1768.
- [20] G. C. Bjorklund, *Opt. Lett.* **1980**, 5, 15.
- [21] W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 2535.
- [22] W. E. Moerner, L. Kador, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1217A.
- [23] L. Kador, D. E. Horne, W. E. Moerner, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1237.
- [24] Siehe „Highlight“: D. Haarer, L. Kador, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 540.
- [25] M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 2716–2719.
- [26] W. E. Moerner, W. P. Ambrose, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1376.
- [27] W. P. Ambrose, W. E. Moerner, *Nature* **1991**, 349, 225–227.
- [28] W. P. Ambrose, T. Basché, W. E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7150.
- [29] T. Basché, W. E. Moerner, *Nature* **1992**, 355, 335.
- [30] Siehe „Highlight“: C. Bräuchle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 426.
- [31] U. P. Wild, F. Gütter, M. Pirotta, A. Renn, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 193, 451.
- [32] M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch, R. I. Personov, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 595.
- [33] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, H. Talon, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 1516.
- [34] A. M. Stoneham, *Rev. Mod. Phys.* **1969**, 41, 82.
- [35] K. K. Rebane, *Impurity Spectra of Solids*, Plenum, New York, **1970**, S. 99.
- [36] Eine (normalisierte) Lorentz-Linienform ist gegeben durch: $(\Gamma/\pi)/(\omega^2 + \Gamma^2)$, wobei Γ dem FWHM-Wert entspricht.
- [37] Siehe *Laser Spectroscopy of Solids (Top. Appl. Phys. 49)* (Hrsg.: W. M. Yen, P. M. Selzer), Springer, Berlin, **1981**.
- [38] F. G. Patterson, H. W. H. Lee, W. L. Wilson, M. D. Fayer, *Chem. Phys.* **1984**, 84, 51.
- [39] R. W. Olson, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2001.
- [40] Es wäre auch möglich, die Konzentration drastisch zu erniedrigen und in der Nähe des inhomogenen Bandenmaximums zu arbeiten. Dies wurde bereits versucht. Die hier vorgestellte Variante hat experimentelle Vorteile, da bei einer Anregung im Zentrum der inhomogenen Bande, wo N groß ist, ein Signal resultiert, mit dem das Detektionssystem optimiert werden kann. Dann können durch Verstimmen des Lasers auf die Bandenflügel, die Absorptionssignale einzelner Moleküle aufgenommen werden.
- [41] G. C. Bjorklund, M. D. Levenson, W. Lenth, C. Ortiz, *Appl. Phys. B* **1983**, 32, 145.
- [42] T. E. Orlowski, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 1390.
- [43] J. L. Baudour, Y. Delugeard, H. Cailleau, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 150.
- [44] R. Lange, W. Grill, W. Martienssen, *Europhys. Lett.* **1988**, 6, 499.
- [45] W. M. Yen, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **1988**, 1033, 183.
- [46] W. M. Yen, in *Laser Spectroscopy of Solids II (Top. Appl. Phys. 65)* (Hrsg.: W. M. Yen), Springer, Berlin, **1989**, S. 23.
- [47] T. P. Carter, D. E. Horne, W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 151, 102.
- [48] W. S. Brocklesby, B. Golding, J. R. Simpson, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 1833.
- [49] J. H. Meyling, D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 20, 383.
- [50] J. H. Meyling, W. H. Hesselsink, D. A. Wiersma, *Chem. Phys.* **1976**, 17, 353.
- [51] M. Gehrtz, G. C. Bjorklund, E. A. Whittaker, *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, 2, 1510.
- [52] N. C. Wong, J. L. Hall, *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, 2, 1527.
- [53] Siehe beispielsweise: P. N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1990**, S. 180.
- [54] H. de Vries, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 1851.
- [55] Der I_5 -Wert, der in [28] für einzelne Moleküle im Flügel der inhomogenen Bande angegeben wurde, ist wahrscheinlich durch eine Störung des Moleküls in seiner stark verspannten lokalen Umgebung verursacht worden (siehe [56]).
- [56] C. Kryscia, H.-C. Fleischhauer, B. Wagner, *Chem. Phys.* **1992**, 161, 485.
- [57] H. de Vries, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 5807.
- [58] H. de Vries, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 897.
- [59] L. R. Narasimhan, K. A. Littau, D. W. Pack, Y. S. Bai, A. Elschner, M. D. Fayer, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 439.
- [60] Siehe beispielsweise: A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1989**, Kap. 8.
- [61] W. H. Hesselsink, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 648.
- [62] F. G. Patterson, W. L. Wilson, H. W. H. Lee, M. D. Fayer, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 110, 7.
- [63] B. A. Bolton, P. N. Prasad, *Chem. Phys.* **1978**, 35, 331.
- [64] B. Golding, J. E. Graebner in *Amorphous Solids – Low-Temperature Properties (Top. Curr. Phys. 24)* (Hrsg.: W. A. Phillips), Springer, Berlin, **1981**, S. 107–134.
- [65] Siehe *Amorphous Solids – Low-Temperature Properties (Top. Curr. Phys. 24)* (Hrsg.: W. A. Phillips), Springer, Berlin, **1981**.
- [66] R. Silbey, K. Kassner, *J. Lumir.* **1987**, 36, 283.
- [67] J. M. Hayes, R. P. Stout, G. J. Small, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 4266.
- [68] J. Friedrich, D. Haarer in *Optical Spectroscopy of Glasses* (Hrsg.: I. Zschokke), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 149.
- [69] S. Jahn, K.-P. Müller, D. Haarer, *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, 9, 925.
- [70] T. Basché, W. P. Ambrose, W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, 9, 829.
- [71] B. L. Fearey, G. J. Small, *Chem. Phys.* **1986**, 101, 269.
- [72] W. Nagourney, J. Sandberg, H. Dehmelt, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2797.
- [73] T. Sauter, R. Blatt, W. Neuhauser, P. E. Toschek, *Opt. Commun.* **1986**, 60, 287; *Phys. Scr.* **1988**, T22, 128.
- [74] F. A. Burkhalter, G. W. Suter, U. P. Wild, V. D. Samoilenko, N. V. Rasumova, R. I. Personov, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 94, 483.
- [75] U. Bogner, P. Schätz, R. Seel, M. Maier, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 102, 267.
- [76] R. H. Silsbee in *Optical Properties of Solids* (Hrsg.: S. Nudelman, S. S. Mitra), Plenum, New York, **1969**, S. 607.
- [77] H. J. Kimble, M. Dagenais, L. Mandel, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 691.
- [78] F. Diedrich, H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 203.
- [79] H. J. Carmichael, D. F. Walls, *J. Phys. B* **1976**, 9, L43.