

Hochaufgelöste optische Spektroskopie einzelner Terrylen-Moleküle bei kryogenen Temperaturen mit einem Parabolspiegelmikroskop

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Andreas Drechsler
aus Wattenscheid

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen
Siegen 2002

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften an der Universität Siegen:

Referent: Prof. Dr. Alfred. J. Meixner

Korreferent: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt, Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Dezember 2002

eDiss: Dieses Werk erscheint gleichzeitig in elektronischer Form unter:
<http://www.ub.uni-siegen.de/epub/diss/drechsler.htm>
urn:nbn:de:hbz:467-177

Herstellung: Books on Demand GmbH, Norderstedt

© 2002 Andreas Drechsler, Baar, Schweiz
Alle Rechte liegen beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen der optischen Molekülspektroskopie	5
1.1 Optische Eigenschaften organischer Farbstoffmoleküle	5
1.1.1 Elektronische Energiezustände	5
1.1.2 Übergangswahrscheinlichkeit.....	7
1.1.3 Fluoreszenz-Sättigung	9
1.1.4 Linienform und Linienbreite	10
1.2 Spektroskopie einzelner Moleküle	16
1.2.1 Stoffliche Voraussetzungen	16
1.2.2 Räumliche und spektrale Selektion	17
1.2.3 Experimentelle Methoden zur Spektroskopie	19
2 Experimentelle Anordnung	23
2.1 Aufbau des konfokalen Parabolspiegel-Mikroskops	23
2.1.1 Strahlengang und externe Optik	23
2.1.2 Kryostateneinsatz	25
2.1.3 Lichtquellen	29
2.2 Charakterisierung des Parabolspiegels	31
2.2.1 Berechnete Intensitätsverteilung in der Nähe des Fokus	31
2.2.2 Experimentell bestimmte Intensitätsverteilung	34
2.2.3 Fokussierung einer quasi Punktlichtquelle	36
2.3 Erzeugung von radial polarisiertem Licht	38
2.3.1 Anwendung und Konzepte.....	38
2.3.2 Aufbau der Optik.....	41
2.3.3 Charakterisierung des Aufbaus.....	45
2.3.4 Intensitätsverteilung im Fokus bei radial polarisierter Beleuchtung.....	56
3 Mikroskopie und Spektroskopie von Terrylen in <i>n</i>-Octadecan ...	59
3.1 Probe und Probenpräparation	59
3.2 Räumlich aufgelöste Abbildung einzelner Moleküle	62
3.3 Hochaufgelöste Anregungsspektroskopie	64
3.3.1 Anregungsspektren bei hoher Farbstoffkonzentration	65
3.3.2 Anregungsspektren einzelner Moleküle	66
3.3.3 Linienbreite.....	69
3.3.4 Zeitliche Dynamik des Anregungsspektrums	78

3.4	<i>Fluoreszenzspektroskopie</i>	83
3.4.1	<i>Spektroskopie bei variablen Temperaturen</i>	84
3.4.2	<i>Spektroskopie bei variabler Anregungs-Wellenlänge</i>	85
3.4.3	<i>Einzelmolekül-Fluoreszenz-Spektroskopie</i>	86
3.5	<i>Raman-Spektroskopie und Fluoreszenz-Feinstruktur</i>	92
4	Zusammenfassung und Ausblick	99
5	Literaturverzeichnis	103

Einleitung

Die Frage nach dem Aufbau der Materie hat schon im Altertum Interesse geweckt, als der Begriff des „Unenteilbaren“ (griech.: *atomos*) durch die beiden griechischen Naturphilosophen *Leukipp* und *Demokrit* im 5. und 4. Jh. v. Chr. geprägt wurde. Dies geschah entgegen der damaligen und bis ins Mittelalter vorherrschenden Auffassung eines unendlich teilbaren Kontinuums. In der heutigen Zeit ist das atomare und molekulare Bild der Materie experimentell bestätigt und hilft, Vorgänge in der belebten und unbelebten Natur zu verstehen. Die tatsächliche Kenntnis der grundlegenden Prozesse im *Kleinsten* erlauben eine Verfeinerung und Erweiterung der bestehenden Theorien sowie einen weiteren Erkenntnisgewinn durch Anwendung der sich neu bietenden Möglichkeiten. Darüber hinaus lassen sich die erforschten Prozesse für eine Anwendung in der modernen Technologie nutzen.

Die Untersuchung einzelner Moleküle oder Atome bietet gegenüber Messungen am Ensemble den Vorteil, dass die natürliche Mittelung entfällt, die bei der gleichzeitigen Beobachtung einer Vielzahl von Teilchen auftritt. Erst damit lassen sich charakteristische Eigenschaften und Detailinformationen des Individuums aufdecken, die bei klassischen Messungen verborgen bleiben. Erste Versuche an einzelnen Teilchen erfolgten an geladenen Partikeln ab Ende der 70er Jahre. Gestreutes Licht eines einzelnen Ba^+ -Ions wurde zum ersten mal in einer elektromagnetischen *Paul*-Falle detektiert [1]. Die grundlegenden Arbeiten von *Ramsey*, *Dehmelt* und *Paul* wurden 1989 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Mit der Entwicklung der magneto-optischen Falle, in der Laserlicht zur Kühlung und zum Einfangen von Teilchen benutzt wird, wurde auch die Untersuchung neutraler Partikel möglich [2]. *Chu*, *Cohen-Tannoudji* und *Phillips* erhielten 1997 den Nobelpreis für Physik für ihre Aktivitäten in dem Gebiet der Laserkühlung.

Die Erfindung des Rastertunnelmikroskops (STM¹) durch *Binnig*, *Rohrer* und Mitarbeiter [3] ergab einen enormen Fortschritt für die Untersuchung kleiner Strukturen und wurde 1986 mit dem Nobelpreis für Physik honoriert. Durch den Effekt des Vakuum-Tunnels zwischen einer leitenden Oberfläche und einer scharfen Spitze, die durch einen piezoelektrischen Positioniermechanismus hochpräzise bewegt werden kann, lassen sich lokale Eigenschaften der Probe wie Topographie oder elektronische Zustandsdichten ermitteln. Das wenige Jahre später entwickelte Rasterkraftmikroskop (SFM bzw. AFM²) besitzt als Sonde eine mikrofabrizierte Spitze, die sich am Ende eines Biegebalkens befindet [4]. Mit dieser Methode lassen sich lang- bzw. kurzreichweitige Kräfte zwischen der Sondenspitze und der Probenoberfläche messen. Die hohe Ortsauflösung der Rastersondentechniken ermöglicht die Abbildung von Atomen und Molekülen im realen Raum. Als Methode zur chemischen und biochemischen Analyse

¹ STM – *scanning tunneling microscope*

² SFM – *scanning force microscope*, AFM – *atomic force microscope*

lassen sich bei einer Funktionalisierung der Sonde Erkenntnisse über den Aufbau von Makromolekülen sowie intermolekulare Kräfte gewinnen [5,6]. Ein Überblick ist auch in [7,8] zu finden.

Mit den modernen experimentellen Methoden der Laserspektroskopie ist es Ende der 80er Jahre möglich geworden, einzelne Farbstoff-Moleküle spektroskopisch mit hoher Auflösung zu untersuchen, womit auch im optischen Bereich die ultimative analytische Sensitivität erreicht ist. Das erste Experiment, bei dem das Absorptionsspektrum eines einzelnen Moleküls nachgewiesen wurde, gelang *Moerner* und *Kador* 1989, indem sie eine vergleichsweise aufwendige Doppelmodulations-Methode benutzten [9]. Durch die Einführung der Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie ein Jahr später durch *Orrit* und *Bernard* [10] konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis drastisch gesteigert werden. Zur Untersuchung werden die Moleküle in eine geeignete Festkörper-Matrix eingebettet und bei tiefen Temperaturen von wenigen Kelvin mit einer sehr schmalbandigen durchstimmbaren Lichtquelle angeregt.

Durch den spektralen Zugriff auf einzelne Moleküle lassen sich deren Eigenschaften durch eine sehr genaue Analyse der Absorptionslinien ableiten. Individuelle Lebensdauern aus den extrem schmalbandigen natürlichen Linienbreiten lassen sich wie homogene und inhomogene Verbreiterungsmechanismen im Detail experimentell verifizieren, wie auch quantenmechanische Eigenschaften. Die Analyse der emittierten Fluoreszenz erlaubt sehr genaue Aussagen über die energetischen Eigenschaften und die vibratorische Feinstruktur, woraus sich Informationen über die Struktur und Bindungen des molekularen Gerüsts gewinnen lassen. Aufgrund der Wechselwirkung des Moleküls mit der Umgebung ergeben sich ebenfalls Informationen über die Matrix, in der es als Nano-Sonde eingebettet ist [11]. Ein neuartiges Phänomen, das erst durch die Einzelmolekül-Spektroskopie bei der Untersuchung von Absorptionslinien einzelner Moleküle sichtbar wurde, ist die umgebungsabhängige spektrale Diffusion. Einzelne Emittoren zeichnen sich durch eine nicht stabile Absorptionsfrequenz aus und führen diskontinuierliche Sprünge zwischen zwei oder mehreren genau definierten Frequenzen aus, die auch in eine spektrale Vorzugsrichtung stattfinden können und mit der Relaxation der Umgebung erklärt werden [12,13].

Durch die Kombination der spektralen Selektion von Molekülen mit der konfokalen Mikroskopie ist eine zuverlässige Registrierung der Fluoreszenz einzelner Moleküle möglich, mit der sich orts aufgelöst auch größere Probenbereiche untersuchen und Moleküle räumlich selektieren lassen. Für die optischen Aufbauten haben sich verschiedene Ansätze etabliert. Diese reichen von Mikroskopobjektiven und elliptischen oder parabolischen Spiegelobjektiven bis hin zu Glasfasertechniken bzw. Kombinationen der genannten Methoden [14].

Seit diesen Entwicklungen sind eine Vielzahl von Publikationen in dem Gebiet der Einzelmolekül-Mikroskopie und -Spektroskopie erschienen, die in zahlreichen Übersichtsartikeln zusammengefasst sind [14-20]. Die Untersuchung einzelner Moleküle ist seit einigen Jahren ebenfalls bei Raumtemperatur möglich [21,22], womit sich der Anwendungsbereich auf natürliche und physiologische Umgebungsbedingungen erweitert. Für spezielle biologische Fragestellungen, die sich mit Messungen am Ensemble nicht lösen lassen wie z.B. Mechanismen und Kinetik von Faltungsprozessen und Motor-Proteinen, Energieübertragungsprozesse in Makromolekülen und sehr präzise Ortsbe-

stimmungen bei Diffusionsprozessen ist die Einzelmolekül-Mikroskopie bzw. -Spektroskopie ein vielversprechendes Hilfsmittel [23,24].

In der vorliegenden Arbeit werden optische Untersuchungen an dem organischen Farbstoffmolekül Terrylen vorgenommen, das in einer Matrix aus Octadecan eingebettet ist. Neben dem Nachweis typischer Einzelmolekül-Eigenschaften bei tiefen Temperaturen wird das Wirt-Gast-System mittels Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie charakterisiert. Eine Analyse der vibratorischen Feinstruktur einzelner Chromophore erfolgt durch Fluoreszenzspektroskopie. Diese Ergebnisse werden mit *Raman*-spektroskopischen Messungen am gleichen Chromophor verglichen.

Die Messungen erfolgen mit einem in Reflexion arbeitenden konfokalen Mikroskop mit Parabolspiegel-Optik, dessen Leistungsfähigkeit für die Einzelmolekül-Mikroskopie und -Spektroskopie bei tiefen Temperaturen unter Beweis gestellt werden soll. Einige Eigenschaften dieses Mikroskops sowie eine Erweiterung des Aufbaus zur Erzeugung von radial polarisiertem Licht werden im Rahmen dieser Arbeit beschrieben und experimentell charakterisiert.

1 Grundlagen der optischen Molekülspektroskopie

Dieses Kapitel bietet für die in dieser Arbeit durchgeführten optischen Experimente einen grundlegenden Überblick über die photophysikalischen Eigenschaften einzelner Moleküle sowie die wesentlichen experimentellen Prinzipien. Ausführliche Darstellungen lassen sich in zahlreichen Lehrbüchern wie Lakowicz [25], Becker [26], Haken Wolf [27], Schmidt [28] und Basché [15], sowie in Übersichtsartikeln [14,16-20] finden.

1.1 Optische Eigenschaften organischer Farbstoffmoleküle

1.1.1 Elektronische Energiezustände

Farbstoffmoleküle sind in der Lage, Licht geeigneter Wellenlänge λ zu absorbieren und dabei in einen angeregten Zustand überzugehen. Bei den für das menschliche Auge farbig erscheinenden Molekülen findet die Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei Wellenlängen zwischen 400 und 800 nm statt. An den Übergängen sind im wesentlichen verschiedene Zustände des π -Elektronensystems beteiligt [29]. Damit eine Absorption möglich ist, muss die Energie des eingestrahnten Lichts der Energiedifferenz ΔE zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem angeregten Niveau

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

entsprechen. h ist hierbei das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Frequenz und λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, c ist die Lichtgeschwindigkeit. Für die strahlende Desaktivierung des angeregten Zustands gilt die gleiche Gesetzmäßigkeit. Das ausgesendete Photon besitzt ebenfalls die Energie ΔE , die der Differenz zwischen den beiden beteiligten Energieniveaus entspricht. Die energetische Lage von Spektrallinien ist somit durch die Energiedifferenz der beteiligten Niveaus bestimmt.

Die Absorption und die Emission von Licht durch ein organisches Farbstoffmolekül lässt sich anhand eines Energieniveau-Schemas (Jablonski-Diagramm) in Abb. 1.1 erläutern. Der elektronische Grundzustand ist zumeist ein Singulett-Zustand (S_0), der aufgrund gepaarter Elektronen diamagnetisch ist. Als höhere Energieniveaus existieren Singulett-Zustände ($S_1..S_n$) aufgrund des antiparallel orientierten Spins der ungepaarten Elektronen und Triplett-Zustände ($T_1..T_n$), die aufgrund ungepaarter Elektronen mit parallelem Spin paramagnetisch sind. Die elektronischen Zustände sind durch zahlreiche Schwingungsmöglichkeiten der molekularen Einheiten in vibratorische Energieniveaus aufgespalten, die wiederum viele Rotationsniveaus besitzen, die hier allerdings vernachlässigt werden. Da sich bei elektronischen Übergängen ebenfalls Schwingungs- und Rotationszustände ändern, können die Spektren sehr linienreich sein. Die Gesamt-

energie des Systems setzt sich insgesamt aus den elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Beiträgen

$$E_{\text{gesamt}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (1.2)$$

zusammen.

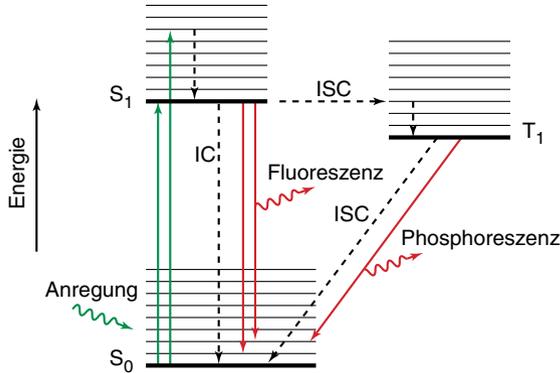


Abbildung 1.1. Vereinfachtes Energieniveausystem eines organischen Farbstoffmoleküls mit den drei elektronischen Zuständen S_0 , S_1 und T_1 , die in zahlreiche vibratorische Niveaus aufgespalten sind. Strahlende Übergänge zwischen den Energieniveaus sind als durchgezogene Linien, nicht strahlende Übergänge als gestrichelte Linien gezeichnet.

Die Absorption eines Photons erfolgt auch bei Raumtemperatur im wesentlichen aus dem vibrationslosen elektronischen Grundzustand S_0 in den angeregten Singulett-Zustand S_1 . Spin-Auswahlregeln verbieten einen Übergang direkt in den Triplett-Zustand T_1 . Wenn das System in ein höheres vibratorisches Niveau des S_1 -Zustands angeregt wurde, relaxiert es innerhalb einer sehr kurzen Zeit von 10^{-12} s strahlungslos in dessen vibratorischen Grundzustand (Kasha-Regel). Für die weitere Relaxation stehen dem System verschiedene Kanäle zur Verfügung.

Die strahlende Desaktivierung des S_1 -Zustands in ein Vibrationsniveau des Grundzustandes unter Aussendung eines Photons wird als Fluoreszenz bezeichnet, deren typische Lebensdauer um 10^{-8} s beträgt. Die Fluoreszenz ist gegenüber der Anregung aufgrund der vorangegangenen Relaxation im allgemeinen langwellig verschoben. Eine strahlungslose Desaktivierung des S_1 -Zustands erfolgt durch den Übergang in ein Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands S_0 durch *internal conversion* (IC) bzw. in ein Schwingungsniveau des Triplett-Zustand T_1 durch *intersystem crossing* (ISC). Aus dem Triplett-Zustand heraus existiert wiederum ein strahlungsloses ISC in den Grundzustand sowie eine strahlende Desaktivierung, die als Phosphoreszenz bezeichnet wird. Die Phosphoreszenz ist gegenüber der Fluoreszenz langwelliger verschoben. Das ISC sowie die Phosphoreszenz besitzen eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund der Spin-Auswahlregeln. Dementsprechend ist die Lebensdauer des Triplett-Zustands vergleichsweise hoch und kann bis zu einige Sekunden betragen.

Eine für die Fluoreszenz-Spektroskopie wichtige Größe ist die Fluoreszenz-Quantenausbeute η_F , die durch den Anteil der Fluoreszenz an sämtliche Relaxationsprozessen

$$\eta_F = \frac{k_F}{\sum k_i} \quad (1.3)$$

definiert ist. k_F ist die Fluoreszenz-Übergangsrate, die k_i beschreiben die Raten für alle Relaxationsprozesse einschließlich Fluoreszenz. Hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten ergeben sich damit bei Molekülen mit einer geringen IC- und ISC-Rate. Die Übergangsrate ist der Reziprokwert der Lebensdauer.

1.1.2 Übergangswahrscheinlichkeit

Die Übergangsraten der verschiedenen Fluoreszenz-Übergänge lassen sich anhand eines Potenzial-Diagramms wie in Abb. 1.2 erläutern. Für jeden elektronischen Zustand existiert eine Potenzialkurve der potenziellen Energie E_{pot} , in der sich der Atomkern entlang seiner Kernkoordinate R bewegt. Die möglichen Schwingungszustände sind als Niveaus mit der Bezeichnung v eingezeichnet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Kerns ist klassisch betrachtet an den Umkehrpunkten der Schwingung, also den Kreuzungspunkten zwischen Vibrationslinie und Potenzialkurve maximal. Bei einer quantenmechanischen Betrachtung ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Kerns in den einzelnen Schwingungsniveaus durch das Betragsquadrat seiner Wellenfunktion χ gegeben.

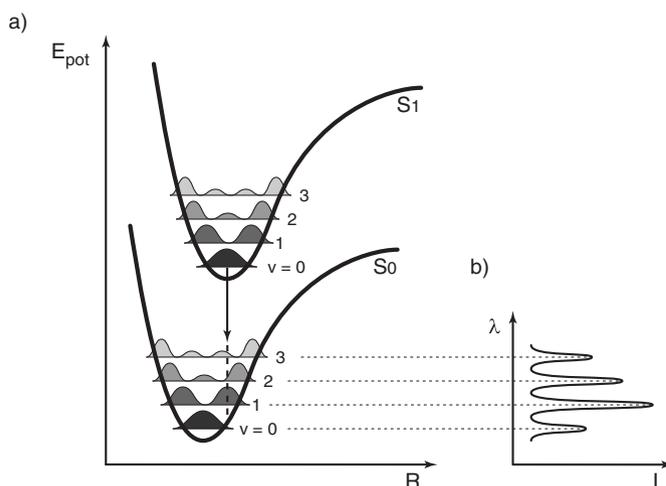


Abbildung 1.2. (a) Potenzialkurven des elektronischen Grundniveaus und des ersten angeregten Niveaus mit skizzierter Wahrscheinlichkeitsverteilung der Kernkoordinate für die ersten vier Schwingungsniveaus. Das Überlappintegral der Verteilungen bestimmt die Übergangsrate bei der Fluoreszenz-Emission vom schwingungslosen S_1 -Zustand in ein Vibrationsniveau des elektronischen Grundzustands S_0 . (b) Daraus folgende spektrale Verteilung der Intensität auf die einzelnen Fluoreszenzbanden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen ist durch das Übergangsmatrixelement bzw. Übergangsmoment

$$\vec{M} = e \int \varphi_E^* \vec{R} \varphi_A dx dy dz \quad (1.4)$$

bestimmt. φ_A und φ_E sind dabei die Wellenfunktionen des Systems im Anfangs- bzw. Endzustand, e die Elementarladung und $e\vec{R}$ der Dipolmomentoperator. Das Übergangsmoment ist eine gerichtete Größe, deren Richtung als Polarisationsrichtung des Übergangs bezeichnet wird. Die Intensität des Übergangs im Spektrum, d.h. die Fläche unter der Spektrallinie, wie sie in Abb. 1.2 b skizziert ist und als Oszillatorenstärke bezeichnet wird, ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements. Um eine effiziente Anregung des Übergangs zu erhalten, ist zudem die Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichts in Richtung des Übergangsmoments zu wählen.

Aufgrund des Massenunterschieds bewegen sich Atomkerne viel langsamer als Elektronen, die den Kernschwingungen praktisch unmittelbar folgen können. Dies ist die Grundlage der Born-Oppenheimer-Näherung, wodurch die Gesamtwellenfunktion φ in eine Wellenfunktion der Elektronenbewegung Ψ mit konstanten Kernkoordinaten und eine Wellenfunktion der Kernbewegung χ im Gesamtpotenzial separiert werden kann:

$$\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}) \cdot \chi(\vec{R}) \quad (1.5)$$

mit der Kernkoordinate \vec{R} und der Elektronenkoordinate \vec{r} . Damit lassen sich die Wellenfunktionen getrennt analysieren.

Der Beitrag zum Übergangs-Matrixelement, der sich nur auf die Kernkoordinate bezieht, lautet

$$\int \chi_E^*(r) \chi_A dx dy dz. \quad (1.6)$$

Dieser maßgebliche Anteil ist ein Überlappungs-Integral der Wellenfunktionen im jeweiligen vibratorischen Niveau des Grundzustands und des angeregten Zustands. Das Integral wird als *Franck-Condon-Faktor* bezeichnet. Da sich während des elektronischen Übergangs die Kernkoordinate nicht verändert, bedeutet dies in Abb. 1.2 a einen vertikalen Übergang (Franck-Condon-Prinzip). Anschaulich wird klar, dass die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Schwingungsniveaus im Grundzustand und im angeregten Zustand dann maximal ist, wenn die Kernkoordinate in beiden Niveaus übereinstimmt.

Mit dem Matrixelement des elektronischen Anteils

$$e \int \Psi_E^* \vec{R} \Psi_A dx dy dz, \quad (1.7)$$

der die Änderung der Ladungsverteilung bei dem Übergang beschreibt, lassen sich nach gruppentheoretischen Überlegungen Auswahlregeln für die Übergänge definieren [27,26].

Die Absorption erfolgt nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Emission, wodurch das Absorptions- und Emissionsspektrum Spiegelsymmetrie besitzen. Die Spiegelachse ist im Idealfall die Linie des rein elektronischen Übergangs ohne Schwingungsanregung, dem Null-Phononen-Übergang. Durch Lösungsmittelleffekte kann es durch Wechselwirkung mit der Umgebung zu einer Stokes-Verschiebung des Emissionsspektrums kommen, so dass die Null-Phononen-Übergänge nicht bei der gleichen Frequenz liegen müssen. Die Ursache dafür ist, dass der Übergang bei Anregung sowie bei Emission aus einem Zustand mit energetisch günstiger in einen Zustand mit energie-

tisch ungünstiger Umgebung erfolgt. Die Umgebung kann sich erst einige Zeit nach dem sehr schnell erfolgenden Übergang den neuen Gegebenheiten entsprechend umordnen, wodurch sich die Energieniveaus verschieben.

1.1.3 Fluoreszenz-Sättigung

Die emittierte Fluoreszenz ist eine Funktion der Anregungsleistung. Dabei ist die Übergangsrate vom Grundzustand in den angeregten Zustand k_{12} durch den Absorptionsquerschnitt σ und der Leistungsdichte I der Anregung in der Form $k_{12} = \sigma I$ gegeben. Die Emissionsrate ist durch die Depopulation des Grundniveaus beschränkt und kann mit steigender Anregungsleistung nicht über alle Grenzen wachsen. Das Sättigungsverhalten der von der Anregungsleistungsdichte abhängigen Fluoreszenzrate $R(I)$ lässt sich durch die maximal mögliche Emissionsrate R_∞ und die Sättigungs-Intensität I_S mit dem Ausdruck

$$R(I) = R_\infty \frac{\frac{I}{I_S}}{1 + \frac{I}{I_S}} \quad (1.8)$$

beschreiben [30]. Die Sättigungsintensität ist die Intensität, bei der die Hälfte der maximalen Fluoreszenzrate emittiert wird.

Die maximale Emissionsrate folgt aus einer Betrachtung der Ratengleichungen (1.9), die die Population der elektronischen Niveaus beschreiben. Ein Molekül kann effektiv als Drei-Niveau-System beschrieben werden, wobei die Übergangsraten in Abb. 1.3 die Populationen der verschiedenen Niveaus bestimmen. Die Übergangsrate des angeregten Zustands in den Grundzustand k_{21} setzt sich aus den Beiträgen der spontanen und induzierten Emission ($k_{21} = k_F + \sigma I$) zusammen.

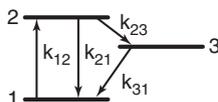


Abbildung 1.3. Drei-Niveau-Schema eines Moleküls mit den entsprechenden Übergangsraten k_{ij} .

Die zeitliche Entwicklung der Populationen p_i der Zustände 1, 2 und 3 kann durch die Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{p}_1 &= -k_{12} p_1 & +k_{21} p_2 & +k_{31} p_3 \\ \dot{p}_2 &= k_{12} p_1 & -(k_{21} + k_{23}) p_2 & \\ \dot{p}_3 &= & k_{23} p_2 & -k_{31} p_3 \end{aligned} \quad (1.9)$$

beschrieben werden. Zusätzlich gilt für die gesamte Population $p_1 + p_2 + p_3 = 1$. Im stationären Fall sind alle Übergangsprozesse relaxiert, so dass sämtliche Übergangsraten verschwinden und das homogene Gleichungssystem gelöst werden kann.

Die Fluoreszenzrate wird durch die Population im Zustand 2

$$p_2 = \left(2 + \frac{k_{23}}{k_{31}} + \frac{k_F + k_{23}}{\sigma I} \right) \quad (1.10)$$

bestimmt. Die maximale Fluoreszenzrate R_∞ bei starker Anregung für den Fall $\sigma I \rightarrow \infty$ folgt dann aus der Fluoreszenz-Lebensdauer τ_F , der Population des Zustands 2 bei starker Anregung $p_{2\infty}$ und der Fluoreszenz-Quantenausbeute ϕ_F und ergibt sich in Übereinstimmung mit [30] zu

$$R_\infty = \frac{1}{\tau_F} p_{2\infty} \phi_F = k_F \frac{\phi_F}{2 + \frac{k_{23}}{k_{31}}}. \quad (1.11)$$

Die maximale Fluoreszenzrate R_∞ , wie auch die Sättigungsintensität I_s (siehe [30]) sind demnach maßgeblich von den photophysikalischen Konstanten des Emitters bestimmt.

1.1.4 Linienform und Linienbreite

Absorptions- bzw. Emissionslinien besitzen eine endliche Breite und sind nicht beliebig schmal. Eine untere Schranke ist durch die Lebensdauer des angeregten Zustands gegeben. Darüber hinaus existieren Mechanismen, die die Gestalt der Linien beeinflussen und zu einer zusätzlichen Verbreiterung führen können [31,32]. Ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 durch die Absorption oder Emission eines Photons mit der Frequenz ν für alle Moleküle im Zustand 1 gleich, so spricht man von einer homogenen Linienbreite, die ein *Lorentz*-Profil besitzt. Im Fall einer unterschiedlichen Auswirkung eines Effektes auf die Absorptions- bzw. Emissionsfrequenz von Molekülen im gleichen Zustand entsteht eine inhomogen verbreiterte Linie, die kein *Lorentz*-förmiges Profil mehr aufweist. Abbildung 1.4 a veranschaulicht die homogene Linienverbreiterung, bei der alle Emitter, die zur Resonanz beitragen, das Maximum bei gleicher Frequenz aufweisen. Eine homogene Verbreiterung ändert die Amplitude der Linie, nicht aber ihre Gestalt. Bei der inhomogenen Verbreiterung in Abb. 1.4 b liegen die Maxima der Emission bei unterschiedlichen Frequenzen und führen zu einer großen Breite der resultierenden Verteilung. Bei dieser Art der Verbreiterung ändert sich die Amplitude der Spektrallinie wie auch ihre Gestalt.

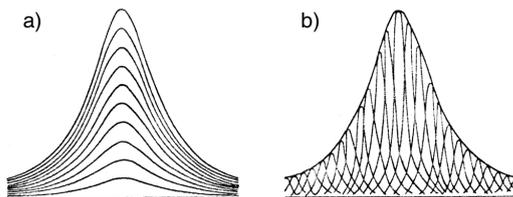


Abbildung 1.4. Skizze zu den Verbreiterungsmechanismen von Spektrallinien: (a) homogene Verbreiterung und (b) inhomogen verbreiterte Linie, die die spektrale Verteilung der einzelnen Emitter widerspiegelt. (aus [31]).

1.1.4.1 Null-Phononen-Linie

Von besonderem Interesse ist in dieser Arbeit der Übergang zwischen elektronischen Niveaus, die sich im vibratorischen Grundzustand befinden. Die dem Übergang entsprechende homogene Bande wird als Null-Phononen-Linie (ZPL¹) bezeichnet. In Abb. 1.5 ist die Idealform einer derartigen Linie aufgetragen, wie sie durch hochauflösende

¹ zero phonon line

Absorptionsmessungen an einem ungestörten Molekül bei tiefen Temperaturen gemessen werden kann.

Neben der sehr scharfen Null-Phononen-Linie, die aus einem rein elektronischen Übergang resultiert, existiert ein breiter Phononenflügel bei höheren Anregungsfrequenzen aufgrund der Anregung von Phononen oder lokalen Gitterschwingungen des umgebenden Festkörpers. Der Debye-Waller-Faktor

$$\alpha(T) = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{Phonon}} \quad (1.12)$$

beschreibt den Anteil der Null-Phononen-Linie an der gesamten Oszillatorenstärke. Mit steigender Temperatur vergrößert sich aufgrund von phononischen Anregungen die Intensität des Phononenflügels auf Kosten der Null-Phononen-Linie bis zur Überdeckung der Linie [33,34].

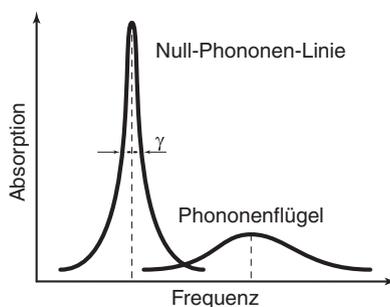


Abbildung 1.5. Skizze des Absorptionsprofils eines einzelnen Moleküls bei tiefen Temperaturen. Bei einer schwachen Elektron-Phonon-Kopplung ist die Intensität der Null-Phononen-Linie, die den reinen elektronischen Übergang in den vibratorischen Grundniveaus repräsentiert, weitaus größer als die des Phononenflügels, der durch die Anregung von Phononen bei höheren Frequenzen entsteht und eine deutlich größere Breite besitzt. γ bezeichnet die Linienbreite der Null-Phononen-Linie bei halber Maximalintensität (FWHM).

1.1.4.2 Homogene Linienverbreiterung

Natürliche Linienbreite

Die Energieabgabe des angeregten Elektrons bei der spontanen Emission kann durch das Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben werden. Eine Fourier-Transformation der Schwingung führt auf eine *Lorentz*-förmige Verteilung der Intensität in Abhängigkeit von der Frequenz ω :

$$L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (1.13)$$

mit der Frequenz ω_0 am Maximum der Verteilung und der Halbwertsbreite γ bei der Hälfte der maximalen Intensität (FWHM²).

² full width at half maximum

Die aus physikalischen Gründen nicht zu unterschreitende Breite der Spektrallinie wird als natürliche Linienbreite bezeichnet. Diese ist direkt mit der Lebensdauer des Zustands verknüpft. Die Heisenberg'sche Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \tau \approx \hbar \quad (1.14)$$

gibt die untere Schranke für die Unsicherheit an, mit der eine Wirkung, in diesem Fall Energie multipliziert mit der Zeit, angegeben werden kann. Mit der Energieunschärfe

$$\Delta E = \hbar \cdot \Delta \omega \quad (1.15)$$

ergibt sich sofort der reziproke Zusammenhang zwischen der Linienbreite $\Delta \omega$ bzw. $\Delta \nu$ und der Lebensdauer des angeregten Zustands τ :

$$\tau = \frac{1}{\Delta \omega} = \frac{1}{2\pi \cdot \Delta \nu} \quad (1.16)$$

Die Form einer derartig homogen verbreiterten Linie ist in Abb. 1.5 als Null-Phononen-Linie skizziert. Obwohl es sich um Absorptionsexperimente handelt, spiegelt die Null-Phononen-Linie durch ihre spektrale Breite die Energieunschärfe und damit die Lebensdauer des angeregten elektronischen Niveaus wider. Da der elektronische Grundzustand eine vergleichsweise große Lebensdauer besitzt und damit energetisch sehr genau bestimmt ist, kann durch geeignete Experimente wie in Abschnitt 1.2.3.1 die energetische Verteilung des angeregten elektronischen Niveaus abgetastet werden.

Phononen-unterstützte Linienverbreiterung

Störungen aufgrund von Stößen führen zu einer Verringerung der Lebensdauer und damit zu einer weiteren Verbreiterung der Linie. Die Stöße können sich inelastisch auf die Amplitude oder elastisch auf die Phase des elektronischen Oszillators auswirken. Eine Fourier-Transformation von statistisch verteilten Phasenstörungen ohne Geschwindigkeitsänderungen führt ebenfalls wieder zu einem *Lorentz*-Profil der Spektrallinie. Eine hier nicht zu betrachtende Geschwindigkeitsänderung der Moleküle, wie sie bei einem Stoß an frei beweglichen Teilchen auftreten kann, würde zu einer inhomogenen Verbreiterung ähnlich der Doppler-Verbreiterung führen, wie sie im Abschnitt 1.1.5.2 angesprochen wird.

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle sind nicht mehr isoliert, sondern in einem Festkörper, einer sogenannten Wirt-Matrix, eingebettet und immobilisiert. Damit sind sie den Einflüssen dieser Matrix unterworfen und es tritt eine Wechselwirkung mit der Umgebung auf. Bei tiefen Temperaturen setzt sich die Linienbreite γ aus dem durch die Fluoreszenz-Lebensdauer limitierten Wert der natürlichen Linienbreite γ_0 und einem von der Temperatur, der Umgebung und der Kopplung an die Umgebung abhängigen Phasenstörterm (in der Literatur auch Dephasierungsterm) $\gamma_d(T)$

$$\gamma(T) = \gamma_0 + \gamma_d(T) \quad (1.17)$$

zusammen. Der Dephasierungs-Effekt ändert wie bei der Stoß-Verbreiterung die Phase des angeregten Übergangs und beruht auf einer elastischen Wechselwirkung z.B. durch die Streuung eines Gitterphonons am Chromophor. Er verschwindet, wenn die Temperatur gegen null geht [35].

Temperaturabhängigkeit

Eine Untersuchung der Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur lässt Rückschlüsse auf den Verbreiterungsmechanismus bzw. die physikalische Ursache der Dephasierung zu. Die Phasenstörung des optischen Übergangs eines Farbstoffmoleküls, das in einem Kristall eingebettet ist, wird oft durch ein lokales oder pseudo-lokales Phonon induziert. Messungen am System Terrylen in *p*-Terphenyl zeigen einen Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur ähnlich einem Aktivierungsgesetz [36,37]. Unterhalb von 2,2 K bleibt die Linienbreite im wesentlichen konstant. Für polykristalline Festkörper aus *n*-Alkanen wurden hingegen verschiedene T^x -Gesetze gefunden [38], aber auch exponentielle Zusammenhänge wie in Kristallen, die mit Kopplungen an lokalen Phononenmoden erklärt werden [39,40,41]. Polymere und amorphe Systeme hingegen zeigen ein reines T^x -Gesetz, das mit Phononen-unterstützten Tunnelprozessen von Zwei-Niveau-Systemen in der Nähe des Moleküls in Verbindung gebracht wird [42,43,44]. Insgesamt ergibt sich ein Zusammenhang der Form

$$\gamma(T) = \gamma_0 + a \cdot T^x + b \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (1.18)$$

mit der natürlichen Linienbreite γ_0 , der Aktivierungsenergie ΔE für den lokalen Phononenmodus, der Boltzmann-Konstanten k und den beiden Konstanten a und b , die die Gewichtung des jeweiligen Prozesses bestimmen.

Intensitätsabhängigkeit

Ein weiterer Prozess, durch den die Linie homogen verbreitert wird, ist von der eingestrahlten Leistung abhängig. Der Prozess wird als Leistungsverbreiterung (*power broadening*) bezeichnet. Die Ursache ist ein Sättigungseffekt, der zu einer verringerten Populationsdichte im Absorptionsniveau führt. Die sich ergebende Linienbreite entspricht einem *Lorentz*-förmigen Profil mit einer von der Anregungsintensität I abhängigen Linienbreite der Form

$$\Delta\nu_{FWHM}(I) = \Delta\nu_0 \sqrt{1 + \frac{I}{I_S}} \quad (1.19)$$

[45]. I_S ist die Sättigungsintensität und $\Delta\nu_0$ die minimale Linienbreite bei verschwindender Intensität.

1.1.4.3 Inhomogene Linienverbreiterung

Matrix-Effekte

Durch die Einbettung der Moleküle in einen Festkörper tritt ein weiterer Verbreiterungsmechanismus auf. Dieser ist mit der Doppler-Verbreiterung vergleichbar, bei der eine geschwindigkeitsabhängige Verschiebung der Absorptions- bzw. Emissionsfrequenz $\omega = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}$ der einzelnen freien Emittier in Gasen zu einem Voigt-Profil der Spektrallinie führt, das sich aus einer Faltung von *Gauss*- und *Lorentz*-förmigen Profilen ergibt.

Aufgrund von Gitterdefekten wie Fehlstellen, Versetzungen oder Verspannungen ist ein Kristall und insbesondere ein amorpher Festkörper lokal gestört. Abbildung 1.6

zeigt ein amorphes Gitter, in dem Moleküle eingebettet sind. Aufgrund der mikroskopischen Eigenschaften der Umgebung herrschen an den Orten der Moleküle unterschiedliche elektrische Felder, die durch den Stark-Effekt einen Einfluss auf die elektronischen Übergangsniveaus haben [46,47,48]. Die Folge ist eine Verschiebung der Absorptionslinie von der Mittenfrequenz in Abhängigkeit von der lokalen Umgebung, wie es in Abb. 1.6 gezeigt ist. Die Überlagerung der einzelnen Emitter ergibt schließlich die inhomogene Verbreiterung. In amorphen Materialien entsteht eine sehr breite inhomogene Verteilung aufgrund der Vielfalt der lokalen Umgebungen.

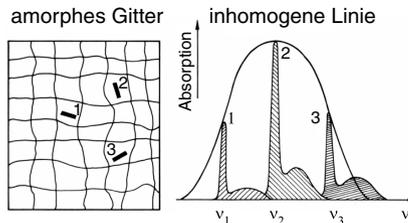


Abbildung 1.6. Die spektrale Verschiebung von homogenen Absorptionslinien aufgrund unterschiedlicher Umgebungen der einzelnen Moleküle führt zu einer inhomogen verbreiterten Absorptionslinie (aus [49]).

Als Einbettmedien werden in der Einzelmolekülspektroskopie verschiedene Materialien benutzt. Als kristallines System hat sich *p*-Terphenyl bewährt, es passt mit der Größe seiner Bausteine gut zu einigen Farbstoffmolekülen wie Pentacen [10], Perylen und Terrylen [50]. Ebenfalls einen kristallinen Charakter weisen Edelgas-Matrizen [45] auf. Polymere wie Polyethylen sind bei geeigneter Herstellung amorphe glasartige Systeme mit großer Unordnung [47,13]. Eine besondere Stellung nimmt die polykristalline Shpol'skii-Matrix ein, die vom Ordnungsgrad zwischen dem starr geordneten Kristall und dem vollständig ungeordneten Polymer anzusiedeln ist. In dieser Matrix sind sehr schmalbandige Spektrallinien aufgrund einer sehr schwachen Elektron-Phonon-Kopplung zwischen Molekül und Umgebung beobachtbar. Dieser Matrix-induzierte Effekt wurde zuerst von E. Shpol'skii an einigen aromatischen Molekülen in gefrorenen *n*-Alkanen beobachtet [51,52,53]. Die Anzahl der Substanzen, die diesen Effekt zeigen, ist allerdings sehr begrenzt.

Zwei-Niveau-Systeme

Durch Experimente an einzelnen Molekülen, die in einer Matrix eingebettet sind, wurde ein neuartiges Phänomen aufgezeigt. Die spektrale Position der Linien eines Emitters verändert sich spontan und springt zwischen zwei oder mehrere Positionen. Dieses Phänomen tritt in gut definierten und stabilen Strukturen von Kristallen auf [30,10], sowie in amorphen Polymeren [54,55] und Shpol'skii-Systemen [56]. Erfolgen die Sprünge nicht reversibel, so findet eine spektrale Diffusion statt, bei der sich die Frequenz in kleinen Sprüngen ähnlich einem Diffusionsprozess zu größeren oder kleineren Werten bewegt [30].

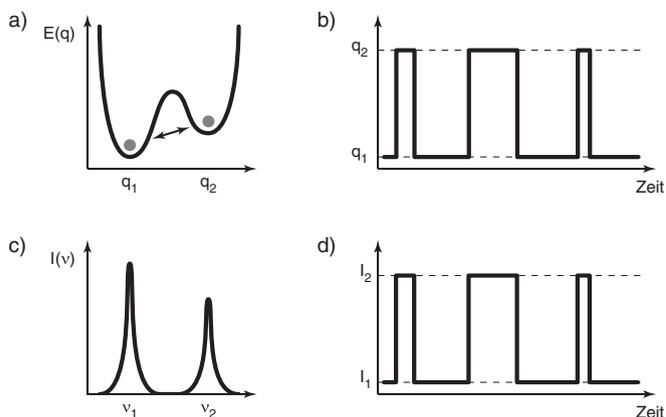


Abbildung 1.7. Schema zur Erklärung spektraler Sprünge einzelner Spektrallinien. (a) Energieschema eines Zwei-Niveau-Systems in der Nähe eines Moleküls, das (b) durch Tunnelprozesse zwischen den beiden Zuständen q_1 und q_2 schaltet. (c) Durch Änderung der lokalen elektrischen Felder lässt sich das Molekül in Abhängigkeit von der Schaltposition bei zwei Anregungsfrequenzen ν_1 und ν_2 anregen. (d) Intensitätsprofil, wenn der Anregungslaser auf eine Resonanz (hier ν_2) abgestimmt wird (nach [44]).

Die Erscheinung der spektralen Sprünge lässt sich durch molekulare Umordnungsprozesse in der Nähe des Moleküls erklären, sowie durch kleine Reorientierungen des Moleküls. Beides führt zu einer lokalen Veränderung des elektrischen Feldes am Ort des Moleküls und führt damit zu einer Störung der Energieniveaus [57]. Die Beschreibung erfolgt mit einem Modell von Zwei-Niveau-Systemen, deren Potenzialverlauf in Abb. 1.7 a gezeigt ist. Durch Tunnelprozesse kann das System die Energiebarriere überwinden und seinen Zustand von q_1 nach q_2 und umgekehrt ändern. Über ein Zeitintervall betrachtet könnte sich eine Sprungfunktion wie in Abb. 1.7 b skizziert ergeben. In diesem Fall befindet sich das System häufiger im Zustand q_1 als im Zustand q_2 .

Die beiden Zustände des Systems haben eine Auswirkung auf die Energiedifferenz der elektronischen Zustände im Farbstoff-Molekül, wodurch die Absorption wie auch die Emission beeinflusst wird. Demzufolge existieren zwei Frequenzen ν_1 und ν_2 entsprechend den beiden Zuständen des Zwei-Niveau-Systems, in denen das Molekül resonant angeregt werden kann (Abb. 1.7 c). Die im jeweiligen Zustand gemessene Intensität ist eine Funktion der Verweildauer. Ist der Anregungslaser auf die Resonanz einer Übergangsfrequenz abgestimmt, so ergeben sich ein- und aus-Zustände. In Abb. 1.7 d ist der Laser auf die Frequenz ν_2 abgestimmt, so dass das Molekül nur emittiert, wenn sich das Zwei-Niveau-System im entsprechenden Zustand befindet. Multistabile Zustände entstehen schließlich durch die Kopplung mehrerer Zwei-Niveau-Systeme.

Der Einfluß des Zwei-Niveau-Systems auf die Absorptions- bzw. Emissionscharakteristik des Moleküls nimmt mit zunehmender Entfernung ab. Die Prozesse können spontan auftreten oder durch Licht und Wärme aktiviert werden [42], wobei sie in amorphen Systemen auch bei tiefen Temperaturen auftreten und als dominierender Mechanismus der Phasenstörfehler vermutet werden [58]. Diese Substanzen sind auch bei tiefen Temperaturen noch angeregt und nicht im thermischen Gleichgewicht, wes-

wegen sowohl eine größere Linienbreite als auch eine stärkere Dynamik auftreten [54,55].

1.2 Spektroskopie einzelner Moleküle

Eine detaillierte Untersuchung der Absorptions- bzw. Emissionslinien einzelner Moleküle ermöglicht die Einsicht in das Verhalten von individuellen Systemen. Dabei werden Eigenschaften beobachtbar, die bei klassischen Ensemble-Messungen durch eine Mittelung über viele einzelne Systeme verborgen bleibt. Dafür ist es erforderlich, die Moleküle möglichst ungestört zu beobachten, indem thermische Effekte durch Messungen bei tiefen Temperaturen vermindert werden und eine geeignete Matrix mit einer möglichst geringen phononischen Kopplung als Wirt-System gewählt wird. Darüber hinaus erlaubt der Zugang zu einzelnen homogenen Linien von Farbstoffmolekülen, die in einem Festkörper eingebettet sind, eine sehr lokale Analyse der Wirt-Matrix, bei der einzelne Moleküle als Nano-Sonden benutzt werden. Da die Einzelmolekül-Spektroskopie eine optische Methode ist, lassen sich Moleküle untersuchen, die in einem transparenten Medium eingebettet sind und sich unterhalb der Oberfläche befinden.

Beides ist jedoch nur möglich, wenn einzelne Linien aus dem gesamten Ensemble separiert werden können. Um dies zu ermöglichen, sind entsprechende experimentelle Vorkehrungen zu treffen. Das Analysevolumen sollte nur eine begrenzte Anzahl von Molekülen enthalten, die sich durch eine Verringerung des Volumens sowie durch eine Verringerung der Farbstoffkonzentration in der Probe erreichen lässt. Zur Untersuchung des Linienprofils ist darüber hinaus eine Lichtquelle erforderlich, die schmalbandig genug ist, um die Emissionslinie des Farbstoffs in der Matrix abzutasten. Die Fluoreszenzintensität einzelner Moleküle ist naturgemäß sehr klein. Um dennoch die einzelnen Emittenten gut beobachten zu können und ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, sind eine effiziente Detektion der emittierten Photonen sowie Emittenten mit optimalen Eigenschaften erforderlich.

1.2.1 Stoffliche Voraussetzungen

An die Probe werden die folgenden Anforderungen gestellt:

- Ein hoher Absorptionsquerschnitt gewährleistet die Absorption eines Großteils der einfallenden elektromagnetischen Strahlung. In Verbindung mit einer hohen Fluoreszenz-Quantenausbeute ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass pro einfallendes Photon ein Fluoreszenzphoton generiert wird.
- Da das Molekül nur dann Fluoreszenz-Photonen emittieren kann, wenn es sich nicht im Triplett-Zustand befindet, ist eine geringe ISC-Rate sowie eine geringe Lebensdauer des Triplett-Zustands erforderlich.
- Ein hoher *Debye-Waller*-Faktor bewirkt eine schmale, wenig gestörte und damit starke Null-Phononen-Linie und ist ein Maß für die Kopplung der Phononen des Wirt-Gitters an die Photonenstreuung. Durch die Wahl einer geeigneten Matrix lassen sich die Wirt-Phononen löschen bzw. stark dämpfen. Um Phononenanregungen zu minimieren und Freiheitsgrade einzufrieren, sind die Messungen bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Der *Debye-Waller*-Faktor hängt exponentiell vom Reziprokwert der Temperatur entsprechend einem Aktivierungsgesetz ab.

- Eine hohe photochemische und photophysikalische Stabilität des Systems von Matrix und Chromophor erlaubt dem Molekül, genug Photonen absorbieren zu können, ohne einen Frequenzwechsel durchzuführen.

1.2.2 Räumliche und spektrale Selektion

1.2.2.1 Verdünnung der Probe

In Abb. 1.8 ist die Simulation von Anregungsspektren, wie man sie für verschieden große Molekülanzahlen erhält, dargestellt.

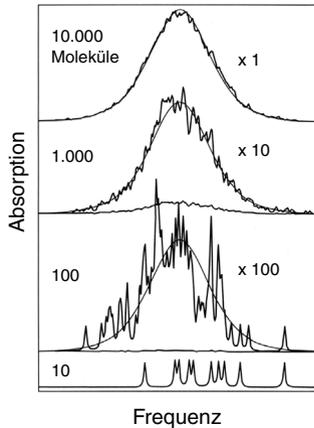


Abbildung 1.8. Numerische Simulation von inhomogen verbreiterten Absorptionsspektren bei verschiedener Anzahl von Molekülen. Durch eine Verringerung der Molekülanzahl erscheint zunächst eine Feinstruktur im Spektrum, bis sich schließlich einzelne Emitter als homogene Linien zeigen (aus [59]).

Da die Farbstoffmoleküle typischerweise in eine Matrix eingebettet sind, zeigt sich bei einer sehr großen Anzahl von Molekülen eine inhomogen verbreiterte Linie, wie schon in Abschnitt 1.1.5.2 besprochen wurde. Eine Verringerung der Farbstoff-Konzentration führt zu einer statistischen Feinstruktur der Verteilung, wie sie in den beiden mittleren Spektren der Abb. 1.8 sichtbar sind. Die Ursache ist eine statistische Verteilung der Dichte von Emittoren, die bei der gleichen Frequenz ihre Resonanz haben. Auf Einzelmolekülebene existiert schließlich bei noch weiterer Verdünnung in der untersten Grafik der Abb. 1.8 keine inhomogene Linienverbreiterung mehr, sondern die einzelnen Emitter können getrennt als *Lorentz*-förmige Linienprofile beobachtet werden.

1.2.2.2 Konfokale Mikroskopie

Die konfokale Mikroskopiertechnik bietet durch eine Verringerung des Analysevolumens eine weitere Möglichkeit, einzelne Emitter zu adressieren. Entgegen der klassischen Mikroskopie, bei der die gesamte Probe beleuchtet und beobachtet wird, beruht die konfokale Mikroskopie auf einer Punkt-zu-Punkt-Abbildung [60]. Dabei wird das Anregungslicht aus einer Eintritts-Lochblende durch das Objektiv auf die Probe fokussiert. Lediglich der durch den Fokus beleuchtete Bereich der Probe wird bei Reflexionsmessungen durch dasselbe Objektiv bzw. bei Transmissionsmessungen mit einem weiteren Objektiv gesammelt und über eine weitere Lochblende auf den Detektor

abgebildet. Die Lochblende besitzt im Idealfall die vom Objektiv abhängige Größe des Airy-Scheibchens, wie das zentrale Maximum der Intensitätsverteilung des Objektpunktes (*point spread function*) bezeichnet wird. Dies ermöglicht eine starke Schwächung des Lichts außerhalb des fokalen Bereichs (Abb. 1.9), wodurch zusätzlich zur lateralen Auflösung eine Tiefenselektion möglich ist. Für eine zweidimensionale Ansicht der Probe wird diese zeilenweise abgerastert und die Information der einzelnen Bildpunkte aufgezeichnet. Dabei wird entweder die Probe mittels einer Rastereinrichtung durch den Fokus geführt oder der analysierende Fokus wird zeilenweise über die Probe bewegt [61-63]. In dieser Arbeit wird ein Mikroskop mit einer Positioniereinrichtung für die Probe benutzt, das mit einer Spiegeloptik in Reflexion arbeitet.

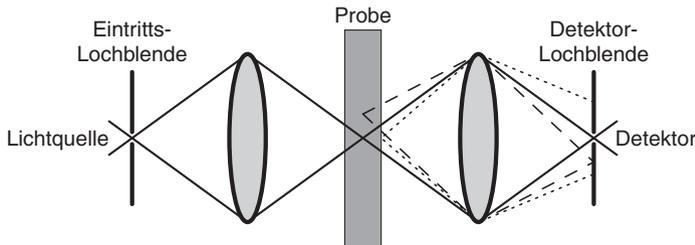


Abbildung 1.9. Prinzip eines konfokalen Mikroskops. Die durch die Eintritts-Lochblende punktförmige Lichtquelle wird auf die Probe fokussiert. Das im Fokus gestreute Licht wird über ein Objektiv auf den Detektor abgebildet. Eine Lochblende vor dem Detektor wirkt als Raumfilter, wodurch Bereiche außerhalb des Fokus stark geschwächt oder ausgeblendet werden, wie es für zwei Punkte neben und über dem Fokus angedeutet ist.

Der Vorteil der konfokalen Mikroskopie ist ein sehr hoher Kontrast aufgrund der geringen Streulichtanteile aus anderen Probenbereichen. Dadurch lässt sich das theoretische beugungslimitierte Auflösungsvermögen

$$\Delta x = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (1.20)$$

in lateraler Richtung nach *Rayleigh* mit einem konfokalen Mikroskop nahezu erreichen [14]. Der Ausdruck $n \cdot \sin \alpha$ wird als numerische Apertur NA bezeichnet, wobei n der Brechungsindex des umgebenden Mediums und α der halbe Öffnungswinkel des fokussierenden Objektivs ist. Eine hohe NA ist für eine gute Ortsauflösung sowie gute Sammeleigenschaften wünschenswert und lässt sich mit korrigierten Immersions-Objektiven erreichen, die aus einem Linsensystem bestehen. Bei tiefen Temperaturen lassen sich jedoch keine Immersions-Flüssigkeiten benutzen. Das in dieser Arbeit benutzte konfokale Mikroskop benutzt daher einen Parabolspiegel mit einer NA von 0,998 zur Fokussierung und Sammlung des gestreuten Lichts.

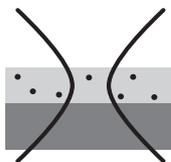


Abbildung 1.10. Durch die Fokussierung ist eine räumliche Selektion einzelner Moleküle möglich.

Die Selektion der in der Probe statistisch verteilten Emittierer erfolgt durch eine genaue Positionierung des Fokus wie in Abb. 1.10. Dadurch ist eine sehr effiziente Anregung des Moleküls sowie Sammlung der emittierten Photonen gewährleistet. Da nur die Bereiche der Probe beleuchtet werden, die gerade analysiert werden, ist dies zudem eine sehr schonende Untersuchungsmöglichkeit für empfindliche Proben.

Weiterführende praktische und theoretische Grundlagen zur konfokalen Mikroskopie lassen sich in [60,64,65] finden.

1.2.2.3 Lichtquelle

Zur effizienten Anregung einzelner Moleküle und zur Untersuchung der natürlichen Linienbreiten werden sehr schmalbandige und durchstimmbare Farbstofflaser benutzt mit Linienbreiten, die einem Bruchteil der zu untersuchenden natürlichen Linienbreite entsprechen [66]. Diese Laser arbeiten auf der Basis von lasergepumpten Farbstofflösungen. Das naturgemäß breite Fluoreszenzspektrum des benutzten Farbstoffs wird durch wellenlängenselektierende Elemente innerhalb des Laserresonators auf die gewünschte Linienbreite reduziert, indem durch eine dissipative Wirkung lediglich eine Resonatormode anschwingen kann. Zum Einsatz kommen doppelbrechende Filter, die eine wellenlängenabhängige Drehung der Polarisation zur Folge haben. Zusätzlich werden Etalons eingesetzt, die als Fabry-Pérot-Interferometer arbeiten. Eine aktive Regelung gleicht thermische Schwankungen aus und erlaubt ein Durchstimmen der Laserwellenlänge.

1.2.3 Experimentelle Methoden zur Spektroskopie

Um Informationen über die elektronische und vibratorische Struktur der Energiezustände zu gewinnen, die bereits in Abschnitt 1.1.1 angesprochen wurden, sind verschiedene spektroskopische Methoden entwickelt worden. Grundlage von allen Techniken ist die Streuung von Licht, wie Abb. 1.11 in einer Übersicht zeigt. Zur Analyse lässt sich die emittierte Fluoreszenz nach einer entsprechenden Anregung des elektronischen Niveaus benutzen, als auch das inelastisch gestreute Photon bei der *Raman*-Streuung. Die Infrarotspektroskopie als eine klassische Methode zur Analyse von Vibrationen erlaubt durch die Absorption der charakteristischen Energien, die zu einer Schwingungsanregung im Molekül führen, eine Bestimmung der Anregungsniveaus. Alle Methoden und die in ihnen vorkommenden energetischen Übergänge sind spezifischen Auswahlregeln unterworfen. Für die Fluoreszenz wurden diese bereits erläutert. Für *Raman*-spektroskopische Messungen ist eine von der Kernvibration abhängige Polarisierbarkeit der Elektronenhülle notwendig. Infrarot-spektroskopische Messungen hingegen benötigen ein durch symmetrische bzw. antisymmetrische Valenzschwingungen und Deformationen des Moleküls induziertes Dipolmoment, das mit dem elektromagnetischen Feld der

Infrarotstrahlung wechselwirken kann. Die in dieser Arbeit benutzten experimentellen Prinzipien werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

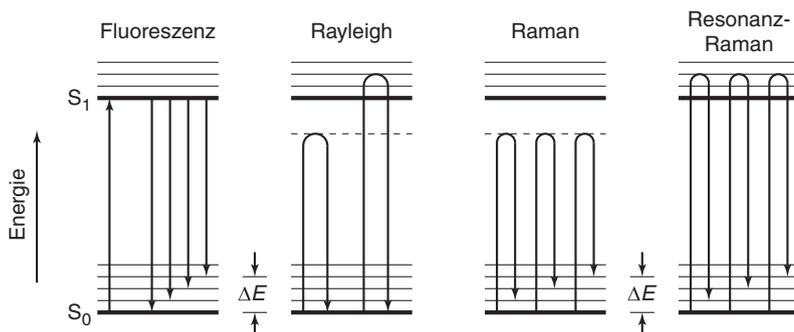


Abbildung 1.11. Verschiedene experimentelle Methoden zur Charakterisierung der vibratorischen Niveaus im elektronischen Grundzustand, die auf der Streuung von Photonen beruhen. Bei der Fluoreszenz wird nach Anregung des Moleküls ein Fluoreszenz-Photon ausgesandt. Bei der Rayleigh-Streuung eines Photons über ein virtuelles bzw. reales Energieniveau findet keine Energieübertragung statt und das elastisch gestreute Photon weist die gleiche Energie wie das eingestrahle Photon auf. Der Raman-Effekt (klassisch über ein virtuelles, im Resonanzfall über ein reales Energieniveau) beschreibt eine inelastische Lichtstreuung, bei der das gestreute Photon Energie aus einem vibratorischen Niveau aufnimmt bzw. in ein vibratorisches Niveau abgibt.

1.2.3.1 Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie

Bei dieser Methode [10] wird der vibrationsfreie Übergang vom elektronischen Grundzustand S₀ in den ersten angeregten Zustand S₁ wie in Abb. 1.11 mit einem durchstimmbaren schmalbandigen Laser angeregt, wodurch eine Anregung in höhere vibratorische Niveaus vermieden wird. Die emittierte Fluoreszenz beim Übergang in verschiedene vibratorische Niveaus des elektronischen Grundzustandes wird integral durch sehr sensitive Einzelphotonen-Zählmodule als Funktion der Laserwellenlänge detektiert. Optische Bandsperr- oder Langpassfilter unterdrücken das an der Probe gestreute Anregungslicht sowie die mit gleicher Wellenlänge emittierte Fluoreszenz des vibrationslosen Übergangs in den elektronischen Grundzustand. Die Schmalbandigkeit des Lasers gewährleistet eine hinreichende Auflösung zur Abtastung der Energieunschärfe des angeregten elektronischen Niveaus und zur Messung natürlicher Linienbreiten. Mit einer festen Laserwellenlänge, die sich in Resonanz mit einer molekularen Null-Phononen-Linie befindet, lassen sich räumlich aufgelöste Abbildungen der Fluoreszenz anfertigen.

1.2.3.2 Hochaufgelöste Fluoreszenz-Vibrations-Spektroskopie

Bei einer energiedispersiven Aufzeichnung der emittierten Fluoreszenz eines Moleküls, dessen vibrationsloser Übergang mit fester Laserwellenlänge resonant angeregt wird, erhält man abweichend von der konventionellen Spektroskopie mit einer breitbandigen Anregungslinie direkten Zugriff auf die vibratorischen Niveaus des Grundzustandes. Die energetische Differenz des Null-Phononen-Übergang ist aufgrund der Resonanz durch die Anregungswellenlänge zugänglich. Durch Kenntnis der Emissionsfrequenz der

einzelnen Fluoreszenzbanden durch die Spektroskopie lässt sich auf die Energiedifferenz ΔE der Vibrationsniveaus schließen (siehe Abb. 1.11).

Die Fluoreszenz ist ein Ein-Photonen-Prozess. Nach der Anregung erfolgt die Relaxation spontan und ist nicht korreliert mit dem Anregungsphoton. Die Energiedifferenz ΔE wird somit auf einem Umweg über das angeregte Energieniveau bestimmt und durch den energetischen Abstand der beteiligten Energieniveaus beeinflusst. Dieser ist wiederum abhängig von der thermisch aktivierten Umgebung und äußert sich in einer Ausschmierung der Spektrallinien bei höheren Temperaturen. Scharfe Spektrallinien der einzelnen vibratorischen Niveaus können erst bei tiefen Temperaturen beobachtet und separiert werden.

1.2.3.3 Raman-Streuung und Oberflächenverstärkung

Gegenüber der Fluoreszenz, bei der eine Lichtstreuung nur bei Resonanz des eingestrahnten Lichts mit einem Energieniveau stattfindet, kann bei der Raman-Streuung Licht aller Wellenlängen gestreut werden. Es handelt sich dabei um einen Zwei-Photonen-Prozess. Das eingestrahlte Lichtquant wird bei der inelastischen Streuung in ein Quant der Molekülschwingung und in ein wieder ausgesandtes Lichtquant aufgespalten.

Das Streulicht, das spektroskopisch detektiert wird, ist relativ zum Primärlicht spektral verschoben. Die Frequenzverschiebung bzw. die Energiedifferenz ist von der Frequenz des eingestrahnten Lichts unabhängig. Sie ist eine Eigenschaft des streuenden Moleküls und entspricht der Energiedifferenz zweier Schwingungsniveaus. Bei einer Verschiebung des gestreuten Lichts zu kleineren Energien spricht man von *Stokes*-Verschiebung, wie es in Abb. 1.11 illustriert ist. Eine Verschiebung zu höheren Energien, eine *anti-Stokes*-Verschiebung, ist dann möglich, wenn die Streuung aus einem angeregten Vibrationsniveau in ein darunter liegendes Niveau erfolgt. Die am häufigsten auftretende elastische Streuung in das selbe Vibrationsniveau und ohne Energieübertrag wird als *Rayleigh*-Streuung bezeichnet. Durch die ausschließliche Beteiligung der Zustände in einem elektronischen Energieniveau erfolgt bei *Raman*-spektroskopischen Untersuchungen keine bzw. eine vernachlässigbare thermische Verschmierung bei höheren Temperaturen.

Physikalisch lässt sich die klassische *Raman*-Streuung durch eine Polarisierung der Elektronenhülle durch die einfallende Lichtwelle erklären, womit ein induziertes Dipolmoment entsteht. Dieses Dipolmoment oszilliert im elastischen Fall der *Rayleigh*-Streuung mit der Frequenz ν_R des Lichtfeldes und strahlt mit gleicher Frequenz ab. Bei Eigenschwingungen des Kerns wird die abgestrahlte Frequenz zusätzlich moduliert, wenn die Kernbewegung eine Änderung der Polarisierbarkeit verursacht, womit die *Stokes*- bzw. *anti-Stokes*-Seitenbänder mit der Frequenz

$$\nu = \nu_R \pm \nu_{vib} \quad (1.21)$$

entstehen. Ist mit der Kernbewegung keine Änderung der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle verbunden, so sind die entsprechenden Schwingungen nicht *Raman*-aktiv.

Die *Raman*-Streuung ist ein sehr ineffizienter Effekt. Der Streuquerschnitt beträgt ca. 10^{-30} cm²/Molekül und ist um 14 Größenordnungen geringer als bei der Fluoreszenz. Eine Steigerung des Streuquerschnitts lässt sich erreichen, wenn sich die Anregungswellenlänge energetisch im Bereich realer Zustände befindet. Bei dieser Resonanz-

Raman-Streuung (Abb. 1.11) erhöht sich die Intensität der Spektrallinien um 2 bis 4 Größenordnungen.

Eine enorme Steigerung des Streuquerschnitts wurde durch eine lokale Feldverstärkung an rauen Oberflächen und metallischen Nanopartikeln, die sich in der Nähe der Moleküle befinden, ermöglicht. Die Technik wird als oberflächenverstärkte *Raman*-Streuung (SERS³) bzw. bei resonanter Anregung als oberflächenverstärkte Resonanz-*Raman*-Streuung (SERRS⁴) bezeichnet. Erste *Raman*-Untersuchungen auf Einzelmolekülebene wurden von Nie et al. [67] und Kneipp et al. [68] durchgeführt, indem sie die SERRS-Spektroskopie mit hochauflösender Mikroskopie kombinierten. Als Streuquerschnitt lässt sich mit diesen Techniken 10^{-15} cm²/Molekül erreichen, womit die Größenordnung der Fluoreszenz erreicht ist. Durch die Kopplung der Moleküle an die Oberfläche werden allerdings die Auswahlregeln für die *Raman*-Aktivität der Übergänge modifiziert und es treten komplexe Wechselwirkungen auf. Eine weiterführende Übersicht ist in [69] zu finden.

³ Surface Enhanced Raman Scattering

⁴ Surface Enhanced Resonance Raman Scattering

2 Experimentelle Anordnung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden überwiegend an einem konfokalen Rastermikroskop mit Parabolspiegeloptik durchgeführt, das bei variablen Temperaturen von Raumtemperatur bis 1,8 K betrieben werden kann. Das Gerät wurde in Zusammenarbeit mit A. Lieb in Betrieb genommen und ist ausführlich in seiner Dissertation [70] beschrieben. In diesem Kapitel wird nur kurz auf den prinzipiellen Aufbau eingegangen, insbesondere aber auf die für die Durchführung der Experimente wesentlichen Details. Im Anschluss daran werden experimentelle Untersuchungen dargestellt, die sich auf die fokussierenden Eigenschaften des Parabolspiegels beziehen, und mit Rechnungen verglichen. Teile hiervon wurden bereits publiziert [71]. Der Standardaufbau des Mikroskops wurde durch eine Anordnung zur Erzeugung von radial bzw. azimuthal polarisiertem Licht erweitert. Dieser Aufbau, der für Experimente in dieser Arbeit noch nicht genutzt wird, wird eingehend erläutert sowie die zu dessen Charakterisierung durchgeführten Experimente beschrieben.

Das Gerät, das für Experimente im Abschnitt 3.5 benutzt wurde, ist ein konfokales Mikroskop mit Linsenoptik und für den Gebrauch bei Umgebungsbedingungen konzipiert. Eine detaillierte Beschreibung des Eigenbaus von M. Weber lässt sich in seiner Dissertation [72] finden.

2.1 Aufbau des konfokalen Parabolspiegel-Mikroskops

2.1.1 Strahlengang und externe Optik

Der Aufbau des Mikroskops ist in Abb. 2.1 skizziert. Die gebrochene Endfläche einer optischen *single-mode* Glasfaser ($NA = 0,0935$), in die das Licht eines Lasers eingekoppelt ist, dient zusammen mit einer Linse (Brennweite $f = 120$ mm) als Strahlaufweiter. Dadurch entsteht ein paralleler Strahl mit einem gaußförmigen Strahlprofil und einem Strahltaillen-Durchmesser von ca. 16 mm. Dieser Strahl beleuchtet eine Keilplatte¹, die als Strahlteiler benutzt wird. Der Keilwinkel beträgt $0,75^\circ$ und soll die störende Wirkung von Mehrfachreflexen vermeiden. Zusätzlich ist deren Rückseite mit einer Breitband-Antireflexbeschichtung für den sichtbaren Spektralbereich versehen. Das von der Strahlteilerplatte reflektierte Licht wird über zwei Planspiegel in den Parabolspiegel geführt. Die Planspiegel erlauben es, die Achse des Anregungsstrahls präzise auf die ortsfeste optische Achse des Parabolspiegels anzupassen, da bereits kleinste Abweichungen eine starke Aberration (Koma) der Intensitätsverteilung in der fokalen Region verursacht. Zur Vermeidung von Wellenfrontdeformationen wurden für den gesamten Aufbau nur Komponenten mit hoher optischer Qualität verwandt.

Das von der Probe gestreute Licht wie z. B. Fluoreszenz, die im Fokus angeregt wird, oder zurückreflektiertes Licht wird durch denselben Parabolspiegel gesammelt. Es

¹ Laserplanspiegelsubstrat aus BK7, Planität $\lambda/10$, Keilwinkel $0,75^\circ$, Linos Photonics, Göttingen, Deutschland

gelangt über die beiden Planspiegel durch die Strahlteilerplatte in ein Fotoobjektiv² mit $f = 135$ mm und wird in eine Zwischenbildebene abgebildet. Mit einem Mikroskopobjektiv³ ($f = 16,5$ mm) wird hinter dem Zwischenbild wiederum ein paralleler Strahl mit einem Durchmesser von ca. 2 mm erzeugt, um das Licht möglichst aberrationsfrei durch optische 1"-Standardkomponenten zu den Detektoren zu leiten. In den parallelen Strahl lassen sich optische Filter einbauen, um z. B. bei der Fluoreszenzmikroskopie das Anregungslicht von der Fluoreszenz zu trennen. Zum Einsatz kommen sowohl Farbglasfilter mit Tiefpass-Charakteristik als auch holographische Bandsperrfilter, die auf die Anregungswellenlänge abgestimmt sind. Die von uns benutzten Filter besitzen eine spektrale Breite von 20 nm, bei der die optische Dichte⁴ größer als 3 ist, und schwächen die Intensität im Zentrum um mehr als 6 Größenordnungen. Das jeweils benutzte Filter wird bei der Besprechung der Experimente genannt.

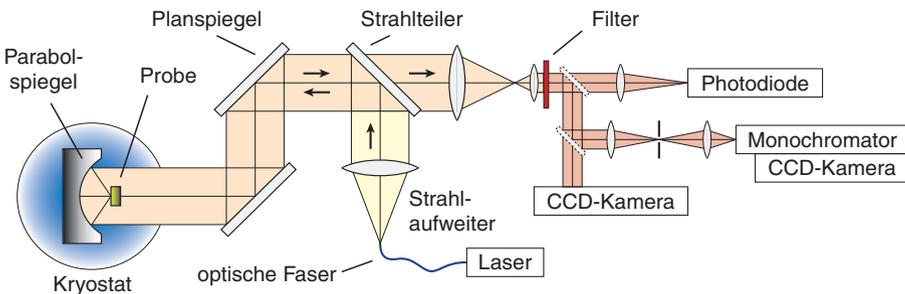


Abbildung 2.1. Schematischer Strahlengang des konfokalen Mikroskops mit einem Parabolspiegel als fokussierendes Element. Die Endfläche einer optischen *single-mode* Glasfaser, in die Laserlicht eingekoppelt ist, generiert mit einer Strahlauflerlinse einen parallelen Strahl, der über eine Strahlteilerplatte und zweier Planspiegel zum Parabolspiegel geleitet und auf die Probe fokussiert wird. Das von der Probe gestreute Licht wird durch denselben Spiegel gesammelt und zurück durch den Strahlteiler und optische Filter auf die Detektoren abgebildet.

Für die Analyse des gestreuten Lichts stehen verschiedene Detektoren zur Verfügung. Für eine konfokale Messung der Intensitätsverteilung wird der Strahl mit einer Linse ($f = 120$ mm) auf eine Avalanche-Photodiode⁵ als Einzelphotonen-Zählmodul abgebildet. Die aktive Fläche besitzt einen Durchmesser von ca. $170 \mu\text{m}$ und dient als konfokale Lochblende. Wird zusätzlich ein polarisierender Strahlteilerwürfel in den Strahlengang gebracht, so lässt sich mit einem zweiten Zählmodul simultan die Intensität für zwei zueinander senkrechte Polarisationsrichtungen aufzeichnen.

Für eine spektroskopische Analyse kann der Lichtstrahl über einen motorisierten Klappspiegel in einen Monochromator⁶ geleitet werden. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgt mit einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera⁷. Eine Abbildung des Lichtstrahls

² Sonnar T* 135 mm, Carl Zeiss, Göttingen, Deutschland

³ Zeiss Achrostigmat 10x/0,25, Carl Zeiss, Göttingen, Deutschland

⁴ Optische Dichte (OD) bezeichnet den dekadischen Logarithmus der Opazität (Kehrwert der Transmission): $D = \log(1/T)$.

⁵ SPCM-200-PC und SPCM-AQ-141, EG&G Quebec, Kanada

⁶ HR-320, Jobin-Yvon Inc., Longjumeau, Frankreich

⁷ LN/CCD-512TKB/1 mit ST 130S, Princeton Instruments Inc., Trenton, USA

durch eine Lochblende erlaubt konfokale Spektroskopie. Der spektrale Bereich sowie die Auflösung des Spektrometers hängen von dem benutzten Gitter und von der Auflösung der CCD-Kamera ab, die aufeinander abgestimmt sind. Mit einem 150 Linien/mm-Gitter lässt sich ein spektraler Bereich von 245 nm Breite und einer Auflösung von 0,67 nm untersuchen. Für höher aufgelöste Spektroskopie lässt sich ein 1200 Linien/mm-Gitter in den Monochromator einbauen, das einen spektralen Bereich von 26,5 nm und eine Auflösung von 0,072 nm erlaubt.

Zur Analyse des parallelen Strahls bzw. zur Weitfeld-Abbildung lässt sich die CCD-Kamera direkt in den Strahl hinter dem Foto- und Mikroskopobjektiv einbauen. Damit kann entweder der parallele oder der durch eine geeignete Linse abgebildete Strahl betrachtet werden. Der in der Kamera eingebaute Chip verfügt über eine Matrix von 512×512 Bildpunkten, die eine Kantenlänge von 24 μm besitzen. Für Justagezwecke besteht darüber hinaus die Möglichkeit, direkt oder mittels Okular die Qualität des Strahls hinter dem Foto- und Mikroskopobjektiv mit dem Auge zu beurteilen.

2.1.2 Kryostateneinsatz

2.1.2.1 Mikroskop-Kopf

Der Mikroskop-Kopf, der den Parabolspiegel sowie die Rastereinrichtung für die Probe beinhaltet (siehe Abb. 2.2), befindet sich in einem Helium-Kryostaten⁸. Dieser kann als Bad- und als Flusskryostat betrieben werden und erlaubt einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1,8 K. Oberhalb der Siedetemperatur des flüssigen Heliums lässt sich der Innenraum des Kryostaten bis zu einem Druck unter 10^{-3} Pa evakuieren. Das mechanische Design des Kryostateneinsatzes wurde vom Rasterkraftmikroskop für tiefe Temperaturen von Hug et al. [73] übernommen.

Das Anregungslicht, welches durch die optischen Fenster in den Kryostaten gelangt, wird durch einen 45°-Spiegel in den Parabolspiegel geführt und auf die Probe fokussiert. Das von der Probe im Fokus des Parabolspiegels gestreute Licht wird als kollimierter Strahl wiederum durch den 45°-Spiegel aus dem Kryostaten geleitet. Für eine Grobpositionierung der Probe in lateraler xy-Richtung sowie des Parabolspiegels in vertikaler z-Richtung stehen piezoelektrisch betriebene Trägheitsmotoren zur Verfügung. Die Rasterung ermöglicht ein mit piezoelektrischen Stellelementen betriebener Rastertisch.

Zu einer mikroskopischen Abbildung der Probe wird diese zeilenweise durch den Fokus des Parabolspiegels bewegt und die von den Detektoren registrierte Intensität durch einen Rechner Punkt für Punkt aufgezeichnet. Für eine detaillierte Untersuchung können einzelne Objekte in den Fokus positioniert werden, um z. B. Spektren aufzuzeichnen oder zeitaufgelöste Messungen vorzunehmen. Mit einem derartigen Rasteraufbau, in dem die Probe bewegt wird, verbleibt der Fokus jederzeit auf der optischen Achse des Parabolspiegels. Daher stören die durch eine Achsabweichung verursachten Aberrationen nicht, die bei einem Parabolspiegel im Vergleich zu einem korrigierten Objektiv viel stärker sind.

⁸ SVT-200 Model 10 CNDT, Janis Research Company Inc., USA

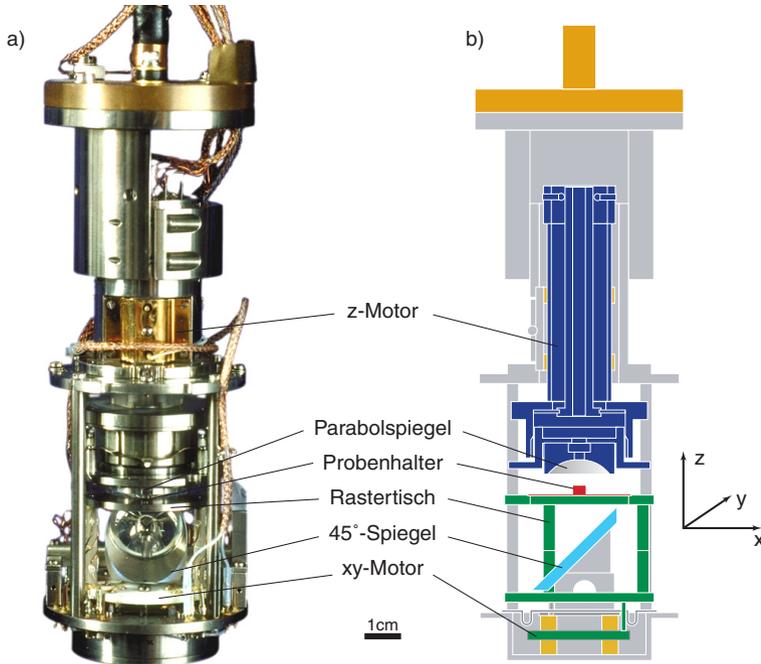


Abbildung 2.2. (a) Fotografie und (b) Schnittzeichnung des Kryostateneinsatzes. Über den 45°-Spiegel gelangt das Anregungslicht zum Parabolspiegel, um auf die Probe fokussiert zu werden. Die Probe befindet sich auf einem Rastertisch. Schrittmotoren erlauben eine Grobpositionierung des Parabolspiegels in vertikaler Richtung sowie der Probe in lateraler Richtung.

2.1.2.2 Rastereinrichtung

Der Rastertisch ist als Modul aufgebaut und kann ohne viel Aufwand gegen einen anderen ausgetauscht werden. Neben den in [70] beschriebenen großen und kleinen Rastertischen mit den Stellwegen $12 \times 12 \times 4 \mu\text{m}^3$ bzw. $36 \times 62 \times 4 \mu\text{m}^3$ bei Raumtemperatur und $2 \times 2 \times 0,7 \mu\text{m}^3$ bzw. $5 \times 8 \times 0,7 \mu\text{m}^3$ bei einer Temperatur von 1,8 K wurde in einigen Experimenten dieser Arbeit ein modifizierter Rastertisch benutzt, wie er in Abb. 2.3 dargestellt ist. Dieser ist wie die Vorgängermodelle ein Dreibein, das aus segmentierten und radial polarisierten piezoelektrischen Röhrcchen aufgebaut ist, die an der Unterseite auf eine Marcorplatte aufgeklebt sind. Die Verbindung zwischen Röhrcchen und Probenstisch erfolgt durch ein Festkörpergelenk, das aus Kupfer-Beryllium-Blechen zusammengesetzt ist. Im Gegensatz zur vorherigen Konstruktion besteht die Verbindung aus nur noch einem Federblech pro Bewegungsrichtung (Abb. 2.3 a). Dadurch ist eine ungehinderte Bewegung der Piezoröhrcchen in lateraler Richtung möglich, allerdings mit dem Nachteil einer stark ungedämpften Schwingung in den Bewegungsrichtungen mit einer Resonanzfrequenz um 100 Hz. Diese Frequenz liegt nahe an der für Messungen üblichen Rasterfrequenz mit Integrationszeiten um 10 ms.

Mit Kapton⁹-Wolle zwischen den sich scherenen Teilen im Festkörpergelenk lässt sich die Schwingung ausreichend dämpfen.

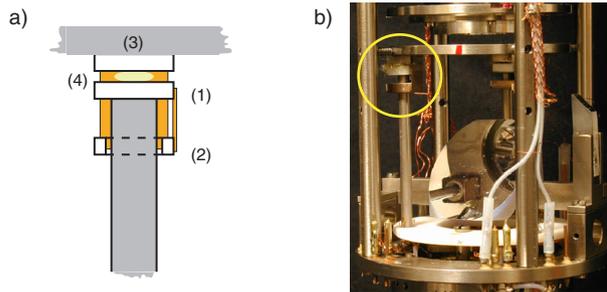


Abbildung 2.3. (a) Skizzierte Detailansicht des Rastertisches mit einem Festkörpergelenk zwischen Piezoröhrchen und Probenstisch. Am Ende des Piezoröhrchens befindet sich ein Marcor-Teil (1), an dem eine CuBe-Feder befestigt ist. Diese hält ein frei bewegliches Marcorteil (2), an dem eine weitere Feder für die orthogonale Bewegungsrichtung befestigt ist. Diese Feder ist mit dem Probenstisch (3) verbunden. Zur Schwingungsdämpfung befindet sich etwas Kapton-Wolle (4) zwischen Probenstisch und Piezoröhrchen. (b) Fotografie des im Mikroskop-Kopf eingebauten Rastertisches.

Zur Kalibrierung wird die Bewegung des Rastertisches interferometrisch vermessen. Der maximale Stellweg beträgt für beide lateralen Bewegungsrichtungen etwa $160\ \mu\text{m}$ bei der von uns benutzten Ansteuerungsspannung von $\pm 144\ \text{V}$ und einer für Messungen üblichen Integrationszeit von $10\ \text{ms}$ pro Messpunkt (Abb. 2.4). Piezokriechen beeinflusst naturgemäß diese Größe. Bei größeren Verweilzeiten an einem Messpunkt ergeben sich durch eine längere Driftzeit der Piezoelemente größere Stellwege. Bei einer Verzehnfachung der Verweilzeit ergibt sich eine Vergrößerung des Rasterbereiches um etwa $10\ \%$. Aufgrund des modifizierten Aufbaus zeigt dieser Tisch eine weitaus symmetrischere Bewegung in x- und y-Richtung als das Vorgängermodell, was sich in den vergleichbaren Stellwegen in x- sowie y-Richtungen äußert. In z-Richtung beträgt der Stellweg etwa $5\ \mu\text{m}$.

Um die zeilenweise Rasterbewegung des Tisches zu charakterisieren, wurden konfokale Reflexionsmessungen an einem Testgitter¹⁰ vorgenommen (Abb. 2.5 a), wie es auch in der Rasterelektronenmikroskopie zur Kalibrierung eingesetzt wird. Das Objekt besteht aus einem Maschengitter aus Kupfer, das einen Stegabstand von $100\ \mu\text{m}$ hat und als Träger für ein feines Kohlenstoffgitter dient. Das Kohlenstoffgitter besitzt eine Stegbreite von $1,7\ \mu\text{m}$ und einen Stegabstand von $10\ \mu\text{m}$. Das für die konfokale Messung benutzte Gitter ist in den Abbildungen 2.5 b und c mittels Rasterelektronenmikroskopie abgebildet.

⁹ Kapton ist der Handelsname eines Polyimids der Firma DuPont und wird vornehmlich für elektrische Isolationen verwendet. Die Dauergebrauchs-Temperaturen liegen nach Herstellerangaben in einem Bereich von $-169\ ^\circ\text{C}$ bis $320\ ^\circ\text{C}$.

¹⁰ Plano W. Plannet GmbH, Wetzlar, Deutschland.

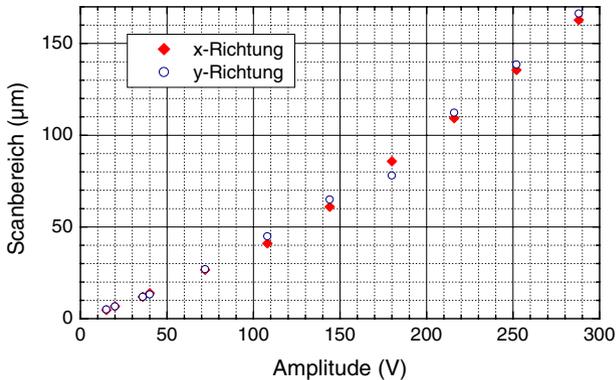


Abbildung 2.4. Stellweg des Rastertisches in lateraler x- bzw. y-Richtung in Abhängigkeit von der angelegten Spannungsamplitude. Der Stellweg wird während der Rasterbewegung des Tisches mit einem Faserinterferometer aufgezeichnet. Die Integrationszeit pro Messpunkt beträgt 10 ms.

Der Kohlenstofffilm lässt sich in Reflexion hinreichend gut abbilden und dessen Struktur erkennen. Die Abmessungen spiegeln sehr gut die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Abbildung wider. Obwohl die Bewegung des Rastertisches nicht korrigiert ist, zeigt sich in der gewählten Rasterrichtung mit der schnellen Rasterrichtung senkrecht und der langsamen Richtung waagerecht eine nur geringfügige Verzerrung bei Bildausschnitten von wenigen $10\ \mu\text{m}$. Diese nimmt aufgrund der Piezohysteresis für größere Rasterbereiche zu.

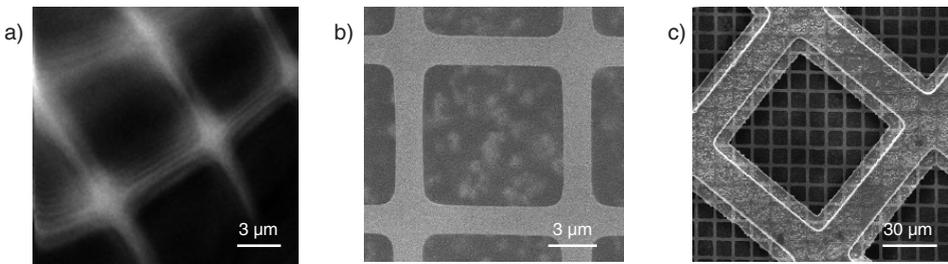


Abbildung 2.5. (a) Konfokale Abbildung der Reflexion an einem Kohlenstoff-Testgitter, das in (b) zum Vergleich und zur Charakterisierung mit einem Rasterelektronenmikroskop abgebildet wurde. (c) zeigt, wie das feine Kohlenstoffgitter auf größere Kupfermaschen aufgelegt ist.

Der Gebrauch größerer Rasterbereiche ist nicht praktikabel, da die z-Position nicht von den lateralen xy-Richtungen entkoppelt ist. Sie verändert sich bei einer Bewegung des Proben-tisches und führt zu einer signifikanten Defokussierung. Für den maximalen Rasterbereich lässt sich eine z-Verschiebung von einigen μm messen. Der Grund, einen Rastertisch mit einem derartig großen Bewegungsbereich zu konstruieren liegt vielmehr darin, bei tiefen Temperaturen von wenigen Kelvin einen noch sinnvollen Rasterbereich zu erhalten, da die Sensitivität der piezoelektrischen Stellelemente mit fallender Tempe-

ratur abnimmt. Für das von uns benutzte Material¹¹ verringert sich die Sensitivität und damit der Rasterbereich um einen Faktor von etwa 7, wie es sich auch bei Messungen mit dem Vorgängermodell bestätigt hat. Für tiefe Temperaturen sollte somit ein Rasterbereich von 20 μm erreichbar sein.

2.1.2.3 Parabolspiegel

Abbildung 2.6 a zeigt den mit Diamant-Werkzeug gedrehten Parabolspiegel¹² mit einer Brennweite von 4,5 mm und einem Durchmesser von 18 mm. Der Spiegel ist aus einer Aluminium-Legierung hergestellt und an der Spiegelfläche mit einer Schutzschicht versehen. Bei einer numerischen Apertur (NA) von 0,998 beträgt der halbe Öffnungswinkel 87° . Das Loch im Zentrum des Spiegels erlaubt einen Zugriff auf die fokale Region mittels einer Spitze für zukünftige Rastersonden-Experimente. Die zwei Einkerbungen am Rand des Spiegels erlauben einen Blick von der Seite auf die fokale Region. Bedingt durch die Herstellung besitzt der Spiegel keine ideal parabolische Oberfläche. In Abb. 2.6 b ist ein willkürlicher Schnitt durch eine Hälfte des Parabolspiegels ausgehend von der optischen Achse dargestellt, wie er uns vom Hersteller zur Verfügung gestellt wurde. Dieser zeigt die Abweichungen der Spiegeloberfläche von einer idealen parabolischen Form. Diese Abweichungen führen zu Phasenfehlern der einfallenden elektromagnetischen ebenen Welle und machen sich im Fokus des Parabolspiegels bemerkbar. Dies wird im Abschnitt 2.2 noch detailliert gezeigt.

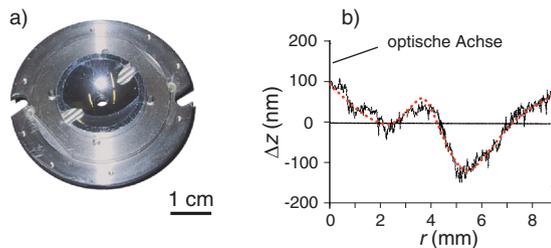


Abbildung 2.6. (a) Fotografie des in einer Halterung befindlichen Parabolspiegels. (b) Willkürlicher Schnitt durch eine Hälfte des Parabolspiegels. Das Diagramm zeigt die Abweichung Δz der Spiegeloberfläche von einer idealen Parabel in Abhängigkeit vom Spiegelradius r . Die gepunktete Linie gibt die geglättete Kurve an, die für die Rechnungen im Abschnitt 2.2 benutzt wurde

2.1.3 Lichtquellen

Zur Anregung der Proben stehen am Gerät verschiedene Laser als Lichtquellen zur Verfügung. Folgende Typen sind für die Experimente zum Einsatz gekommen: (a) Helium-Neon-Laser¹³ mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Ausgangsleistung von 7 mW für Justagezwecke und Reflexionsmessungen, (b) frequenzverdoppelter Nd:YVO₄-Laser¹⁴ mit einer Wellenlänge von 532,4 nm und einer Ausgangsleistung von

¹¹ PZT-5A, Valpey Fischer Corp. Hopkinton, USA

¹² Sonderanfertigung aus AL MG SI 0.5 (MIL), Optische Werke Rodenstock, München, Deutschland

¹³ He-Ne-Gaslasers, 1137P, JDS Uniphase Corporation, San Jose, USA

¹⁴ Nd:YVO₄-Festkörperlaser, frequenzverdoppelt, GCL-025L, Crystal Laser, Reno, USA

35 mW für Reflexionsmessungen und Fluoreszenzanregung, (c) Argon-Ionen-Laser¹⁵ zur Fluoreszenzanregung mit der Emissionslinie 514,5 nm bzw. als Pumpquelle für den Farbstofflaser mit einer Ausgangsleistung von 6 W im *multi-line* Betrieb, sowie (d) ein *single-mode* Farbstoff-Ringlaser¹⁶ zur schmalbandigen Fluoreszenzanregung einzelner Moleküle bei tiefen Temperaturen mit einer Ausgangsleistung von einigen 100 mW.

Der Farbstofflaser wird mit Rhodamin-6G betrieben, dies ermöglicht einen durchstimmbaren Wellenlängenbereich von 560 bis 630 nm. Die Wellenlänge wird mit einem interferometrisch arbeitenden Wavemeter¹⁷ gemessen. Durch verschiedene wellenlängenselektierende Elemente¹⁸ innerhalb des Laserresonators kann dessen Güte derart eingestellt werden, dass nur eine einzige Mode angeregt wird (*single-mode* Betrieb). Eine aktive Regelung ermöglicht Linienbreiten mit $\Delta\nu \approx 1$ MHz. Die Angabe als Frequenz ist bei diesen geringen Breiten gebräuchlich. In Wellenlängen ausgedrückt beträgt die Linienbreite $\Delta\lambda \approx 1 \cdot 10^{-6}$ nm bei einer Wellenlänge von 570 nm und folgt aus der Beziehung:

$$\Delta\lambda = -\frac{\lambda^2}{c} \cdot \Delta\nu \quad (2.1)$$

mit der Wellenlänge λ , bei der die Linienbreite betrachtet wird, und der Lichtgeschwindigkeit c . Derartige Linienbreiten sind dann erforderlich, wenn einzelne Moleküle bei tiefen Temperaturen adressiert und deren Linienbreiten, die wenige 10 MHz betragen, gemessen werden sollen. Eine Regelung erlaubt ein Durchstimmen der Emissionsfrequenz des Farbstoff-Lasers im *single-mode* Betrieb von 30 GHz, was einem Wellenlängenbereich von 0,03 nm bei einer Wellenlänge von 570 nm entspricht. Wird der Laser im Breitbandmodus (*multi-mode*) ohne Etalons betrieben, vergrößert sich die Linienbreite auf $\Delta\nu \approx 2$ GHz, entsprechend $\Delta\lambda \approx 0,002$ nm.

Der Farbstofflaser sowie der Argon-Ionen-Laser befinden sich auf einem separaten Tisch, um eine Übertragung von Vibration durch die Wasserkühlung auf das Mikroskop zu vermeiden. Das emittierte Licht wird über eine *multi-mode* Glasfaser auf den optischen Tisch geleitet, auf dem sich das Mikroskop sowie die beiden anderen Laser befinden. Ein akustooptischer Modulator schaltet und stabilisiert die Lichtintensität. Das Regelsignal wird durch eine Photodiode gemessen, die sich in Transmissionsrichtung hinter der Strahteilerplatte befindet. Durch eine Anordnung von Polarisationsfilter, $\lambda/2$ - und $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen lässt sich die Polarisation beeinflussen, bevor das Licht in eine *single-mode* Glasfaser eingekoppelt wird, die vor dem Strahlauflauf weiter endet. Zusätzlich steht eine Faser zur Verfügung, die das Licht direkt ins Mikroskop leiten kann.

¹⁵ Argon-Ionen-Laser, Innova 90, Coherent Inc., Palo Alto, USA

¹⁶ Ring-Farbstoff-Laser, CR-699-29 Autoscan, Coherent Inc., Palo Alto, USA

¹⁷ Wavemeter jr, WA-2000S, Burleigh Instruments Inc., Victor, USA

¹⁸ Ein doppelbrechendes Filter schränkt den Frequenzbereich ein, indem es durch eine wellenlängenabhängige Drehung der Polarisationsrichtung ungewünschte Moden aus der Vorzugsrichtung herausdreht. Zwei Fabry-Pérot Etalons arbeiten als Interferometer und führen zu einer noch feineren Selektion und Dämpfung ungewünschter Moden, so dass schließlich nur ein einziger *Cavity*-Mode anschwingen kann.

2.2 Charakterisierung des Parabolspiegels

Für eine detailliertere Betrachtung der Intensitätsverhältnisse in der fokalen Region des Parabolspiegels wurden theoretische sowie experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Dies ist insbesondere deswegen wichtig, da die Intensitätsverteilung direkt mit der Auflösung des Mikroskops in Verbindung steht, als auch, um den Zustand der Einstellungen bei der Justage des Gerätes richtig beurteilen und optimieren zu können. In den folgenden Abschnitten wird zunächst die theoretisch zu erwartende Intensitätsverteilung besprochen, anschließend werden die Ergebnisse experimentell verifiziert. Die Berechnungen wurden von A. Lieb durchgeführt und sind ausführlich in [70] und [74] dargestellt. Die in Kapitel 3 beschriebenen Messungen an einzelnen Molekülen bestätigen, dass der Aufbau nahe an der beugungslimitierten Auflösungsgrenze der optischen Mikroskopie arbeitet.

2.2.1 Berechnete Intensitätsverteilung in der Nähe des Fokus

Um die Intensitätsverteilung in der fokalen Region eines Parabolspiegels nach der Debye-Näherung zu berechnen, geht man zunächst von einer ebenen Welle aus, die in den Parabolspiegel einfällt (Abb. 2.7). Durch Reflexion ergibt sich ein Winkelspektrum von ebenen Wellen, die auf den Fokus zulaufen, der sich im gewählten Koordinatensystem im Ursprung befindet.

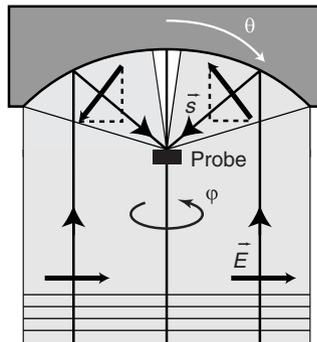


Abbildung 2.7. Fokussierung eines in der Blattebene linear polarisierten Lichtstrahls, der von unten kommend in den Parabolspiegel einfällt. Aufgrund der großen NA ergibt eine Komponentenzerlegung der einfallenden Lichtwelle (gestrichelte Linien) im fokalen Bereich signifikante Anteile senkrecht als auch parallel zur optischen Achse. Während die lateralen Komponenten im Fokus konstruktiv interferieren, löschen sich die Komponenten entlang der optischen Achse im Zentrum des Fokus aus.

Der zeitunabhängige Teil des elektrischen Feldes lässt sich für einen Punkt P mit den Kugelkoordinaten $(r_p, \theta_p, \varphi_p)$ nahe des Fokus berechnen. Er folgt aus einer Integration über den Raumwinkel Ω , unter dem das Lichtfeld einstrahlt [75]:

$$\vec{E}(P) = -\frac{ikf}{2\pi} \iint_{\Omega} \vec{E}_f(\theta, \varphi) e^{ik\vec{s} \cdot \vec{r}_p} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.2)$$

Hierbei ist k die Wellenzahl, f die Brennweite, \vec{E}_f das elektrische Feld auf einer Kugel um den Fokus mit dem Radius f , die als fokale Kugel bezeichnet wird, und \vec{s} ein Ein-

heitsvektor in Ausbreitungsrichtung. φ ist der Azimutwinkel um die optische Achse und der Polarwinkel θ ist der Einfallswinkel der ebenen Welle auf den Fokus von der optischen Achse aus gemessen. Das Feld \vec{E}_f auf der fokalen Kugel erhält man aus Gesetzen der geometrischen Optik.

Für entlang einer Achse (in den Gleichungen entlang der x-Achse) linear polarisiertes Licht lauten die Feldkomponenten in einem Parabolspiegel:

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{ikf}{2} (I_{0,l} + I_{2,l} \cos 2\varphi_P), \\ E_y &= \frac{ikf}{2} I_{2,l} \sin 2\varphi_P, \\ E_z &= -kf I_{1,l} \cos \varphi_P. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die Integrale $I_{0,l}$, $I_{1,l}$ und $I_{2,l}$ sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} I_{0,l} &= \int_{\alpha_0}^{\alpha_1} I_0(\theta) \frac{2 \sin \theta}{1 + \cos \theta} (1 + \cos \theta) J_0(kr \sin \theta \sin \theta_P) e^{-ikr_P \cos \theta \cos \theta_P} d\theta, \\ I_{1,l} &= \int_{\alpha_0}^{\alpha_1} I_0(\theta) \frac{2 \sin^2 \theta}{1 + \cos \theta} J_1(kr \sin \theta \sin \theta_P) e^{-ikr_P \cos \theta \cos \theta_P} d\theta, \\ I_{2,l} &= \int_{\alpha_0}^{\alpha_1} I_0(\theta) \frac{2 \sin \theta}{1 + \cos \theta} (1 - \cos \theta) J_2(kr \sin \theta \sin \theta_P) e^{-ikr_P \cos \theta \cos \theta_P} d\theta. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die Integrationsgrenzen α_0 und α_1 bezeichnen den Polarwinkel θ , unter dem das Licht auf den Fokus einstrahlen kann. Begrenzend sind hier die NA des Spiegels sowie die Abschattung durch die Probe (Abb. 2.7). Die J_n sind Besselfunktionen erster Gattung mit der Ordnung n . Der in den Parabolspiegel geführte Lichtstrahl ist in dem hier betrachteten Fall gaußförmig, die Amplitudenverteilung $I_0(\theta)$ des einfallenden elektrischen Feldes hat daher die Form

$$I_0(\theta) = N \cdot \exp\left(-\frac{r(\theta)^2}{w_0^2}\right). \quad (2.5)$$

N ist eine Normierungskonstante, r der Abstand von der optischen Achse und w_0 der Radius der Strahltaille (*waist*).

Die oben besprochenen Gleichungen gelten für Licht, das linear polarisiert ist. Die Experimente hingegen wurden mit zirkular polarisiertem Licht durchgeführt. Diese Art der Polarisation lässt sich mit den Gleichungen darstellen, indem die Lösungen zweier senkrecht aufeinander stehende linear polarisierte Lichtstrahlen, die eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ zueinander haben, addiert werden. Die Intensitätsverteilung in der Nähe des Fokus ist proportional zum Quadrat der berechneten Feldverteilung. Für einen idealen Parabolspiegel mit den Daten, wie er für die Experimente benutzt wurde, sind die Ergebnisse der Rechnung in Abb. 2.8 a als ein Schnitt entlang der optischen Achse dargestellt.

Der benutzten Parabolspiegel weist an seiner Oberfläche Abweichungen von einer idealen parabolischen Form auf, wie sie in Abb. 2.6 b dargestellt sind. Um auch diese in

die Rechnungen einzuschließen, wird angenommen, dass die Abweichungen lediglich zu einem Phasenfehler der einfallenden ebenen Wellen führen, aber nicht zu einer Winkelabweichung. Zudem wird angenommen, dass die Abweichungen herstellungsbedingt Zylindersymmetrie aufweisen. Unter diesen Voraussetzungen reicht es aus, in Gleichung (2.4) einen zusätzlichen Phasenfaktor $\Phi(r)$ der Form

$$\Phi(r) = e^{i\varphi(r)} = \exp\left(i2\pi(1 + \cos\theta) \cdot \frac{\Delta z(r)}{\lambda}\right) \quad (2.6)$$

einzuführen. In diesem ist $\Delta z(r)$ die Abweichung der Spiegeloberfläche von der Form einer idealen Parabel wie in Abb. 2.6 b angegeben, θ der Polarwinkel im Spiegel und λ die Wellenlänge. Da der angegebene Querschnitt durch die Spiegeloberfläche der einzige Schnitt ist, der zur Verfügung steht, wurde für die Berechnung der Intensitätsverteilung vereinfachend angenommen, dass die Phasenfehler rotationssymmetrisch bezüglich der optischen Achse sind.

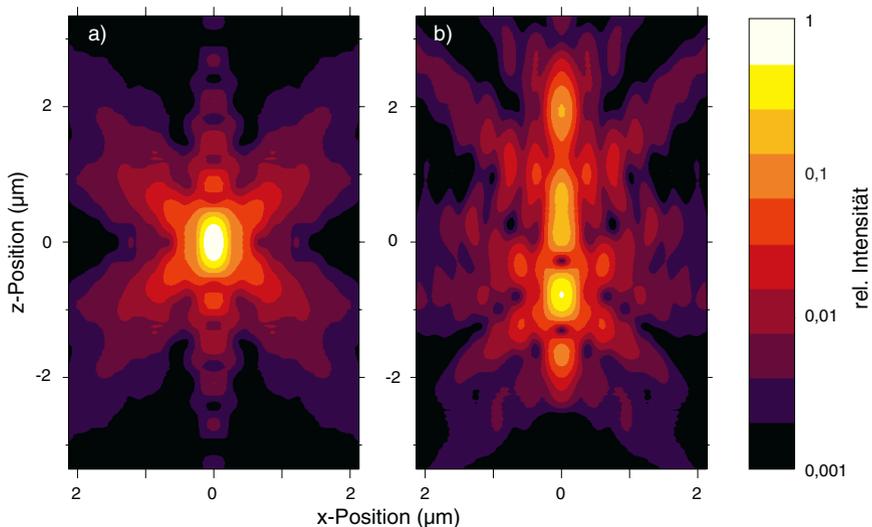


Abbildung 2.8. Logarithmische Darstellung der berechneten Intensitätsverteilungen ($|\vec{E}^2$) im fokalen Bereich eines Parabolspiegels, der mit zirkular polarisiertem Licht ($\lambda = 532$ nm) beleuchtet wird. Der Schnitt ist entlang der optischen Achse (z-Richtung) orientiert. Die optische Achse befindet sich in Längsrichtung in der Mitte der Abbildung. (a) Fokaler Bereich eines idealen Parabolspiegels und (b) fokaler Bereich eines Spiegels, der Phasenfehler aufgrund seines nicht perfekten Oberflächenprofils erzeugt (vgl. Abb. 2.6). Die Halbwertsbreite des Fokus entlang der x-Achse beträgt $0,30 \mu\text{m}$. Entlang der optischen Achse weist der ideale Spiegel eine Halbwertsbreite von $0,54 \mu\text{m}$ auf, wohingegen der Spiegel mit Phasenfehlern eine Halbwertsbreite von $0,50 \mu\text{m}$ für das intensivste Maximum besitzt. Die Intensität des intensivsten Maximums des Spiegels mit Phasenfehlern ist etwa halb so groß wie die des idealen Spiegels.

Ein Schnitt durch die mit Phasenfehlern berechnete Intensitätsverteilung des elektromagnetischen Feldes in der Nähe des Fokus ist in Abb. 2.8 b dargestellt. Die zusätzlichen Phasenfehler spalten das Intensitätsmaximum des idealen Parabolspiegels

(Abb. 2.8 a) auf, so dass vier eindeutig separierte Maxima entstehen. Die Seitenmaxima gewinnen auf Kosten des Hauptmaximums an Intensität, so dass das intensivste Maximum des nicht idealen Spiegels etwa die Hälfte der Intensität des Maximums des idealen Parabolspiegels besitzt. Zu beachten ist, dass die Abb. 2.8 eine logarithmische Darstellung ist, was dazu führt, dass weniger intensive Bereiche im Vergleich zu einer linearen Darstellung verstärkt erscheinen.

Dieser Sachverhalt, dass sich mehrere Intensitätsmaxima entlang der optischen Achse des nicht idealen Spiegels bilden, erschließt sich schon durch eine Betrachtung der Steigungen des in Abb. 2.6 b dargestellten Oberflächenprofils der Spiegelfläche. Es lassen sich dort vier annähernd lineare Bereiche abgrenzen mit vier unterschiedlichen Steigungen. Dies führt zur Ausbildung mehrerer verschieden intensiver Fokusse an unterschiedlichen z-Positionen. Tatsächlich lassen sich in Abb. 2.8 b vier Maxima erkennen.

2.2.2 Experimentell bestimmte Intensitätsverteilung

Um die im vorangegangenen Abschnitt berechnete Feldverteilung in dem von uns benutzten Parabolspiegel zu verifizieren, wurde diese entlang der optischen Achse gemessen. Hierzu wurde die Endfläche einer frisch gebrochenen optischen Faser (siehe Abb. 2.9 a) mit fluoreszierenden Farbstoffmolekülen (Rhodamin 6G) bedeckt und mit ihrer Endfläche wie in Abb. 2.9 b in Richtung des Spiegels in das Mikroskop eingebaut.

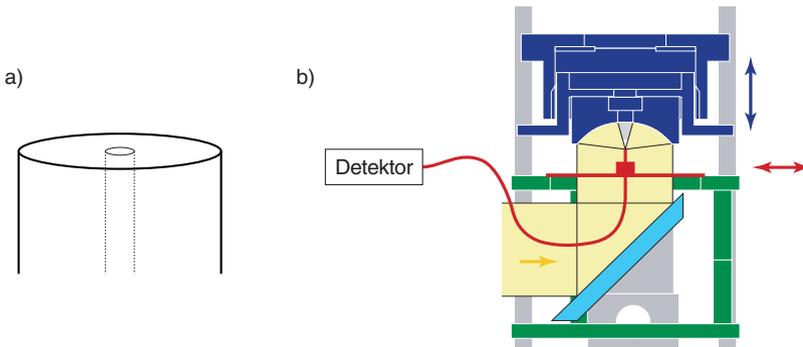


Abbildung 2.9. (a) Skizze der Endfläche einer gebrochenen *single-mode* Glasfaser. Der Faserkern mit einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$ besitzt einen geringfügig größeren Brechungsindex als der ihn umgebende Fasermantel mit einem Durchmesser von $125\ \mu\text{m}$. (b) Die Endfläche der Faser ist im Fokus des Parabolspiegels positioniert, der mit einem parallelen Lichtstrahl beleuchtet wird. Auf der Endfläche befinden sich Moleküle, die zur Fluoreszenz angeregt werden. Ein Detektor registriert die durch die Faser geleitete Intensität der Fluoreszenz. Durch laterale Bewegung der Faser lässt sich deren Akzeptanzbereich bestimmen. Mit einer longitudinalen Bewegung des Spiegels lässt sich die Intensitätsverteilung in der fokalen Region messen.

Durch eine longitudinale Bewegung des Parabolspiegels wird der Fokus entlang der optischen Achse durch die Faserfläche bewegt. Fluoreszenzphotonen, die auf dem Faserkern nahe dem Zentrum durch das eingestrahlte Laserlicht ($\lambda = 532\ \text{nm}$) generiert werden und zudem im Akzeptanzkegel des Faserkerns liegen, können mit geringen

Verlusten durch die Faser transportiert und an deren Ende durch einen Photomultiplier¹⁹ registriert werden. Ein holografisches Bandsperrfilter²⁰ trennt die Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge.

Zur Charakterisierung des Akzeptanzbereichs bzw. der lateralen Auflösung der Faser wird diese zunächst lateral durch den Fokus gefahren und die generierte Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Position registriert. Hieraus lässt sich mit Kenntnis der theoretischen Fokusgröße auf den Akzeptanzbereich schließen. Die Sammeleffizienz der Faser verringert sich sehr schnell, wenn die Faserachse lateral von der optischen Achse des Parabolspiegels weg bewegt wird. Sie weist eine näherungsweise gaußförmige Gestalt mit einer Halbwertsbreite von $0,34 \mu\text{m}$ auf (Abb. 2.10). In der Abbildung erkennt man bereits, dass die laterale Auflösung der Faser viel besser ist als deren Kerndurchmesser von etwa $5 \mu\text{m}$. Zusätzlich zum Hauptmaximum ist die erste Beugungsordnung in Form von zwei kleinen Flügeln links und rechts des Maximums sichtbar. Wird ein gaußförmiger Fokus im Parabolspiegel mit einer wie im vorhergegangenen Abschnitt berechneten Halbwertsbreite von $0,30 \mu\text{m}$ zugrunde gelegt, so führt eine Entfaltung zu einem gaußförmigen Akzeptanzbereich der Faser mit einer Halbwertsbreite von $0,16 \mu\text{m}$.

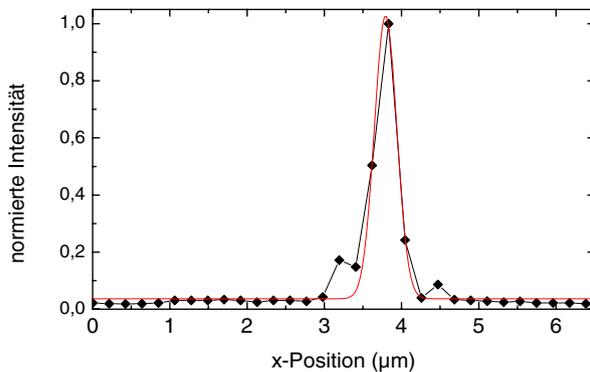


Abbildung 2.10. Experimentell bestimmte und durch eine Gauß-Funktion angepasste Sammelcharakteristik einer mit Farbstoffmolekülen bedeckten Glasfaser, die einen Kerndurchmesser von $5 \mu\text{m}$ besitzt und senkrecht zur optischen Achse durch den Fokus des Parabolspiegels bewegt wird. Die Halbwertsbreite der Gauß-Funktion beträgt $0,34 \mu\text{m}$.

Für das Experiment wird die Faser auf der optische Achsen zentriert und entlang der Achse in Schritten von etwa 170 nm durch den Fokus gefahren, indem der Parabolspiegel senkrecht zur Faseroberfläche mit dem Reibungsmotor bewegt wird. Die gemessene Intensität wird für jede Position registriert. Für eine theoretische Betrachtung wurden Intensitätsverteilungen eines idealen und eines nicht idealen Parabolspiegels senkrecht zu dessen optischer Achse für verschiedene z -Positionen berechnet. Die Vakuum-Glas Grenzfläche mit $n_{\text{Glas}} = 1,46$ wird entsprechend [76] berücksichtigt. Die theoretischen Kurven in Abb. 2.11 ergeben sich aus einer Integration über diese Intensitätsverteilungen.

¹⁹ H 5702-02, Hamamatsu Photonics K.K, Hamamatsu, Japan

²⁰ Holographic Notch-Plus Filter 532,0 nm, Kaiser Optical Systems Inc., Michigan, USA

gen mit einer radialen gaußförmigen Gewichtung (FWHM = $0,16 \mu\text{m}$, entsprechend dem Akzeptanzbereich der Glasfaser), deren Zentrum sich auf der Spiegelachse befindet.

Die Kurven zeigen übereinstimmend mit den berechneten Intensitätsverteilungen um den Fokus in Abb. 2.8 ein ausgeprägtes Maximum etwa $0,75 \mu\text{m}$ unterhalb des geometrischen Fokus einer idealen Parabel. Die gemessene Intensitätsverteilung entlang der optischen Achse des von uns benutzten Parabolspiegels kann recht gut mit der berechneten Verteilung reproduziert werden, wenn ein Spiegel mit den beschriebenen rotationssymmetrischen Phasenfehlern zugrunde gelegt wird. Es zeigt sich ebenfalls ein Hauptmaximum und mehrere weniger intensive Nebenmaxima, die allerdings eine abweichende relative Intensität im Vergleich zu den Rechnungen aufweisen. Im Experiment zeigt sich darüber hinaus eine Feinstruktur im ersten Nebenmaximum auf der rechten Seite des Hauptmaximums. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment rühren im wesentlichen daher, dass die in Abb. 2.6 dargestellten Fehler der Spiegeloberfläche keine reinen Phasenfehler und nicht tatsächlich rotationssymmetrisch sind.

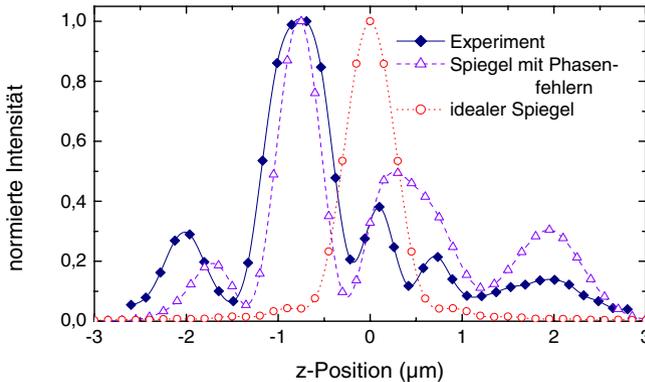


Abbildung 2.11. Experimentelle und berechnete Intensitätsverteilung im fokalen Bereich des Parabolspiegels entlang der optischen Achse. Der Ursprung entspricht der Position des Fokus eines idealen Parabolspiegels. Die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung entlang der optischen Achse beträgt im Experiment $0,80 \mu\text{m}$, bei einer Berechnung mit einem Spiegel, der Phasenfehler produziert, $0,53 \mu\text{m}$ und für einen idealen Spiegel $0,62 \mu\text{m}$.

Trotz der vorliegenden Phasenfehler sind die Fokussiereigenschaften des von uns benutzten Parabolspiegels erstaunlich gut. Die Fokusse sind entlang der z-Achse hinreichend gut separiert und es zeigt sich eindeutig ein intensivster Fokus mit einer Halbwertsbreite, die sowohl entlang als auch senkrecht zur optischen Achse mit dem idealen Parabolspiegel vergleichbar ist.

2.2.3 Fokussierung einer quasi Punktlichtquelle

Umgekehrt zu den vorherigen Experimenten lässt sich ebenfalls die Sammelcharakteristik des Parabolspiegels entlang der optischen Achse experimentell ermitteln, indem eine punktförmige Lichtquelle axial durch den Fokus des Parabolspiegels bewegt wird und die vom Parabolspiegel gesammelte Intensität auf einen Detektor abgebildet wird.

Als mikroskopische Lichtquelle benutzen wir für die Experimente die beleuchtete Apertur an der Endfläche einer aluminiumbeschichteten Faser, wie sie auch für die optische Nahfeldmikroskopie (SNOM²¹) Verwendung findet. Die Faser wurde von R. Gallacchi²² thermisch gezogen und anschließend mit Aluminium bedampft [77]. Durch einen fokussierten Ionenstrahl (FIB²³) lässt sich die obere Kante abschneiden, so dass eine gut definierte Apertur ohne Aluminiumkörner entsteht [78]. Nach der Herstellung wurde die Spitze rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert. Abbildung 2.12 b zeigt die Endfläche einer derart präparierten Nahfeldspitze.

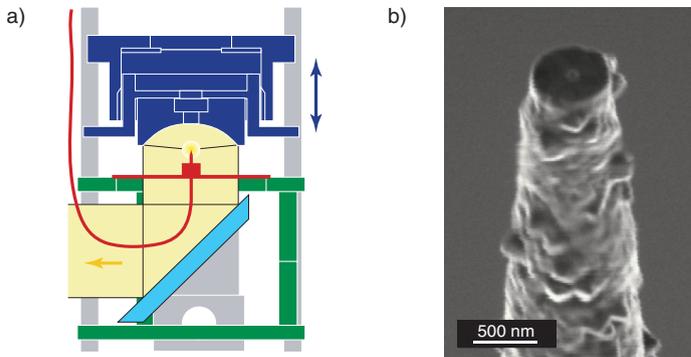


Abbildung 2.12. (a) Schnittbild durch den unteren Teil des Mikroskops. In den Probenhalter ist eine nahfeldoptische Faser eingebaut, deren Apertur in Richtung des Spiegels zeigt und diesen ausleuchtet. (b) Rasterelektronenmikroskopische Abbildung einer durch thermisches Ziehen und FIB hergestellten optischen Nahfeldspitze.

Die kreisförmige Apertur der von uns benutzten Spitze hat einen Durchmesser von 100 nm. Die Spitze wird mit ihrer Endfläche in Richtung des Spiegels in den Rastertisch eingebaut (Abb. 2.12 a). In die Faser wird Laserlicht der Wellenlänge 532 nm eingekoppelt. Für das Experiment wird die Spitze durch die xy-Motoren auf der optischen Achse des Parabolspiegels positioniert und schrittweise entlang der optischen Achse bewegt. Die vom Parabolspiegel gesammelte Intensität wird mit einer Linse ($f = 200$ mm) auf den lichtempfindlichen Chip der CCD-Kamera mit einer 364-fachen Gesamtvergrößerung abgebildet.

Qualitativ zeigt sich, was aus dem vorangegangenen Abschnitt zu erwarten ist, nämlich eine Feinstruktur im fokalen Bereich mit deutlich separierten Maxima. In Abb. 2.13 lässt sich zunächst bei einer defokussierten Einstellung eine nahezu rotationsymmetrische Ringstruktur erkennen. Bei weitergehender Fokussierung werden die Ringe enger und es entsteht ein erstes, vergleichsweise schwaches Intensitätsmaximum im Zentrum der Ringstruktur. Im Bereich des geometrischen Fokus überwiegt die Intensität im Zentrum der Abbildung. Es lassen sich bei weiterer Bewegung auf der optischen Achse zwei Fokusse in unterschiedlichen Positionen entlang der optischen Achse finden, bis die Abbildung schließlich wieder defokussiert ist. Die Halbwertsbreiten der zentralen Intensitätsmaxima lassen sich aus der Abbildung mit der bekannten Vergröße-

²¹ *scanning near-field optical microscopy*, ebenfalls verbreitet ist die Abkürzung NSOM

²² Dipl.-Phys. R. Gallacchi, ehem. Physikalische Chemie, Universität Siegen

²³ *focused ion beam*

rung auf die Verhältnisse im Fokus zurückrechnen und ergeben sich in Übereinstimmung mit den theoretischen Resultaten zu (280 ± 30) nm. Der angegebene Fehler folgt aus der Auflösung der CCD-Kamera.

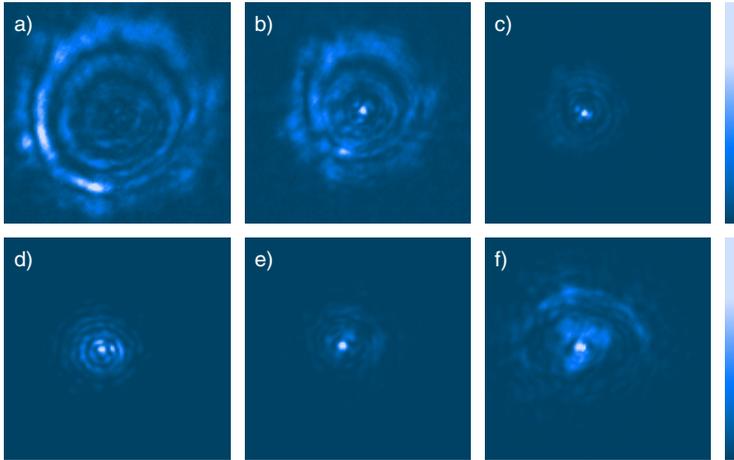


Abbildung 2.13. Abbildung der Apertur einer nahfeldoptischen Faser, die durch den Fokus des Parabolspiegels gefahren wird. (a) unterhalb des Fokus, (b) erstes relatives Maximum im Zentrum der Abbildung, (c) zweites Maximum, (d) Zwischenposition, (e) drittes Maximum und (f) oberhalb des Fokus. Alle Bilder sind auf ihr Intensitätsmaximum normiert. Die Farbskala wurde so gewählt, dass auch weniger intensive Bereiche in der Abbildung sichtbar sind. Die Halbwertsbreiten der Maxima betragen zurückgerechnet auf den Fokus (280 ± 30) nm.

2.3 Erzeugung von radial polarisiertem Licht

Der in dieser Arbeit realisierte Aufbau eines Polarisationskonverters zur Erzeugung von radial polarisiertem Licht wird in diesem Abschnitt ausführlich beschrieben. Eine Charakterisierung des Aufbaus und Messungen in Verbindung mit dem Mikroskop zeigen dessen Funktionsfähigkeit. Gegenwärtig wird die Anordnung auf wissenschaftliche Fragestellungen angewendet, über die in neueren Arbeiten berichtet wird.

2.3.1 Anwendung und Konzepte

Zur Erzeugung ausgeprägter Komponenten des elektrischen Feldes entlang der optischen Achse ist es notwendig, einen radial polarisierten Bessel-Gauß Strahl [79] im Parabolspiegel zu fokussieren [74,80,81]. Der elektrische Feldvektor dieser axialsymmetrischen Mode schwingt parallel zum Radius des Strahls, die Intensitätsverteilung entspricht einer radialsymmetrischen TEM_{01} Ring-Mode, wie sie weiter unten in Abb. 2.15 c dargestellt ist. Abbildung 2.14 veranschaulicht die Fokussierung eines derartigen Modus. Die linke und rechte Strahlhälfte sind gegenphasig polarisiert mit einem Gangunterschied von π . Dies führt im Fokus zur konstruktiven Interferenz der Feldkomponenten entlang der optischen Achse, im Gegensatz zur Einstrahlung mit linear polarisiertem Licht in Abb. 2.7. Eine zum radial polarisierten Licht ähnliche Mode mit gleicher radialsymmetrischer Intensitätsverteilung ist die azimuthal polarisierte Mode.

Bei dieser ist der elektrische Feldvektor in der gleichen Ebene orientiert, schwingt allerdings senkrecht zum Radius und weist dabei einen Drehsinn auf.

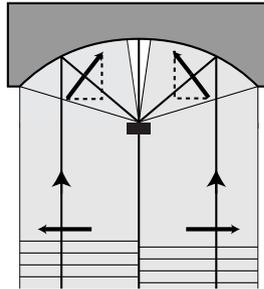


Abb. 2.14. Fokussierung eines radial polarisierten Lichtstrahls, der von unten in einen Parabolspiegel einfällt. Die linke und rechte Strahlhälfte haben einen Gangunterschied von π und schwingen gegenphasig. Dies führt im Fokus zu konstruktiver Interferenz der Feldkomponenten entlang der optischen Achse.

Die erste Anwendung der bei der Fokussierung radialsymmetrischer Moden entstehenden ausgeprägten Feldkomponenten in longitudinaler Richtung fanden sich in der Teilchenbeschleunigung. Dort können geladene Teilchen wie z.B. Elektronen aufgrund eines umgekehrten Tscherenkow-Effekts mittels fokussierter hochenergetischer Laserstrahlung beschleunigt werden [82]. In der Einzelmolekülmikroskopie lässt sich ein fokussierter radial polarisierter Lichtstrahl für die orientierungsaufgelöste Fluoreszenzmikroskopie benutzen. Da bei dieser Art der Polarisation elektromagnetische Feldkomponenten in allen drei Raumrichtungen vorliegen, lassen sich Moleküle unabhängig von der Orientierung ihrer Absorptionsübergangsmomente anregen und abbilden [83]. Darüber hinaus erfahren die longitudinalen Feldkomponenten am Ende einer Metallspitze, die in den Fokus gebracht wird, eine starke Felderhöhung [84]. Wird die Metallspitze in die Nähe einer Oberfläche gebracht, so erlaubt die stark lokalisierte Feldverstärkung eine nahfeldoptische Abbildung der Oberfläche mit hoher räumlicher Auflösung, die bei genügend guten Spitzenradien um 20 nm betragen kann [85]. Im Gegensatz zur radialen Polarisation weist ein azimuthal polarisierter Strahl bei der Fokussierung überhaupt keine Komponenten entlang der optischen Achse auf [80]. Angewandt wurde diese Art der Polarisation in der rasteroptischen Mikroskopie in Dunkelfeldanordnung, um einen richtungsunabhängigen Kontrast für Höhenunterschiede auf der Oberfläche zu erhalten [86].

Während sich die klassischen Polarisationszustände des Lichtes wie linear, zirkular und elliptisch einfach herstellen lassen oder schon bei der Laseremission zur Verfügung stehen, gestaltet sich die Herstellung radialer bzw. azimuthaler Polarisationszustände aufwendiger. Es gibt keine kommerziellen Laser oder andere Lichtquellen, die derartige Moden von sich aus emittieren. Erste Möglichkeiten, axialsymmetrisch polarisiertes Licht zu erzeugen, erfolgten in den frühen 70er Jahren und bestanden darin, Resonator von Lasern zu modifizieren [87-89]. Spezielle Halbleiterlaser (concentric-circle-grating surface-emitting laser, CCGSE) sind in der Lage, von sich aus azimuthal polarisiertes Licht zu emittieren [90].

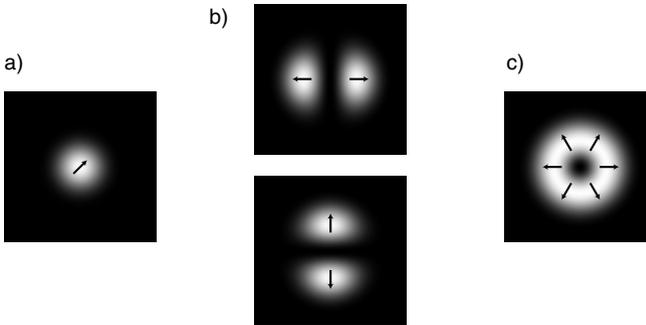


Abb. 2.15. Prinzip einer interferometrischen Polarisationskonvertierung. Ein linear polarisierter Gauß-Strahl eines Lasers (a) wird im Interferometer in zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Hermite-Gauß (1,0) Moden konvertiert. Eine Rekombination der beiden Teilstrahlen ergibt den gewünschten radial polarisierten Strahl mit ringförmiger Intensitätsverteilung (c). Die Pfeile zeigen die Polarisationsrichtung.

Um kommerzielle Laser als Lichtquelle benutzen zu können, wurden Aufbauten entwickelt, die linear polarisiertes Licht in eine axialsymmetrische Mode konvertieren können. Dies erfolgte zuerst mit speziellen Flüssigkristallzellen [91,92]. Es folgten interferometrische Anordnungen, die die linear polarisierte TEM_{00} oder TEM_{01} Lasermode nutzen und verschiedene Verzögerungsoptiken enthalten [93,94,86]. Abbildung 2.15 zeigt das Prinzip der interferometrischen Erzeugung von radial polarisiertem Licht aus einem linear polarisierten Gauß-Strahl (TEM_{00}). Die radial polarisierte Bessel-Gauß-Mode folgt durch eine Superposition zweier linear polarisierter TEM_{01} -Moden, die um 90° zueinander gedreht sind.

In weiteren Ansätzen werden spezielle Elemente wie computergenerierte Hologramme [95] entwickelt, um aus zirkular polarisiertem Laserlicht eine radial polarisierte Mode zu generieren. Ein sehr kompakter Aufbau mit einer speziell zusammengesetzten $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte erzeugt ohne Interferometeranordnung die gewünschte Polarisationsmode aus einer linear polarisierten TEM_{00} -Mode [96].

Die Methode, die sich für unseren Aufbau am besten eignet, ist eine interferometrische Anordnung ähnlich wie in [86]. Wir benutzen einen vereinfachten Aufbau dieser Art und ersetzen die $\lambda/2$ -Verzögerungsplatten durch Spiegel, die eine Stufe mit entsprechender Höhe besitzen. Durch diese Anordnung ist es möglich, die unterschiedlichen Reflektivitäten an der Strahlteilerplatte zu korrigieren, die den Anregungsstrahl in das Mikroskop einkoppelt (siehe Abb. 2.1). Die Reflexion ist abhängig von der Polarisationsrichtung und zeigt bei einem Einfallswinkel von 45° ein Verhältnis von etwa 10:1 zwischen senkrecht und parallel polarisiertem Licht²⁴, was zu einer erheblichen Verzerrung der Bessel-Gauß-Mode führen würde. Durch Drehung der Eingangspolarisation lässt sich die Verteilung der Intensität auf die beiden Arme des Interferometers so anpassen, dass im Mikroskop eine ideale Bessel-Gauß-Mode zur Verfügung steht.

²⁴ Senkrecht zur Tischplatte polarisiertes Licht der benutzten Wellenlängen wird von der Glasplatte (BK 7) bei einem Einfallswinkel von 45° zu 9,6 % reflektiert, bei parallel polarisiertem Licht beträgt die Reflexion 0,86 %.

2.3.2 Aufbau der Optik

Die von uns benutzte Anordnung zur Erzeugung von radial polarisiertem Licht ist in Abb. 2.16 skizziert. Der Polarisationswandler besteht aus einem modifizierten Mach-Zehnder-Interferometer gefolgt von einem Raumfilter. Er wird mit der fundamentalen Lasermode TEM_{00} gespeist, am Ausgang steht in der dargestellten Anordnung radial polarisiertes Licht zur Verfügung.

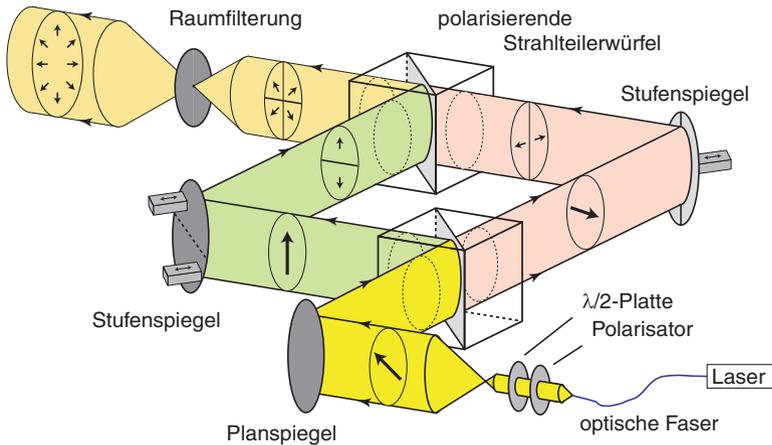


Abb. 2.16. Skizze des modifizierten Mach-Zehnder-Interferometers zum Konvertieren von linear polarisiertem Licht in radial polarisiertes Licht. Die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichts einer optischen Faser kann durch ein $\lambda/2$ -Plättchen kontrolliert werden. Der erste polarisierende Strahlteilerwürfel spaltet den Strahl in die beiden Arme des Interferometers auf, wobei deren Polarisationsrichtung senkrecht zueinander ist. Zwei Stufenspiegel, deren Stufe senkrecht zur Polarisationsrichtung im Interferometerarm angeordnet ist, teilen die beiden Strahlen in zwei Hälften mit einem Phasenunterschied von π . Ein weiterer polarisierender Strahlteilerwürfel vereinigt die Strahlen beider Arme. Die daraus resultierende Polarisation besteht aus vier Quadranten, die jeweils eine lineare Polarisation entlang ihrer Diagonalen aufweisen. Durch eine Raumfilterung erhält man schließlich die gewünschte radiale Polarisation. Die jeweiligen Polarisationszustände sind in der Abbildung als Pfeile dargestellt. Zur Vereinfachung sind Linsen nicht eingezeichnet.

Als Lichtquelle dient ein Laser, dessen Licht durch eine Glasfaser zum Interferometer transportiert wird. Die Endfläche der gebrochenen *single-mode* Glasfaser besitzt eine NA von 0,0935. Der durch eine Linse²⁵ mit $f = 16$ mm kollimierte Strahl hat ein gaußförmiges Strahlprofil mit einer Strahltaile von $w_0 = 0,75$ mm. Die Form der Feldverteilung entspricht Gleichung 2.5, wobei r hierbei der Abstand von der Strahlachse und w_0 der Radius der Strahltaile ist, an dem sich die Maximalfeldstärke des Strahlprofils auf den $1/e$ -ten Teil verringert hat. In dem parallelen Strahl befindet sich ein Polarisationsfilter zur Erzeugung einer definierten Polarisationsrichtung sowie eine $\lambda/2$ -Platte zur Drehung der linearen Polarisationsrichtung. An dieser Stelle wird eine Polarisationsrichtung von 45° zur Normalen des optischen Tisches eingestellt.

²⁵ alle für diesen Aufbau benutzten Linsen sind Achromate mit Breitband-Antireflexbeschichtung, Linos Photonics, Göttingen, Deutschland

Der Strahldurchmesser muss auf die Komponenten des Interferometers angepasst werden. Für den Aufbau wurden 1"-Standardkomponenten ($1'' = 25,4 \text{ mm}$) gewählt. Für einen 45° -Spiegel ergibt eine Projektion des Strahldurchmessers auf die Spiegelfläche einen maximalen Strahldurchmesser von knapp 18 mm. Um möglichst wenig Intensität zu verlieren, die Komponenten aber gut auszuleuchten, wird der Strahl derart aufgeweitet, dass ein Strahldurchmesser von 15 mm erreicht wird, so dass die Intensität am Rand 10 % ihres Maximalwertes beträgt. Dies entspricht einem w_0 von 4,9 mm und lässt sich durch eine Kombination zweier Linsen mit den Brennweiten $f = 16 \text{ mm}$ und $f = 100 \text{ mm}$ realisieren.

Der erste polarisierende Strahlteilerwürfel²⁶ spaltet den Lichtstrahl in zwei Strahlen gleicher Intensität auf, wobei der eine senkrecht und der andere parallel zum optischen Tisch polarisiert ist. Diese Strahlen bilden die beiden Arme des Interferometers. An den Ecken befinden sich zwei Stufenspiegel²⁷, die als Verzögerungsoptik benutzt werden. Die Stufenhöhe ist so gewählt, dass die durch Reflexion entstehenden Strahlhälften eine Phasenverschiebung von π zueinander erhalten²⁸. In der Abbildung ist dies durch Pfeile gekennzeichnet. Beide Stufenspiegel können motorisiert bewegt werden, um Erschütterungen bei der Justage der Komponenten zu vermeiden. Um die Strahlrichtungen der Arme aufeinander anzupassen lässt sich der erste Spiegel verkippfen. Hierzu dienen zwei piezoelektrisch angetriebene Motoren²⁹. Diese ersetzen die sonst eingebauten Mikrometerschrauben und können ferngesteuert betrieben werden. Mit dem zweiten Stufenspiegel lässt sich der Gangunterschied zwischen den beiden Interferometerarmen präzise kontrollieren. Hierzu ist er auf einem Linearverschieber³⁰ aufgebaut, der ebenfalls piezoelektrisch angetrieben wird.

Die beiden Teilstrahlen des Interferometers werden durch einen zweiten Strahlteilerwürfel vereinigt. Der Würfel ist ebenfalls polarisierend, um möglichst viel Intensität im resultierenden Strahl am Ausgang des Interferometers zu erhalten. Bei einem normalen Strahlteilerwürfel mit einem Teilungsverhältnis von 50:50 würde die Hälfte der Intensität verloren gehen.

Durch Interferenz der beiden Teilstrahlen des Interferometers ergibt sich eine Polarisation des Ausgangsstrahls, die in vier Quadranten aufgeteilt ist. Diese kann durch die Positionierung der Stufenspiegel relativ zur Polarisationsrichtung in den Interferometerarmen und durch die Phasenverschiebung zwischen den beiden Armen wie in Abb. 2.17 illustriert ist, kontrolliert werden. Möchte man radiale Polarisation erhalten, sind die Stufenspiegel so anzuordnen, dass deren Kanten senkrecht zur Polarisationsrichtung in den Armen orientiert sind. Liegt keine Phasenverschiebung zwischen den Interferometerarmen vor bzw. ist diese ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ (Abb. 2.17 a oben), so ist die Polarisation in den vier Quadranten entlang deren Diagonale orientiert und axialsymmetrisch. Eine Phasenverschiebung von π sowie ungeradzahliges Vielfache davon ergeben eine Art quadrupolare Polarisation. Zwischen diesen Zuständen wird die

²⁶ Polarisierender Strahlteilerwürfel, $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ mit breitband Antireflexbeschichtung, Linos Photonics, Göttingen, Deutschland

²⁷ Sonderanfertigung, Bernhard Halle Nachfl, Optische Werkstätten, Berlin, Deutschland

²⁸ Dies ist detaillierter in Abschnitt 2.3.3.1 besprochen.

²⁹ Picomotor, New Focus, Inc., Santa Clara, USA

³⁰ Eigenbau, siehe zur detaillierten Charakterisierung Abschnitt 2.3.3.5

Polarisation in den Quadranten rechts bzw. links elliptisch, für die Spezialfälle einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ bzw. $3\pi/2$ ist die Polarisation in den Quadranten rechts bzw. links zirkular. Zur Erzeugung einer azimuthalen Polarisation sind die Stufenkanten der Spiegel parallel zur Polarisationsrichtung in den Interferometerarmen auszurichten. Dadurch entsteht eine Polarisation, die senkrecht zur Diagonalen in den vier Quadranten orientiert ist und einen gleichartigen Drehsinn besitzt (Abb. 2.17 b oben). Eine Phasenverschiebung von π führt wiederum zu einer Art quadrupolaren Polarisation, die Zwischenzustände weisen wiederum eine rechts bzw. links elliptische Polarisation in den Quadranten auf.

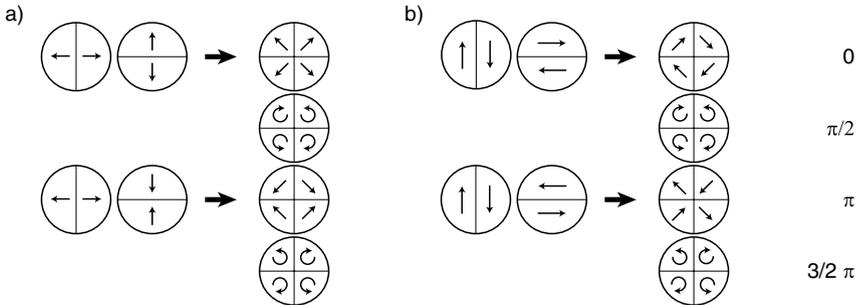


Abbildung 2.17. Polarisationsverteilung in den beiden Armen des Interferometers sowie an dessen Ausgang: (a) Stufenkante senkrecht zur Polarisationsrichtung in des Armen zur Erzeugung von radial polarisiertem Licht und (b) Stufenkante parallel zur Polarisationsrichtung zur Erzeugung von azimuthal polarisiertem Licht. In den Zeilen ist die Auswirkung einer Phasenverschiebung zwischen den beiden Armen dargestellt.

Experimentell lässt sich der Polarisationszustand am Ausgang des Interferometers mit einem Analysator verifizieren. Abbildung 2.18 zeigt die Intensitätsverteilung, wie sie mit einem Analysator beobachtbar ist, wenn die Stufen Spiegel für radiale Polarisation eingebaut sind. Es erscheinen jeweils die Quadranten hell, deren Polarisationsrichtung bzw. deren Komponenten in Durchlassrichtung des Analysators orientiert sind. Damit lassen sich die gleichen Zustände, wie sie in Abb. 2.17 a dargestellt sind, zeigen.

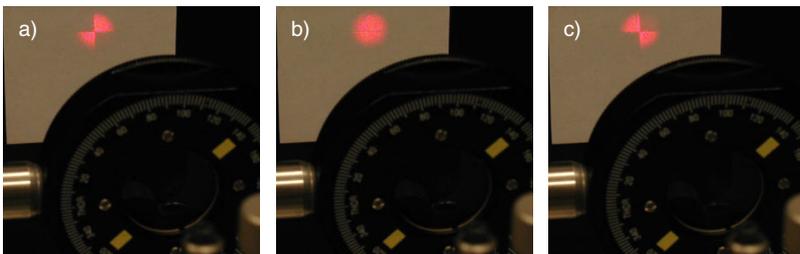


Abb. 2.18. Wird der Ausgang des Interferometers durch einen Analysator betrachtet, lassen sich die Quadranten identifizieren, deren Polarisationsrichtungen bzw. Komponenten davon (vgl. hierzu Abb. 2.17 a) in Durchlassrichtung orientiert sind. Die Durchlassrichtung ist durch die hellen Markierungen auf dem Analysator gekennzeichnet. Die Phasenverschiebung zwischen den Armen beträgt in (a) 0, (b) $\pi/2$ bzw. $3\pi/2$ und in (c) π .

Um aus dieser Vorstufe mit den vier einzelnen Quadranten eine radial polarisierte Mode zu erhalten, folgt nach dem Interferometer eine Raumfilterung. Bei der Fokussierung des Ausgangsstrahls erhält man eine Intensitätsverteilung, wie sie in Abb. 2.19 aus berechneten sowie experimentell gemessenen Daten dargestellt ist. Die Berechnung der Intensitätsverteilung erfolgte mittels einer kohärenten Superposition der numerischen Lösungen des Fraunhofer-Beugungsintegrals für beide Arme des Interferometers (siehe z.B. [97]). Für die Berechnung wurde eine Linse mit $f = 120$ mm und einer numerischen Apertur $NA = 0,0416$ angenommen. Die Wellenlänge beträgt 633 nm mit einem *waist*-Radius $w_0 = 3,9$ mm. Die gemessene Abbildung wurde um einen Faktor 50 vergrößert, bevor sie auf dem CCD-Chip aufgezeichnet wurde. Neben einem ums Zentrum gelegenen Hauptmaximum gibt es weitere Fourier-Komponenten, die auf höhere Beugungsordnungen hindeuten. Die Intensitätsverteilung im Zentralmaximum des Fokus (Vergrößerung in Abb. 2.19 a) weist eine radiale Orientierung der Polarisationsrichtung auf. Die Raumfilterung muss also derart erfolgen, dass eine Blende die äußeren Bereiche abschneidet, aber das zentrale Maximum passieren lässt. Der danach aufgeweitete Strahl zeigt dann die gewünschte Intensitäts- und Polarisationsverteilung. Für die Raumfilterung wird eine Linse mit $f = 120$ mm zur Fokussierung benutzt, die Lochblende hat einen Durchmesser von $20 \mu\text{m}$. Die Strahlaufweitung erfolgt mit einer Linse mit $f = 200$ mm.

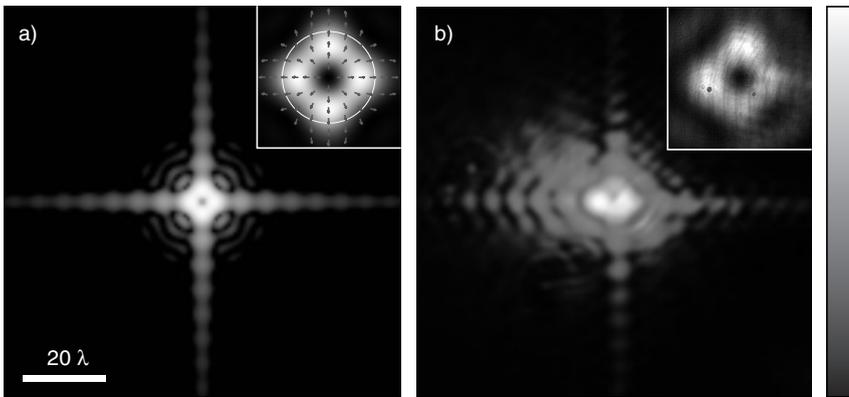


Abbildung 2.19. (a) Berechnete und (b) experimentell bestimmte Intensitätsverteilung ($|\vec{E}^2|$) im Fokus, der sich innerhalb der Lochblende des Raumfilters befindet. Oben rechts sind die Zentren vergrößert dargestellt, in (a) ist zusätzlich die Polarisationsrichtung durch Pfeile markiert. Durch die für die Raumfilterung benutzte Lochblende, die als weißer Kreis in der Vergrößerung von (a) angedeutet ist, werden Bereiche außerhalb des Hauptmaximums ausgeblendet. In den Abbildungen wurde eine logarithmische Grauskala benutzt, deren Bereich einen Faktor von 256 beinhaltet. Die vergrößerten Abbildungen hingegen besitzen eine lineare Skala.

Der Durchmesser des aufgeweiteten Strahls ist auf die Erfordernisse des Parabolspiegels angepasst. Um möglichst starke axiale Komponenten zu erhalten, muss eine möglichst hohe Intensität unter großen Winkeln auf den Fokus treffen. Dies lässt sich durch eine *Überfüllung* des Parabolspiegels mit einem Strahltaillen-Radius von etwa $w_0 = 13,5$ mm erreichen (siehe auch [70,74]).

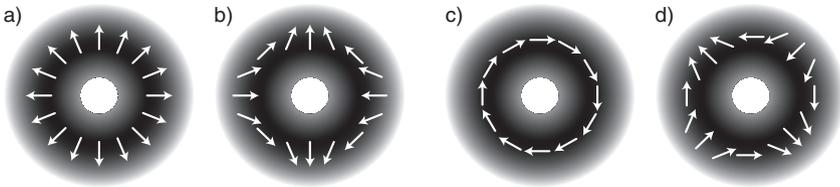


Abbildung 2.20. Polarisationsverteilung nach der Raumfilterung bei verschiedenen Einbaurichtungen der Stufenspiegel: (a) Radiale Polarisation bzw. (b) quadrupolare Polarisation bei einer Phasenverschiebung von π zwischen den beiden Armen des Interferometers, (c) azimutale Polarisation bzw. (d) quadrupolare Polarisation bei einer Phasenverschiebung von π . Der Schwärzungsgrad der Abbildung ist ein Maß für die Intensität.

Die Moden, die nach der Raumfilterung für Experimente zur Verfügung stehen, sind in Abb. 2.20 zusammengefasst. Allen Moden gemeinsam ist eine ringförmige Intensitätsverteilung mit einem Intensitätsminimum im Zentrum des Strahls und einem ringförmigen Intensitätsmaximum. Ist das Interferometer auf radiale Polarisation eingestellt, so erhält man nach der Raumfilterung und einem Phasenunterschied von 0 bzw. ganzzahliger Vielfache der Wellenlänge zwischen den beiden Interferometerarmen die gewünschte radiale Polarisation mit einer Polarisationsrichtung entlang dem Radius des Strahls (Abb. 2.20 a). Bei einer Drehung der Stufenspiegel parallel zur Polarisationsrichtung erhält man bei einem Phasenunterschied von 0 eine azimutale Verteilung der Polarisation (Abb. 2.20 c), d.h. die Schwingungsrichtung ist senkrecht zum Radius des Strahls orientiert und weist einen Drehsinn auf. Ein Phasenunterschied von π führt für beide Orientierungen der Spiegel zu einer quadrupolaren Polarisationsverteilung, die um einen Winkel von 45° zueinander gedreht sind (Abb. 2.20 b und d).

2.3.3 Charakterisierung des Aufbaus

2.3.3.1 Stufenspiegel und Wellenlängenbereich

Die Stufenhöhe der im Interferometer benutzten Stufenspiegel muss derart gewählt werden, dass bei der Reflexion eines Lichtstrahls eine Phasenverschiebung von π zwischen den beiden resultierenden Strahlhälften entsteht. Abbildung 2.21 veranschaulicht die Reflexion an einem Stufenspiegel bei einem Einfallswinkel von 45° . Der Gangunterschied δ lässt sich aus der Stufenhöhe h berechnen und lautet:

$$\delta = \sqrt{2} \cdot h. \quad (2.7)$$

Um eine Phasenverschiebung von π zwischen den beiden Strahlhälften zu erhalten, muss der Gangunterschied $\lambda/2$ betragen. Damit folgt

$$h = \frac{\lambda}{2\sqrt{2}} \quad (2.8)$$

für die Stufenhöhe in Abhängigkeit von der benutzten Lichtwellenlänge.

Die für den Aufbau benutzten Stufenspiegel wurden auf einem Duran-Substrat mit einer Planität von $\lambda/10$ gefertigt. Hierzu ist eine Hälfte zunächst mit Aluminium bedampft worden, um eine Stufe zu erzeugen. Anschließend wurde die gesamte Oberfläche mit Aluminium beschichtet und anschließend mit einer Schutzschicht aus Quarz versie-

gelt. Nach Herstellerangaben weisen die Spiegel eine Stufenhöhe von 190 nm mit einer Toleranz von 10 % auf. Dies erzeugt für eine Wellenlänge von 532 nm bei einem Einfallswinkel des Lichts von 45° den erforderlichen Phasenunterschied von π .

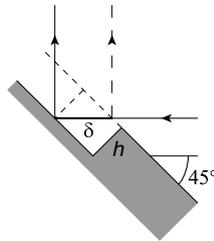


Abbildung 2.21. Entstehung eines Gangunterschiedes δ bei der Reflexion eines Lichtstrahls an einem Stufenspiegel.

Zur Kontrolle der Stufenhöhe und zur Charakterisierung der Oberflächenqualität wurden die Spiegel interferometrisch vermessen. Hierzu ist ein Spiegel eines klassischen Mach-Zehnder-Interferometeraufbaus mit polarisationserhaltenden Strahlteilerwürfeln durch einen Stufenspiegel ersetzt worden. Das Interferometer wird mit einem kollimierten gaußförmigen Laserstrahl mit einem Durchmesser von 9 mm beleuchtet. Der Ausgang des Interferometers wird direkt von der CCD-Kamera aufgezeichnet. In Abb. 2.22 sind zwei Bilder mit verschiedenem Verkippungswinkel zwischen den Teilstrahlen dargestellt. Abbildung 2.22 a zeigt auf der rechten Bildseite sehr schön die gaußförmige Intensitätsverteilung des anregenden Laserstrahls, die linke Seite erscheint dunkel. Dies ist zu erwarten, wenn beide Teilstrahlen bei der Interferenz kollinear sind und die Strahlhälften einen Gangunterschied von $\lambda/2$ aufweisen. Wird der Gangunterschied zwischen den beiden Interferometerarmen verändert, so erscheinen die beiden Seiten wechselseitig hell und dunkel.

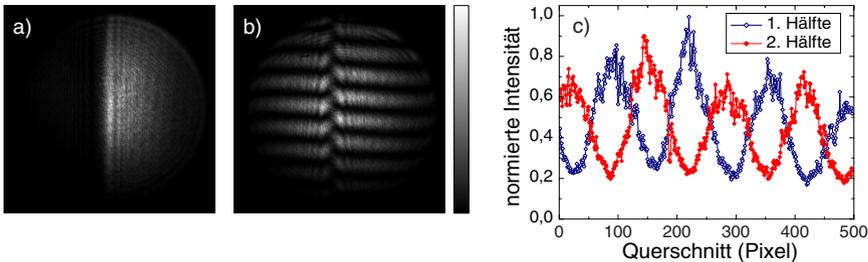


Abb. 2.22. Interferogramm zur experimentellen Bestimmung der Stufenhöhe der Stufenspiegel. (a) Phasenunterschied von $\lambda/2$ zwischen den beiden Spiegelhälften bei parallelen Wellenfronten der interferierenden Teilstrahlen, (b) mehrere Interferenzstreifen treten aufgrund eines kleinen Winkels zwischen den beiden Teilstrahlen auf und lassen in Grafik (c) eine quantitative Bestimmung der Stufenhöhe zu.

Für eine quantitative Auswertung wurden Interferogramme wie in Abb. 2.22 b für verschiedene Kippwinkel der interferierenden Teilstrahlen zueinander mit der CCD-Kamera aufgezeichnet. Für die Messungen wurde Laserlicht der Wellenlänge 532,4 nm und 632,8 nm benutzt. Die Grafik in Abb. 2.22 c zeigt eine typische Intensitätsverteilung und deren Verschiebung für die beiden Strahlhälften. Aus dem Versatz zwischen

den Interferenzfiguren beider Strahlhälften lässt sich eine experimentell bestimmte Schichtdicke von (200 ± 10) nm ermitteln. Dies entspricht einer optimalen Wellenlänge von $\lambda = 566$ nm. Unter Voraussetzung eines Phasenfehlers von weniger als $\lambda/10$ folgt daraus ein möglicher Anwendungsbereich des Polarisationswandlers für einen Wellenlängenbereich von (566 ± 80) nm. Dieser Bereich von 486 nm bis 646 nm deckt alle zur Zeit am Mikroskop zur Verfügung stehenden Lichtquellen ab.

2.3.3.2 Transmission durch die Anordnung

Die theoretisch zu erwartende Transmission ist begrenzt durch Beugungs- und Reflexionsverluste, sowie durch Verluste bei der Raumfilterung. Sie lässt sich für das Interferometer mit Hilfe von Abb. 2.16 und für die Raumfilterung mittels Abb. 2.19 berechnen. Dazu werden die Transmissionen bzw. Reflektivitäten der einzelnen Komponenten betrachtet. Als Referenzwellenlänge wurde $\lambda = 514$ nm gewählt, da mit dieser Wellenlänge weitere Experimente durchgeführt werden.

Vor und im Interferometer werden Spiegel benutzt, deren Reflexionsschicht aus Aluminium besteht. Aluminium besitzt bei einem Einfallswinkel von 45° für Licht der benutzten Wellenlängen eine Reflexion von etwa 0,87. Die Strahlteilerwürfel sind an ihrer Oberfläche mit einer Breitband-Antireflexschicht³¹ versehen, deren Transmission im benutzten Wellenlängenbereich besser als 0,996 ist. Die Transmission des p-polarisierten Lichtstrahls bzw. die Reflexion des s-polarisierten Strahls ist bei diesen Würfeln in beiden Fällen besser als 0,995³². Damit ergibt sich für die Interferometer Anordnung eine zu erwartende Transmission von $0,87 \cdot 0,87 \cdot 0,996^4 \cdot 0,995^2 = 0,74$.

Die Transmission des Raumfilters wurde numerisch bestimmt. Hierzu wurde die Gesamtintensität der Feldverteilung wie in Abb. 2.19 für eine Wellenlänge von 514 nm bestimmt. Der transmittierte Beitrag folgt aus einer Integration über diese Verteilung mit einer kreisförmigen Fläche mit dem Radius der benutzten Lochblende. Der berechnete Wert beträgt 0,54. Die Anordnung beinhaltet zusätzlich zwei Linsen, die mit einer zu den Strahlteilerwürfeln identischen Breitband-Antireflexschicht versehen sind. Damit ergibt sich eine zu erwartende Transmission der Raumfilteranordnung von $0,54 \cdot 0,996^4 = 0,53$.

Experimentell wurden die Transmissionen mit einem Leistungsmessgerät ermittelt. Damit ergab sich für das Interferometer eine Transmission von 0,70 und für die Raumfilterung 0,56. Die Werte stimmen gut mit den zu erwartenden Werten überein. Der gegenüber der Theorie um 5 % höhere Wert für die Transmission in der Raumfilterung lässt sich durch mitgemessenes Streulicht erklären.

Insgesamt ergibt sich sowohl experimentell als auch theoretisch eine Transmission von 0,39 durch die gesamte Anordnung von Interferometer und Raumfilterung.

2.3.3.3 Intensitätsverteilung und Polarisation des Strahlprofils

Als Lichtquelle dient für die folgenden Messungen ein Helium-Neon Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm. Der Strahl wird auf einen Strahltaillen-Radius von $w_0 = 3,9$ mm aufgeweitet und durch eine Apertur im Strahlengang mit einem Durch-

³¹ ARB2 VIS, Linos Photonics, Göttingen, Deutschland

³² TSWP 532 nm, Linos Photonics, Göttingen, Deutschland

messer von 10 mm begrenzt, bevor er in das Interferometer geleitet wird. Der hinter dem Interferometer und der Raumfilterung erhaltene Strahl wird leicht aufgeweitet und auf die CCD-Kamera abgebildet. Das Interferometer befindet sich in einer Anordnung zur Erzeugung radialer Polarisation, falls es bei den Experimenten nicht anders beschrieben wird.

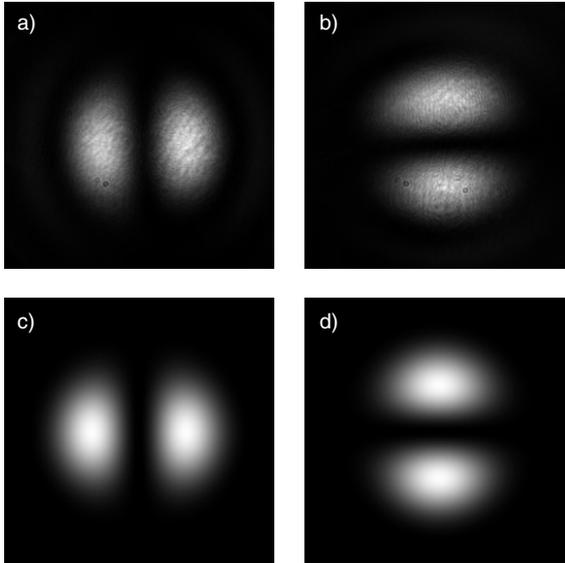


Abbildung 2.23. Intensitätsverteilung nach der Raumfilterung, wie sie für die einzelnen Interferometerarme getrennt gemessen wurde: (a) Daten für parallele und (b) senkrechte Polarisationsrichtung. (c) berechnete Werte für parallele und (d) senkrechte Polarisationsrichtung.

Zunächst werden die Komponenten betrachtet, aus denen sich der resultierende Bessel-Gauß-Strahl zusammensetzt. Dazu wird jeweils ein Arm des Interferometers abgedeckt, so dass nur eine Polarisationsrichtung abgebildet wird. Abbildung 2.23 a zeigt die Intensitätsverteilung des Armes, dessen Polarisation parallel zum optischen Tisch liegt, in Abb.2.23 b ist die Polarisationsrichtung senkrecht zum optischen Tisch gerichtet. Die Intensitätsverteilung entspricht einer linearen TEM_{10} -Mode, die Stufenkante des Spiegels ist dabei als Trennlinie mit verschwindender Intensität in der Mitte der Abbildungen senkrecht zur jeweiligen Polarisationsrichtung erkennbar. Die Lichtwelle schwingt in den beiden Strahlhälften gegenphasig. Diese Form der Intensitätsverteilung erhält man auch aus theoretischen Betrachtungen. Hierzu wurde ein radial polarisierter Lichtstrahl mit einer Bessel-Gauß förmigen Intensitätsverteilung auf die beiden verschiedenen Polarisationsrichtungen projiziert. Das Ergebnis ist in den Abb. 2.23 c und d aufgetragen. Wie in den experimentellen Daten wurde eine lineare Skala gewählt und es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Daten.

Werden die Strahlen der beiden Interferometerarme zur Interferenz gebracht, so bildet sich die gewünschte Bessel-Gauß Mode mit radialer Polarisation und ringförmiger Intensitätsverteilung. Die experimentell bestimmte Intensitätsverteilung in Abb. 2.24 a stimmt wiederum gut mit der theoretisch zu erwartenden Verteilung in

Abb. 2.24 b überein. Schnitte durch das Zentrum der experimentell bestimmten Daten entlang der x- bzw. y-Achse zeigen den charakteristischen Verlauf der Intensität mit einem Minimum im Achsenzentrum (Abb. 2.24 c). Die Intensität im gemessenen Strahlprofil ist weitgehend radialsymmetrisch, wie eine dreidimensionale Ansicht in Abb. 2.24 d zeigt, bei der die Intensität als Höhe aufgetragen ist. Allerdings zeigen sich leichte Einkerbungen bei der Intensität maximaler Höhe. Dies liegt möglicherweise an geringen Ungenauigkeiten in der Justage des Interferometers als auch an einer nicht korrekten Einstellung der Eingangspolarisation.

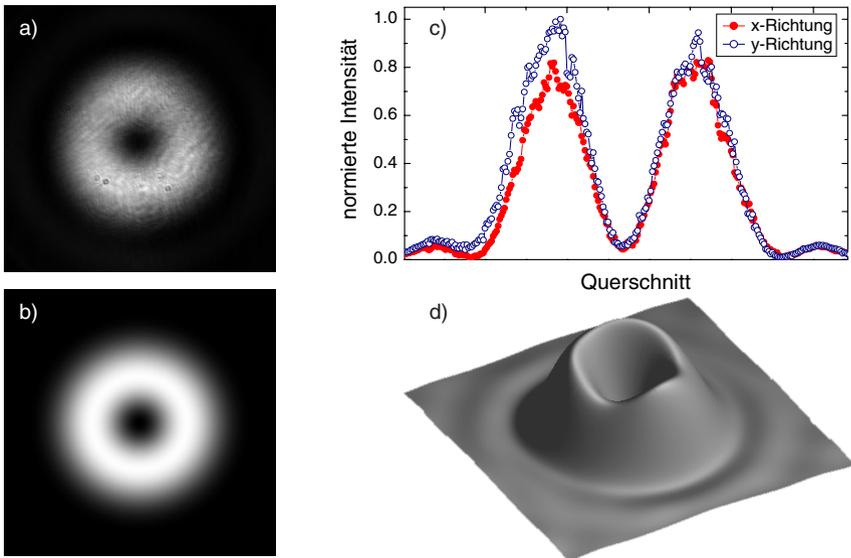


Abbildung 2.24. (a) gemessene und (b) berechnete Bessel-Gauß-förmige Intensitätsverteilung des Interferometerausganges nach der Raumfilterung. Die Grafik (c) zeigt Schnitte entlang der x- bzw. y-Achse durch das Zentrum der gemessenen Intensitätsverteilung. Die dreidimensionale Darstellung (d), bei der die Intensität als Höhe aufgetragen ist, gibt einen Eindruck der Rotationssymmetrie der Mode.

In den aus gemessenen Daten resultierenden Abbildungen (Abb. 2.23 und 2.24), sowie in den weiter unten folgenden Darstellungen lassen sich regelmäßige Interferenzstrukturen erkennen. Die Modulationen mit hoher räumlicher Frequenz sind Artefakte, die sich eindeutig auf Interferenzen am benutzten CCD-Chip der Kamera und deren Eintrittsfenster zurückführen lassen. Eine Drehung der Kamera um ihre Achse führt in der Darstellung zu einer Drehung der abgebildeten Intensität, die Interferenzstrukturen bleiben jedoch ortsfest. Aus diesem Grunde wurde in diesen Abbildungen eine Fourier-Filterung vorgenommen, indem wenige dominante höhere Frequenzen aus dem Spektrum ausgeschnitten wurden. Dies ist in diesem Falle zulässig, da dadurch keine relevanten Daten verloren gehen. In den folgenden Abbildungen wurde aber auf eine Fourier-Filterung verzichtet.

Zum Nachweis der Polarisationsverteilung im Strahlprofil wurde ein Analysator vor der CCD-Kamera im Strahlengang positioniert und die transmittierte Intensität für verschiedene Winkel der Durchlassrichtung aufgezeichnet. Für verschiedene Arten der

Polarisation (radial, azimuthal, quadrupolar) zeigen die Intensitätsverteilungen eine sehr gute Qualität des erhaltenen Strahlprofils.

Zunächst wird das Interferometer für radiale Polarisation eingestellt, die Polarisationsrichtung ist somit parallel zum Radius orientiert. Die Hermite-Gauss (1,0)-förmige Intensitätsverteilung sollte somit eine Knotenlinie auf der Achse senkrecht zur Durchlassrichtung des Analysators aufweisen. In Abb. 2.25 sind die Intensitätsverteilungen für verschiedene Orientierungen des Analysators dargestellt. Es zeigen sich die erwartenden Resultate. Bei der Rotation des Analysators dreht sich die transmittierte Intensitätsverteilung mit der Knotenlinie in die gleiche Richtung und die Hermite-Gauss (1,0)-Mode bleibt erhalten.

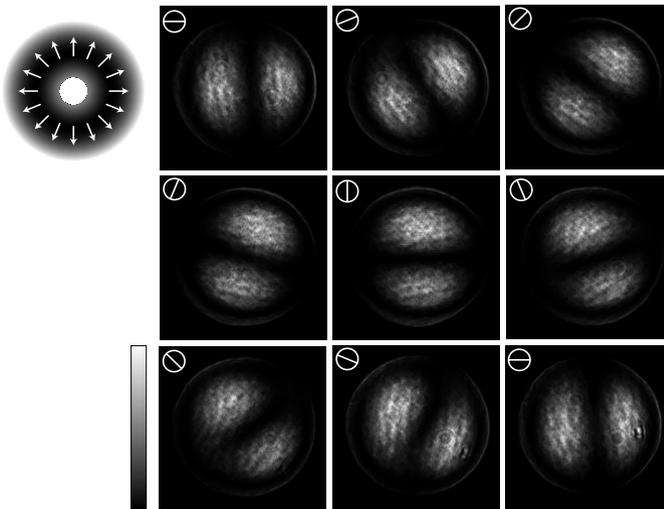


Abbildung 2.25. Gemessene Intensitätsverteilung eines radial polarisierten Strahls nach der Transmission durch einen Analysator. In den Bildern ist die Durchlassrichtung des Analysators jeweils oben links symbolisiert. Die Knotenlinie der Hermite-Gauss (1,0)-Mode liegt bei jeder Position des Analysators senkrecht zu dessen Durchlassrichtung.

Wird das Interferometer für azimuthale Polarisation eingerichtet, so ergibt sich in Abb. 2.26 eine Intensitätsverteilung, die senkrecht zum Radius polarisiert ist. Die Intensitätsverteilung, die sich bei der Transmission durch einen Analysator ergibt, ist im Vergleich zur radialen Polarisation um 90° gedreht. Die Knotenlinie der Hermite-Gauss (1,0)-Mode befindet sich in diesem Fall in Durchlassrichtung des Analysators. Eine Rotation des Analysators bewirkt wiederum eine Drehung der Intensitätsverteilung in die gleiche Richtung.

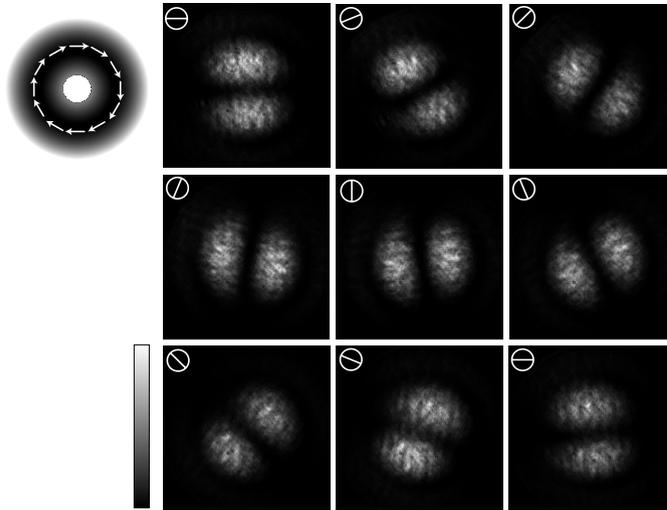


Abbildung 2.26. wie Abb. 2.25, allerdings mit einem azimuthal polarisierten Strahl. Die Knotenlinie der Hermite-Gauss (1,0)-Mode liegt bei jeder Position des Analysators parallel zur Durchlassrichtung.

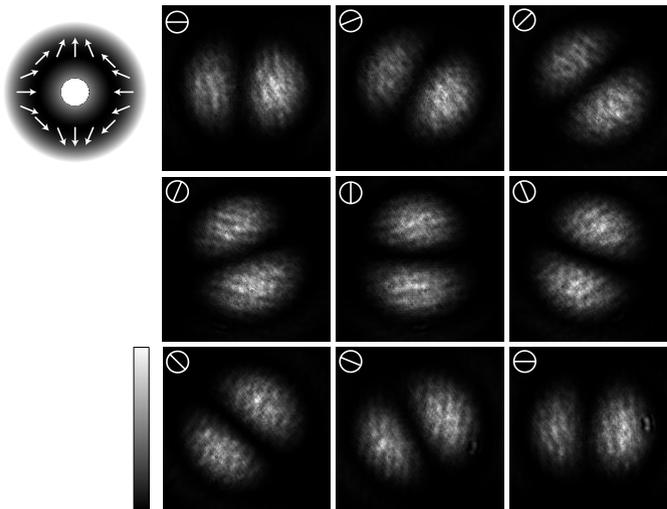


Abbildung 2.27. Gemessene Intensitätsverteilung bei einer Phasenverschiebung von π zwischen den beiden Armen des Interferometers, wenn dieses für radiale Polarisation eingerichtet ist und sich ein Analysator im Strahlengang befindet. In den Bildern ist die Durchlassrichtung des Analysators symbolisiert.

Im oberen Abschnitt wurde die Entstehung einer quadrupolaren Polarisation diskutiert. Wählt man diese Einstellung, so ergibt sich wie in den vorher besprochenen Fällen die Hermite-Gauß'sche Intensitätsverteilung. Die Knotenlinie der Verteilung liegt je nach

Analysatorstellung senkrecht oder parallel zu dessen Durchlassrichtung. Dies wird bei einer Rotation des Analysators deutlich. Sie bewirkt wiederum eine Rotation der Intensitätsverteilung, allerdings im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen entgegen der Drehrichtung des Analysators (Abb. 2.27). Dieser Sachverhalt lässt sich durch Betrachtung der Polarisationsverteilung in der Mode leicht verstehen. Diese müssen lediglich auf verschiedene Durchlassrichtungen des Analysators projiziert werden.

2.3.3.4 Stabilität und Regelung

Die Qualität des mit der oben beschriebenen Anordnung erzeugten radial polarisierten Lichts hängt stark von der Stabilität des Aufbaus ab. Der Gangunterschied zwischen den beiden Interferometerarmen muss dabei für die im Experiment benötigte Zeitdauer um Bruchteile der Wellenlänge konstant gehalten werden. Zur Charakterisierung der Stabilität wurde der in Abb. 2.28 skizzierte Aufbau benutzt, mit dem sich der Polarisationszustand durch eine Intensitätsänderung messen lässt. Das Signal kann bei Bedarf auch als Eingangsgröße für einen elektronischen Regler dienen. Die Anordnung benutzt den Ausgang des Interferometers vor der Raumfilterung zur Beurteilung des Polarisationszustandes. Ein Teil der Ausgangsintensität lässt sich durch einen polarisationserhaltenden Strahlteilerwürfel mit einer geringen Reflexion von z.B. 10 % aus dem für das Experiment benutzten Strahl auskoppeln. So ist auch eine Kontrolle während des Experiments gegeben.

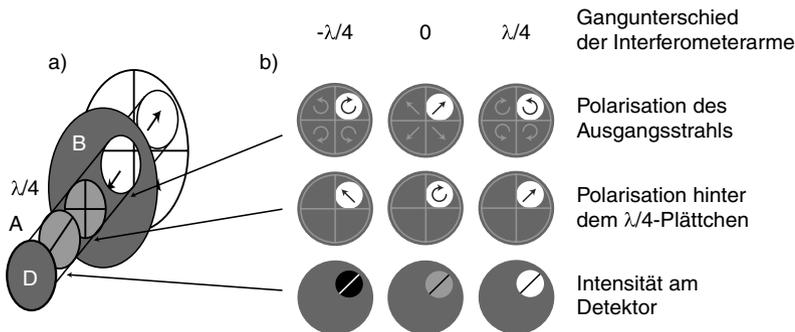


Abbildung 2.28. (a) Anordnung zur Beurteilung und Regelung des Polarisationszustandes am Ausgang des Interferometers. Mit einer Blende B, einem $\lambda/4$ -Plättchen ($\lambda/4$) und einem Analysator (A) lässt sich aus dem Interferometerausgang ein Signal für einen Detektor (D) generieren, das im Idealfall eine mittlere Intensität mit maximaler Steigung aufweist und für nichtideale Zustände eine größere oder kleinere Intensität. (b) Polarisation und Intensitätsverteilung an verschiedenen Positionen des Strahls für verschiedene Gangunterschiede im Interferometer (Die Pfeile markieren lineare bzw. zirkulare Polarisation, weiß bedeutet hohe Intensität, schwarz bedeutet niedrige Intensität).

Eine Blende lässt zunächst nur die Intensität eines der vier Quadranten passieren. Für einen korrekten Polarisationszustand für radiale Polarisation muss die Polarisation des Lichts im Quadranten linear und parallel zum Radius orientiert sein. Anschließend ist ein $\lambda/4$ -Plättchen montiert, dessen optische Achse in geeigneter Orientierung und zwar mit einem Winkel von 45° zur idealen linearen Polarisationsrichtung orientiert ist. Dieses verändert den Polarisationszustand des betrachteten Quadranten: aus der idealen linearen Polarisation wird zirkulare Polarisation. Zirkulare Polarisation, die bei einer

Phasenverschiebung von $\pm\lambda/4$ zwischen den Interferometerarmen entsteht, wird zu linearer Polarisation konvertiert. Hinter dem $\lambda/4$ -Plättchen ist ein Analysator angebracht, der parallel zur idealen Polarisationsrichtung orientiert ist. Ein Detektor registriert für die beiden Zustände mit der genannten Phasenverschiebung von $\pm\lambda/4$ eine maximale bzw. minimale Intensität, im Idealfall bei einer Phasenverschiebung von 0 eine mittlere Intensität mit maximaler Steigung. Für azimutale Polarisation gelten analoge Überlegungen.

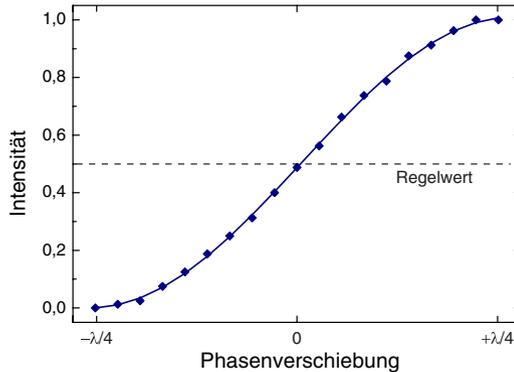


Abbildung 2.29. Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung zwischen den Interferometerarmen. Der Idealzustand ohne Phasenverschiebung besitzt eine mittlere Intensität mit maximaler Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung bzw. der Wegänderung im Interferometer.

Der Intensitätsverlauf von minimaler zu maximaler Amplitude, wie er für eine Phasenverschiebung von $-\lambda/4$ bis $+\lambda/4$ mit einem handelsüblichen Leistungsmessgerät bestimmt werden kann, ist in Abb. 2.29 aufgetragen. Bei einer Wellenlänge von 633 nm entspricht die Wegänderung $\Delta s = \lambda/2 \approx 316$ nm. Um dies zu realisieren, muss ein Stufenspiegel nach Gleichung 2.7 um eine Wegstrecke von 224 nm geradlinig verschoben werden.

Der Unterschied zwischen der gemessenen Intensität und einem Regelwert (Abb. 2.29) lässt sich für eine Regelschleife benutzen. Damit kann die Weglängenänderung in den Interferometerarmen durch die Bewegung des Spiegels kompensiert werden oder die Weglängenänderung überwacht werden.

Wird das Intensitätssignal über einen längeren Zeitraum aufgezeichnet, so lassen sich Informationen über die Stabilität der Anordnung gewinnen. Abbildung 2.30 zeigt den Intensitätsverlauf, wie er aus einer Messung über einen Zeitraum von 4 h gewonnen wurde. Der Intensitätsbereich entspricht dem aus der Abb. 2.29, d.h. ein Intensitätsunterschied von 0 bis 1 entspricht einer Änderung des optischen Weges um $\lambda/2$. Über den gemessenen Zeitraum zeigt sich eine sehr langsame Drift der Anordnung. Es treten Zeitintervalle von länger als einer Stunde auf, in denen sich die Intensität um weniger als 20 % ändert. Dies bedeutet eine Stabilität des optischen Weges von besser als 42 nm bzw. $\lambda/10$, was der Planität der benutzten optischen Komponenten entspricht. Für das gesamte Zeitintervall wurde eine Änderung von 35 % gemessen, dies entspricht einer Wegänderung von 80 nm. Für eine höhere Stabilität, insbesondere bei nicht idealen Bedingungen, sollte eine Regelung implementiert werden.

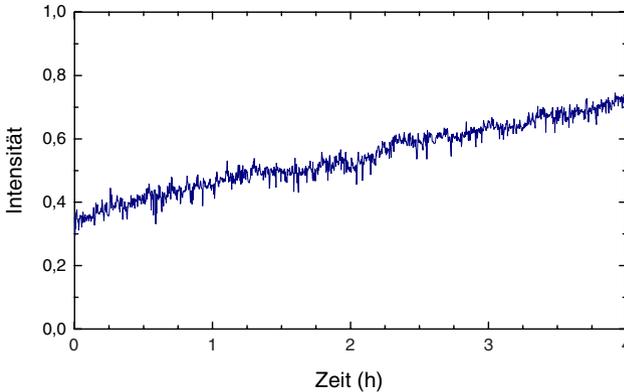


Abbildung 2.30. Intensitätsverlauf zur Beurteilung der Stabilität der Wegdifferenzen im Interferometer über einen Zeitraum von vier Stunden unter idealen Bedingungen. Eine Intensitätsänderung von 0 nach 1 entspricht einer Änderung des optischen Weges von einer halben Lichtwellenlänge.

Die registrierten Wegänderungen lassen sich auf thermische Ausdehnungen zurückführen. Die Bewegungsrichtung ändert sich beispielsweise im Verlauf des Tages, wenn sich der Raum aufwärmt bzw. abkühlt. Ein Schutz der Anordnung durch einen Kasten mindert die Wegänderungen. Weiterhin ist auf eine konstante Laseremission zu achten, da diese aufgrund der Intensitätsmessung einen Einfluss auf das Regelsignal hat.

2.3.3.5 Linearverschieber

Um den richtigen Polarisationsmodus im Interferometer einzustellen (siehe Abb. 2.17) oder zeitliche Schwankungen des Polarisationszustandes aufgrund thermischer Drift wie in Abb. 2.30 auszugleichen, ist eine sensitive Kontrolle des relativen Gangunterschieds zwischen den beiden Interferometerarmen notwendig. Voraussetzung hierzu ist, dass lediglich der Weg in einem der Arme verändert wird, nicht aber die Richtung des Lichtstrahls aufgrund eines veränderten Kippwinkels des Spiegels. Diese Anforderungen lassen sich durch einen gut gelagerten Linearverschieber erfüllen, der einen Spiegel auf einer fest definierten Achse verschiebt.

Für diese Anforderungen wurde ein Linearverschieber entwickelt, der in Abb. 2.31 dargestellt ist. Das Design wurde so gestaltet, dass die gesamte Einheit von einem handelsüblichen Spiegelhalter für 1"-Komponenten³³ aufgenommen werden kann. Die Verschiebeeinheit, an der sich der Spiegel befindet, ist durch Saphirelemente gelagert. Das Dreipunktlager besteht aus Saphirkugeln, die an der Verschiebeeinheit befestigt sind. Zwei der im Gehäuse befindlichen Widerlager bestehen aus Saphirstangen, die die Bewegungsachse festlegen und die Verschiebeeinheit führen. Das dritte Widerlager ist eine Saphirplatte. Die Verschiebeeinheit, deren Kern aus einer Edelstahlstange besteht, wird magnetisch in der Lagerung gehalten.

³³ benutzt wurde hier der Optikhalter U100-A der Firma Newport Corporation, Irvine, USA

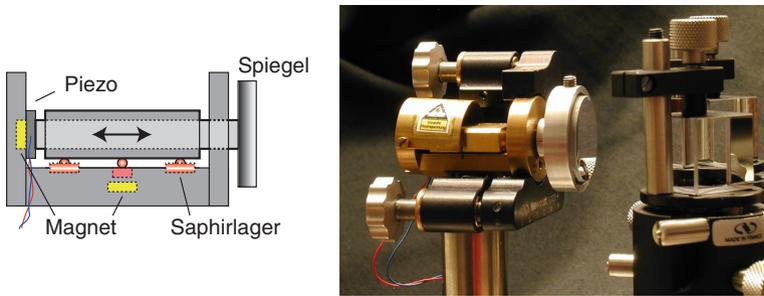


Abb. 2.31. Schnittbild und Fotografie des Linearverschiebers. Die Verschiebeanordnung wird magnetisch in einer Lagerung aus Saphirelementen gehalten. Ein piezoelektrisches Stellelement verschiebt die Anordnung bei einer maximalen Betriebsspannung von 100 V um etwa $1,5 \mu\text{m}$. Die gesamte Anordnung kann in einem handelsüblichen Spiegelhalter für 1"-Komponenten montiert werden.

Die Verschiebung erfolgt durch einen piezoelektrischen Aktuator³⁴, der sich zwischen der Verschiebeeinheit und dem rückseitigen Widerlager befindet. Mit einer Versorgungsspannung zwischen 0 und 100 V dehnt sich der Aktuator um etwa $1,5 \mu\text{m}$ aus. Die Rückholkraft wird wiederum durch einen Magneten erzeugt. Mit der maximalen Auslenkung ist es möglich, den Weg im Interferometer definiert um mehr als drei Lichtwellenlängen zu verändern. Der Stellweg ist damit für eine mögliche Regelung mehr als ausreichend.

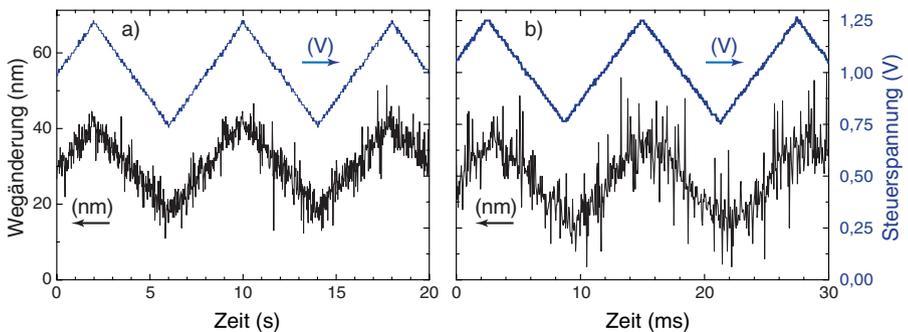


Abbildung 2.32. Antwortsignal des Linearverschiebers bei einer dreiecksförmigen Anregungsspannung für eine Anregungsfrequenz von 0,125 Hz (a) und 80 Hz (b). Die oberen Kurven zeigen den Spannungsverlauf der Anregung (die Spannungssteuerung wird noch um einen Faktor von 12,5 verstärkt), die unteren Kurven zeigen durch eine Intensitätsänderung die Wegänderung des Linearverschiebers von etwa 25 nm. Bei diesen kleinen Wegänderungen ist die gemessene Intensitätsänderung proportional zur Wegänderung.

Abbildung 2.32 zeigt die Bewegung des Linearverschiebers, wenn dieser mit einer dreiecksförmigen Spannung getrieben wird. Die Wegänderung wird über eine Intensitätsänderung gemessen, wie es im vorangegangenen Kapitel beschrieben ist. Da die Kennlinie (Abb. 2.29) für die aufgezeichneten Wegänderungen hinreichend linear ist

³⁴ PL055.21, Piezoelectric multilayer stack actuator, PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland

kann vereinfacht davon ausgegangen werden, dass die gemessene Intensitätsänderung proportional zur durchgeführten Wegänderung ist. Der Stellweg des Spiegels beträgt etwa 25 nm. Im Interferometer ergibt sich dadurch eine Wegänderung von 35 nm, was bei der hier benutzten Wellenlänge von 633 nm einer Wegänderung um $\lambda/20$ nm entspricht. Diese Werte könnten typische Parameter für eine Regelung sein.

Die Position des Spiegels folgt in den Messungen nahezu instantan der vorgegebenen Spannungsänderung und hat die gleiche dreiecksförmige Form. Bei hohen Frequenzen beginnt sich eine Phasenverschiebung zu zeigen, die bei 80 Hz 10° beträgt. Eine obere Grenze für die Anregungsfrequenz liegt bei 200 Hz. Bei dieser Frequenz ist die Phasenverschiebung auf 50° angestiegen und es treten störende Eigenresonanzen der Anordnung von 0,75 kHz auf. Die Position des Spiegels wird sehr gut reproduziert. Die Absolutwerte der Intensität und damit die absolute Position des Spiegels ändern sich auch nach einer mehrminütigen Messzeit nur unwesentlich, auch wenn bei hohen Anregungsfrequenzen eine Vielzahl von Positionsänderungen erfolgt. Eine Hysterese des Piezomaterials macht sich für kleine Anregungsfrequenzen sowie für kleine Wegänderungen, wie sie für eine mögliche Regelung in Betracht kommen, kaum bemerkbar.

2.3.4 Intensitätsverteilung im Fokus bei radial polarisierter Beleuchtung

Abschließend wird der Fokus des radial polarisierten Lichtstrahls nach der Implementation ins Parabolspiegel-Mikroskop charakterisiert. Aus ähnlichen Berechnungen wie in Abschnitt 2.2.1 ergibt sich bei radial polarisiertem Einfallsstrahl eine Intensitätsverteilung im Bereich des Fokus, wie sie in Abb. 2.33 b als Schnitt entlang der optischen Achse dargestellt ist.

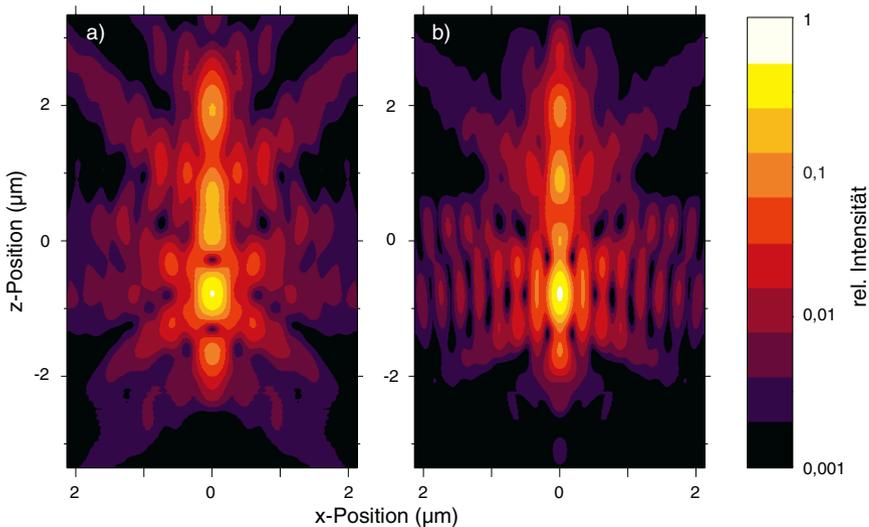


Abbildung 2.33. Berechnete Intensitätsverteilung entlang der optischen Achse (z-Achse) im fokalen Bereich des in den Experimenten benutzten Parabolspiegels bei (a) zirkular und (b) radial polarisiertem Einfallsstrahl ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Es handelt sich um eine logarithmische Darstellung.

Die Halbwertsbreite des intensivsten Maximums ergibt sich durch einen horizontalen Schnitt senkrecht zur optischen Achse bei einer z-Position von $-0,75 \mu\text{m}$. In Abb. 2.34 a sind die Schnitte für zirkulare und radiale Polarisation dargestellt. Die Halbwertsbreite für radial polarisiertes Licht beträgt im intensivsten Fokus $0,22 \mu\text{m}$. Sie ist gegenüber der Halbwertsbreite bei zirkularer Polarisation von $0,30 \mu\text{m}$ um 80 nm reduziert. Die Intensitätsverteilung in der xy-Ebene senkrecht zur optischen Achse ist rotationssymmetrisch mit der optischen Achse als Zentrum und für die Ebene des intensivsten Maximums in Abb. 2.34 b und c gezeigt.

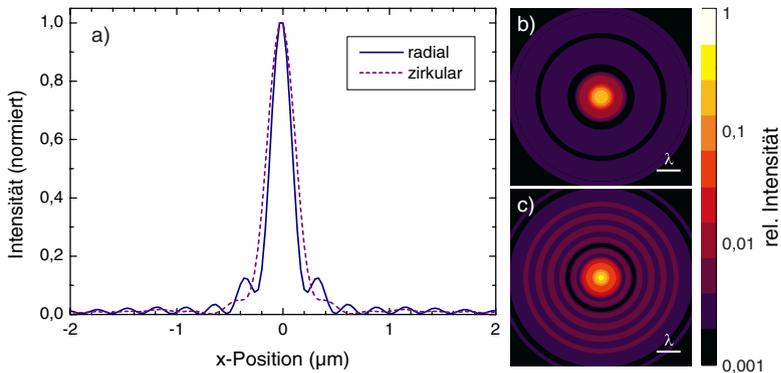


Abbildung 2.34. (a) Schnitte parallel zur x-Achse durch das Zentrum des intensivsten Maximums der Abb. 2.33. Bei zirkularer Polarisation ergibt sich senkrecht zur optischen Achse eine Halbwertsbreite von $0,30 \mu\text{m}$, für radiale Polarisation beträgt die Halbwertsbreite $0,22 \mu\text{m}$. Schnitte der xy-Ebene an derselben z-Position zeigen die bezüglich der optischen Achse rotationssymmetrische Intensitätsverteilung für (b) zirkuläres und (c) radial polarisiertes Licht.

Zur experimentellen Bestimmung der Halbwertsbreite des Fokus werden Streuexperimente an Nanoteilchen durchgeführt. Verwendet werden kolloidale Silberpartikel [98]. Ein Volumen von $3 \mu\text{l}$ der Lösung³⁵ wird auf ein Deckglas getropft, das Lösungsmittel lässt man anschließend verdampfen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Abb. 2.35 zeigen die Anordnung der Partikel auf der Probenoberfläche und deren runde bis ovale Gestalt. Die Teilchen neigen zur Konglomeration. Neben Anhäufungen von mehreren Partikeln wie in Abb. 2.35 b lassen sich auch Bereiche finden, in denen gut separierte Partikel zu finden sind (Abb. 2.35 c). Die Partikelgröße schwankt zwischen 50 und 180 nm mit einem mittleren Wert von etwa 110 nm .

Die Probenoberfläche wird zur Bestimmung der Fokusgröße zeilenweise durch den Fokus des Parabolspiegel bei radial polarisierter Beleuchtung gerastert und die gestreute Lichtintensität aufgezeichnet. Die an den Silber-Nanoteilchen gestreute Intensität ist gegenüber der Reflexion am Glassubstrat reduziert. Abbildung 2.36 a zeigt eine typische Abbildung der Probenoberfläche. Die Farbskala ist so gewählt, dass die Streuung an den Partikeln hell erscheint und die Reflexion am Glassubstrat dunkel. Einen Schnitt durch das Intensitätsprofil entlang der in Abb. 2.36 a eingezeichneten Linie ist in Abb. 2.36 b aufgetragen. Die einzelnen Partikel sind als Maxima sichtbar, die sich

³⁵ die Lösung wurde hergestellt von Dipl.-Chem. T. Vosgröne, Physikalische Chemie, Universität Siegen

deutlich von der konstanten Untergrundreflexion am Glassubstrat mit der Intensität 1 abheben. In der Abbildung zeigen sich einzelne Partikel bei etwa 0,9 und 1,4 μm sowie eine Gruppe von zwei Partikeln oberhalb von 2 μm .

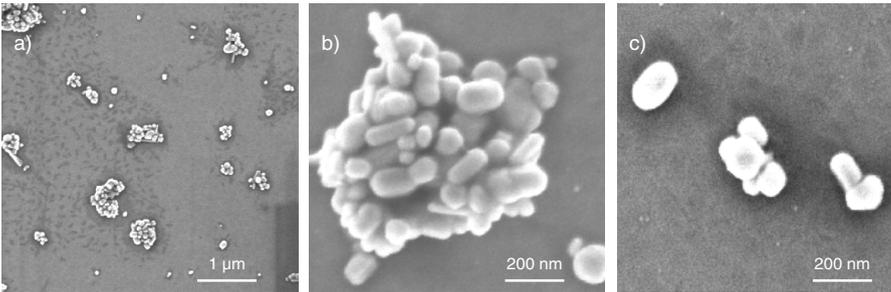


Abbildung 2.35. (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silber-Kolloiden auf der Oberfläche eines Deckglases. Neben vielen Konglomeraten mehrerer Partikel (b) lassen sich auch Bereiche mit einzelnen Partikeln (c) finden. Die Abmessungen der Teilchen betragen zwischen 50 und 180 nm.

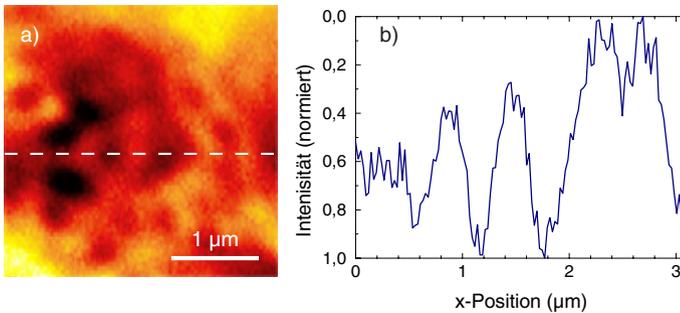


Abbildung 2.36. (a) Streuung an einer mit Silber-Nanoteilchen bedeckten Probenoberfläche bei Beleuchtung des Parabolspiegels mit radial polarisiertem Licht. Die Farbskala ist so gewählt, dass die Streukörper im Vergleich zum Substrat hell erscheinen. (b) Schnitt entlang der x-Achse zur Bestimmung der Halbwertsbreite der abgebildeten Strukturen. Die Streukörper erscheinen in der Grafik als Maxima, die Streuung am Substrat besitzt die Intensität 1.

Die Intensitätsprofile der einzelnen Streuer ergeben Halbwertsbreiten zwischen 0,29 und 0,34 μm . Der Mittelwert der gemessenen Größen beträgt 0,31 μm . Die Partikelgröße beeinflusst das Ergebnis geringfügig. Um auf die tatsächliche Fokusgröße schließen zu können, erfolgt eine Entfaltung mit der mittleren Teilchengröße der Streukörper von 110 nm. Damit folgt für die Halbwertsbreite des Fokus ein Wert von 0,29 μm . Die gemessenen Halbwertsbreiten liegen in der Nähe des theoretisch zu erwartenden Wertes und sind um einen Faktor 1,3 größer. Damit ist gezeigt, dass radial polarisiertes Licht in der Anordnung auf einen nahezu beugungsbegrenzten Punkt fokussiert werden kann.

3 Mikroskopie und Spektroskopie von Terrylen in *n*-Octadecan

Die Experimente, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, geben Einblicke in die räumliche Verteilung und das spektrale Verhalten von Farbstoff-Molekülen als Individuum bzw. als Ensemble. Nach einer Charakterisierung des Chromophors wird zunächst die Fluoreszenz einzelner Moleküle räumlich abgebildet. Dies lässt Rückschlüsse auf das Auflösungsvermögen des Parabolspiegel-Mikroskops bei tiefen Temperaturen zu. Anschließend werden typische Einzelmolekül-Phänomene mittels Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen aufgezeigt, wie Messungen der natürlichen Linienbreite, leistungsabhängige Linienverbreiterung, Sättigungsverhalten sowie spektrale Sprünge. Diese wurden grundlegend im Kapitel 1 besprochen. Im folgenden Abschnitt wird die Fluoreszenz spektroskopisch untersucht. Durch Abkühlung des Proben systems verschmälern sich die Spektrallinien, bis schließlich bei der Analyse der Fluoreszenz individueller Emittter einzelne vibratorische Niveaus aufgelöst werden können. Den vibrationsaufgelösten Fluoreszenz-Spektren werden im letzten Abschnitt Spektren gegenübergestellt, die durch oberflächenverstärkte Resonanz-*Raman*-Streuung gewonnen wurden.

Für die folgenden Experimente wurde Terrylen, ein organisches Farbstoffmolekül, das bereits in verschiedensten Umgebungen untersucht wurde, benutzt [44,50,55,99-101]. Einige Ergebnisse lassen sich daher gut in bereits bekannte Resultate einordnen und die Leistungsfähigkeit des Parabolspiegel-Mikroskops für die Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen bewerten.

Die in diesem Kapitel dargestellten Experimente wurden teilweise in Zusammenarbeit mit A. Lieb¹ und C. Debus² durchgeführt. Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert und lassen sich in [71] finden. Die Messungen zur oberflächenverstärkten Resonanz-*Raman*-Streuung und die dazugehörige Probenpräparation wurden von T. Vosgröne³ und M. Sackrow⁴ durchgeführt.

3.1 Probe und Probenpräparation

Kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffringe gehören zu den wichtigsten Chromophoren, die in der Einzelmolekülspektroskopie benutzt werden. Ein Vertreter dieser Gruppe ist Terrylen, ein in der Literatur gut bekanntes und beschriebenes Molekül. Es eignet sich ideal als Nano-Sonde, da der optische Übergang sehr sensitiv auf die lokale Umgebung reagiert, wie Messungen unter hydrostatischem Druck und elektrischen Fel-

¹ Dr. A. Lieb, jetzt Institute of Optics, University Rochester, USA

² Dipl.-Chem. C. Debus, Physikalische Chemie, Universität Siegen

³ Dipl.-Chem. T. Vosgröne, Physikalische Chemie, Universität Siegen

⁴ cand.-chem. M. Sackrow, Physikalische Chemie, Universität Siegen

dern zeigen [47,102,103]. Als Modellsubstanz für die hier vorgestellten Experimente an einzelnen Molekülen sind eine sehr hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute um 0,7, die an Terrylen in Hexadecan [101] sowie an tetra-*tert*-butyl-Terrylen⁵ in Dioxan [104] gemessen wurde, sowie eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit in den Triplett-Zustand [50] von Vorteil.

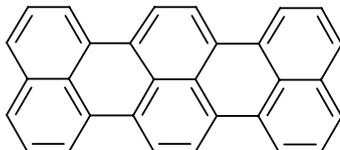


Abbildung 3.1. Strukturformel von Terrylen.

Bei Terrylen handelt sich um ein höheres Homologes des Perylens mit der Summenformel $C_{30}H_{16}$. Es besteht aus drei Naphthalin-Einheiten, wie die Strukturformel in Abb. 3.1 zeigt. Die laterale Ausdehnung folgt aus berechneten Bindungslängen der Gleichgewichts-Geometrie durch geometrische Optimierung [105]. Zuzüglich der C-H-Bindungslängen von 111 pm und der van-der-Waals-Radien der endständigen Wasserstoff-Atome von 120 pm lässt sich eine Molekülgröße von etwa $1,32 \text{ nm} \times 0,92 \text{ nm}$ abschätzen. Das System kann als planare zweidimensionale Struktur angenommen werden.

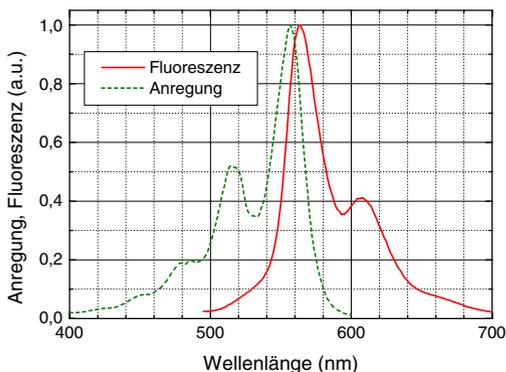


Abbildung 3.2. Anregungs- und Fluoreszenzspektrum von Terrylen in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Die Fluoreszenz (Maximum 563 nm, Nebenmaximum 608 nm) wird mit einer Wellenlänge von 488 nm angeregt. Zur Messung des Fluoreszenz-Anregungsspektrums (Maximum 557 nm) wird die Emission bei einer Wellenlänge von 620 nm in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge beobachtet.

Das Absorptionsmaximum von Terrylen (bzw. tetra-*tert*-butyl-Terrylen) liegt je nach Lösungsmittel, da die Umgebung einen Einfluss auf die elektronischen Energiezustände hat [26,106], zwischen etwa 550 und 565 nm [104,107,108]. Für in Dichlormethan gelöstes Terrylen ist das Anregungsspektrum⁶ in Abb. 3.2 aufgetragen, dessen Maximum bei einer Wellenlänge von 557 nm liegt. Zur Aufnahme des Anregungsspektrums wurde

⁵ Dieses Terrylen-Derivat besitzt vier *tert*-Butyl-Gruppen für eine bessere Löslichkeit.

⁶ gemessen mit: Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, Varian Deutschland GmbH, Darmstadt

die emittierte Fluoreszenz bei 620 nm in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge aufgezeichnet. Die Fluoreszenz ist in Dichlormethan um 6 nm Stokes-verschoben und besitzt ihr Maximum bei 563 nm und ein Nebenmaximum bei 608 nm. Die Messung wurde mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm durchgeführt. In der Abbildung zeigt sich sehr schön die Spiegelsymmetrie von Anregungs- und Fluoreszenzspektrum. Das elektronische Übergangsmoment für die längstwellige Anregung liegt in Richtung der langen Molekül-Achse [109].

Die benutzte Substanz, deren Synthetisierung in [104,108] beschrieben ist, wurde uns von Herrn Prof. Dr. K. Müllen⁷ zur Verfügung gestellt. Die Terrylenmoleküle werden in geringer Konzentration (10^{-7} -molar) unter Erwärmen in *n*-Octadecan⁸ (Schmelzpunkt 28°C) gelöst. Durch rasches Abkühlen der Lösung entsteht eine Shpol'skii-Matrix. Diese polykristalline Matrix ist nach E. Shpol'skii benannt [51,110], der als erster sehr schmalbandige Spektrallinien im Emissionsspektrum von eingebetteten Gastmolekülen bei tiefen Temperaturen gemessen hat. Die Ursache ist die sehr homogene Umgebung der Moleküle mit einer schwachen Elektron-Phonon-Kopplung. Der Shpol'skii-Effekt tritt jedoch nur auf, wenn die Gastmoleküle eine ähnliche Größe wie die Wirt-Moleküle haben, so dass sie im Gitter gut substituiert werden können.

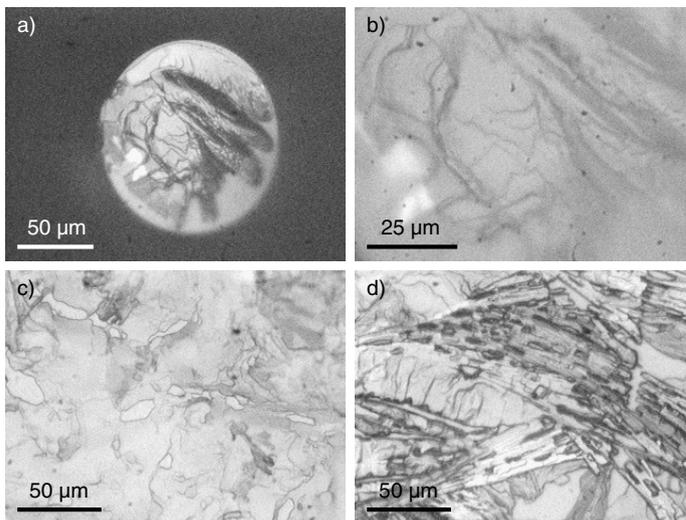


Abbildung 3.3. (a,b) Auflichtmikroskopie-Abbildung einer Shpol'skii-Matrix aus Terrylen in Octadecan auf der Endfläche einer frisch gebrochenen Glasfaser, wie sie durch Eintauchen in die Probenlösung hergestellt ist und (c,d) wie sie bei einem *spincoating*-Verfahren auf einem Deckgläschen entsteht.

Die Präparation der Probe erfolgte auf zwei Arten. Bei der ersten Methode (A) wird die Endfläche einer frisch gebrochenen Glasfaser in die erwärmte und damit flüssige Probenlösung eingetaucht und anschließend im flüssigen Stickstoff eingefroren. Durch die Kühlung ergibt sich die feste polykristalline Shpol'skii-Matrix, wie sie in Abb. 3.3 a

⁷ Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, Deutschland

⁸ Fluka Nr. 74705, ~ 99% (GC)

und b dargestellt ist. Diese Glasfaser wird mit ihrer Endfläche in Richtung zum Parabolspiegel ins Mikroskop eingebaut. Die zweite Methode (B) ist ein *spincoating*-Verfahren, wie es auch in [111] beschrieben ist. Hierzu wird ein gekühltes Deckgläschen in schnelle Rotation versetzt (≈ 3600 Umdrehungen pro Minute) und ein Volumen von $10 \mu\text{l}$ der flüssigen Terrylen-Lösung aufgetropft. Anschließend wird wiederum mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Ein Teil dieses Deckgläschens wird in den Probenhalter des Mikroskops eingebaut.

Mit der Methode B werden im Vergleich zur Methode A eher dünne Proben (einige $10 \mu\text{m}$ bzw. einige 100nm) hergestellt, wie es qualitativ mit dem Auflichtmikroskop bei einer Seitenansicht der Faser beurteilt werden konnte. Auch lassen sich mit der Methode B großflächigere Proben herstellen. Die feste Matrix zeigt beim *spincoating*-Verfahren auf der Oberfläche größere ebene Bereiche (Abb. 3.3 c) neben Gebieten, die eine nadelartige Struktur aufweisen (Abb. 3.3 d). Dies ist typisch und wurde auch bei ähnlichen Präparationen [111] beobachtet. Insbesondere treten bei der Abkühlung Risse in der Matrix aufgrund innerer Verspannungen durch die thermische Kontraktion auf, die bei einer optischen Untersuchung als Streuzentrum wirken.

3.2 Räumlich aufgelöste Abbildung einzelner Moleküle

Einzelne Moleküle sind ideale Lichtquellen zur Charakterisierung der Abbildungseigenschaften und des Auflösungsvermögens eines Fluoreszenz-Mikroskops. Die Abmessungen der Chromophore liegen im Bereich weniger Nanometer, daher können sie als Punktdipole angenähert werden. Darüber hinaus haben die Moleküle in diesen Experimenten einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Verteilung des elektromagnetischen Feldes im Bereich des Fokus.

Als Lichtquelle wird der Farbstoff-Laser benutzt, dessen Wellenlänge auf das Maximum der Absorptionslinie des Moleküls (siehe Abschnitt 3.3.2) abgestimmt ist. Das Anregungslicht ist zirkular polarisiert. Zur Trennung der Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge werden RG 610-Farbglassfilter⁹ benutzt. Die Abbildungen erfolgen bei einer Temperatur von $1,8 \text{K}$ im superflüssigen Helium.

Die erste Abbildung der Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls mit dem Parabolspiegelmikroskop gelang mit einer Probe, die nach Methode A hergestellt wurde (Abb. 3.4). Die Fluoreszenzanregung erfolgte mit einer vergleichsweise hohen Leistung, die über der Sättigungsintensität des Moleküls (siehe Abschnitt 3.3.3.3) liegt. Somit emittiert das Molekül schon mit seiner maximalen Intensität, auch wenn es sich noch nicht im Zentrum des Anregungsfokus mit maximaler Anregungsintensität befindet. Dies führt zu einer starken Verbreiterung der Fluoreszenz-Abbildung und hat zur Folge, dass die gemessene Fluoreszenzintensität in ihrem Querschnitt nicht gaußförmig ist, sondern ein abgeflachtes Maximum besitzt. Der Querschnitt mit einer mittleren Halbwertsbreite von ca. $1 \mu\text{m}$ erscheint somit wesentlich breiter als es der Auflösung des Mikroskops tatsächlich entspricht. Weiterhin treten Störungen durch die optisch nicht homogene Shpol'skii Matrix auf. Brechung an unebenen Bereichen der Oberfläche sowie Streuung an Rissen oder mikrokristallinen Domänengrenzen führt zu einer modifizierten Intensitätsverteilung insbesondere auch durch Interferenz des Anregungslichts

⁹ RG 610, $2 \times 3 \text{mm}$, Schott Glaswerke, Mainz, Deutschland

innerhalb des Kristalls und zu einer indifferenten Abbildung der emittierten Fluoreszenz. Deutlich sichtbar ist eine Kante, die sich quer durch die gesamte Fluoreszenz-Abbildung zieht, sowie eine Feinstruktur der Matrix, die oberhalb des hellen Flecks sichtbar ist.

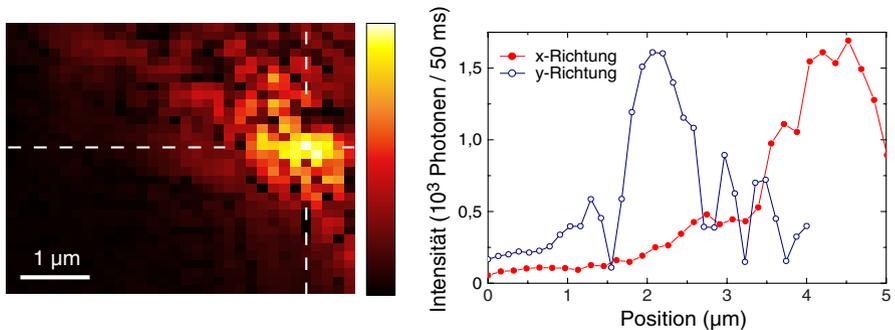


Abbildung 3.4. Räumlich aufgelöste Fluoreszenz eines einzelnen Terrylen-Moleküls, das sich in einer Shpol'skii-Matrix befindet, die nach der Methode A hergestellt ist. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda = 572$ nm und die Anregungsleistung ist $p = 5$ μW . Die mit einer Gauß-Funktion angepassten Intensitätsschnitte in x- und y-Richtung besitzen eine Halbwertsbreite von 1,5 μm bzw. 0,7 μm .

In der Fluoreszenz-Abbildung des Moleküls in Abb. 3.4 zeigen sich Störungen, in denen die Fluoreszenz von einem Messpunkt zum nächsten verschwindet. Die Ursache ist eine spektrale Fluktuation des Moleküls bei der hohen Anregungsintensität, wie später im Abschnitt 3.3.4 detaillierter beschrieben wird. Durch einen spektralen Sprung der Anregungswellenlänge kann das Molekül temporär nicht mehr zur Fluoreszenz angeregt werden, wodurch aus-Zustände entstehen können, die sich durch zahlreiche dunkle Bildpunkte zeigen, die sich neben hellen Punkten befinden. Alle Reflexe, die in der Fluoreszenzabbildung sichtbar sind, stammen eindeutig von einem fluoreszierenden Molekül, da sie nach einem spektralen Sprung des Moleküls aus der Laserresonanz heraus ebenfalls verschwinden.

Eine Verbesserung der Abbildungseigenschaften erhält man bei Proben, die mittels *spincoating*-Verfahren hergestellt sind. In Abb. 3.5 lässt sich ein einzelnes Molekül durch einen nahezu runden Fluoreszenzfleck erkennen. Die moderate Anregungsleistung, die um einen Faktor 6 geringer ist als die Sättigungs-Intensität, führt im Vergleich zur Abb. 3.4 seltener zu spektralen Sprüngen, so dass nur gelegentliche aus-Zustände in dieser Abbildung beobachtbar sind. Die Photonenstatistik führt zudem zu einer Schwankung der emittierten Intensität. Die weiteren Reflexe, die in der Abbildung sichtbar sind, lassen sich wiederum auf die Struktur der Shpol'skii-Matrix zurückführen.

Eine zweidimensionale gaußförmige Anpassung an die Daten der Fluoreszenzabbildung führt zu einer Halbwertsbreite von 0,46 μm . Dieser Wert ist gleichzeitig die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung im Fokus des Parabolspiegels, die durch das Molekül vermessen wird. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten, die mit dem Parabolspiegelmikroskop an farbstoffbeladenen Zeolith-L Mikrokristallen bei Raumtemperatur gewonnen werden [71]. Dort ergibt sich eine Halbwertsbreite von

$(0,43 \pm 0,06) \mu\text{m}$ bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm. Die räumliche Auflösung beträgt damit $0,8 \cdot \lambda$ bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen, wenn sich das Mikroskop in suprafluidem Helium befindet. Dieser Wert liegt nahe am theoretischen Limit, das aus den Vektorfeldberechnungen (Abb. 2.8) folgt. Abweichungen haben ihre Ursache in der Vernachlässigung von nicht-rotationssymmetrischen geometrischen Fehlern der Parabeloberfläche, als auch in einer nicht optimalen Justage des Strahlengangs.

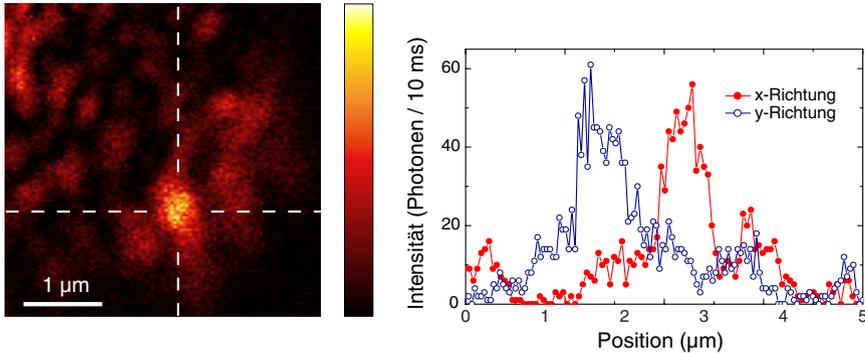


Abbildung 3.5. Räumlich aufgelöste Fluoreszenz eines einzelnen Terrylen Molekül in einer Shpol'skii-Matrix, die durch *spincoating* hergestellt ist. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda = 571,6 \text{ nm}$ und die Anregungsleistung ist $p = 0,25 \mu\text{W}$. Die Halbwertsbreite des Intensitätsflecks beträgt $0,46 \mu\text{m}$.

Die Tatsache, dass es sich bei den hier präsentierten Abbildungen tatsächlich um die Fluoreszenz einzelner Moleküle handelt, lässt sich anhand spektraler Eigenschaften der Absorptionslinie bestätigen, wie es im folgenden Abschnitt näher beschrieben ist.

3.3 Hochaufgelöste Anregungsspektroskopie

Mit der Methode der Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie [10] lässt sich über die Fluoreszenzemission eines Moleküls auf dessen Absorption schließen. Hierzu wird die emittierte Fluoreszenz integral detektiert und zur Spektroskopie die Anregungswellenlänge variiert. Analysiert wird schließlich die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

Durch den Einsatz eines Farbstoff-Lasers, der eine sehr schmale Emissionslinie im *single-mode*-Betrieb mit einer Bandbreite von etwa 1 MHz ($\approx 10^{-6} \text{ nm}$) zur Verfügung stellt, lassen sich Anregungsspektren mit sehr hoher Auflösung messen. Dies ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Linienbreite der emittierenden Moleküle. Sämtliche hier beschriebenen Experimente wurden bei tiefen Temperaturen von 1,8 K durchgeführt. Diese Temperatur ist ausreichend, da in Kristallen unterhalb von 2 K eine nahezu konstante Linienbreite festgestellt wurde [36,37] und somit eine thermische Verbreiterung der Linien ausgeschlossen werden kann. Das Anregungslicht ist zirkular polarisiert, zur Unterdrückung der Anregungswellenlänge werden wie oben RG 610-Farbglassfilter benutzt.

3.3.1 Anregungsspektren bei hoher Farbstoffkonzentration

Für die ersten Experimente wird eine Probe betrachtet, bei der viele Moleküle im Analysevolumen des Mikroskops angeregt werden. Dies lässt sich durch eine hohe Anzahl von Molekülen mit einer 10^{-6} -molaren Farbstoff-Konzentration erreichen, sowie durch eine breitbandige Anregung ($2 \text{ GHz} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$) im *multi-mode*-Betrieb des Farbstofflasers. Die in Abb. 3.6 aufgetragenen Daten entsprechen einem Ensemble-Spektrum. In dem betrachteten Wellenlängenbereich zeigt sich eine maximale Fluoreszenz-Emission bei Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 572 \text{ nm}$, wie es für ähnliche Wirt-Gast-Systeme bei tiefen Temperaturen bestätigt ist [101]. Der überwiegende Anteil der im Analysevolumen befindlichen Moleküle befindet sich demnach in einer Umgebung, die eine besonders gute Absorption bei dieser Wellenlänge unterstützt. Im Vergleich zum Ensemble-Spektrum bei Raumtemperatur (Abb. 3.2) ist das gemessene Anregungsmaximum stark verschmälert. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich eine Halbwertsbreite von grob 2 nm (Abb. 3.6) während die Halbwertsbreite in dem bei Raumtemperatur gemessenen Spektrum (Abb. 3.2) 30 nm beträgt.

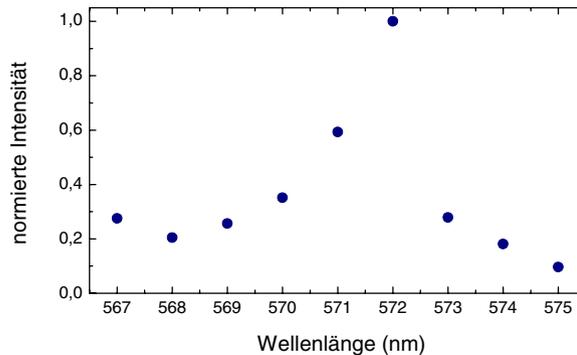


Abbildung 3.6. Fluoreszenzintensität (normiert) einer 10^{-6} -molaren Terrylen-Octadecan-Probe in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (*single-mode*-Betrieb) bei einer Temperatur von $1,8 \text{ K}$. Durch die hohe Farbstoff-Konzentration werden eine Vielzahl von Molekülen im Analysevolumen angeregt und es zeigt sich ein Ensemble-Spektrum. Die maximale Fluoreszenzintensität liegt in dem betrachteten Bereich bei einer Anregungswellenlänge von etwa $\lambda = 572 \text{ nm}$.

Durch eine spektrale Verstimmung der schmalbandigen Anregung des Farbstofflasers lässt sich die Feinstruktur des Anregungsspektrums beobachten. Hierzu wird der Laser auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt und zur Messwertaufnahme in einem spektralen Bereich von 10 GHz ($\approx 0,01 \text{ nm}$) um die eingestellte Wellenlänge verstimmt. Die gesamte emittierte Fluoreszenz wird in Abhängigkeit von der spektralen Position der Anregungslinie aufgezeichnet. Aus dem Ensemble-Spektrum in Abb. 3.6 wurden zur genaueren Analyse zwei Positionen ausgewählt. Abbildung 3.7 a zeigt das hochaufgelöste Spektrum bei einer Wellenlänge von etwa 570 nm , die sich etwas unterhalb des Maximums befindet. In der Abb. 3.7 b ist der Laser auf eine Wellenlänge von 572 nm eingestellt, diese Wellenlänge befindet sich im Maximum des Ensemble-Spektrum. In den Abbildungen sind wiederholte Messungen dargestellt, zur besseren Übersichtlichkeit

wurden die jeweils nachfolgenden Messwerte um 0,4 bzw. 0,75 Einheiten nach unten geschoben.

In der Probe befinden sich sehr viele Moleküle mit ähnlichen spektralen Eigenschaften. Deren Anregungsbande überlappt mehr oder weniger mit der Anregungslinie des Laser, so dass sie unterschiedlich effizient zur Fluoreszenz angeregt werden. Im Mittel ergibt sich so eine Untergrundfluoreszenz, die für den Bereich der Laserverstimmung nahezu konstant bleibt. Der mittlere Absolutwert entspricht dem Verlauf des Ensemble-Spektrums und ist für die Position in dessen Maximum ebenfalls in Abb. 3.7 b (oberste Kurve) maximal. Auf diesem mittleren Signal existiert zusätzlich eine Feinstruktur, wie sie an vereinzelt Spitzen sichtbar ist. Diese Maxima entsprechen einzelnen Emittern bzw. Gruppierungen von Molekülen, die bei derselben Wellenlänge ihr schmalbandiges und bei tiefen Temperaturen nur wenige 10 MHz breites Absorptionsmaximum besitzen. Die spektrale Verteilung der einzelnen absorbierenden Moleküle ist dabei statistisch. Allerdings bleibt die Anordnung über längere Zeit konstant. Dies zeigen die wiederholt aufgezeichneten Messkurven des selben spektralen Bereichs. Der statistische Verlauf der Kurve ist für alle Kurven einer Grafik vergleichbar.

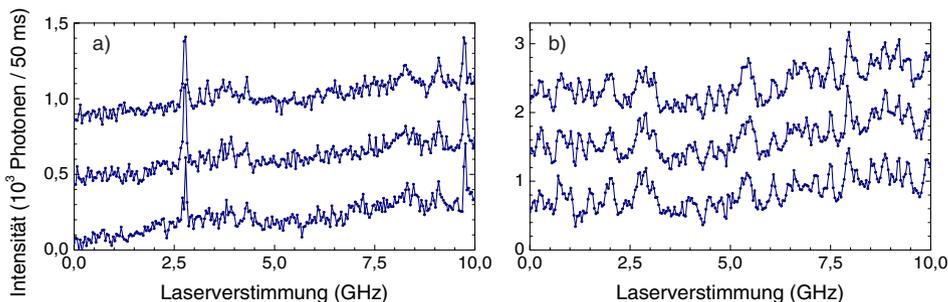


Abbildung 3.7. Hochaufgelöste Ausschnitte aus dem Anregungsspektrum bei einer Wellenlänge (a) $\lambda = 570$ nm am Rande des Maximums und (b) $\lambda = 572$ nm im Maximum des Anregungsspektrums. Bei einer 10^{-6} -molaren Lösung lässt sich bei einer schmalbandigen Anregung die Feinstruktur aufgrund vieler individueller Emittoren erkennen. Die Feinstruktur bleibt über mehrere Minuten erhalten, wie wiederholt aufgezeichnete Messkurven zeigen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die jeweils folgenden Messungen um 0,4 bzw. 0,75 Einheiten nach unten verschoben.

Die auftretenden Fluktuationen bzw. Spitzen in der Intensität sind nicht mit Rauschen zu verwechseln, da sie zeitlich stabil sind. Wird die Messung wiederholt durchgeführt und dasselbe Spektrum mehrfach aufgezeichnet, zeigen sich immer nahezu identische Kurven, da das Arrangement der Moleküle in der Matrix konstant bleibt.

3.3.2 Anregungsspektren einzelner Moleküle

Durch eine weitere Verdünnung der Probe lassen sich nahezu untergrundfreie Anregungsspektren einzelner Moleküle aufzeichnen. Für alle folgenden Experimente wird eine 10^{-7} -molare Probe benutzt. Wird bei einer derartigen Verdünnung die schmalbandige Laserwellenlänge verschoben, so zeigen sich in Abb. 3.8 scharfe Intensitätsmaxi-

ma, die auf die Existenz von einzelnen Molekülen im Analysevolumen schließen lassen. Die Spitzen entsprechen den Null-Phononen-Übergängen (ZPL¹⁰) der Moleküle.

Die Emissionsintensität ist eine intrinsische Eigenschaft des Moleküls und sollte im wesentlichen für gleiche Moleküle bei gleicher Anregung einen vergleichbaren Wert aufweisen. Die detektierte Intensität hängt jedoch davon ab, wie effizient das Molekül zur Fluoreszenz angeregt wird und wie effizient die emittierte Intensität vom Detektor aufgezeichnet werden kann. Im Detail hängt dies von mehreren Faktoren ab: (a) der Überlappung der Anregungswellenlänge des Lasers mit der Absorptionsbande des Moleküls, (b) der Position des Moleküls im Fokus des Mikroskops, der ein näherungsweise gaußförmiges Intensitätsprofil besitzt, (c) dem Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des Lichts im Fokus und dem Übergangsmoment des Molekül, sowie (d) von Matrixeffekten, die die Transmission des Lichts beeinflussen als auch einen Einfluss auf die Emissionscharakteristik des Moleküls und damit auf die Detektionseffizienz haben können.

Da einzelne Moleküle ein individuelles Verhalten abhängig von ihrer lokalen Umgebung aufweisen, sind diese spektral willkürlich verteilt. Bei gleicher Wellenlänge¹¹ gibt es Bereiche, in denen wenige Moleküle angesiedelt sind (Abb. 3.8 a), sowie Bereiche, in denen mehrere Moleküle spektral voneinander unterschieden werden können (Abb. 3.8 b). Es ist zu betonen, dass beide Spektren im gleichen räumlichen Bereich aufgezeichnet wurden und lediglich die spektrale Domäne verschoben wurde.

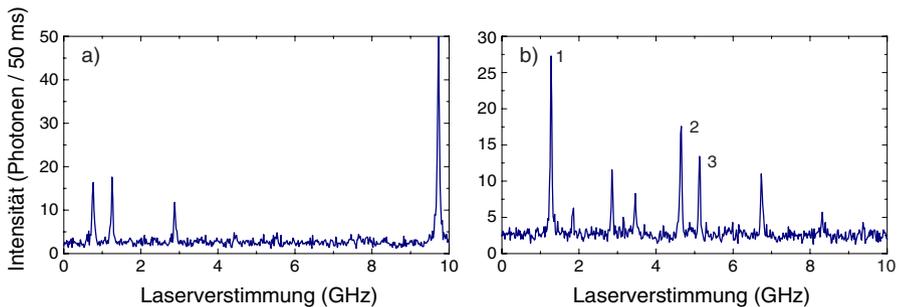


Abbildung 3.8. Fluoreszenz-Anregungsspektren einzelner Moleküle bei einer Wellenlänge von $\lambda = 571,7$ nm. Die Null-Phononen-Linien der einzelnen Emittoren zeigen sich als deutliche Spitzen. Die Moleküle, die zu den in (b) nummerierten Spitzen gehören, sind in Abb. 3.8 räumlich abgebildet. Die Anregungsleistung beträgt $p = 0,25 \mu\text{W}$, die Konzentration der Probe ist 10^{-7} -molar.

Jede der in Abb. 3.8 dargestellten Spitzen entspricht einem individuellen Emittor. Dies lässt sich anschaulich zeigen, wenn die Anregungswellenlänge auf die Resonanz einzelner Moleküle, d.h. genau auf die Position der Spitzen abgestimmt wird und anschließend die räumlich aufgelöste Fluoreszenz aufgezeichnet wird, was exemplarisch für die in Abb. 3.8 b nummerierten Spitzen in Abb. 3.9 durchgeführt worden ist. Es zeigt sich, dass den verschiedenen Spitzen Moleküle zugeordnet werden können, die sich an verschiedenen Orten befinden.

¹⁰ zero phonon line, siehe auch Kapitel 1

¹¹ „gleich“ bedeutet in diesem Fall innerhalb des Verstimmungsbereichs des Laser von 10 GHz entsprechend 0,01 nm.

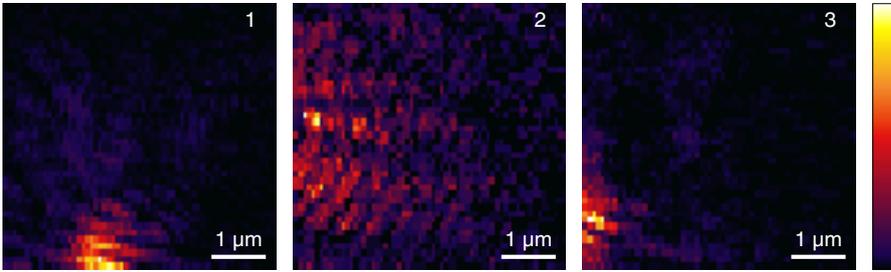


Abbildung 3.9. Ortsaufgelöste Fluoreszenz einzelner Terrylen-Moleküle für verschiedene schmalbandige Anregungswellenlängen um $\lambda = 571,7$ nm, $p = 0,25$ μ W. Die Zahlen in den Bildern entsprechen den Intensitäts-Spitzen aus Abb. 3.8 b. Es zeigen sich drei verschiedene Moleküle, die an unterschiedlichen Orten lokalisiert sind. Die einzelnen Bilder sind jeweils auf ihr Intensitätsmaximum normiert und zeigen denselben Probenausschnitt. Die Maximalintensitäten betragen jeweils in Photonen/10 ms für (1) 200, für (2) 25 und für (3) 100.

Die Störung durch die Matrix zeigt sich besonders in der mittleren Abbildung. Lichtbrechung und Interferenz entsteht aufgrund von Korngrenzen in der Matrix. Durch diesen Effekt ist es allerdings möglich, mehrere Moleküle in Messungen wie in Abb. 3.8 zu beobachten, die sich nicht tatsächlich im fokalen Volumen befinden. Für die Aufnahme der Spektren befand sich der Fokus etwa im Zentrum der Bilder von Abb. 3.9.

Die gemessenen Anregungsspektren lassen sich mit einer *Lorentz*-Funktion entsprechend Gleichung (3.1) anpassen. Abbildung 3.10 zeigt die drei nummerierten Spitzen in einer besser aufgelösten Darstellung mit der angepassten *Lorentz*-Funktion. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der Spitzen betragen 39, 43 und 44 MHz. Wie im nächsten Abschnitt besprochen wird, entspricht dies der homogenen Linienbreite des Terrylen.

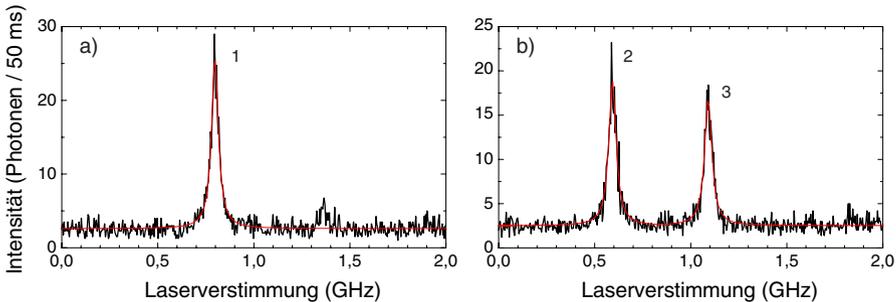


Abbildung 3.10. Homogene Absorptionslinien einzelner Moleküle. Die Spitzen sind wie in Abb. 3.8 b nummeriert. Die Intensitätsmaxima lassen sich durch ein *Lorentz*-förmiges Intensitätsprofil anpassen. Die Kurven der Anpassung sind den Messwerten unterlegt. Für Linie 1 ergibt sich eine Halbwertsbreite von (39 ± 2) MHz, Linie 2 hat eine Breite von (43 ± 5) MHz und Linie 3 ist (44 ± 4) MHz breit.

Mit der Methode der Einzelmolekül-Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie sind naturgemäß sehr rauscharme Messungen möglich. In den Signalen der Abb. 3.10 zeigt sich ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von bis zu 15 bei einer vergleichsweise kurzen Akkumulationszeit.

3.3.3 Linienbreite

3.3.3.1 Bestimmung der Linienbreite

Eine weitere Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses lässt sich demnach erreichen, wenn das zu untersuchende Molekül präzise in den Fokus positioniert wird. Dies ist bei den folgenden Experimenten an verschiedenen Molekülen durchgeführt worden. Abbildung 3.11 zeigt exemplarisch eine der gemessenen Linien. Da sich das Molekül im Fokus des Mikroskops befindet, wird das emittierte Licht sehr effizient durch den Parabolspiegel gesammelt. Dies hat zur Folge, dass die gemessene Intensität in diesem Fall viel höher ist, als in den vorangegangenen Messungen in Abb. 3.10. Zum Vergleich beachte man, dass die Integrationszeit pro Messpunkt um einen Faktor 5 verringert werden konnte. Ein derartiges Spektrum wie in Abb. 3.11 lässt sich mit der gewählten Integrationszeit innerhalb von 4 Sekunden aufzeichnen. Der spektrale Abstand der einzelnen Messpunkte beträgt ca. 4 MHz.

Zur Auswertung der Daten werden die Messpunkte durch eine Lorentz-Funktion entsprechend der Gleichung (1.13) in der Form

$$f(x) = y_0 + \frac{A}{2\pi} \cdot \frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.1)$$

angepasst. Hierbei ist y_0 der Ordinatenwert für die Grundlinie der Lorentz-Funktion, A ist die Fläche unter der Kurve, x_0 der Abszissenwert des Intensitäts-Maximums und γ dessen Breite auf halber Höhe (FWHM). Für die Anregungslinie in Abb. 3.11 ergibt sich eine Breite von (50 ± 5) MHz, dies entspricht nach Gleichung (1.16) einer mittleren Lebensdauer von $(3,2 \pm 0,3)$ ns.

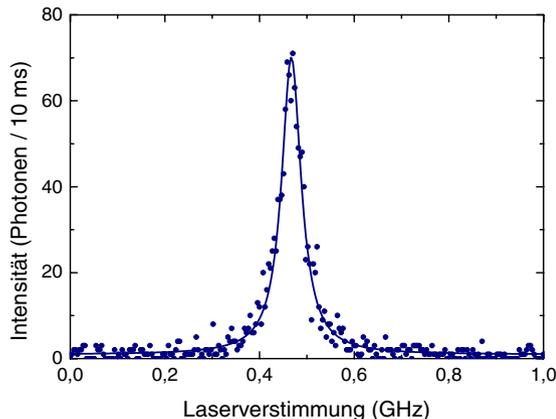


Abbildung 3.11. Hochaufgelöste Messung der Null-Phononen-Linie eines einzelnen Terrylen-Moleküls bei einer Wellenlänge $\lambda = 571,6$ nm und einer Temperatur von 1,8 K. Die Anregungsleistung beträgt $0,2 \mu\text{W}$. Die Daten können mit einer Lorentz-Funktion, die eine Halbwertsbreite (FWHM) von (50 ± 5) MHz besitzt, angepasst werden.

Die Mehrzahl der Moleküle, die im folgenden untersucht werden, besitzen bei einer Anregungsleistung um $0,2 \mu\text{W}$ eine vergleichbare Linienbreite um 50 MHz und einen

Lorentz-förmigen Verlauf der Messwerte wie in der Abb. 3.11. Ein Molekül ist durch seine besonders erhöhte Linienbreite von (415 ± 5) MHz aufgefallen.

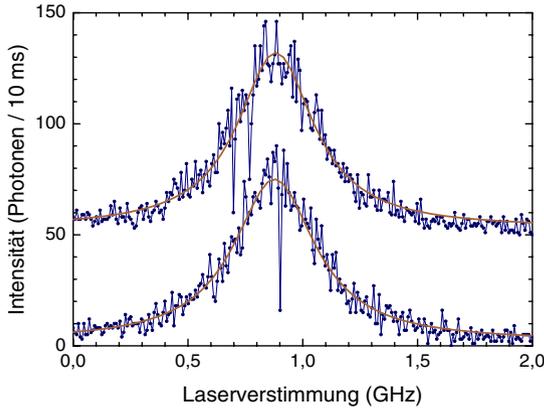


Abbildung 3.12. Stark erhöhte Linienbreite von (415 ± 5) MHz eines Moleküls bei einer Temperatur von 1,8 K und einer Anregungsleistung von $0,25 \mu\text{W}$. Auffallend sind einzelne Messwerte, an denen keine Intensität gemessen wird. Die Daten sind mit einer Lorentz-Funktion angepasst, zur besseren Übersichtlichkeit ist die obere Messkurve um 50 Einheiten angehoben.

Die starke Verbreiterung der Anregungslinie kann darin begründet sein, dass sich dieses Molekül in einer stark gestörten Umgebung befindet, in der eine starke und vielfältige Kopplung des Elektronensystems mit Phononen herrscht. Dies ist vergleichbar mit Ergebnissen aus gestörten Kristallen [112] und aus Messungen an Polymeren als Einbettmedium, wie im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit Tabelle 3.4 diskutiert wird.

Auffällig an den Messwerten in Abb. 3.12 ist neben der stark erhöhten Linienbreite, dass bei einzelnen Messpunkten die Intensität verschwindet. Die Messpunkte, an denen dies auftritt, befinden sich bei einer wiederholten Aufzeichnung der Messwerte jeweils an verschiedenen spektralen Positionen, wie die beiden Messkurven zeigen. Diese Erscheinung kann durch spektrale Sprünge gedeutet werden, die außerhalb der betrachteten Frequenzbereiche führen. Wenn sich das Molekül temporär in einem Zustand befindet, an dem es nicht angeregt wird, verschwindet ebenfalls die Fluoreszenzintensität.

Auf die besondere Erscheinung dieses Moleküls wird im Abschnitt 3.4.3 im Zusammenhang mit der Fluoreszenz-Spektroskopie nochmals eingegangen.

3.3.3.2 Abhängigkeit von der Anregungsleistung

Um die natürliche Linienbreite zu bestimmen, ist das chromophore System in eine Umgebung platziert, in der es nur vernachlässigbaren externen Einflüssen ausgesetzt ist. Weitere Störungen hängen mit dem Messprozess selbst zusammen, da das Molekül durch Photonen zur Fluoreszenz angeregt wird. Eine hohe Anregungsleistung führt zu einer Verbreiterung der Emissionslinien. Zur Bestimmung der natürlichen Linienbreite werden daher Messungen mit verschiedenen Anregungsleistungen durchgeführt und jeweils die Linienbreiten durch eine Lorentz-Anpassung bestimmt. Anschließend wird die

wurzelförmige Abhängigkeit der Linienbreiten von der Anregungsleistung nach Gleichung (1.19) der Form

$$\Delta\nu_{FWHM}(I) = \Delta\nu_0 \sqrt{1 + \frac{I}{I_S}}$$

an die Daten angepasst und auf verschwindende Anregungsleistung extrapoliert.

Die Messung der Linienbreiten in Abhängigkeit von der Anregungsleistung wurde an fünf verschiedenen Molekülen durchgeführt. Voraussetzung für die Messungen ist eine hinreichende Stabilität und Langlebigkeit des Moleküls bei wiederholten Messungen und höheren Anregungs-Intensitäten. Viele Moleküle zeigen aber eine photoinduzierte spektrale Dynamik, so dass sie ihre spektrale Position sprunghaft verlassen und an einer anderen Stelle und unter Umständen weit außerhalb des gerade eingestellten Frequenzbereichs des Lasers zu finden sind. Mit diesen instabilen Molekülen konnten derartige Messungen nicht durchgeführt werden.

Für zwei Moleküle sind die Messwerte in Abb. 3.13 a exemplarisch dargestellt und die angepassten Funktionen eingezeichnet. Der Fehler in der Bestimmung der einzelnen Linienbreiten durch die Anpass-Prozedur wird auf 5 MHz abgeschätzt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Resultate mit dem theoretischen Verlauf der Intensitätsabhängigkeit, wie er in Gleichung (1.19) angegeben ist. Auffallend an den Graphen aller untersuchten Moleküle in Abb. 3.13 b ist das Molekül Nr. 3, das sich durch einen starken Anstieg der Linienbreite mit der Intensität auszeichnet. Hierauf wird bei Betrachtung der Sättigungsintensität noch genauer eingegangen.

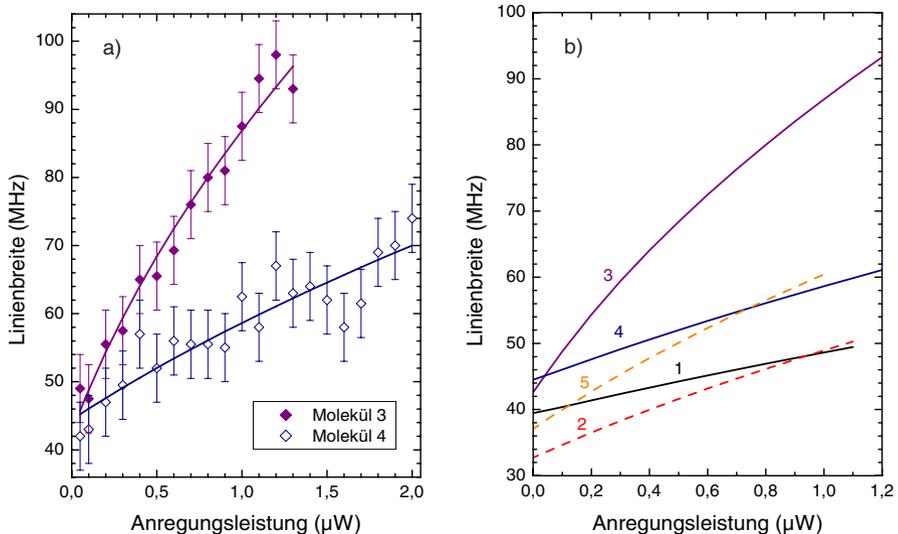


Abbildung 3.13. (a) Linienbreite zweier unterschiedlicher Moleküle in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Die Messwerte werden entsprechend der Gleichungen (1.19) angepasst. Die Fehlerbalken ergeben sich aufgrund der Anpassgenauigkeit der einzelnen Linienbreiten. (b) Resultate der fünf untersuchten Moleküle.

Die auf verschwindende Anregungsintensität extrapolierten optischen Linienbreiten $\Delta\nu_0$ und die daraus folgenden Lebensdauern τ_0 sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Die ermittelten Linienbreiten lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Moleküle 1, 3, und 4 besitzen ähnliche Linienbreiten im Bereich von 40 bis 44 MHz und stimmen im Rahmen der Fehler überein. Molekül 2 hingegen besitzt eine deutlich reduzierte Linienbreite von 33 MHz, deren Abweichung vom Mittelwert größer als die Fehlerschranke ist. Die Linienbreite von Molekül 5 ist sehr unsicher, da es sich um ein spektral aktives Molekül handelt und das Linienprofil aufgrund von spektralen Sprüngen teilweise nicht vollständig aufgezeichnet werden konnte und deshalb verschmälert erscheinen könnte.

Nr.	$\Delta\nu_0$ (MHz)	τ_0 (ns)
1	40 ± 3	$4,0 \pm 0,4$
2	33 ± 3	$4,8 \pm 0,5$
3	42 ± 2	$3,8 \pm 0,4$
4	44 ± 2	$3,6 \pm 0,4$
5	37 ± 5	$4,3 \pm 0,4$

Tabelle 3.1. Optische Linienbreite $\Delta\nu_0$ und Fluoreszenz-Lebensdauer τ_0 für fünf unterschiedliche Moleküle. Die Werte wurden aus den experimentellen Daten für verschwindende Anregungsintensität extrapoliert.

Terrylen wurde bisher in sehr unterschiedlichen Wirt-Systemen untersucht. Angefangen bei Einkristallen erstrecken sich die Untersuchungen über polykristalline Shpol'skii-Matrizen bis hin zu glasartigen Polymeren. Die natürliche Linienbreite ist zumeist als die untere Grenze definiert, bei der sich die Häufigkeit der gemessenen Linienbreiten in einem schmalen Intervall stark verringert. Die Verteilung ist meist unsymmetrisch und erstreckt sich z.B. für Alkane über einen Bereich größer als 100 MHz [38]. Tabelle 3.2 fasst einige Ergebnisse aus der Literatur zusammen. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten der Moleküle 1, 3, 4 und 5 passen sehr gut zu den Literaturwerten, die für vergleichbare polykristalline Matrizen gewonnen wurden.

Es zeigt sich, dass die Linienbreiten mit steigendem Ordnungsgrad des Systems schmaler werden. In den weniger geordneten glasartigen Systemen existiert eine starke und vielfältige Elektron-Phonon-Kopplung, die eine Verbreiterung der Linien durch hochfrequente kurzreichweitige spektrale Sprünge hervorruft (siehe auch Abschnitt 1.1.4.3). In den einkristallinen und polykristallinen Systemen herrscht einheitlich eine vergleichsweise geringe Linienverbreiterung.

Durch unabhängige Messungen der Fluoreszenz-Abklingdauer lässt sich direkt auf die Lebensdauer und damit auf die natürliche Linienbreite schließen. Tabelle 3.3 zeigt Linienbreiten des Terrylen, wie sie aus Messungen der Fluoreszenzlebensdauer für einige der in Tabelle 3.2 gezeigten Systeme folgen. Die Werte für die Linienbreiten streuen zwischen 33 und 42 MHz und ergeben als Mittelwert 38 MHz. Dieser Wert ist mit den Linienbreiten in den Shpol'skii-Matrizen vergleichbar. Somit kann davon ausgegangen werden, dass in den Experimenten tatsächlich natürliche Linienbreiten gemessen wurden und hochfrequente Schaltvorgänge von Zwei-Niveau-Systemen in den Shpol'skii-Matrizen vernachlässigt werden können.

Wirt-System	$\Delta\nu_0$ (MHz)	Referenz
<i>einkristallin</i>		
<i>p</i> -Terphenyl	50 ± 1 , 43	[36,37]
Anthracen	50	[55]
<i>polykristallin</i>		
Hexan	40	[113]
Decan	40 , 42	[113,111]
Dodecan	41 ± 1	[38]
Tetradecan	40 , 41 ± 1	[56,38]
Hexadecan	42 , 41 ± 1 , 44 , 40 ± 2	[111,38,114,101]
Octadecan	42 ± 2	diese Arbeit (gemittelt)
<i>glasartig</i>		
Polystyrol PS	600	[55]
Polymethylmethacrylat PMMA	200	[55]
Polyvinylbutyral PVB	160	[55]
Polyethylen PE	50	[99,44]
Naphthalin	43	[115]

Tabelle 3.2. Gegenüberstellung der natürlichen Linienbreite $\Delta\nu_0$ von Terrylen in verschiedenen Matrizen bei vergleichbaren Temperaturen um 2 K. Bei mehreren Messungen an einem System ist die jüngste Arbeit als erste genannt.

Die bei dem Molekül 2 gefundene reduzierte Linienbreite bzw. erhöhte Lebensdauer befindet sich jenseits des lebensdauerlimitierten Wertes. Dies wurde bereits von anderen Gruppen beobachtet [116] und als Oberflächeneffekt erklärt, da die Lebensdauer im Vakuum größer ist als in einem polarisierbaren Medium [117]. Weiterhin ist die Lebensdauer von der Orientierung des Übergangsmoments zur dielektrischen Grenzschicht von Bedeutung [118]. Damit lässt sich vermuten, dass sich das Molekül 2 nahe der Oberfläche befindet.

Wirt-System	τ_0 (ns)	$\Delta\nu_0$ (MHz)	Referenz
Cyclohexan ¹²	3,8	42	[107]
<i>p</i> -Terphenyl	4,2	38	[119]
Hexadecan	4,4 ; 3,8	36 , 42	[119,101]
PS	4,8	33	[119]
PMMA	4,2	38	[119]
PVB	4,4	36	[119]
PE	4,5	35	[119]

Tabelle 3.3. Experimentell bestimmte Fluoreszenz-Lebensdauer τ_0 von Terrylen in verschiedenen Umgebungen und die daraus resultierenden homogenen Linienbreiten $\Delta\nu_0$.

¹² Die Messung wurde an Tetra-*tert*-butyl-Terrylen in dem Lösungsmittel Cyclohexan vorgenommen.

Bezüglich der in Polymeren gemessenen, stark variierenden Linienbreiten (Tabelle 3.2), zeigt sich deutlich der Einfluss der phononischen Kopplung des Chromophors an die Wirt-Matrix, denn die reinen Fluoreszenzlebensdauern von Terrylen in diesen Matrizen in Tabelle 3.3 unterscheiden sich kaum. Hier zeigt sich anschaulich, wie in Abschnitt 1.1.4 beschrieben, dass sich die beobachtete Linienbreite aus der natürlichen Linienbreite und einem Dephasierungsterm zusammen setzt. Die in Gläsern häufig auftretenden hochfrequenten Zwei-Niveau-Anregungen führen zu einer geringen Verschiebung der Absorptionsfrequenz des Moleküls. Das Erscheinungsbild ist somit eine verbreiterte Absorptionslinie.

3.3.3.3 Fluoreszenz-Sättigung

Bei einer Auftragung der emittierten Fluoreszenzintensität einzelner Terrylen-Moleküle über die Anregungsleistung lässt sich ein Sättigungsverhalten, wie es von Gleichung (1.8)

$$R(I) = R_{\infty} \frac{\frac{I}{I_s}}{1 + \frac{I}{I_s}}$$

vorausgesagt wird, erkennen. Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden an den selben Molekülen vorgenommen, die im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurden.

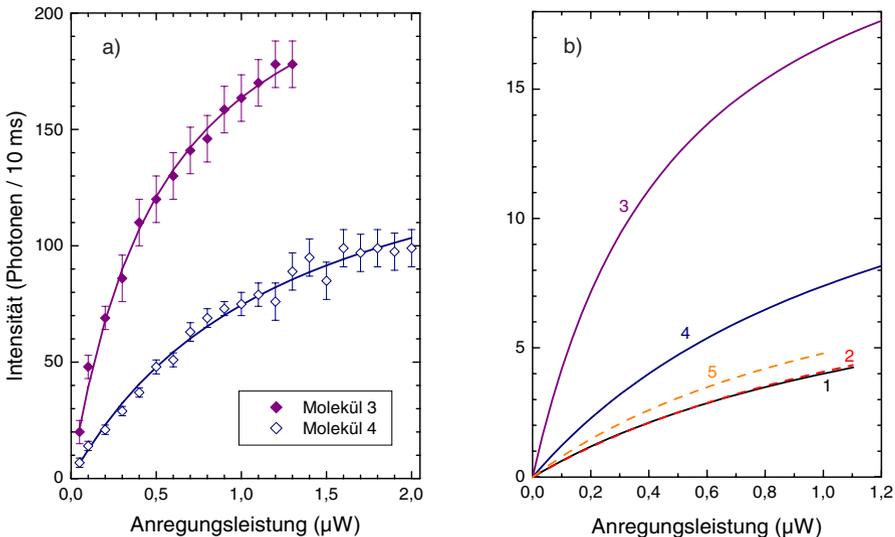


Abbildung 3.14. (a) Fluoreszenzintensität zweier unterschiedlicher Moleküle in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Gleichung (1.8) ist an die Messwerte angepasst worden zur Bestimmung der Sättigungs-Intensität. (b) Resultate der fünf untersuchten Moleküle.

Die Messwerte zweier verschiedener Moleküle sind in Abb. 3.14 a aufgetragen und eine Funktion nach Gleichung (1.8) wurde an die Werte angepasst. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Genauigkeit, mit der die Fluoreszenzintensität im Maximum der Emissions-

linie bestimmt werden kann, und liegen in einem Bereich von ± 2 bis ± 8 Photonen/10 ms. Die Funktion lässt sich im Rahmen der Fehler gut an die gemessenen Werte anpassen. Abbildung 3.14 b zeigt die an den Verlauf der Fluoreszenzintensität angepassten Funktionen für alle untersuchten Moleküle. Auffällig ist die hohe Fluoreszenzintensität des Moleküls 3, das schon im vorangegangenen Abschnitt durch den Verlauf seiner Linienbreite mit steigender Anregungsleistung aufgefallen ist. Molekül 1, 2, 4 und 5 hingegen zeigen ein vergleichbares Verhalten. Insbesondere Molekül 2, das sich aufgrund der Linienbreite an der Oberfläche der Matrix befinden sollte, zeigt ein ähnliches Fluoreszenz-Sättigungsverhalten wie Moleküle, die sich innerhalb der Matrix befinden. Eine Diskussion der Resultate erfolgt zweckmäßig mit den aus den Anpassungen folgenden charakteristischen Werten der Sättigungsintensität sowie der maximalen Fluoreszenzintensität. Diese sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt. In der Tabelle sind ebenfalls die Werte der Sättigungsleistung zu finden, die aus der Anpassung an die Linienverbreiterung im vorangegangenen Abschnitt resultieren.

Zur Berechnung der Sättigungsintensität ist man auf eine Abschätzung der tatsächlichen Intensität im Fokus, die zur Anregung der Fluoreszenz beiträgt, angewiesen. Nachdem die Leistung des einfallenden Strahls mit einem Leistungsmessgerät bestimmt wird, passiert der Strahl einen dielektrischen Umlenkspiegel, drei Kryostatenfenster bzw. 6 Glas-Vakuum-Grenzflächen, sowie einen dielektrischen Umlenkspiegel im Kryostaten und den aus einer Aluminium-Legierung gefertigten Parabolspiegel. Der hieraus resultierende Abschwächungsfaktor ergibt sich zu $A_1 = 0,998 \cdot 0,96^6 \cdot 0,998 \cdot 0,96 = 0,73$.

Durch den Fokus des intensivsten Maximum (siehe Abschnitt 2.2.2), in denen sich die Moleküle befinden, fließen unter Berücksichtigung der Anwesenheit einer Grenzfläche 20% der eingestrahlt Energie [120]. Damit wird die mittlere Intensität um einen weiteren Faktor $A_2 = 0,20$ abgeschwächt.

Die Anregung der molekularen Übergangsmomente erfolgt mit zirkular polarisiertem Licht. Die Projektion der einfallenden Intensität für eine Periode auf eine Raumrichtung ergibt

$$A_3 = \frac{4}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \, d\alpha = 0,5. \quad (3.2)$$

Schließlich ist die Intensitätsverteilung im Fokus für die Polarisationsrichtungen senkrecht und parallel zur optischen Achse in Betracht zu ziehen. Diese ergibt sich durch Betrachtung der Intensitätsverteilung im fokalen Bereich [70, S. 24]. Bei einer Auflösung von $0,8 \cdot \lambda$ beträgt der Anteil senkrecht zur optischen Achse und parallel zur Probenoberfläche $A_4 = 0,77$. Insgesamt folgt aus dieser Abschätzung ein gesamtter Abschwächungsfaktor parallel zur Probenoberfläche von $A_{\text{gesamt}} = A_1 \cdot A_2 \cdot A_3 \cdot A_4 = 0,06$. Senkrecht zur Probenoberfläche ist dieser Wert aufgrund destruktiver Interferenz der Komponenten entlang der optischen Achse (Abb. 2.7) verringert.

Die resultierende Anregungsintensität ist eine Funktion der Fokusgröße und in Abb. 3.15 dargestellt. Im Idealfall hat der Fokus einem Durchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ (siehe Abschnitt 3.2), was bei einer ins Mikroskop geführten Anregungsleistung von $1 \mu\text{W}$ etwa eine Anregungsintensität im Fokus von 31 W/cm^2 parallel zur Probenoberfläche ergibt. Die in Tabelle 3.4 aus den Leistungswerten umgerechneten Sättigungsintensitäten

beruhen auf einem Fokusbereich von $0,5 \mu\text{m}$. Die Absolutwerte können allerdings nur eine grobe Näherung sein. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit führt schon eine Vergrößerung des Fokusbereichs um $0,2 \mu\text{m}$, was bei der Einrichtung der Optik durchaus möglich ist, zu einer Halbierung der Anregungsintensität. Zusätzlich streut die Matrix Licht in unbekannter Weise und es entstehen schwer vorhersagbare Interferenzeffekte.

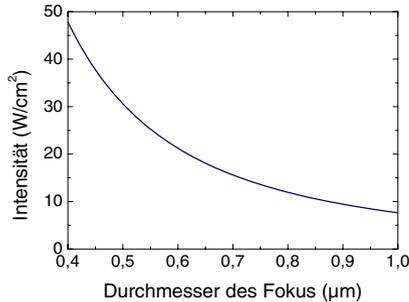


Abb. 3.15. Abschätzung für die im Fokus des Parabolspiegels zu erwartende Intensität, mit der die Moleküle zur Fluoreszenz angeregt werden, wenn die Anregungsleistung $1 \mu\text{W}$ beträgt. Dargestellt ist die Abhängigkeit vom Durchmesser des Fokus.

Die in Tabelle 3.4 angegebenen Daten der Sättigungsintensität folgen aus einer Mittelung der Sättigungsleistungen, die sich aus den Anpassungen an die leistungsabhängige Fluoreszenzintensität und der Linienverbreiterung im vorangegangenen Abschnitt ergeben. Für Molekül 3 ergibt sich der geringste Wert von $12 \text{ W}/\text{cm}^2$, Molekül 2, 4 und 5 besitzen mittlere Werte um $40 \text{ W}/\text{cm}^2$ und Molekül 1 den maximalen Wert mit $53 \text{ W}/\text{cm}^2$. Die ermittelten Werte sind im Vergleich zur Literatur, in der Werte von $0,08$ bis $2 \text{ W}/\text{cm}^2$ angegeben werden [38,56,101,114], um etwas mehr als eine Größenordnung zu hoch. Die absolute Abweichung zu den hier gemessenen Werten zeigt, dass die Feldverteilung im Fokus des Parabolspiegels nicht fehlerlos vorhersagbar ist. In der Shpol'skii-Matrix liegt aufgrund der nicht idealen Oberfläche vermutlich weniger Intensität vor, als es bei einer idealisierten Grenzfläche der Fall ist. Darüber hinaus gilt der Fokusbereich von $0,5 \mu\text{m}$ nur für sehr gute Fokussierung. Wenn sich die untersuchten Moleküle innerhalb der Matrix und nicht an deren Oberfläche befinden, wird ebenfalls die Fokussierung schlechter mit einer Zunahme des Fokusbereichs. Interferenzeffekte aufgrund einer nicht quantifizierbaren Streuung der Matrix können zusätzlich zu einer modifizierten Feldverteilung führen und einen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Die relativen Schwankungen der Werte lassen sich jedoch diskutieren.

Die große Streuung der auch in der Literatur angegebenen Sättigungsintensitäten lässt sich gut mit der Orientierung des Übergangsmomentes der Moleküle in Bezug zur Polarisation des eingestrahlten Lichts erklären [114]. Ein minimaler und damit richtiger Wert für die Sättigungsintensität lässt sich nur dann erreichen, wenn das Übergangsmoment parallel zum Feldvektor orientiert und der Emissionsdipol optimal zur optischen Achse orientiert ist. Der minimale Literaturwert für die Sättigungs-Intensität von $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$ [114] resultiert darüber hinaus aus einer sorgfältigen Analyse der Orientierung des Übergangsmomentes und der Polarisationsrichtung des anregenden Feldes.

Nr.	aus Linienbreite	aus Fluoreszenzintensität		Sättigungsintensität
	P_S (μW)	P_S (μW)	R_∞ (10^3 Photonen/s)	I_S (W/cm^2)
1	$1,9 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	10 ± 4	53 ± 6
2	$0,8 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,8$	11 ± 4	38 ± 17
3	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	25 ± 6	12 ± 3
4	$1,4 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	17 ± 1	41 ± 8
5	$(0,6 \pm 0,3)$	$1,3 \pm 0,4$	11 ± 2	40 ± 8

Tabelle 3.4. Durch Extrapolation aus den experimentellen Daten gewonnene Sättigungsleistungen P_S und maximale Fluoreszenzintensität R_∞ für fünf unterschiedliche Moleküle. Die Werte für P_S folgen aus Messungen der Fluoreszenzintensität und Messungen zur Linienbreite. Die Werte der Sättigungsintensität ergeben sich durch Mittelung der Sättigungsleistungen, ausgenommen Nr. 5, da die Linienbreitenbestimmung aufgrund spektraler Aktivität unsicher ist.

Die Betrachtung der Feldverteilung im Fokus des Parabolspiegels [70, S. 24] ergibt bei zirkular polarisiertem Anregungslicht eine Feldstärke entlang der optischen Achse senkrecht zur Probenoberfläche, die gegenüber dem Feld parallel zur Probenoberfläche reduziert ist. Eine geringe Sättigungsintensität bedeutet eine effiziente Anregung des Moleküls und damit eine Orientierung parallel zur Probenoberfläche. Dies trifft für Molekül 3 mit der geringsten Sättigungsintensität zu. Molekül 3 wird tatsächlich 4-fach intensiver angeregt, da sich der Kurvenverlauf bei einer Auftragung über eine 4-fache Leistung denen der anderen Moleküle anpasst. Molekül 1 mit der maximalen Sättigungsintensität hingegen sollte sehr schlecht angeregt werden. Dies ist möglich, wenn es senkrecht bzw. mit einem großen Winkel nahe 90° zur Probenoberfläche orientiert ist. Die Moleküle 2, 4 und 5 besitzen, da sie eine mittlere Sättigungsintensität aufweisen, eine Zwischenposition nahe 90° . Tabelle 3.5 fasst die Ergebnisse zusammen.

Nr.	Sättigungsintensität	maximale Fluoreszenzrate
1	senkrecht	senkrecht
2	eher senkrecht	senkrecht
3	in der Ebene	in der Ebene
4	eher senkrecht	Zwischenposition
5	eher senkrecht	senkrecht

Tabelle 3.5. Grobe Orientierung der Moleküle zur Probenoberfläche durch Auswertung der Sättigungsintensität und der maximalen Fluoreszenzrate.

Die maximale Fluoreszenzrate, die sich im Bereich von 10 bis $25 \cdot 10^3$ Photonen/s befindet, passt sehr gut zu den Literaturwerten von 10 bis $32 \cdot 10^3$ Photonen/s, die sich für die Shpol'skii-Systeme Dodecan [38], Hexadecan [38,101,114] und Tetradecan [56] finden lassen. Die Detektionseffizienz ist wiederum von der Orientierung des Übergangsmoments im optischen System abhängig. Das Verhältnis der maximal messbaren Fluoreszenz für parallel und senkrecht zur Probenoberfläche orientierte Emitter ist $1:0,3$ [70, S. 38], womit umgekehrt zu oben eine große maximale Fluoreszenzrate eine effiziente Sammlung und Position parallel zur Oberfläche bedeutet. Damit lassen sich aus dem Vergleich der gemessenen maximalen Fluoreszenzraten ebenfalls Orientierungen ablei-

ten, wobei Molekül 1, 2 und 5 mit der minimalen Sättigungsfluoreszenz eher in einer senkrechten Position und Molekül 3 mit der maximalen Fluoreszenz eher in einer parallelen Position zu finden sein sollte.

Tabelle 3.5 zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus beiden Betrachtungen der Anregung sowie der Emission. Es zeigt sich, dass die Moleküle überwiegend eher senkrecht zur Oberfläche orientiert sind.

3.3.4 Zeitliche Dynamik des Anregungsspektrums

Die Resonanz-Frequenz eines Moleküls kann sich zeitlich ändern, wie im Abschnitt 1.1.5.2 besprochen wurde. Ursache dafür sind mikroskopische Veränderungen in der umgebenden Matrix, die mit einem Modell von Zwei-Niveau-Systemen beschrieben werden können. Die so entstehenden Feldänderungen in der Matrix beeinflussen das Elektronensystem des Moleküls. Dies geht einher mit einer spektralen Verschiebung der Absorptionswellenlänge (ZPL). Die spektralen Sprünge können reversibel sein, d.h. ein Molekül, das zunächst in einem Zustand mit der Frequenz ν_1 angeregt wird, kann in einen Zustand mit der Anregungsfrequenz ν_2 überführt werden, um nach einer systemabhängigen Zeitdauer wieder zum Zustand mit ν_1 zurückzufallen. Die gesammelte Fluoreszenz schaltet in diesen Fällen zufällig und unstetig zwischen zwei Zuständen hin und her, wenn die Anregungsbande des Moleküls in und aus der Resonanz mit dem Laser springt.

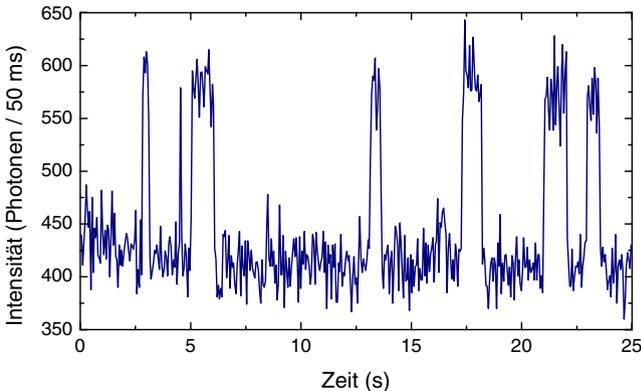


Abbildung 3.16. Quantenhaftes Verhalten eines Moleküls in Abhängigkeit von der Zeit. Über einem großen Untergrund um 400 Photonen/50 ms zeigen sich diskrete ein-/aus-Zustände eines Moleküls, das sich innerhalb und außerhalb der Resonanz mit der Anregung befindet. Der hohe Untergrund resultiert aus der Anregung vieler Moleküle der 10^{-6} -molaren Probe, deren Anregungsbanden mit der Anregungswellenlänge von $\lambda = 575$ nm (*single-mode*, $p = 50$ μ W) überlappen.

Das diskrete Verhalten einzelner Moleküle lässt sich bereits in einer Probe mit höherer Farbstoffkonzentration in Abb. 3.16 beobachten. Der Laser, der auf einer festen Frequenz im *single-mode*-Betrieb eingestellt ist, regt eine Vielzahl von Molekülen zur Fluoreszenz an, deren Anregungsbanden mit der Linie des Lasers überlappen. Ein Molekül hingegen, das durch den Laser besonders effizient angeregt wird, zeigt diskrete ein- und aus-Zustände. Es handelt sich hierbei um einen reversiblen spektralen Sprung eines einzelnen Moleküls. In den ein-Zuständen befindet sich dessen Anregungsbande

in Resonanz mit der Laserwellenlänge und trägt mit einer deutlich vom Untergrund separierbaren Intensität zum Gesamtsignal bei. In den aus-Zuständen ist die Anregungsbande des Moleküls spektral verschoben und überlappt nicht mehr mit der Anregungswellenlänge des Lasers, daher ist nur der Untergrund messbar. Der weitgehend konstante Untergrund resultiert aus der Überlagerung der Fluoreszenz vieler Moleküle, die nicht effizient durch den Laser angeregt werden. Falls dort spektrale Sprünge auftreten, wären sie durch die Ensemble-Mittelung nicht sichtbar.

Mit dieser Methode, bei der sich der Anregungslaser bei einer festen Frequenz befindet, können Messungen mit einer hohen Zeitauflösung, die bei dieser Messung 50 ms beträgt, durchgeführt werden. Allerdings bleibt hier verborgen, zwischen welchen spektralen Positionen sich das Molekül bewegt. Dies lässt sich bei der Betrachtung eines größeren Spektralbereiches untersuchen, indem der Anregungslaser verstimmt wird und mehrmals derselbe Frequenzbereich durchfahren wird. Die zeitliche Auflösung wird hierbei allerdings geringer. Bei den folgenden Messungen ist die Auflösung 4 s. Diese Zeitdauer wird benötigt, um den Frequenzbereich einmal zu durchfahren.

Bei einer Verdünnung der Probe lassen sich, wie oben schon bei Abb. 3.8 beschrieben, untergrundfreie Einzelmolekül-Anregungsspektren aufzeichnen, die gemittelt ein Erscheinungsbild wie in Abb. 3.17 a aufweisen. Bei einer Betrachtung von zeitaufgelösten Messungen zeigt sich jedoch, dass die beiden dominanten Linien um 1 und 2 GHz von demselben Molekül stammen und sich die Linie um 1 GHz tatsächlich aus zwei Linien bei leicht unterschiedlichen Frequenzen zusammensetzt.

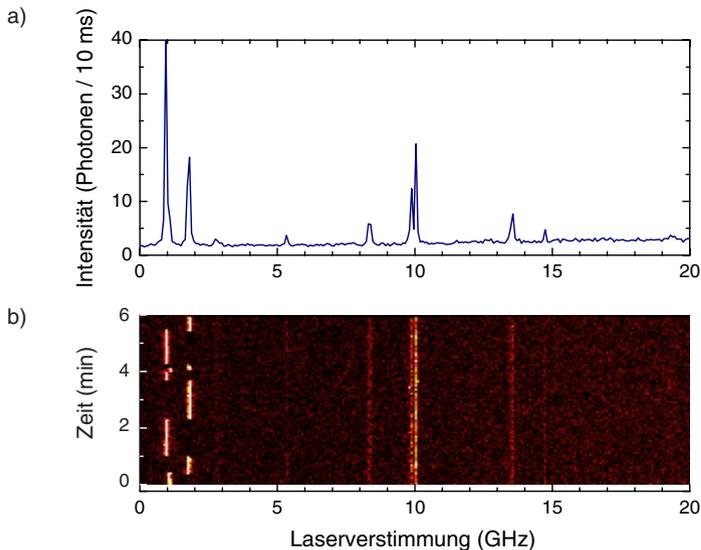


Abbildung 3.17. (a) Über einen Zeitraum von 6 Minuten gemittelte Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. (b) Zeitlich aufgelöste Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Eine hohe Intensität entspricht einem hellen Bildpunkt. Es zeigen sich zeitlich stabile Moleküle in der Mitte der Abbildung sowie ein fluktuierendes Molekül an der linken Bildseite. Die Zeitdauer für eine Rasterzeile beträgt ca. 4 s. $\lambda = 571,6$ nm, $p = 0,4$ μ W.

Abbildung 3.17 b zeigt in einer zweidimensionalen Darstellung zeitaufgelöste Messungen der frequenzabhängigen Fluoreszenzintensität. Auf der horizontalen Achse ist die Laserverstimmung aufgetragen, während die vertikale Achse die Zeit repräsentiert. Die Intensität der Absorptionsbanden wird durch die Helligkeit dargestellt. Neben den zeitlich stabilen Molekülen, die etwa in der Bildmitte bei einer Laserverstimmung um 10 GHz zu finden sind und durchgängig eine weitgehend konstante Intensität aufweisen, existiert ein Molekül bei einer Position von etwa 1 und 2 GHz, das spektral instabil ist. Dass es sich hier um dasselbe Molekül handelt, folgt aus der Tatsache, dass maximale Intensität überwiegend an verschiedenen Orten auftritt aber selten gleichzeitig in allen bzw. in keiner dieser Positionen. Die spektralen Sprungweiten, wie sie sich aus einer besser aufgelösten Messung in Abb. 3.18 bestimmen lassen, betragen etwa 0,66 GHz zwischen den Positionen 1 und 2, bzw. 0,14 GHz zwischen den Positionen 2 und 3. Die Linienbreite ändert sich in den verschiedenen Positionen nicht und ist vergleichbar mit der von stabilen Molekülen. Bei dem aktiven Molekül handelt es sich um Molekül 5 aus den vorangegangenen zwei Abschnitten.

Die Frequenz, mit der die spektralen Sprünge auftreten, ist intensitätsabhängig. Die gesamte Erscheinung ist somit photoinduziert. Abbildung 3.18 zeigt das Verhalten des dynamischen Moleküls aus Abb. 3.17 in Abhängigkeit von der Anregungsleistung, die von links nach rechts zunimmt. Während bei einer geringen Anregungsleistung von 0,05 μW lediglich Position 1 und 2 im Sekundenmaßstab stabil besetzt sind, steigt die Fluktuationsrate mit der Anregungsleistung. Bei hohen Anregungsleistungen werden die drei möglichen Positionen im beobachteten Zeitintervall gleichermaßen besetzt. Aufgrund der geringen Zeitauflösung lässt sich keine Aussage über die absolute Sprungfrequenz und über den funktionalen Zusammenhang mit der Anregungsleistung machen.

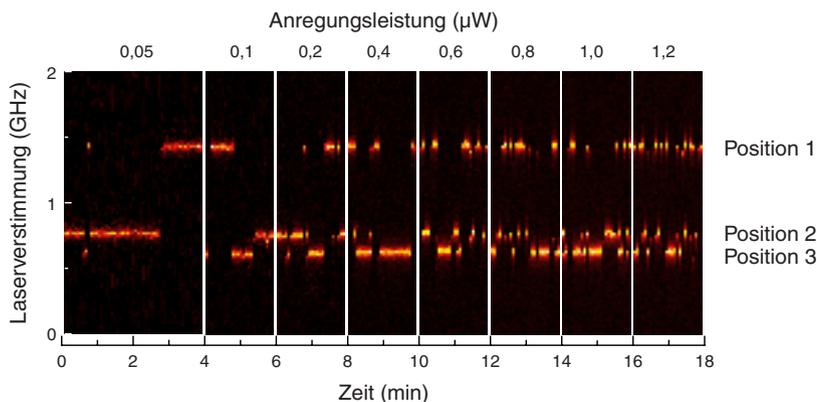


Abbildung 3.18. Spektrale Dynamik eines einzelnen Terrylen-Moleküls in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Die Fluktuationsrate zwischen den drei möglichen spektralen Positionen mit einem Abstand von 0,66 GHz (1-2) bzw. 0,14 GHz (2-3) nimmt mit steigender Anregungsleistung zu.

Die Sprungrate sowie die Anzahl der Sprungpositionen hängt sensitiv von der lokalen Umgebung ab. Bei einem anderen Molekül existiert lediglich ein System mit zwei Zuständen (Abb. 3.19) und einer deutlich erhöhten Fluktuationsrate. Dies ist daran erkennbar, dass sich innerhalb einer Zeile die Absorptionsbanden des Moleküls teilweise an

beiden Positionen sowie an keiner der beiden Positionen befindet. Übereinstimmend mit den vorherigen Messungen beträgt der spektrale Abstand zwischen beiden Positionen 0,14 GHz. Allerdings ist die Absorptionslinie bei einer Anregungsleistung von $0,1 \mu\text{W}$ auf 60 bis 70 MHz verbreitert und es zeigt sich eine vergleichsweise hohe Fluoreszenzemission von 25 Photonen / 10 ms. Leistungsabhängige Messungen waren leider nicht möglich.

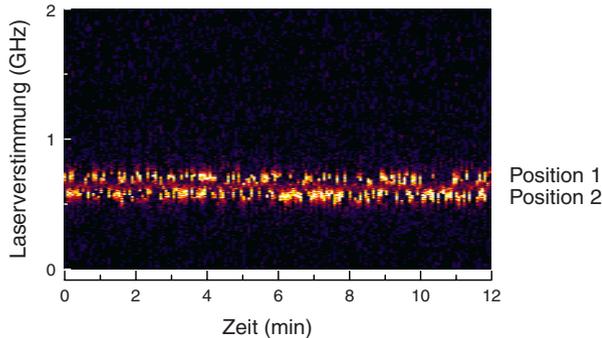


Abbildung 3.19. Spektrale Dynamik eines einzelnen Terrylen-Moleküls bei einer Anregungsleistung von $0,1 \mu\text{W}$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 571,9 \text{ nm}$. Im Gegensatz zur Abb. 3.18 zeigt sich eine größere Fluktuationsrate und es existieren nur zwei Positionen mit einem spektralen Abstand von 0,14 GHz.

Der Prozess des Schaltens lässt sich bei der Betrachtung einer einzelnen Linie aus Abb. 3.19 demonstrieren. In Abb. 3.20 ist die Intensität einer Linie aufgetragen, die bei der Verstimmung der Laserlinie von niedriger zu hoher Frequenz registriert wird. Zusätzlich sind an den beiden spektralen Positionen zwei *Lorentz*-Funktionen als gestrichelte Linien eingezeichnet. Sobald sich das Molekül bei der geringeren Frequenz in Resonanz befindet und mit maximaler Intensität emittiert, führt es einen spektralen Sprung zur Position bei höherer Resonanzfrequenz aus. Dies ist daran erkennbar, dass die Anregungslinie bei etwa 0,6 GHz nicht *Lorentz*-förmig ist, sondern sie genau dann spontan verschwindet, wenn die maximale Zählrate für die Fluoreszenz-Intensität erreicht ist. Bei der höheren Resonanzfrequenz erscheint die Linie des Moleküls wieder *Lorentz*-förmig.

Die zeitlichen Fluktuationen resultieren aus der Kopplung des Moleküls an lokale Zwei-Niveau-Systeme. Existiert lediglich eine Kopplung, so kann das Molekül zwischen zwei Positionen schalten wie in Abb. 3.19. Bei einer Kopplung an mehrere Zwei-Niveau-Systeme existieren mehrere mögliche Positionen wie in Abb. 3.19. Die Sprungweite ist von der Art der Änderung im Zwei-Niveau-System, vom Grad der Kopplung und der Entfernung des schaltenden Systems vom Molekül abhängig und damit ein Matrix-Parameter. Die übereinstimmende Sprungweite in den beiden dargestellten Experimenten spricht für eine ähnliche Position des Terrylen-Moleküls relativ zum sich verändernden Zwei-Niveau-System.

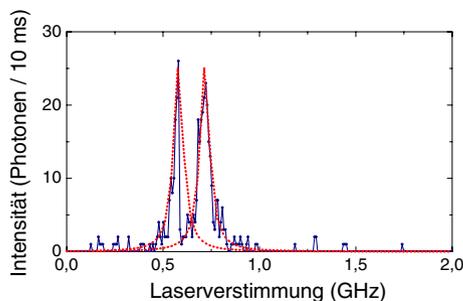


Abb. 3.20. Gemessene Fluoreszenz-Intensität bei einem spektralen Sprung. Die Laserwellenlänge wird von kleiner zu großer Laserverstimmung gefahren. Wird die Resonanz des Moleküls bei der kleinen Resonanzfrequenz getroffen, macht es einen spektralen Sprung und die Intensität sinkt sofort auf 0, wie die eingezeichnete Lorentz-Funktion der eigentlichen Linienbreite verdeutlicht. Die Fluoreszenz erscheint erst wieder bei der höheren Frequenz.

In Hexadecan [101], dessen Moleküle etwas kürzer sind als Octadecan, wurde eine vergleichbare Differenz zweier Zustände von 0,15 GHz gemessen. Ebenso wurden auch Zustände mit mehr als zwei Positionen beobachtet. In Tetradecan [56] treten bei einer geringen Anregungsintensität ($< \frac{1}{2} I_s$) Sprungweiten bis 0,20 GHz auf und ebenfalls erhöht sich die Häufigkeit mit steigender Amplitude. Die etwas größere Sprungweite spricht für einen größeren Einfluss der Zwei-Niveau-Systeme auf das Elektronensystem des Moleküls. Vermutlich haben diese eine geringere Entfernung voneinander, da die Molekülketten noch kürzer sind. Dadurch werden auch die Hohlräume, in denen sich Terrylen befindet, kleiner. Übereinstimmend zeigt sich, dass es sich mehr um einen lichtgetriebenen Prozess als um spontane spektrale Diffusion handelt.

Bezüglich der Langzeitstabilität der spektralen Linien ist es von Bedeutung, wie gut das Gast-Molekül in die umgebende Wirt-Matrix eingebaut werden kann. Matrizen aus verschiedenen langen Alkan-Ketten lassen sich hierzu gut vergleichen. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt gleichfalls die Komplexität der Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle in der Matrix zu. So weisen die Shpol'skii-Matrizen Räume mit verschiedener Größe auf, in denen Gastmoleküle multiple Anordnungsmöglichkeiten besitzen [110]. Dodecan passt mit seiner Kettenlänge von 1,4 nm sehr gut zum Terrylen, wohingegen die Ketten von Tetradecan mit 1,7 nm und Hexadecan mit 1,9 nm länger sind [38]. In diesen Matrizen hat das Terrylen-Molekül viele Möglichkeiten, sich in den Hohlräumen anzulagern. Im Zentrum ist es einem symmetrischen Feld ausgesetzt, wie es auch im Dodecan mit passendem Hohlraum der Fall ist. In extremen Positionen des Moleküls, beispielsweise in Randlagen, wird den Alkan-Ketten in den freien Bereichen der Hohlräume viel Platz für Änderungen ihrer lokalen Anordnung gelassen. Die Auswirkung solcher Änderungen sind weite Sprünge der Anregungsfrequenz bis zu einigen 10 bis 100 GHz, so dass sie sich zum Teil außerhalb des Verstimmungsbereichs des Lasers von 30 GHz befinden. Dies wurde bei vielen Molekülen in unseren Experimenten beobachtet. Diese waren zu instabil, um räumlich aufgelöste Abbildungen anzufertigen oder Spektroskopie zu betreiben.

In Polymeren treten spontane, nicht lichtgetriebene Sprünge häufiger auf als in den einkristallinen bzw. polykristallinen Systemen. Auch besitzen diese eine abweichende

Sprungweite von wenigen 100 MHz bis zu 2 GHz. [42,44,99]. Damit lässt sich vermuten, dass sich die von uns untersuchten Moleküle im wesentlichen in einer kristallinen Umgebung befinden. Diejenigen, die sich durch eine geringe spektrale Stabilität der Untersuchung entzogen haben, befanden sich wahrscheinlich in amorphen Bereichen zwischen den kristallinen Regionen.

3.4 Fluoreszenzspektroskopie

Im Gegensatz zur Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie, bei der die gesamte Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge aufgezeichnet wird, arbeitet man bei der Fluoreszenzspektroskopie mit fester Anregungswellenlänge und analysiert das von den Molekülen emittierte Licht energiedispersiv. Wie bei der räumlich aufgelösten Abbildung wird zur effizienten Anregung die Anregungswellenlänge auf die Molekülresonanz abgestimmt und das Molekül im Fokus des Parabolspiegels positioniert. Zur Trennung der Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge wird wiederum der Farbglasfilter RG 610 verwandt. Da für eine spektrale Analyse die wellenlängenabhängige Transmission von Bedeutung ist, ist in Abb. 3.21 das Transmissionsverhalten für die im Experiment benutzte Anordnung von zwei Filtern mit einer Dicke von jeweils 3 mm aufgetragen.

Im Bereich der Anregungswellenlänge um (570 ± 5) nm wird die Intensität nach Herstellerangaben damit um 10 Größenordnungen geschwächt. Ab etwa 615 nm ist die Transmission bei den benutzten zwei Filtern auf 50 % gestiegen, um oberhalb von 640 nm ihren Maximalwert von 83% zu erreichen. Dies hat zur Folge, dass die Intensitäten in den Anfangsbereichen der Spektren bei kleinen Wellenlängen entsprechend der Transmission des Filters geschwächt werden.

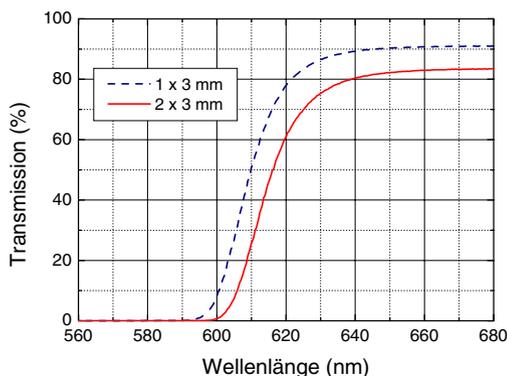


Abbildung 3.21. Transmission des benutzten Farbglas-Kantenfilters RG 610 für eine bzw. zwei Filterplatten mit jeweils 3 mm Dicke in Abhängigkeit von der Wellenlänge¹³. Im Durchlassbereich werden 91 % bzw. 83 % der Intensität transmittiert, im Sperrbereich beträgt die Transmission nach Herstellerangaben 10^{-5} bzw. 10^{-10} . Für die Experimente wurde eine Anordnung aus zwei Filterplatten benutzt.

¹³ gemessen mit: Cary 50 UV-VIS Spectrophotometer, Varian Deutschland GmbH, Darmstadt

3.4.1 Spektroskopie bei variablen Temperaturen

Für die Aufzeichnung von Fluoreszenz-Spektren bei variablen Temperaturen wird eine 10^{-6} -molare Lösung von Terrylen in Octadecan benutzt. Aufgrund der hohen Konzentration ist es sehr wahrscheinlich, dass sich jeweils mehr als ein Molekül im Analysevolumen befindet. Weiterhin wird bei diesen Messungen noch auf eine spektrale Selektion durch schmalbandige Anregung verzichtet und der Farbstoff-Laser ohne dickes und dünnes Etalon betrieben. Die Frequenzselektion erfolgt nur durch das doppelbrechende Filter. Die spektrale Breite der emittierten Laserlinie in diesem niederaufgelösten *multi-mode*-Betrieb beträgt etwa 2 GHz ($\Delta\lambda \approx 0,002$ nm).

In Abb. 3.22 sind Fluoreszenzspektren dargestellt, die bei Temperaturen von 175 K bis 1,8 K aufgezeichnet wurden. Bei einer Temperatur von 175 K (Abb. 3.22 a) zeigt sich ein ausgeschmiertes Spektrum mit einem breiten Maximum um 624 nm und einer zweiten schwachen Bande bei 680 nm. Ein weiteres Maximum, das sich unterhalb von 620 nm andeutet, wird durch die Filtercharakteristik des benutzten Farbglasfilters (Abb. 3.21) beschnitten. Das in Abb. 3.22 a sichtbare Maximum kann dem Nebenmaximum des Ensemble-Spektrums bei 608 nm in Abb. 3.2 zugeordnet werden. Die weitere bei 175 K sichtbare Bande bei 680 nm ist im Raumtemperatur-Spektrum aufgrund der thermischen Verschmierung nicht mehr sichtbar.

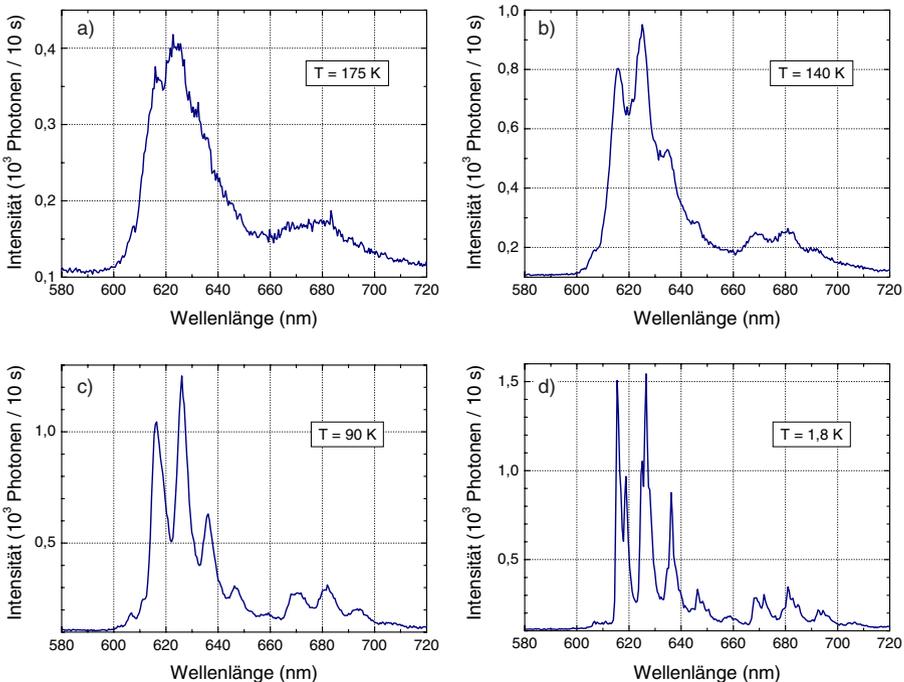


Abbildung 3.22. Fluoreszenzspektren von Terrylen-Molekülen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda = 572$ nm, (a-c) *multi-mode*, (d) *single-mode*, die Anregungsleistung ist $p = 50$ μ W. Aufgrund der hohen Farbstoffkonzentration (10^{-6} -molar) können sich mehrere Moleküle im Analysevolumen befinden und zu den Fluoreszenzspektren beitragen.

Wird die Probe weiter abgekühlt, so wird ab einer Temperatur von 140 K (Abb. 3.22 b) eine erste Feinstruktur sichtbar. Das Maximum sowie das Nebenmaximum spalten sich in mehrere Maxima auf, die durch relative Minima voneinander getrennt sind. Es treten weitere Schultern auf. Die lokalen Minima werden bei fortschreitender Abkühlung immer ausgeprägter bzw. Schultern werden zu lokalen Maxima (Abb. 3.22 c), bis schließlich bei einer Temperatur von 1,8 K in Abb. 3.22 d mehrere einzelne Intensitätsmaxima sichtbar sind, die deutlich von einander separiert sind. Dieses Spektrum ist trotz der Anregung von mehr als einem Molekül mit Ergebnissen vergleichbar, die mit einzelnen Molekülen und der hier benutzten spektralen Auflösung gewonnen werden.

Das zunächst thermisch verschmierte Spektrum hat sich somit bei der Abkühlung auf wenige schmale Spektrallinien aufgeteilt. Dies ist darin begründet, dass Störungen des elektronischen Systems, die durch angeregte Phononen und Zwei-Niveau-Systeme verursacht werden, bei tiefer Temperatur zunehmend eingefroren werden (Abschnitt 1.1.4). Damit können nur noch zueinander ähnliche Moleküle zur Fluoreszenz beitragen, die in einem energetisch vergleichbaren schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang effizient angeregt werden. Ebenso weisen sie aufgrund der geringeren Störungen ein vergleichbares Emissionsspektrum auf.

3.4.2 Spektroskopie bei variabler Anregungs-Wellenlänge

Bei Messungen am Ensemble bei Raumtemperatur (Abb. 3.2) ist die absolute Lage des Fluoreszenz-Spektrums charakteristisch für die Moleküle im Ensemble. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn die Messungen bei tiefen Temperaturen mit einer schmalbandigen Lichtquelle durchgeführt werden. Aufgrund der schmalen Absorptionsbanden bei tiefen Temperaturen wird hierbei lediglich eine kleine Gruppe von Molekülen des Ensembles angeregt, die hinsichtlich ihrer energetischen Struktur ähnlich sind. Dementsprechend ist das emittierte Fluoreszenzspektrum charakteristisch für diese Gruppe von Molekülen.

Bei einer Veränderung der Anregungswellenlänge wird eine energetisch etwas verschobene Gruppe effizient angeregt, so dass sich das charakteristische Fluoreszenzspektrum ebenfalls verschiebt. Abbildung 3.23 zeigt diesen Zusammenhang. Die Anregungswellenlänge im *single-mode* Betrieb wurde in diesem Fall in 7 Schritten um jeweils 1 nm verändert. Folglich sind die Intensitätsmaxima der Spektren insgesamt um ebenfalls 7 nm in die gleichen Richtung verschoben. In den dargestellten Spektren zeigt sich darüber hinaus die Auswirkung der Filterkante. Mit der bathochromen Verschiebung tritt ein weiteres Fluoreszenz-Maximum aus der Filterkante heraus und wird im Spektrum sichtbar.

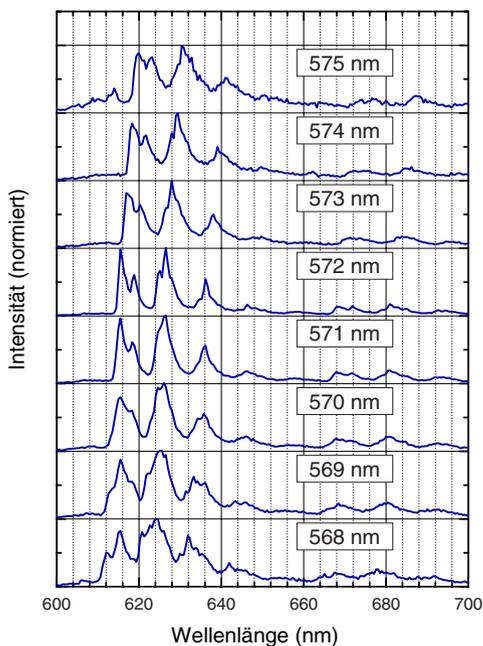


Abbildung 3.23. Fluoreszenzspektren einiger Moleküle wie in Abb. 3.22 d bei einer Temperatur von 1,8 K und unterschiedlichen schmalbandigen Anregungswellenlängen. Die Emissionsspektren verschieben sich mit zunehmender Anregungswellenlänge nach rechts in Richtung größerer Wellenlängen, da jeweils nur eine Gruppe von Molekülen mit dem entsprechenden charakteristischen Fluoreszenzspektrum angeregt wird. Die jeweilige Anregungswellenlänge ist in den Kästchen angegeben, die Intensität aller Spektren ist auf ihr Maximum normiert und die einzelnen Spektren sind um jeweils eine Einheit auf der Intensitätsachse verschoben.

3.4.3 Einzelmolekül-Fluoreszenz-Spektroskopie

Für die Aufzeichnung der vibratorischen Feinstruktur einzelner Moleküle ist es notwendig, wie bei der Aufnahme von Absorptionslinien die Rauschfreiheit zu erhöhen. Hierzu wird eine Probe mit 10^{-7} -molarer Farbstoffkonzentration verwendet. Damit ist eine räumliche Selektion einzelner Emittierer durch die konfokale Anordnung gewährleistet, wie bei der räumlichen Fluoreszenzabbildung in Abb. 3.5 gezeigt ist. Zusätzlich wird eine schmalbandige Anregung durch den Ringlaser im *single-mode*-Betrieb mit einer Linienbreite von 1 MHz ($\Delta\lambda \approx 10^{-6}$ nm) benutzt. Für die Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums wird die Anregungswellenlänge wie bei der Einzelmolekül-Abbildung auf die Resonanz des vibrationslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs des Moleküls (der ZPL) abgestimmt und das Molekül mit Hilfe der räumlichen Abbildung in den Fokus des Parabolspiegels positioniert. Abbildungen 3.24 und 3.25 zeigen derartig aufgezeichnete Spektren mit einer vergleichsweise kurzen Akkumulationszeit von 60 s bzw. 10 s.

Für die Spektroskopie ist die spektrale Auflösung des Monochromators durch einen Gitterwechsel erhöht worden, indem das 150 Linien/mm-Gitter durch ein 1200 Linien/mm-Gitter ersetzt wurde. Kalibriert wird das Spektrometer mit dem schmalbandigen Ring-Laser, dessen Wellenlänge durch das Wavemeter bekannt ist. Abbildung 3.24

zeigt einen ähnlichen Spektralbereich wie Abb. 3.22 d. In dem besser aufgelösten Spektrum lassen sich als Feinstruktur viele einzelne vibratorische Banden und deren Schwingungsprogressionen in den vorherigen weniger aufgelösten Fluoreszenzbanden erkennen. In der Abbildung ist dem feinstrukturierten Spektrum bei einer Temperatur von 1,8 K ein Spektrum unterlegt, das bei einer höheren Temperatur von 88 K aufgezeichnet wurde. Hier zeigt sich, dass es trotz der schmalbandigen Anregung eines einzelnen Fluoreszenz-Emitters mit dem *single-mode*-Laser und dem hochauflösenden Spektrometer aufgrund der thermischen Verschmierung nicht möglich ist, einzelne Spektrallinien aufzulösen.

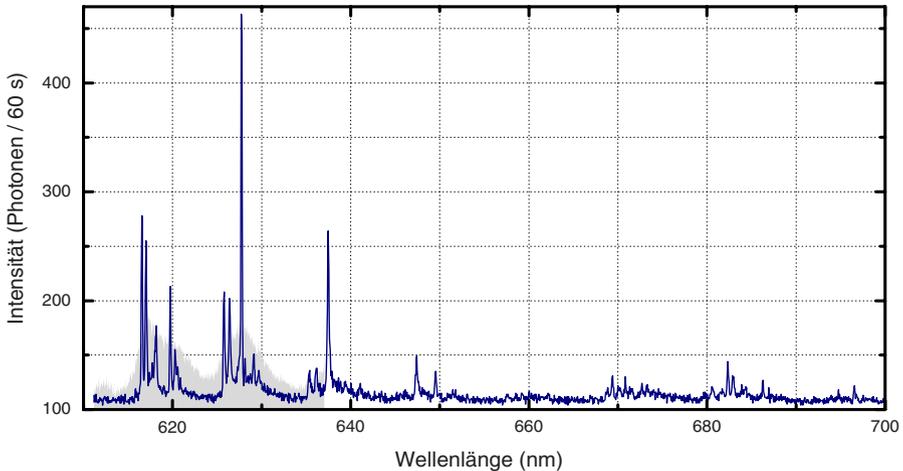


Abbildung 3.24. Hochaufgelöstes Fluoreszenzspektrum eines einzelnen Terrylen-Moleküls bei einer Temperatur von 1,8 K. Anregungswellenlänge $\lambda = 572,0$ nm (*single-mode*), Anregungsleistung $p = 0,5$ μ W. Das Gesamtspektrum wurde aus mehreren Einzelspektren zusammengesetzt. Zur Veranschaulichung der spektralen Verbreiterung bei höherer Temperatur ist im Anfangsbereich ein Spektrum mit gleicher apparativer Auflösung unterlegt, das bei einer Temperatur von 88 K aufgezeichnet wurde.

Durch die spektrale Verschiebung der einzelnen Spektren bei der Änderung der Anregungswellenlänge bei tiefen Temperaturen und schmalbandiger Anregung lassen sich die Spektren sehr schlecht miteinander vergleichen. Es ist daher praktikabel, die Achse der Wellenlänge über eine zur Energiedifferenz zwischen der Anregungswellenlänge und den gemessenen Daten proportionale Größe darzustellen. Gebräuchlich ist der Kehrwert der Wellenlänge, die Wellenzahlen in der Einheit cm^{-1} . Die Wellenzahl $\bar{\nu}$ ergibt sich aus

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}, \quad (3.3)$$

wobei λ_0 die Anregungswellenlänge und λ die Wellenlänge der Spektrallinie ist.

Mehrere Spektren im Wellenlängenbereich von 615 bis 637 nm sind für verschiedene Moleküle in Abb. 3.25 in Einheiten von Wellenzahlen dargestellt. Die Werte entsprechen direkt den energetischen Abständen der Vibrationsniveaus des Grundzustandes, da die Anregungswellenlänge exakt dem Abstand zwischen dem vibrationslosen

ersten angeregten und elektronischen Grundniveau entspricht. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers sowie die Genauigkeit, mit der die Anregungswellenlänge gemessen wurde, führt zu einem Fehler von $\Delta \bar{\nu} = \pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

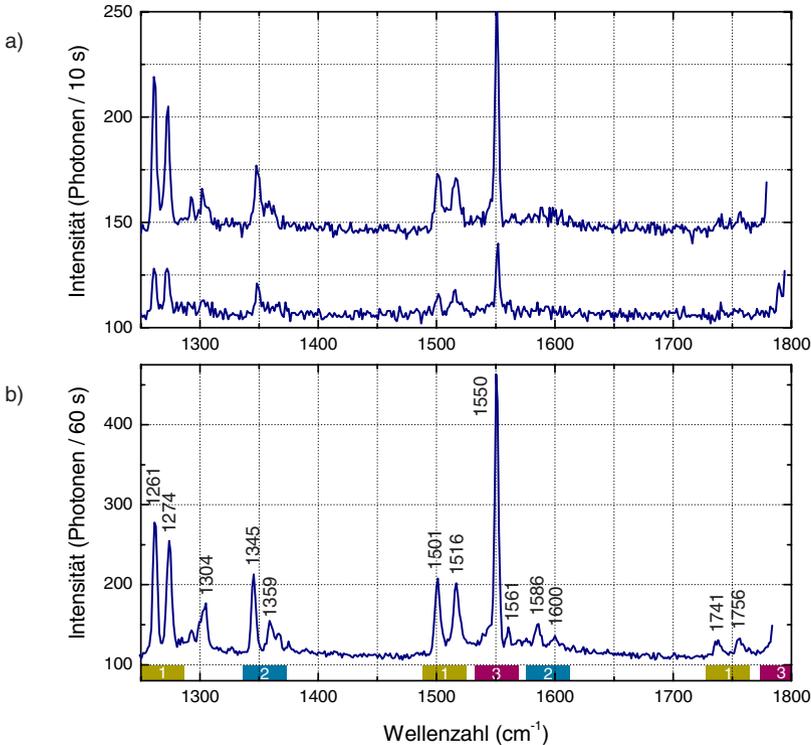


Abbildung 3.25. Hochaufgelöste Fluoreszenzspektren einzelner Terrylen-Moleküle in *n*-Octadecan ($T = 1,8 \text{ K}$). (a) Spektren zweier unterschiedlicher Moleküle bei einer Anregungswellenlänge von 571,7 nm bzw. 572,2 nm. Das obere Spektrum ist zur besseren Übersichtlichkeit um 40 Einheiten angehoben. (b) Spektrum eines weiteren Moleküls, das mit einer größeren Integrationszeit aufgezeichnet wurde ($\lambda = 572,0 \text{ nm}$). In allen Spektren ist die Feinstruktur der vibratorischen Niveaus sowie eine gute Untergrundfreiheit sichtbar. Die Fundamentalmoden 1, 2 und 3 sowie deren Progressionen sind unterhalb des Spektrums in (b) gekennzeichnet.

Die in Abb. 3.25 dargestellten Spektren stammen von verschiedenen Molekülen, die an unterschiedlichen Orten mit Wellenlängen von 571,7 nm bis 572,2 nm angeregt wurden. Die dargestellten Ergebnisse wurden exemplarisch aus einer Vielzahl ähnlicher Spektren ausgewählt. Alle drei Spektren haben ein ähnliches Erscheinungsbild und zeigen die gut aufgelöste Feinstruktur der vibratorischen Niveaus. Unterschiede lassen sich lediglich in mehr oder minder gut aufgelösten Details finden. Die vibratorischen Banden sind in Abb. 3.25 b an dem mit längerer Integrationszeit aufgezeichneten Spektrum beschriftet. Zusätzlich sind unterhalb der Kurve die vibratorischen Fundamentalmoden und deren Progressionen durch Zahlen markiert.

Die Fluoreszenz des Terrylen ist bereits in verschiedenen Wirt-Systemen untersucht worden. In Arbeiten über Terrylen in Polyethylen, das mit dem langkettigen Alkan *n*-Octadecan sehr gut vergleichbar ist, werden experimentelle Daten mit Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen verglichen [100,99,121]. Aufgrund der Zugehörigkeit zur Punktgruppe D_{2h} besitzt Terrylen 23 totalsymmetrische Vibrationen. Für die Berechnungen wird angenommen, dass nur die totalsymmetrischen Moden Franck-Condon-aktiv sind. Wechselwirkungen mit der Matrix können zu Intensitäten neben den totalsymmetrischen Moden aufgrund von Verzerrungen der D_{2h} -Symmetrie führen. Die berechneten Werte sind einheitlich zu hoch, dennoch zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung und einzelne Linien können erklärt werden.

<i>n</i> -Octadecan	<i>n</i> -Hexadecan	<i>n</i> -Decan	Polyethylen
241*	241	249	243
1261	1269		1272
1274	1279	1275	1283
1304	1309	1310	1312
1345			1358
1359	1357	1361	1370
1501 (240+1261)	1506 (241+1269)	1524 (249+1275)	1515
1516 (242+1274)	1522 (241+1279)		1530
1550	1553	1560	1562
1586 (241+1345)			
1600 (241+1359)			
1741 (2·240+1261)			
1756 (2·241+1274)			

Tabelle 3.6. Zusammenfassung der für Terrylen in Octadecan gefundenen Spektralbanden und Gegenüberstellung mit Literaturdaten für verschiedene Shpol'skii-Matrizen und Polyethylen, jeweils in kristallinen Regionen. Die fett gedruckten Linien bedeuten eine starke Intensität im Fluoreszenzspektrum. Die Daten stammen für *n*-Decan und *n*-Hexadecan aus [122], für Polyethylen aus [121]. *aus Progression zurückgerechnet.

Die erste Fundamentalschwingung im Fluoreszenzspektrum der Abb. 3.25, das Dublett bei 1261/1274 cm^{-1} , entsteht demnach durch C-C-Streckungen parallel zur langen Achse in der Mitte und an den Enden des Moleküls. Die Dubletts bei 1501/1516 cm^{-1} und bei 1741/1756 cm^{-1} entstehen durch Schwingungsprogression. Dabei handelt es sich um eine Superposition des Dubletts 1261/1274 cm^{-1} mit einer Streckung des gesamten Moleküls, was einer Wellenzahl von 241 cm^{-1} entspricht.

Eine Schwingung der C-C-Bindungen hauptsächlich an Endeinheiten parallel zur langen Achse ergeben eine Bande bei 1300 cm^{-1} . Die Bande bei 1345 cm^{-1} wird C-C-Schwingungen hauptsächlich der inneren Bindungen aller Einheiten zugeordnet.

Durch Schwingungen von äußeren C-C-Bindungen parallel zur langen Achse oder C-C-Bindungen, die an mittlere C-C-Bindungen in Endeinheiten angrenzen, entsteht die Linie bei 1359 cm^{-1} . Die schwachen Linien bei 1586 und 1600 cm^{-1} sind wiederum eine Folge der Schwingungsprogression.

Die besonders intensive Bande bei 1550 cm^{-1} und ihre sich bei 1790 cm^{-1} andeutende Progression stammt von Schwingungen der C-C-Bindungen parallel zur langen Ach-

se der Einheiten gleichphasig und/oder gegenphasig zum zentralen Naphthalin. In Abb. 3.24 lässt sich die Progression gerade am Rande des unterlegten Bereichs identifizieren.

Die in Abb. 3.25 dargestellten Daten der sogenannten „fingerprint“-Region lassen sich sehr gut mit Messungen in Polymeren [121] und anderen Shpol'skii-Matrizen [122] vergleichen, wie Tabelle 3.6 zeigt. Ergebnisse aus kristallinen Wirt-Systemen wie *p*-Terphenyl [36] oder Neon-Matrizen [45] stimmen im wesentlichen ebenfalls mit den Daten überein, sind aber energetisch mehr verschoben und hier nicht dargestellt. Auch in diesen Veröffentlichungen werden quantenchemische Berechnungen dargestellt.

Neben diesen Messungen wurde an einem Molekül ein Spektrum aufgezeichnet, das zusätzlich zu den in Abb. 3.25 identifizierten Banden weitere Spektrallinien aufweist. In Abb. 3.26 sind exemplarisch zwei Messungen dargestellt, die wiederholt am gleichen Molekül aufgenommen werden. In der Abbildung sind lediglich die Spektrallinien bezeichnet, die zusätzlich auftreten. Zusätzliche Schultern bzw. Ausschmierungen, denen keine genaue Wellenzahl zugeordnet werden kann, sind durch Pfeile markiert.

Eine genauere Analyse ergibt einen Abstand von etwa 8 cm^{-1} zwischen den zusätzlichen Strukturen und den schon bekannten Banden, womit das Spektrum in Abb. 3.26 als eine Überlagerung zweier Einzelspektren mit einer spektralen Verschiebung von 8 cm^{-1} gedeutet werden kann. In Einheiten von Wellenlängen beträgt der spektrale Abstand $0,2\text{ nm}$.

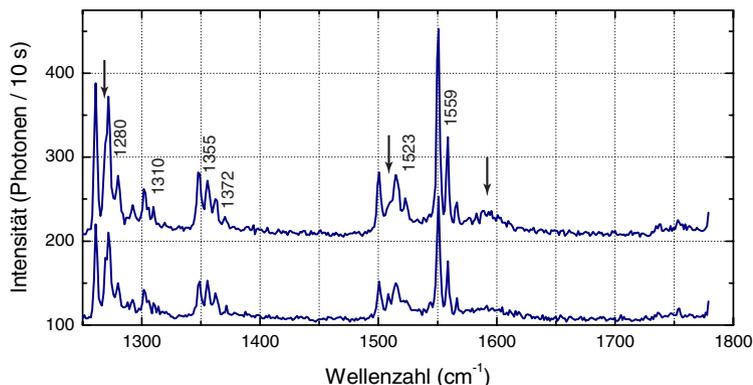


Abbildung 3.26. Hochaufgelöstes Fluoreszenzspektrum mit zusätzlicher vibratorischer Niveaus, die vermutlich aus der Überlagerung zweier verschobener Spektren resultieren. Die Anregungslinie dieses Moleküls ist ungewöhnlich verbreitert (Abb. a122). Die Pfeile markieren zusätzliche Schultern. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die obere Kurve um 100 Einheiten angehoben.

Da sehr lokal und schmalbandig angeregt wird, kann im wesentlichen davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Erscheinung nicht um zwei individuelle Moleküle handelt, die das gleiche Spektrum bei unterschiedlichen Wellenzahlen emittieren. Vielmehr wird es sich hier um ein stark gestörtes, spektral aktives Molekül handeln. Es ist bekannt, dass Moleküle durch Kristalldefekte gestört werden können [112]. Die inhomogene Verbreiterung von Spektrallinien, die sich im Ensemble-Spektrum messen lassen, ist die Folge der Veränderungen in der lokalen Umgebung [31]. Zudem existieren, wie bereits im Abschnitt 3.3.4 beschrieben, in der von uns benutzten Shpol'skii-Matrix

komplexe Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle. Berechnungen zeigen für verschiedene große Farbstoffmoleküle in verschiedenen Shpol'skii-Matrizen die unterschiedlichen Lagen [123,124]. Experimentelle sowie theoretische Untersuchungen an Shpol'skii-Systemen bestehend aus verschiedenen langen Alkan-Ketten [122] geben weiteren Aufschluss über die Anordnungsmöglichkeiten von Terrylen-Molekülen in der Matrix. Durch die genaue Position der besonders starken Fluoreszenz-Bande um $(246 \pm 7) \text{ cm}^{-1}$, die durch den Null-Phononen-Übergang definiert ist, lassen sich verschiedene Lagen der Moleküle in der Matrix definieren. In allen Matrizen zeigen sich zwei dominante Positionen, wobei Terrylen entweder wohldefiniert in das Gitter substituiert wird, oder es sich in der Nähe von Defekten befindet, wo die Position nicht streng definiert ist und eine stärkere Elektron-Phonon-Kopplung herrscht. In den langkettigen Alkanen (Tetra- und Hexadecan) treten darüber hinaus zwei weitere, weniger besetzte Positionen auf. Diese werden mit Fehlanpassungen des in das Gitter eingebauten Terrylens erklärt. Die beste Anpassung erhält man in Decan mit einer mittleren Länge von 1,35 nm. Die an kristallinen Positionen gemessenen Vibrationsspektren sind einander ähnlich. Dazu erscheint selten ein weiteres Spektrum, welches dem in Polyethylen diskutierten Typ 2 [121] ähnlich ist und mit einer zweiten stereoisomeren Struktur in Verbindung gebracht wird. Im einkristallinen Wirt-System *p*-Terphenyl [36] zeigen sich nach einer Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen vier nicht äquivalente Positionen, an denen Terrylen ins Kristallgitter eingebaut werden kann. Im unteren Spektralbereich kleiner Wellenzahlen weisen sie zusätzliche Vibrationen auf, was für eine gitterinduzierte, nicht planare Störung des Terrylen-Gerüsts spricht.

Die von uns gemessenen Spektren lassen sich damit durch die Existenz zweier unterschiedlicher Zustände erklären, in denen sich das Molekül befinden kann und in denen es die für den Zustand charakteristische Fluoreszenz emittiert. Die Fluoreszenz, im Zustand bei höheren Wellenzahlen (Lage 2) ist etwa 3 bis 4 mal weniger intensiv als im Zustand bei geringeren Wellenzahlen (Lage 1). Das Gesamtspektrum in Abb. 3.26 erfolgt somit aus der Superposition der beiden Einzelspektren. Am gleichen Molekül wurde die Absorptionslinie gemessen (Abb. 3.12) und es zeigte sich, dass diese um etwa einen Faktor 8 gegenüber dem typischen Wert verbreitert ist und zusätzlich Lücken mit verschwindender Intensität aufweist. Diese Lücken lassen sich durch eine Veränderung der Lage des Moleküls erklären. Nachdem das Molekül in Laserresonanz (Lage 1) angeregt wurde, kann es durch Fluoreszenzemission in einer zweiten Lage (Lage 2) relaxieren. Eine erneute Anregung ist erst wieder möglich, wenn es zurück in die Laserresonanz in Lage 1 gesprungen ist, da der spektrale Abstand der Absorptionslinien entsprechend der spektralen Verschiebung der Fluoreszenz von 8 cm^{-1} etwa 200 GHz beträgt. Die Verbreiterung der Anregungslinie wird vermutlich durch hochfrequente spektrale Sprünge kurzer Reichweite von Zwei-Niveau-Systemen in der gestörten Umgebung des Moleküls verursacht. Eine Verbreiterung der Spektrallinien durch die große Halbwertsbreite der Anregungslinie von etwa 400 MHz kann im Fluoreszenzspektrum nicht aufgelöst werden

Das für Terrylen in Polyethylen diskutierte Spektrum vom Typ 2 [121], das sich gegenüber dem konventionellen Typ 1 durch ein Singulett anstatt eines Dubletts um 1270 cm^{-1} und keine 240 cm^{-1} - sondern eine 212 cm^{-1} -Progression auszeichnet, wurde in unseren Messungen nicht beobachtet. Vermutlich war dies für eine spektroskopische Untersuchung zu instabil. Die Ursache für dieses Verhalten wird mit dem Aufbau der

Polymer-Matrix in Verbindung gebracht. Polyethylen verfestigt sich als polykristalline Matrix, in der kleine kristalline Bereiche durch amorphe Regionen verbunden sind. Spektren vom Typ 1, die mehr Vibrationen aufweisen, werden den dichteren und geordneteren kristallinen Bereichen zugeordnet. Dort sollten stärkere sterische Effekte zu erwarten sein als in den amorphen Bereichen, wo das Molekül weniger verzerrt werden kann. In den amorphen Bereichen sollte sich also der wesentlich seltener zu beobachtende Typ 2 zeigen, da diese Bereiche mehr Dynamik durch Zwei-Niveau-Systeme aufweisen. Für diese Erklärung spricht ebenfalls eine bessere Photostabilität in den Spektren vom Typ 1 aus den kristallinen Bereichen.

3.5 Raman-Spektroskopie und Fluoreszenz-Feinstruktur

Mit den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Fluoreszenzspektren wurde Schwingungsspektroskopie auf Einzelmolekülebene betrieben. Die vibratorischen Banden des Terrylen lassen sich sehr gut auflösen. Interessant ist die Frage, ob diese Linien mit Raman-spektroskopischen Messungen reproduziert werden können. Zur Untersuchung einzelner bzw. weniger Moleküle wird hierzu die orts aufgelöste oberflächenverstärkte Resonanz-Raman Streuung (SERRS¹⁴) angewandt.

Die für die Experimente benötigten metallischen Nanopartikel werden auf zwei Arten präpariert. Für die Messung der Übersichtsspektren in Abb. 3.27 werden elektrochemisch hergestellte Silberpartikel verwendet, die mittels Doppelpuls-Abscheidung von Silber auf einem mit ITO¹⁵ beschichteten Deckglas, das als Elektrode benutzt wird, entstehen [125]. Auf die Oberfläche, auf der sich die Partikel mit einer definierten Größe von 100 bis 300 nm befinden, werden anschließend 10 µl einer 10⁻⁵-molaren Lösung von Terrylen in Dichlormethan aufgetropft.

Für die Spektren in Abb. 3.28 und 3.29 wird eine Probe benutzt, bei der die Moleküle an koagulierten Silber-Kolloiden adsorbiert sind. Dazu wird der Kolloid-Lösung, die nach einer Methode von Lee und Meisel [98] aus in Wasser gelöstem Silbernitrat und Trinatriumcitrat hergestellt ist, eine geringe Farbstoffmenge zugegeben und einige Stunden stehen gelassen. Damit wird den Farbstoffmolekülen Gelegenheit gegeben, an den Kolloiden zu adsorbieren. Danach werden ca. 50 µl der Kolloid-Farbstoff-Lösung auf einen Objektträger gegeben. Eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung der Probenoberfläche, auf der die einzelnen Silberpartikel zu erkennen sind, ist in Abb. 2.35 gezeigt. Details zur Präparation sind in [126] zu finden.

Wenn nach den Präparationen das Lösungsmittel verdampft ist, kann die Probe in das Raumtemperatur-Mikroskop eingebaut und die Messungen durchgeführt werden. Die Anregung erfolgt innerhalb eines elektronischen Übergangs des Moleküls mit einer Wellenlänge von $\lambda = 488,0$ nm eines *single-line* Argon-Ionen-Lasers¹⁶. Die elektronischen Übergänge sind im Fluoreszenz-Anregungsspektrum des Ensembles in Abb. 3.2 zu erkennen. Ein holografisches Bandsperrfilter schwächt die Anregungswellenlänge im Detektionskanal um 6 Größenordnungen.

¹⁴ surface enhanced resonance Raman scattering

¹⁵ ITO bezeichnet Indium-Zinnoxid, ITO ist im optischen Wellenlängenbereich transparent und weist eine elektrische Leitfähigkeit auf.

¹⁶ Argon-Ionen Laser 60X-200, American Laser Corporation, USA

Zur Messwertaufnahme wird zunächst eine konfokale Abbildung der Probenoberfläche angefertigt, um *Raman*-aktive Bereiche zu identifizieren. Diese Bereiche werden anschließend in den Fokus des Mikroskops positioniert und spektroskopiert. Das Spektrometer ist baugleich mit dem oben benutzten und wird mit einem 1200 Linien/mm-Gitter betrieben, die stickstoffgekühlte CCD-Kamera besitzt eine Auflösung von 100×1340 Bildpunkten. Die spektrale Auflösung beträgt in Abb. 3.27 8 cm^{-1} und in den folgenden Spektren 4 cm^{-1} .

Die beiden in Abb. 3.27 dargestellten SERRS-Spektren zeigen eine Übersicht über den Spektralbereich bis 2250 cm^{-1} . Die Spektren sind an verschiedenen Probenorten aufgezeichnet und zeigen als charakteristische Eigenschaft, dass einzelne Spektrallinien in beiden Spektren auftauchen, einige jedoch in ihrer Intensität unterschiedlich sind oder nur in einem Spektrum erscheinen. Neben der weiter unten noch detaillierter dargestellten „*fingerprint*“-Region ab 1250 cm^{-1} zeigen sich im Bereich kleiner Wellenzahlen dominante Banden bei 247, 439 (nur im oberen Spektrum), 536 und 588 cm^{-1} , sowie weitere weniger intensive Linien bei 355 und 491 cm^{-1} . Dieser Bereich lässt sich gut mit Fluoreszenzspektren von Terrylen in Polyethylen aus der Literatur [121] vergleichen. Die Linie bei 247 cm^{-1} , deren Maximum aufgrund der Filterkante vermutlich etwas höherwellig verschoben und deren Intensität vermutlich beschnitten ist, zeigt sich im Fluoreszenzspektrum bei 243 cm^{-1} . Sie entspricht einer Streckschwingung des gesamten Moleküls und ist an einigen Kombinationsschwingungen beteiligt, wie es schon im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde. Deren Oberton zeigt sich im Fluoreszenz- wie im SERRS-Spektrum bei einer Wellenzahl von 491 cm^{-1} . Zwei weitere Linien lassen sich im Fluoreszenzspektrum bei 439 und 536 cm^{-1} finden. Der Bande bei 439 cm^{-1} werden C-C-C-Streckungen entlang der Mittelbindung der Endeinheiten und Streckungen der kurzen Achse in der Mitteleinheit zugeordnet, die Schwingung bei 536 cm^{-1} wird mit Streckungen der kurzen Achse der Endeinheiten erklärt. Die Linien bei 355 und 588 cm^{-1} lassen sich ebenfalls Banden im Fluoreszenzspektrum zuordnen.

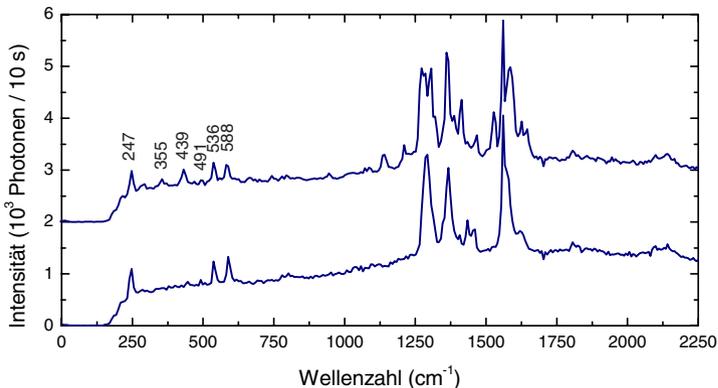


Abbildung 3.27. Raman-Spektren (SERRS) von einzelnen oder wenigen Terrylen-Molekülen, die an verschiedenen Probenorten aufgezeichnet wurden. Die Anregungswellenlänge beträgt 488 nm . Zur besseren Übersichtlichkeit ist das obere Spektrum um 2 Einheiten angehoben. Die Linien im Spektralbereich kleiner Wellenzahlen lassen sich mit Fluoreszenzbanden vergleichen. Je nach Probenort erscheinen die Linien mit unterschiedlicher relativer Intensität.

Der Untergrund, der dem gesamten Spektrum unterlegt ist, lässt sich mit der nicht vollständig gelöschten Fluoreszenz von Molekülen erklären, die sich nicht direkt an der metallischen Oberfläche der Probe befinden. Im Fluoreszenz-Spektrum des Ensembles in Abb. 3.2, das bei der gleichen Anregungswellenlänge von 488 nm aufgezeichnet ist, zeigt sich in dem hier betrachteten Wellenlängenbereich von 490 bis 550 nm eine nicht verschwindende Fluoreszenz. Da die Fluoreszenzlöschung sowie die Oberflächenverstärkung kontraproduktive abstandsabhängige Prozesse sind, werden vermutlich Moleküle, die aufgrund ihrer Entfernung von der Oberfläche Fluoreszenz zeigen, keinen Beitrag zum SERRS-Signal liefern und umgekehrt.

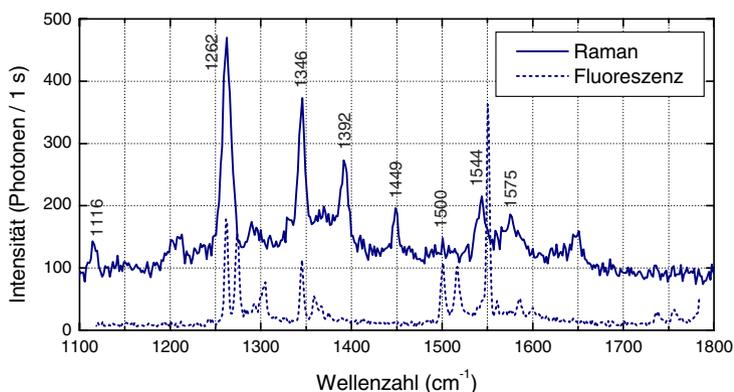


Abbildung 3.28. Raman-Spektrum (SERRS) von einzelnen oder wenigen Terrylen-Molekülen auf einer Oberfläche mit Silber-Nanopartikeln. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Fluoreszenzspektrum ist dieses dem Raman-Spektrum unterlegt.

Die „fingerprint“-Region ist detailliert in Abb. 3.28 gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der bei tiefen Temperaturen gemessenen Fluoreszenz ist ein repräsentatives Fluoreszenzspektrum dem SERRS-Spektrum unterlegt. Hier zeigt sich sehr schön, wie einzelne Spektrallinien durch das Raman-Spektrum reproduziert werden. Dies ist der Fall bei der Fundamentalschwingung mit einer Wellenzahl von 1262 cm^{-1} und einer kaum sichtbaren Kombinationsschwingung bei etwa 1500 cm^{-1} . Ebenso ist die Fundamentalschwingung bei 1346 cm^{-1} *Raman* aktiv. Daneben treten weitere Linien auf, die entweder nur *Raman*-aktiv sind oder nur im Fluoreszenzspektrum erscheinen. Insbesondere werden die dominanten Fluoreszenz-Banden bei 1274 cm^{-1} und deren Progression bei 1516 cm^{-1} sowie die intensivste Bande bei 1550 cm^{-1} nicht in dieser SERRS-Messung reproduziert.

Das Phänomen des individuellen Verhaltens einzelner Moleküle, deren Spektren an verschiedenen Orten aufgezeichnet werden, wird ebenfalls bei den detaillierten Spektren sichtbar. In Abb. 3.29 sind mehrere Spektren zusammengestellt und zur besseren Übersichtlichkeit jeweils um 0,5 Einheiten gegeneinander verschoben. Auch hier treten neue Banden auf bzw. verschwinden andere. Ebenso verändern sich die relativen Intensitäten zwischen einzelnen Banden. Die Fluktuationen in den Spektren haben mehrere Ursachen. Die Auswahlregeln für SERRS-Messungen sind gegenüber klassischen Raman-Messungen modifiziert, da sie stark von der jeweiligen Kopplung des Moleküls an die

Oberfläche bzw. an das Silber-Nanopartikel abhängig sind. Da die Wechselwirkung zwischen Molekül, Oberfläche und Silberpartikel sehr komplex ist, sind abweichende Auswahlregeln für verschiedene Orte zu erwarten. Darüber hinaus entfällt eine Ensemble-Mittelung. Es ist anzunehmen, dass sehr wenige bzw. einzelne Moleküle spektroskopiert werden, da sich das am Ensemble gemessene Spektrum in Abb. 3.30 bzw. durch Rechnungen vorausgesagten Linien, die in Tabelle 3.7 zusammengefasst sind, erst durch Superposition mehrerer hier gemessener Einzelspektren ergeben.

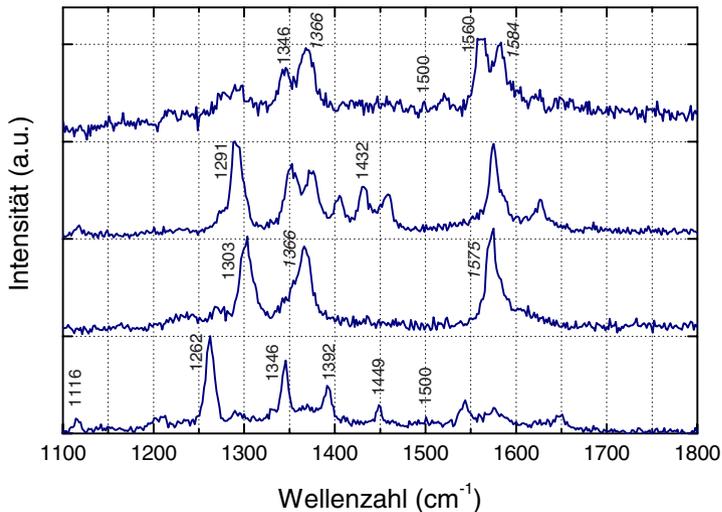


Abbildung 3.29. Vergleich mehrerer Raman-Spektren (SERRS) von Terrylen, die an verschiedenen Orten aufgezeichnet wurden. Es zeigen sich für jedes Spektrum individuelle Intensitätsverhältnisse zwischen den Banden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren um jeweils eine Einheit gegeneinander verschoben. Banden, die mit Kohlenstoff-Verunreinigungen in Verbindung gebracht werden, sind mit kursiven Ziffern beschriftet.

Mit den weiteren Spektren lassen sich die in der Fluoreszenz auftretenden Linien bei $1560/1584\text{ cm}^{-1}$ und die Bande bei 1303 cm^{-1} ebenfalls reproduzieren, jedoch erscheinen diese im SERRS-Spektrum weitaus intensiver als im Fluoreszenzspektrum. Ebenfalls hat die Struktur im Fluoreszenzspektrum um 1359 cm^{-1} entsprechende Pendants in den Raman-Spektren. Der Vergleich zwischen den experimentellen SERRS-Daten aus mehreren Spektren und Fluoreszenzdaten ist in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Dort werden die Daten ebenfalls mit theoretisch berechneten Raman-Spektren [105] verglichen. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den vorhergesagten und den experimentell bestimmten spektralen Positionen. Jedoch werden durch die Rechnung nicht alle experimentell gefundenen Linien erfasst, wie auch durch das Experiment nicht alle vorhergesagten Linien tatsächlich auftreten. Dies ist nicht erstaunlich, da die klassischen Auswahlregeln der Raman-Spektroskopie nur bedingt für oberflächenverstärkte Raman-Messungen anwendbar sind. Ebenfalls weichen die relativen Intensitäten, die hier nicht dargestellt sind, aus den gleichen Gründen voneinander ab. In der Tabelle zeigt sich nochmals die gute Vergleichbarkeit der in der Fluoreszenz sowie in den SERRS-Messungen sichtbaren Banden.

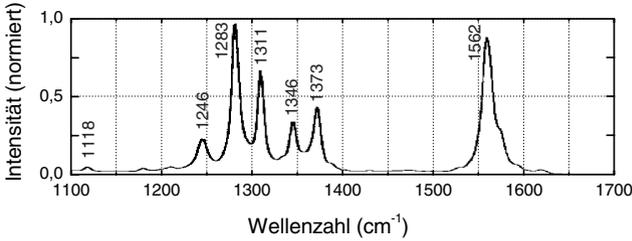


Abbildung 3.30. Raman-Spektrum, das an einer Ensemble-Probe von Terrylen gemessen wird (aus [129]).

Raman-Streuung		Fluoreszenz
SERRS (cm^{-1})	berechnet (cm^{-1})	in <i>n</i> -Octadecan (cm^{-1})
1116	1117	
1262		1261
1291	1289	
1303		1304
1346	1344	1345
1392	1387	
1432	1435	
1449	1440	
1501 (239+1262)		1501 (240+1261)
1560	1564	1561
1584		1585

Tabelle 3.7. Gegenüberstellung experimenteller Daten aus SERRS-Messungen an Terrylen bei Raumtemperatur, berechneter Daten [105] und Fluoreszenzmessungen bei 1,8 K. Die Ergebnisse mehrerer Einzelspektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literatur- sowie Fluoreszenzdaten.

Weiterhin ist SERRS eine sehr empfindliche Messmethode, die schon auf kleinste Verunreinigungen reagiert. So treten in einigen Spektren der Abb. 3.29 zwei ausgeprägte Banden um 1366 und 1575 cm^{-1} auf, wobei nur die Linie bei 1366 cm^{-1} einer sehr untergeordneten Bande im Fluoreszenzspektrum zugeordnet werden könnte. Es handelt sich bei diesen Linien vermutlich um graphitische Verunreinigungen durch Bruchstücke von Terrylen oder Agglomerationen von Kohlenstoffatomen zu nanokristallinen Einheiten. sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff zeigt durch Schwingungen in der Ebene der Graphitringe in geordneten kristallinen Bereichen eine starke Bande um 1575 cm^{-1} , durch Defekte entsteht eine weitere Bande bei 1355 cm^{-1} [127], die bei kleinen Kristalliten aufgrund der zunehmenden relativen Defektdichte auf Kosten der anderen Linie an Bedeutung gewinnt. Die Bande bei 1575 cm^{-1} verschiebt sich zusätzlich mit geringer werdender Kristallitgröße zu höheren Wellenzahlen [128]. Diese Eigenschaft lässt sich im obersten Spektrum zeigen. Die Bande bei 1575 cm^{-1} existiert nicht mehr, sondern es erscheint eine Bande bei einer höheren Wellenzahl von 1584 cm^{-1} . Darüber hinaus ist diese Linie im Vergleich zur Linie bei 1366 cm^{-1} weniger intensiv als die Bande bei 1575 cm^{-1} in den beiden mittleren Spektren. Bei den Spektren ist davon auszugehen,

dass es sich um eine Mischung von Terrylen-Molekülen, die unterschiedlich mit der Oberfläche koppeln, und leichten Kohlenstoffverunreinigungen durch Agglomerate mit verschiedenen Kristallitgrößen handelt.

Neben den im SERRS-Spektrum reproduzierten Fluoreszenzlinien existieren dominante Fluoreszenzbanden bei 1274, 1516 und 1550 cm^{-1} , die nicht Raman-aktiv sind. Bei der Betrachtung von theoretisch berechneten Infrarot-Spektren [105] lassen sich einige dieser Linien wiederfinden, da sie infrarot-aktiv aber nicht *Raman*-aktiv sind. In Tabelle 3.8 sind die Daten der berechneten Linien mit den experimentellen Fluoreszenzdaten zusammengestellt. Es zeigt sich wiederum eine gute Übereinstimmung.

IR-Spektrum berechnet (cm^{-1})	Fluoreszenz in <i>n</i> -Octadecan (cm^{-1})
1510	1516
1549	1550
1747	1756
1781	1785*

Tabelle 3.8. Gegenüberstellung berechneter IR-Spektren [105] und experimenteller Daten aus Fluoreszenzmessungen bei 1,8 K. Die IR- aber nicht *Raman*-aktiven Banden zeigen sich ebenfalls im Fluoreszenzspektrum. *Spektrallinie wurde aus der Schwingungsprogression berechnet.

Insgesamt zeigt sich eine gute Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden. Wie in Kapitel 1 ausführlicher beschrieben ist, wird aufgrund von Auswahlregeln in beiden Methoden ein verschiedener Satz von Banden angezeigt. In der Verbindung der gemessenen SERRS-Spektren mit theoretischen Infrarot-Schwingungsspektren können jedoch im wesentlichen alle mit der Fluoreszenzspektroskopie ermittelten Vibrationsbanden reproduziert werden.

Methodisch zeigt sich in den zur Verfügung stehenden Daten ein Vorteil der SERRS-Messungen gegenüber Tieftemperatur-Fluoreszenzspektroskopie zur Aufklärung der vibratorischen Feinstruktur. Obwohl die Spektren bei Raumtemperatur aufgezeichnet wurden, zeigt sich eine vergleichbare Feinstruktur wie bei den Fluoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen und eine viel bessere Feinstruktur als bei Fluoreszenzmessungen bei vergleichbaren Temperaturen. In den Fluoreszenzmessungen wird die vibratorische Feinstruktur erst bei Temperaturen des flüssigen Heliums sichtbar und erst dort kann von Vibrationspektroskopie gesprochen werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein konfokales Mikroskop mit Parabolspiegeloptik für die Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Moleküle im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu tiefen Temperaturen bei 1,8 Kelvin eingesetzt.

Untersucht wurde das organische Farbstoffmolekül Terrylen, das in einer polykristallinen Matrix aus *n*-Octadecan (Shpol'skii Matrix) eingebettet war. An diesem System konnten erfolgreich typische Experimente auf Ensemble- und Einzelmolekülbasis durchgeführt werden, um das Molekül und dessen Umgebung zu charakterisieren, sowie die Funktionsfähigkeit des Mikroskops unter Beweis zu stellen.

Mit einer schmalbandigen Lichtquelle wurde mittels Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie die statistische Feinstruktur in Ensemble-Spektren aufgezeigt und die durch die Lebensdauer limitierte natürliche Linienbreite einzelner Moleküle bestimmt. Für Terrylen in Octadecan ergibt sich durch Extrapolation auf verschwindende Anregungsleistung eine natürliche Linienbreite von (42 ± 2) MHz, was einer Lebensdauer von $(3,8 \pm 0,4)$ ns entspricht. Diese Werte stimmen gut mit den Literaturdaten für Terrylen in vergleichbaren Systemen überein. Darüber hinaus wurde das Fluoreszenz-Sättigungsverhalten und die Leistungsverbreiterung für hohe Anregungsleistungen untersucht und die charakteristischen Größen Sättigungsintensität und maximale Fluoreszenzrate bestimmt. Während der letztere Wert gut mit der Literatur übereinstimmt, ist aufgrund der nicht vollständig bekannten Intensitätsverteilung im Fokus am Ort des Moleküls aufgrund von Streuung und Brechung in der Matrix eine Bestimmung der absoluten Sättigungsintensität schwierig. Aus den relativen Werten konnte jedoch auf die grobe Orientierung der Moleküle relativ zur optischen Achse geschlossen werden. Anhand von zeitaufgelösten Messungen wurde die spektrale Aktivität einzelner Moleküle aufgezeigt, die sich durch reversible spektrale Sprünge äußert. Intensitätsabhängige Messungen und eine genaue Betrachtung des Sprungvorganges identifizieren den Vorgang als lichtinduziert.

Die Fluoreszenz-Spektroskopie erlaubt bei der Beobachtung einzelner Moleküle bei tiefen Temperaturen eine sehr detaillierte Untersuchung der vibratorischen Feinstruktur mit hoher Auflösung. Die mit hohem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis erhaltenen Daten können sehr gut mit experimentellen Ergebnissen, die in anderen Materialien gewonnen wurden, und theoretischen Vorhersagen aus der Literatur verglichen werden. Durch die Anregung mit einer schmalbandigen Lichtquelle erhält man zusätzlich Zugang zu den Energien der Vibrationsniveaus. Damit lassen sich die Ergebnisse der Fluoreszenz-Spektroskopie quantitativ mit Resultaten aus Messungen an den gleichen Molekülen mittels oberflächenverstärkter Resonanz-Raman-Streuung (SERRS) und Infrarot-Spektroskopie (theoretische Literaturdaten) vergleichen, die klassische Experimente mit spezifischen Auswahlregeln zur Aufklärung der Schwingungsstruktur darstellen. Die SERRS-Spektren zeigen eine ortsabhängige Fluktuation und Dynamik der gemessenen

Intensitäten und weisen zusätzlich Kohlenstoff-Verunreinigungen auf. Durch die Superposition mehrerer Einzelspektren und in Verbindung mit Infrarot-Daten der nicht *Raman*-aktiven Linien können im wesentlichen alle Fluoreszenzlinien reproduziert werden.

Der Einsatz eines konfokalen Mikroskops bei den durchgeführten Messungen erlaubt die räumliche Selektion innerhalb eines nahezu beugungsbegrenzten Fokus und eine sehr effiziente Anregung und Sammlung des gestreuten Fluoreszenzlichts. Diese Eigenschaften werden durch einen großen Öffnungswinkel der fokussierenden Optik begünstigt, wie es bei dem benutzten Parabolspiegel der Fall ist. Bei tiefen Temperaturen treten die hervorragenden Eigenschaften gegenüber einer konventionellen Linsen-Optik klar hervor und resultieren in einer guten orts aufgelösten Abbildung der Fluoreszenz einzelner Moleküle sowie in Spektren mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei vergleichsweise kurzen Akkumulationszeiten. Allerdings muss die Justage sehr sorgfältig durchgeführt werden, um gute Abbildungen zu erreichen.

Die fokussierenden Eigenschaften des Parabolspiegels wurden durch verschiedene Experimente charakterisiert und mit theoretischen Ergebnissen aus Vektorfeldberechnungen verglichen. Die Abbildung einer selbstleuchtenden quasi Punktlichtquelle ergibt eine Halbwertsbreite von $(0,53 \pm 0,06) \cdot \lambda$ und ist damit beugungsbegrenzt. Die konfokale Abbildung der Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls ergibt bei tiefer Temperatur von 1,8 K, wenn sich das Mikroskop in superflüssigem Helium befindet, eine Halbwertsbreite von $0,80 \cdot \lambda$ und ist damit um einen Faktor von 1,5 größer als der beugungslimitierte Wert. Dieser Wert deckt sich mit hier nicht beschriebenen konfokalen Messungen an fluoreszierenden Mikropartikeln bei Raumtemperatur [71]. Streuexperimente an Nanoteilchen ergeben bei der Fokussierung von Licht mit einem radial polarisiertem Ringmodus eine Halbwertsbreite von $0,55 \cdot \lambda$, die um einen Faktor von 1,3 größer als der theoretisch zu erwartende Wert ist. Insgesamt zeigt sich, dass sich die laterale Auflösung des Parabolspiegelmikroskop in konfokaler Betriebsart von Raumtemperatur bis zu tiefen Temperaturen nicht wesentlich ändert und nahe am beugungslimitierten Wert von etwa $0,3 \mu\text{m}$ bei einer Wellenlänge von 532 nm arbeitet. Aufgrund geringfügiger herstellungsbedingter Abweichungen von der idealen Parabelform spaltet der Fokus des Parabolspiegels in mehrere Intensitätsmaxima auf, wobei ein dominantes Hauptmaximum bestehen bleibt, wie Berechnungen und eine Abtastung der Intensität entlang der optischen Achse zeigen. Diese Abweichungen sowie Einflüsse der Probe könnten die Ursache für die nicht vollständig beugungsbegrenzte Abbildung sein.

Der Aufbau des konfokalen Mikroskops wurde für zukünftige Experimente durch einen Polarisationskonverter zur Erzeugung radialer bzw. azimuthaler Polarisation erweitert. Die Anordnung basiert auf einem modifizierten Mach-Zehnder-Interferometer bestehend aus polarisierenden Strahlteilerwürfeln und Stufenspiegeln. Der Aufbau wird eingehend erläutert und charakterisiert. Die ringförmige Mode des Ausgangsstrahls besitzt eine rotationssymmetrische Intensitätsverteilung sowie die gewünschte Polarisation für radial und azimuthal polarisiertes Licht. Insbesondere in Verbindung mit dem benutzten Mikroskop erweist sich der interferometrische Aufbau als sehr vorteilhaft, um polarisationsabhängige Reflektivitäten an einer Strahlteilerplatte auszugleichen und

einen gleichmäßig intensiven Ringmodus mit der gewünschten Polarisation im Einfallstrahl des Parabolspiegels zu erhalten. Durch eine Anordnung aus Verzögerungsplatten und Polarisationsfilter lässt sich die Stabilität beurteilen. Für die präzise und reproduzierbare Längenänderung innerhalb eines Arms des Interferometers wurde ein Linearverschieber zur Aufnahme eines Stufenspiegels entwickelt und implementiert.

Durch den Gebrauch von radial polarisiertem Licht lassen sich im Gegensatz zur Anregung mit linear bzw. zirkular polarisiertem Licht im Fokus sehr starke Komponenten in Richtung der optischen Achse generieren. Der Effekt wird durch einen hohen Öffnungswinkel begünstigt, was durch den Gebrauch eines Parabolspiegels auch für den Einsatz bei tiefen Temperaturen gewährleistet ist. Die Feldkomponenten entlang der optischen Achse können zur lokalen Feldverstärkung an metallischen Spitzen genutzt werden, um eine drastische Verbesserung der Auflösung zu erreichen. Da der Spiegel in Reflexion arbeitet, ist es möglich, derartige Experimente auch an opaken Proben durchzuführen.

Ein besonderer Vorteil des Parabolspiegels ist die im Vergleich zu Linsen-Objektiven nur geringe chromatische Aberration. Damit ist eine simultane Messung mit zwei Lichtquellen unterschiedlicher Wellenlänge möglich. Dies lässt sich beispielsweise für die präzise und simultane Ortsbestimmung zweier mit verschiedener Wellenlänge anregbarer Moleküle bzw. mit Molekülen markierter Objekte anwenden. In Verbindung mit linearer und radialer Polarisation lässt sich zusätzlich die dreidimensionale Orientierung im Raum bestimmen. Die geringe chromatische Aberration ist zudem vorteilhaft bei der Anwendung von Kurzzeitlasern.

5 Literaturverzeichnis

- [1] W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. Toschak, and H. Dehmelt, „Optical-Sideband Cooling of Visible Atom Cloud Confined in Parabolic Well“, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 233-236 (1978).
- [2] E.L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D.E. Pritchard, „Trapping of Neutral Sodium Atoms with Radiation Pressure“, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2631-2634 (1987).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57-61 (1982).
- [4] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber, „Atomic Force Microscope“, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).
- [5] J.K. Gimzewski and C. Joachim, „Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes“, *Science* **283**, 1683-1688 (1999).
- [6] H. Takano, J.R. Kenscheth, S. Wong, J.C. O'Brien, and M.D. Porter, „Chemical and Biochemical Analysis Using Scanning Force Microscopy“, *Chem Rev.* **99**, 2845-2890 (1999).
- [7] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger (eds.), „Scanning Tunneling Microscopy, 3 Bde.“, (Springer, Heidelberg, 1994).
- [8] R. Wiesendanger, „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy“, (University Press, Cambridge, 1998).
- [9] W.E. Moerner and L. Kador, „Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid“, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2535-2538 (1989).
- [10] M. Orrit and J. Bernard, „Single Pentacene Molecules Detection by Fluorescence Excitation in a p-Terphenyl Crystal“, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2716-2719 (1990), W.E. Moerner and W.P. Ambrose, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1376 (1991).
- [11] W.E. Moerner, „Examining Nanoenvironments in Solids on the Scale of a Single, Isolated Impurity Molecule“, *Science* **265**, 46-53 (1994).
- [12] W.P. Ambrose and W.E. Moerner, „Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal“, *Nature* **349**, 225-227 (1991).
- [13] Th. Basché and W.E. Moerner, “Optical modification of a single impurity molecule in a solid” *Nature* **355**, 335-337 (1992).
- [14] Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit, „Ten Years of Single-Molecule Spectroscopy“, *J. Phys. Chem. A* **104** 1 (2000).
- [15] T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, U.P. Wild (eds.), “Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy” (VCH, Weinheim, 1997).

- [16] W.E. Moerner and M. Orrit, „Illuminating Single Molecules in Condensed Matter“, *Science* **283**, 1670-1676 (1999).
- [17] T. Plakhotnik, E.A. Donley, and U.P. Wild, „Single-Molecule Spectroscopy“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 181-212 (1997).
- [18] M. Orrit, J. Bernard, R. Brown, and B. Lounis, „Optical Spectroscopy of Single Molecules in Solids“, *Prog. Opt.* **35**, 61-144 (1996).
- [19] L. Kador, „Recent Results of Single-Molecule Spectroscopy in Solids“, *Phys. Stat. Sol. B* **189**, 11-36 (1995).
- [20] W.E. Moerner and Th. Basché, „Optical Spectroscopy of Single Impurity Molecules in Solids“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 457-628 (1993).
- [21] X.S. Xie and J.K. Trautman, „Optical Studies of Single Molecules at Room Temperature“ *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 441-480 (1998).
- [22] W.P. Ambrose, P.M. Goodwin, J.H. Jett, A. van Orden, J.H. Werner, and R.A. Keller, „Single Molecule Fluorescence Spectroscopy at Ambient Temperature“, *Chem. Rev.* **99**, 2929-2956 (1999).
- [23] S. Weiss, „Fluorescence Spectroscopy of Single Biomolecules“, *Science* **283**, 1676-1683 (1999).
- [24] G. Seisenberger, M.U. Ries, T. Endreß, H. Büning, M. Hallek, and C. Bräuchle, „Real-Time Single-Molecule Imaging of the Infection Pathway of an Adeno-Associated Virus“, *Science* **294**, 1929-1932 (2001).
- [25] J.R. Lakowicz, „Principles of Fluorescence Spectroscopy“, (Plenum Press, New York, 1983).
- [26] H.G.O. Becker, „Einführung in die Photochemie“, (Thieme, Stuttgart, 1983).
- [27] H. Haken, H.C. Wolf, „Molekülphysik und Quantenchemie“, (Springer, Berlin, 1998).
- [28] W. Schmidt, „Optische Spektroskopie“, (VCH, Weinheim, 1994).
- [29] M. Klessinger, „Konstitution und Lichtabsorption organischer Farbstoffe“, *Chemie in unserer Zeit* **12**, 1-10 (1978).
- [30] W.P. Ambrose, Th. Basché, and W.E. Moerner, „Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a p-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation“, *J. Chem. Phys.* **95**, 7150-7163 (1991).
- [31] A.M. Stoneham, „Shapes of Inhomogeneously Broadened Resonance Lines in Solids“, *Rev. Mod. Phys.* **41**, 82-108 (1969).
- [32] W. Demtröder, „Laser Spectroscopy“, (Springer, Berlin, 1998).
- [33] K.K. Rebane and L.A. Rebane, „Basic Principles and Methods of Persistent Spectral Hole-Burning“ in: W.E. Moerner (ed.), *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Application*, (Springer, Berlin, 1988).
- [34] D. Haarer, „Photochemical Hole-Burning in Electronic Transitions“ in: W.E. Moerner (ed.), *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Application*, (Springer, Berlin, 1988).

- [35] K.K. Rebane, „Impurity Spectra of Solids“, (Plenum Press, New York, 1970).
- [36] S. Kummer, F. Kulzer, R. Kettner, Th. Basché, C. Tietz, C. Glowatz, C. Kryschi, „Absorption, excitation, and emission spectroscopy of terrylene in p-terphenyl: Bulk measurements and single molecule studies“, *J. Chem. Phys.* **107**, 7673 (1997).
- [37] S. Kummer, S. Mais, and Th. Basché, „Measurement of Optical Dephasing of a Single Terrylene Molecule with Nanosecond Time Resolution“, *J. Phys. Chem.* **99**, 17078-17081 (1995).
- [38] M. Vácha, Y. Liu, H. Nakatsuka, and T. Tani, „Inhomogeneous and single molecule line broadening of terrylene in a series of crystalline n-alkanes“, *J. Chem. Phys.* **106**, 8324 (1997).
- [39] W.H. Hesselink and D.A. Wiersma, „Optical dephasing and vibronic relaxation in molecular mixed crystals: A picosecond photon echo and optical study of pentacene in naphthalene and p-terphenyl“, *J. Chem. Phys.* **73**, 648-663 (1980).
- [40] S. Voelker, R.M. MacFarlane, and J.H. van der Waals, „Frequency shift and dephasing of the $S_1 \leftarrow S_0$ Transition of free-base prophin in an n-octane crystal as a function of temperature“, *Chem. Phys. Lett.* **53**, 8-13 (1977).
- [41] T. Irngartinger, H. Bach, A. Renn, and U.P. Wild, „Fluorescence Microscopy of single molecules: Temperature dependence of Linewidths“, in: R.W. Munn, A. Miniewicz, B. Kuchta (eds.): *Electrical and related properties of organic solids*, 357-367, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997).
- [42] A. Zumbusch, L. Fleury, R. Brown, J. Bernard, and M. Orrit, „Probing individual two-level systems in a polymer by correlation of single molecule fluorescence“, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3584-3587 (1993).
- [43] J. Kikas, P. Schellenberg, and J. Friedrich, „Temperature broadening of impurity transitions in the crystalline and glassy phase of benzophenone“, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 143-147 (1993).
- [44] L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown, J. Bernard, „Spectral diffusion and individual two-level systems probed by fluorescence of single terrylene molecules in a polyethylen matrix“, *J. Lumin.* **56**, 15 (1993).
- [45] I. Deperasińska, B. Kozankiewicz, I. Biktchantaev, and J. Sepioł, „Anomalous Fluorescence of Terrylene in Neon Matrix“, *J. Phys. Chem. A* **105**, 810-814 (2001).
- [46] U.P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta, and A. Renn, „Single molecule spectroscopy: Stark effect of pentacene in p-terphenyl“, *Chem. Phys. Lett.* **193**, 451-455 (1992).
- [47] M. Orrit, J. Bernhard, A. Zumbusch, and R.I. Personov, „Stark effect on single molecules in a polymer matrix“, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 595-600 (1992).
- [48] M. Croci, H.-J. Müschenborn, F. Güttler, A. Renn, and U.P. Wild, „Single molecule spectroscopy: pressure effect on pentacene in p-terphenyl“, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 71-77 (1993).

- [49] J. Friedrich and D. Haarer, „Photochemisches Lochbrennen und optische Relaxationsspektroskopie in Polymeren und Gläsern“, *Angew. Chem.* **96**, 96-123 (1984).
- [50] S. Kummer, T. Basché, and C. Bräuchle, „Terrylene in p-terphenyl: a novel single crystalline system for single molecule spectroscopy at low temperatures“, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 309-316 (1994), *Chem. Phys. Lett.* **232**, 414 (1995).
- [51] É.V. Shpol'skii and L.A. Klimova, „On the origin of the hyperfine structure in the luminescence spectra of aromatic hydrocarbons at low temperatures“, *Opt. Spec.* **7**, 499-500 (1959).
- [52] É.V. Shpol'skii, „Problems of the origin and structure of the quasilinear spectra of organic compounds at low temperatures“, *Sov. Phys. Usp.* **5**, 522-531 (1962).
- [53] É.V. Shpol'skii, „New Data on the nature of the quasilinear spectra of organic compounds“, *Sov. Phys. Usp.* **6**, 411-427 (1963).
- [54] Th. Basché, W.P. Ambrose, and W.E. Moerner, „Optical spectra and kinetics of single impurity molecules in a polymer: spectral diffusion and persistent spectral hole burning“ *J. Opt. Soc. Am.* **B9**, 829-836 (1992).
- [55] B. Kozankiewicz, J. Bernard, and M. Orrit, „Single molecule lines and spectral hole burning of terrylene in different matrices“, *J. Chem. Phys.* **101**, 9377 (1994).
- [56] Y. Durand, A. Bloëß, J. Köhler, E.J.J. Groenen, and J. Schmidt, „Spectral diffusion of individual pentacene, terrylene, and dibenzanthanthrene molecules in n-tetradecane“, *J. Chem. Phys.* **114**, 6843-6850 (2001).
- [57] M. Orrit and J. Bernard, „Single molecule spectroscopy“, *Mod. Phys. Lett.* **B5**, 747-751 (1991).
- [58] E. Geva, J. Skinner, „Theory of Single-Molecule Optical Line-Shape Distribution in Low-Temperature Glasses“, *J. Phys. Chem. B* **101**, 8920-8932 (1997).
- [59] H. Talon, L. Fleury, J. Bernard, and M. Orrit, „Fluorescence excitation of single molecules“, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 825-828 (1992).
- [60] R.H. Webb, „Confocal optical microscopy“, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 427-471 (1996).
- [61] W. Göhde, J. Tittel, Th. Basché, C. Bräuchle, U.C. Fischer, H. Fuchs, „A low temperature scanning vonfocal and near-field optical microscope“, *Rev. Sci. Instrum.* **68** 2466 (1997)
- [62] M. Vacha, H. Yokoyama, T. Tokizaki, M. Furuki, T. Tani, „Laser scanning microscope for low temperature single molecule and microscale spectroscopy based on gradient index optics“, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 2041-2045 (1999).
- [63] J.-M. Segura, A. Renn, B. Hecht, „A sample-scanning confocal optical microscope for cryogenic operation“, *Rev. Sci. Instrum.* **71** 1706 (2000).
- [64] T. Wilson, „Confocal Microscopy“, (Academic Press, London, 1990).
- [65] T. Wilson, C. Sheppard, „Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy“, (Academic Press, London, 1984).

- [66] T.F. Johnston, Jr., R.H. Brady, and W. Proffitt, „Powerful single-frequency ring dye laser spanning the visible spectrum”, *Appl. Opt.* **21**, 2307-2316 (1982).
- [67] S.M. Nie, S.R. Emory, „Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering”, *Science* **275**, 1102-1106 (1997).
- [68] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari, M.S. Feld, „Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667-1670 (1997).
- [69] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, and M.S. Feld, „Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy”, *Chem. Rev.* **99**, 2957-2975 (1999).
- [70] M.A. Lieb, „Mikroskopie mit Parabolspiegeloptik”, (A. Lieb, Schaffhausen, Schweiz, 2002, ISBN 3-8311-3424-3 und Dissertation, Universität Siegen, 2001).
- [71] A. Drechsler, M.A. Lieb, C. Debus, and A.J. Meixner, „Confocal microscopy with a high numerical aperture parabolic mirror”, *Optics Express* **9**, 637-644 (2001).
- [72] M.A. Weber, „Hochauflösende Lasermikroskopie an einzelnen Molekülen”, (Franzbecker, Hildesheim, Deutschland, 1999 und Dissertation, Universität Siegen, 1999).
- [73] H.J. Hug, B. Stiefel, P.J.A. van Schendel, A. Moser, S. Martin, and H.J. Güntherodt, „A low temperature ultrahigh vacuum scanning force microscope”, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3625-3640 (1999).
- [74] M.A. Lieb, A.J. Meixner, „A high numerical aperture parabolic mirror as imaging device for confocal microscopy”, *Optics Express* **8**, 458 – 474 (2001).
- [75] E. Wolf, „Electromagnetic diffraction in optical systems. I. An integral representation of the image field”, *Proc. Roy. Soc. A* **253**, 349-357 (1959).
- [76] P. Török, P. Varga, Z. Laczik, and G.R. Booker, „Electromagnetic diffraction of light focused through a planar interface between materials of mismatched refractive indices: an integral representation”, *J. Opt. Soc. Am. A* **12**, 325-332 (1995).
- [77] R. Gallacchi, S. Kölsch, H. Knepp, and A.J. Meixner, „Well-shaped fiber tips by pulling with a foil heater”, *J. Microscopy* **202**, 182-187 (2001).
- [78] J.A. Veerman, A.M. Otter, L. Kuipers, and N.F. van Hulst, „High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling”, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3625-3640 (1999).
- [79] D.G. Hall, „Vector-beam solutions of Maxwell’s equation”, *Opt. Lett.* **21**, 9-11 (1996).
- [80] K.S. Youngworth and T.G. Brown, „Focusing of high numerical aperture cylindrical-vector beams”, *Opt. Express* **7**, 77-87 (2000).
- [81] S. Quabis, R. Dorn, M. Eberler, O. Glöckl, and G. Leuchs, „Focusing light to a tighter spot”, *Opt. Commun.* **179**, 1-7 (2000).
- [82] J.R. Fontana and R.H. Pantell, „A high-energy, laser accelerator for electrons using the inverse Cherenkov effect”, *J. Appl. Phys.* **54**, 4285-4288 (1983).

- [83] L. Novotny, M.R. Beversluis, K.S. Youngworth, and T.G. Brown, „Longitudinal field modes probed by single molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5251-5254 (2001).
- [84] L. Novotny, E.J. Sánchez, and X.S. Xie, „Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order Hermite-Gaussian beams” *Ultramicroscopy* **71**, 21-29 (1998).
- [85] E.J. Sánchez, L. Novotny, and X.S. Xie, „Near-Field Fluorescence Microscopy Based on Two-Photon Excitation with Metal Tips”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4014-4017 (1999).
- [86] K.S. Youngworth and T.G. Brown, „Inhomogenous polarization in scanning optical microscopy”, in C.J. Cogswell, T. Wilson (Hrsg.), *Proc. SPIE* **3919**, 75-85 (2000).
- [87] D.W. Pohl, „Operation of a Ruby laser in the purely transverse electric mode TE₀₁“, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 266-267 (1972).
- [88] Y. Mushiake, K. Matsumura, and N. Nakajima, „Generation of radially polarized optical beam mode by laser oscillation”, *Proc. IEEE* **60**, 1107-1109 (1972).
- [89] A.V. Nesterov, V.G. Niziev, and V.P. Yakunin, „Generation of high-power radially polarized beam”, *J. Phys. D* **32**, 2871-2875 (1999).
- [90] T. Erdogan, O. King, G.W. Wicks, D.G. Hall, E.H. Anderson, and M.J. Rooks, „Circularly symmetric operation of a concentric-circle-grating, surface-emitting, AlGaAs/GaAs quantum-well semiconductor laser”, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1921-1933 (1992).
- [91] R. Yamaguchi, T. Nose and S. Sato, „Liquid crystal polarizers with axially symmetrical properties”, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **28**, 1730-1731 (1989).
- [92] M. Stalder and M. Schadt, „Linearly polarized light with axial symmetry generated by liquid-crystal polarization converters”, *Opt. Lett.* **21**, 1948-1950 (1996).
- [93] S.C. Tidwell, D.H. Ford and W.D. Kimura, „Generating radially polarized beams interferometrically”, *Appl. Opt.* **29**, 2234-2239 (1990).
- [94] S.C. Tidwell, G.H. Kim and W.D. Kimura, „Efficient radially polarized laser-beam generation with a double interferometer”, *Appl. Opt.* **32**, 5222-5229 (1993).
- [95] E.G. Churin, J. Hoßfeld and T. Tschudi, „Polarization configurations with singular point formed by computer generated holograms”, *Opt. Commun.* **99**, 13-17 (1993).
- [96] S. Quabis, R. Dorn, O. Glöckle, M. Reichle, and M. Eberler, „Reduction of the spot size by using a radially polarized laser beam”, *Proc. SPIE* **4429**, 105-111 (2000).
- [97] M. Born, E. Wolf, „Principles of Optics”, 7th edition (Cambridge University Press, Cambridge, 1999), Kapitel 8.3.3.
- [98] P.C. Lee, D. Meisel, „Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols“, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982).

- [99] P. Tchénio, A.B. Myers, W.E. Moerner, „Optical studies of single terrylene molecules in polyethylene”, *J. Lumin.* **56**, 1 (1993).
- [100] P. Tchénio, A.B. Myers, W.E. Moerner, „Vibrational analysis of the dispersed fluorescence from single molecules of terrylene in polyethylene”, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 325 (1993).
- [101] W.E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irrgartinger, M. Croci, V. Palm, and U.P. Wild, „Optical Probing of Single Molecules of Terrylene in a Shpol'skii Matrix: A Two-State Single-Molecule Switch”, *J. Phys. Chem.* **98**, 7382 (1994).
- [102] A. Müller, W. Richter, and L. Kador, „Pressure effects on single molecules of terrylene in *p*-terphenyl”, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 547-554 (1995).
- [103] L. Kador, A. Müller, and W. Richter, „Single-molecule spectroscopy and persistent hole burning of terrylene in *p*-terphenyl: External-field effects”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **291**, 23 (1996).
- [104] A. Bohnen, K.-H. Koch, W. Lüttke, and K. Müllen, „Oligorylene as a Model for Poly(perinaphthalene)”, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **29**, 525-527 (1990).
- [105] M. Rumi, G. Zerbi, and K. Müllen, „Vibrational and nonlinear optical properties of rylenes calculated by *ab initio* methods”, *J. Chem. Phys.* **108**, 8662-8670 (1998).
- [106] P. Suppan, „Solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states”, *J. Photochem. Photobiol. A* **50**, 293-330 (1990).
- [107] Y.H. Meyer, P. Plaza, and K. Müllen, „Ultrafast spectroscopy of soluble terrylene and quaterrylene”, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 643-648 (1997).
- [108] E. Clar, „Polycyclic Hydrocarbons”, (Academic Press, Springer, Berlin, 1964), p. 226
- [109] J. Sepioł, J. Jasny, J. Keller, U.P. Wild, „Single molecules observed by immersion mirror objective. The orientation of terrylene molecules via the direction of its transition dipole moment”, *Chem. Phys. Lett.* **273**, 444-448 (1997).
- [110] L.A. Nakhimovsky, M. Lamotte, J. Jousot-Dubien, „Handbook of Low Temperature Electronic Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [111] T. Irrgartinger, A. Renn, G. Zumhofen, and U.P. Wild, „Temperature dependence of single-molecule line widths: Terrylene in *n*-alkane matrices”, *J. Lumin.* **76&77**, 279 (1998).
- [112] Th. Basché, S. Kummer, and C. Bräuchle, „Optical spectroscopy of single pentacene molecules in an ordered and a disordered *p*-terphenyl crystal”, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 116-123 (1994).
- [113] J. Sepioł, A. Starukhin, T.Y. Latychesvskaia, J. Jasny, A. Renn, and U.P. Wild, „Imaging and spectroscopy of terrylene molecules isolated in vapor-deposited *n*-alkane matrices”, *Chem. Phys.* **247**, 35-40 (1999).

- [114] T. Plakhotnik, W.E. Moerner, V. Palm, and U.P. Wild, „Single molecule spectroscopy: maximum emission rate and saturation intensity”, *Opt. Commun.* **114**, 83-88 (1995).
- [115] E.A. Donley, V. Burzomato, U.P. Wild, and T. Plakhotnik, „The distribution of line widths of single probe molecules in a crystalline host at milliKelvin temperatures”, *J. Lumin.* **83-84**, 255-259 (1999).
- [116] A.-M. Boiron, B. Lounis, and M. Orrit, „Single molecules of dibenzanthanthrene in *n*-hectadecane”, *J. Chem. Phys.* **105**, 3969-3974 (1996).
- [117] G.F. Imbusch and R. Kopelman, „Optical Spectroscopy of Electronic Centers” in: W.M. Yen, P.M. Selzer (eds.), *Laser Spectroscopy of Solids*, (Springer, Berlin, 1981).
- [118] W. Lukosz and R.E. Kunz, „Fluorescence lifetime of magnetic and electric dipoles near a dielectric interface”, *Opt. Commun.* **20**, 195-199 (1977).
- [119] G.S. Harms, T. Irngartinger, D. Reiss, A. Renn, and U.P. Wild, „Fluorescence lifetimes of terylene in solid matrices”, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 533-538 (1999).
- [120] A. Lieb, persönliche Mitteilung
- [121] A.B. Myers, P. Tchénio, M.Z. Zgierski, and W.E. Moerner, „Vibronic Spectroscopy of Individual Molecules in Solids”, *J. Phys. Chem.* **98**, 10377 (1994).
- [122] K. Palewska, J. Lipinski, J. Sworakowski, J. Sepioł, H. Gygnax, E. Meister, and U.P. Wild, „Total Luminescence Spectroscopy of Terylene in Low-Temperature Shpol’skii Matrixes”, *J. Phys. Chem.* **99**, 16835-16841 (1995).
- [123] A.M. Merle, M.F. Nicol, and M.A. El-Sayed, „Investigation of the multiplet structure in Shpol’skii spectra by calculation of the aromatic-alkane-lattice interaction”, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 386-391 (1978).
- [124] E.-U. Wallenborn, E. Leontidis, K. Palewska, U.W. Suter, and U.P. Wild, „The Shpol’skii system perylene in *n*-hexane: A computational study of inclusion sites”, *J. Chem. Phys.* **112**, 1995-2002 (2000).
- [125] G. Sandmann, H. Dietz, and W. Plieth, „Preparation of Silver Nanoparticles on ITO Surfaces by a Double-Pulse Method”, *J. Electroanal. Chem.* **491**, 78-86 (2000).
- [126] A.J. Meixner, T. Vosgröne, and M. Sackrow, „Nanoscale surface-enhanced resonance Raman scattering spectroscopy of single molecules on isolated silver clusters”, *J. Lumin.* **94-95**, 147-152 (2001).
- [127] F. Tuinstra and J.L. Koenig, „Raman Spectrum of Graphite”, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126-1130 (1970).
- [128] K. Nakamura, M. Fujitsuka, and M. Kitajima, „Finite size effect on Raman scattering of graphite microcrystals”, *Chem. Phys. Lett.* **172**, 205-208 (1990).
- [129] M. Rumi, G. Zerbi, K. Müllen, G. Müller, M. Rehahn, „Nonlinear optical and vibrational properties of conjugated polyaromatic molecules”, *J. Chem. Phys.* **106**, 24-34 (1997).

Danksagung

Vielen Leuten möchte ich an dieser Stelle danken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Alfred J. Meixner danken für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Durch ihn hatte ich die Möglichkeit, das interessante Gebiet der Optik mit all ihren farbigen Facetten und die Welt der einzelnen Moleküle kennenzulernen.

Dr. Andreas Lieb danke ich für die herzliche Aufnahme in sein Labor und für die hervorragende Zusammenarbeit und die geduldige Beantwortung vieler meiner Fragen. Wir haben viel diskutiert, überlegt und probiert, bis schließlich das erste Signal kam.

Christina Debus danke ich ebenfalls für die hervorragende Zusammenarbeit im Labor der „Andreasse“ und die tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten.

Herrn Dr. Jerzy Sepioł, Polish Academy of Sciences, Warsaw danke ich für die anregenden Diskussionen und Hinweise über Terrylen und dessen Spektrum.

Professor Dr. Klaus Müllen, MPI für Polymerforschung Mainz, danke ich für die Terrylen-Moleküle.

Professor Dr. Hans-Jörg Deiseroth danke ich für die problemlose Benutzung des Rasterelektronenmikroskops.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe „PCI“ möchte ich meinen Dank für das angenehme Arbeitsklima aussprechen, für die bereitwillige Unterstützungen bei verschiedensten Problemen und den Spaß, den wir bei der Arbeit hatten: Dr. Herbert Knepe, der mir neben wissenschaftlichen Fragen auch das Siegerland erklärte, Rose-Marie Neidhardt für Administratives, Pascal Anger und Dr. Jörn Bonse, immer bereit für verschiedenste physikalische und nicht-physikalische Diskussionen, Peter Rickert für elektronische und Gregor Schulte für elektronische und feinmechanische Problemlösungen, Remo Gallacchi und Sibylle Kölsch für die Herstellung von Glasfaserspitzen, Christian Blum, Frank Stracke und Frank Schleifenbaum für chemische Fragestellungen, Tim Vosgröne und Marcus Sackrow danke ich zusätzlich für die Vorbereitung und Durchführung der SERRS-Messungen, Dr. Mark Weber für die Überlassung der Software für die Datenaufnahme. Meinem neuen Zimmergenossen Mathias Steiner danke ich für den täglichen Motivationsschub in der Endphase des Zusammenschreibens.

Der mechanischen Werkstatt, Bernd Meyer, Günter Neumann und Dieter Gaumann sei gedankt für die Herstellung vieler feinmechanischer Teile und Peter Kerzdörfer für alles, was mit Glas zu tun hat.

Professor Dr. Hans-Jürgen Butt danke ich herzlich für das Interesse und die Übernahme des Korreferates.

Schließlich danke ich meinen Freunden, die mich bis hierher begleitet und nie vergessen haben, sowie meiner Ehefrau Fides und meinen Eltern Roswitha und Wolfgang nebst Elfriede, Johannes und Bettina für das Interesse, die Geduld und die Unterstützung.