

# Faserbasierte Spektroskopie von organischen Molekülen in Festkörpermatrizen bei kryogenen Temperaturen

Diplomarbeit von Nils Konken

vorgelegt bei

Prof. Dr. Arno Rauschenbeutel

Institut für Physik der  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

25. November 2010



JOHANNES GUTENBERG  
UNIVERSITÄT MAINZ



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>1 Molekülspektroskopie</b>	<b>9</b>
1.1 Übergänge in Molekülen . . . . .	9
1.2 Spektroskopietechniken . . . . .	11
1.2.1 Absorptionsspektroskopie . . . . .	11
1.2.2 Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	12
1.2.3 Fluoreszenzanregungsspektroskopie . . . . .	13
1.3 Einzelmolekülspektroskopie . . . . .	14
1.3.1 Kühlen auf kryogene Temperaturen . . . . .	15
1.3.2 Räumliche Selektion einzelner Moleküle . . . . .	15
1.3.3 Spektrale Selektion einzelner Moleküle . . . . .	15
<b>2 Oberflächenspektroskopie mit ultradünnen Glasfasern</b>	<b>19</b>
2.1 Propagation von Licht in Glasfasern . . . . .	19
2.2 Ultradünne Glasfasern . . . . .	22
2.2.1 Eigenschaften . . . . .	23
2.2.2 Herstellung . . . . .	24
2.3 Spektroskopietechniken mit ultradünnen Glasfasern . . . . .	26
2.3.1 Absorptionsmessungen . . . . .	26
2.3.2 Fluoreszenzmessungen . . . . .	27
<b>3 Experimenteller Aufbau</b>	<b>29</b>
3.1 Der Spektroskopieaufbau . . . . .	29
3.2 Der Kryostat . . . . .	31
3.2.1 Aufbau . . . . .	31
3.2.2 Faserhalter . . . . .	33
3.2.3 Thermische Isolation von Kryostat und Faser . . . . .	34
3.2.4 Standzeitmessungen . . . . .	36
<b>4 Messungen von Terrylen in p-Terphenyl</b>	<b>37</b>
4.1 Beschreibung des Systems . . . . .	37
4.2 Aufbringen der Moleküle auf die Faser . . . . .	39
4.3 Absorptions- und Fluoreszenzmessungen bei Raumtemperatur . . . . .	41

## *Inhaltsverzeichnis*

4.3.1	Schwach konzentrierte Lösungen . . . . .	41
4.3.2	Stark übersättigte Lösungen . . . . .	48
4.4	Messungen bei kryogenen Temperaturen . . . . .	50
4.4.1	Messungen bei einer Temperatur von 77,4 K . . . . .	50
4.4.2	Messungen bei einer Temperatur von 4,5 K . . . . .	52
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>61</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>63</b>

# Einleitung

Bereits vor über 2000 Jahren stellten griechische Philosophen die These auf, dass Materie nicht beliebig oft teilbar ist. Sie postulierten das *átomos*, das Unzerschneidbare, als kleinsten Bauteil aller Materie [1]. Im Jahr 1803 griff der Naturwissenschaftler John Dalton diese Idee auf und entwickelte das erste moderne Atommodell [2]. An Experimente mit einzelnen Atomen oder Molekülen war zu dieser Zeit noch nicht zu denken. Selbst Schrödinger, der 1933 mit Dirac den Physik-Nobelpreis für die Entdeckung neuer Formen der Atomtheorie erhalten hatte, schrieb 1952: „We never experiment with just one electron or atom or (small) molecule.“ [3].

Aufgrund großer wissenschaftlicher Anstrengungen ist heute jedoch die Arbeit mit einzelnen Teilchen, seien es Atome, Ionen oder Moleküle, möglich. Insbesondere in der Quantenoptik, die sich mit der Wechselwirkung von Licht und Materie beschäftigt, ist die Arbeit mit isolierten Teilchen von großem Interesse. Mit diesen lassen sich faszinierende Experimente durchführen. Zum Beispiel lassen sich an gefangenen Ionen nicht-klassische Effekte wie Quantensprünge oder Photon-Antibunching beobachten [4]. Einzelne gefangene Atome können als Logik-Gatter verwendet werden [5]. Vor kurzem ist es gelungen die elektromagnetisch induzierte Transparenz einzelner Atome zu schalten, d.h. die Absorbanz der Atome bezüglich eines Test-Lichtstrahls zu manipulieren [6]. Außerdem ist die Erzeugung einzelner Photonen auf verschiedenste Arten realisiert worden. Beispielsweise wurden Atome oder Moleküle als einzelne Emittter genutzt [7, 8, 9]. Solche Einzelphotonenquellen emittieren nie zwei oder mehr Photonen gleichzeitig. Sie werden primär zur Quantenkommunikation benötigt.

Wichtig bei der Arbeit mit Einzelphotonenquellen ist ein effizientes Einsammeln der Photonen und eine verlustarme Übertragung. Zur Übertragung bieten sich Glasfasern an, da diese auch über längere Strecken nur minimale Verluste aufweisen. Allerdings ist hierfür eine effiziente Kopplung der Emission der Atome oder Moleküle mit den in der Faser geführten Moden nötig. Hier setzt diese Arbeit an. Die verwendeten Moleküle werde auf einen stark verjüngten Teil der Faser gebracht und können dort mit dem evaneszenten Feld der Moden wechselwirken, indem sie sowohl Licht aus der Faser absorbieren, als auch Fluoreszenzlicht in die Moden der Faser abgeben. An der ultradünnen Stelle dieser sogenannten Nanofasern sind Durchmesser von bis zu 100 nm möglich.

Eine Verjüngung des Faserdurchmessers auf einen Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge des geführten Lichts lässt das Licht aus dem Kern austreten. Es geht in den Mantel über und wird dort durch Reflexionen an der Grenzschicht von Mantel und umgebendem Medium geführt. Ein großer Teil der Intensität propagiert dabei in Form eines evaneszenten Feldes außerhalb der Faser. Diese ultradünnen Glasfasern stellen

## Einleitung

dank des starken evaneszenten Feldes und des einfachen Zugangs über die Faser ein vielversprechendes Werkzeug für quantenoptische Experimente dar.

Aufgrund der Kopplung von Teilchen mit dem evaneszenten Feld können diese manipuliert werden. Beispielsweise können in dem evaneszenten Feld der Fasern lasergekühlte Atome gefangen werden [10]. Wegen ihrer hohen Sensitivität und ihrer einfachen Handhabung wurden schon vor einiger Zeit Sensoren auf Basis ultradünner Fasern entwickelt. Diese spielen vor allem in der Biologie eine Rolle [11], werden aber zum Beispiel auch in der analytischen Chemie [12] oder zur Gas-Detektion verwendet [13]. All diese Anwendungen machen sich die evaneszenten Felder an der Fasertaille zunutze. Der große Vorteil liegt in der Faser, durch die das Licht zur Probe hin- und wieder zurückgeführt wird. Ein faserbasierter Aufbau bietet großes Potential zur Miniaturisierung.

Wenn man nun mit einzelnen Molekülen auf der Fasertaille arbeiten möchte, bedient man sich zunächst der Techniken der Einzelmolekülspektroskopie. Diese wurde erstmals 1989 von Moerner und Kador unter Ausnutzung der statistischen Feinstruktur (SFS) bei Temperaturen von 1,6 K durchgeführt [14]. Die SFS beschreibt eine messbare Fluktuation der Molekülzahl in einem Frequenzintervall [15]. Im Jahr 1990 wendeten Orrit und Bernard zusätzlich die Technik der Fluoreszenzanregungsspektroskopie zur Detektion einzelner Moleküle an [16]. Diese Methode vereinfacht die Einzelmolekülspektroskopie deutlich und hat sich seitdem durchgesetzt.

Mittlerweile hat sich die Detektion einzelner Farbstoffmoleküle in der physikalischen Chemie zu einem eigenen Forschungsgebiet entwickelt. Die zu spektroskopierenden Moleküle werden in der Regel in Matrizen eingebettet, um eine stabile Umgebung zu erzeugen und die Linienbreiten der Moleküle zu verringern. Wegen der schützenden Matrix bieten sich solche Farbstoffmolekül/Matrix-Systeme für erste Versuche mit einzelnen Emitttern auf ultradünnen Glasfasern an.

Die vorliegende Arbeit ist der erste Schritt auf dem Weg die Themen Einzelmolekülspektroskopie und Nanofasern zu verbinden. Dazu wurde eine Methode entwickelt ultradünne Glasfasern auf kryogene Temperaturen zu kühlen und das in der Einzelmolekülspektroskopie bewährte Farbstoffmolekül/Matrix-System Terrylen in p-Terphenyl auf die Nanofasern aufzubringen. Des Weiteren wurden Fluoreszenz-, Absorptions- und Fluoreszenzanregungsspektren dieser Moleküle bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Diese Spektren zeigten die charakteristischen Vibrations- und 0-0-Übergänge der Terrylenmoleküle.

Ziel für die weitere Forschung ist es mit dem entwickelten Aufbau Einzelmolekülspektroskopie bei kryogenen Temperaturen unter Ausnutzung der statistischen Feinstruktur zu betreiben. Die dazu verwendeten Nanofasern bieten einen effizienten Zugang zu den Molekülen auf der Taille und sorgen für eine einfache Detektion der Fluoreszenz.

Kapitel 1 dieser Arbeit beschäftigt sich mit Grundlagen zur Molekülspektroskopie. Zwei verbreitete Techniken zur Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie werden erläutert, anschließend wird im Detail die Einzelmolekülspektroskopie erklärt.

Der Schwerpunkt von Kapitel 2 liegt auf den ultradünnen Glasfasern. Die Propagation

von Licht in Glasfasern, die Eigenschaften der ultradünnen Glasfasern und deren Herstellung werden beschrieben. Des Weiteren geht das Kapitel näher auf die Spektroskopie mit ultradünnen Glasfasern ein.

Zur Abkühlung auf tiefe Temperaturen wird ein Kryostat benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vorrichtung zur Befestigung der Nanofasern in einem Kryostaten entwickelt, welche die Transmissionseigenschaften bei kryogenen Temperaturen nicht beeinflusst. Dieser experimentelle Aufbau, sowie der Aufbau zur Spektroskopie, werden in Kapitel 3 präsentiert.

Schließlich zeigt Kapitel 4 die gemessenen Spektren von Terrylen auf ultradünnen Glasfasern bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 4,5 K. Bei 4,5 K konnten einzelne Vibrationsübergänge identifiziert werden. In einem aufgenommenen Fluoreszenz-anregungsspektrum sind die 0-0-Übergänge verschiedener Orientierungen von Terrylen in p-Terphenyl sichtbar.





# 1 Molekülspektroskopie

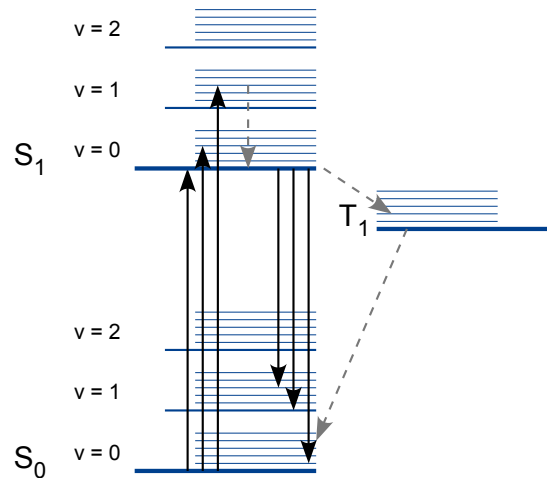
Spektroskopie ist die Untersuchung der Eigenschaften und Strukturen von Atomen und Molekülen mittels optischer Methoden. Seit knapp 200 Jahren wird sie in der Wissenschaft eingesetzt [17]. Trotz dieser langen Zeit hat die optische Spektroskopie nichts von ihrer Bedeutung eingebüßt, im Gegenteil, auch heute tun sich noch ständig neue Anwendungsgebiete auf. Die Anforderungen der Spektroskopie an die zu untersuchenden Proben sind gering, der Informationsgewinn enorm. Proben in jedem Aggregatzustand lassen sich nicht-destruktiv analysieren. Die Sensitivität der verwendeten Methoden ist mittlerweile so hoch, dass extrem kleine Stoffmengen bis hin zu einzelnen Molekülen untersucht werden können.

Die Grundlagen der optischen Spektroskopie werden in diesem Kapitel erklärt. Kapitel 1.1 gibt eine kurze Übersicht über Energieniveaus in Molekülen und die möglichen Anregungszustände. Danach werden zwei verbreitete Aufbauten zur Spektroskopie, UV/Vis und konfokale Mikroskopie, erläutert. Kapitel 1.3 gibt schließlich eine Einführung in die Einzelmolekülspektroskopie.

## 1.1 Übergänge in Molekülen

Die wichtigsten Übergänge in Farbstoffmolekülen können mit einem vereinfachten Niveauschema dargestellt werden (siehe Abbildung 1.1). Bei einem Molekül im Singulett Grundzustand  $S_0$  lässt sich der erste elektronische Anregungszustand  $S_1$  durch Absorption von Licht anregen. Die Energiedifferenz zwischen den elektrischen Zuständen  $S_0$  und  $S_1$  ist eine intrinsische Eigenschaft des Moleküls, die außerdem durch seine direkte Umgebung beeinflusst werden kann. Zum Beispiel können Defekte oder Spannungen in einem Kristall die elektromagnetischen Felder an der Position des Moleküls beeinflussen. Diese Änderungen rufen Verschiebungen der Energieniveaus hervor [18]. Solche Verschiebungen sind positionsabhängig und deshalb unterschiedlich für die einzelnen Moleküle. Sie werden inhomogene Verbreiterung genannt. Aufgrund dieser kann die Energiedifferenz zwischen  $S_0$  und  $S_1$  für verschiedene Moleküle gleichen Typs voneinander abweichen.

Neben den elektronischen Anregungszuständen kann das Molekül zu verschiedenen Schwingungszustände  $v$  angeregt werden. Bei der Absorption von Licht wird entweder der Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  mit  $v = 0$ ,  $S_1^{v=0}$ , oder ein höherer Schwingungszustand,  $S_1^{v=1,2,\dots}$ , besetzt. Daneben treten bei Molekülen in Festkörpern sogenannte phononische Anregungszustände auf (vgl. Abbildung 1.1). Dies sind Schwingungen im Festkörper, an die das Molekül gekoppelt ist.



**Abbildung 1.1:** Vereinfachtes Bild der Energieniveaus eines Farbstoffmoleküls in einem Festkörper. Die elektronischen Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  spalten in Schwingungszustände ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ) und diese in phononische Anregungszustände (schmale Linien) auf. Zu beachten ist, dass die Abstände zwischen den phononischen Zuständen sowie zwischen den Schwingungszuständen in der Regel nicht, wie hier dargestellt, äquidistant sind.

Der Übergang vom Schwingungsgrundzustand  $S_0^0$  (also ohne phononische Anregung) zum Schwingungsgrundzustand  $S_1^0$  heißt 0-0-Übergang. Entsprechend heißt der Übergang von  $S_0^0$  nach  $S_1^1$  0-1-Übergang. Allgemein heißen diese Übergänge Null-Phononen-Linien. Die jeweils dazu gehörenden phononischen Anregungszustände bilden die Phononenseitenbanden der Null-Phononen-Linien.

Die Schwingungsanregungen des angeregten Zustands  $S_1$ ,  $v \neq 0$ , zerfallen innerhalb von Pikosekunden strahlungslos in den Grundzustand von  $S_1$  (grauer Pfeil) und von dort, unter Emission von Fluoreszenz, in einen vibronischen und/oder phononischen Anregungszustand von  $S_0$  bzw. dessen Grundzustand. Das Fluoreszenzlicht ist aus diesem Grund meist rotverschoben gegenüber dem Anregungslicht, es hat also eine niedrigere Energie. Bei der Anregung wird mindestens die Energie des Null-Phononen-Übergangs benötigt, bei der Fluoreszenz wird höchstens diese frei.

Alternativ zum strahlenden Zerfall kann das Molekül auch mit einer geringen Wahrscheinlichkeit strahlungslos in den Triplettzustand  $T_1$  übergehen. Der Übergang von dort in den Grundzustand ist aufgrund der Spinumkehr verboten. Das Molekül bleibt deshalb lange in diesem metastabilen Zustand und fluoresziert während dieser Zeit nicht.

Die hier beschriebenen Energieniveaus sind aufgrund der Heisenberg'schen Unschärfereleation nicht beliebig scharf, sondern durch die Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustands begrenzt. Dies sorgt für lorentzförmige Absorptionspeaks mit einer Halbwertsbreite von  $\Delta v = 1/(2\pi\tau)$ , der sogenannten natürlichen Linienbreite [19]. Eine zusätzliche tempe-

raturabhängige Verbreiterung der Linien erfolgt aufgrund von Gitterschwingungen im Festkörper [20]. Diese temperaturabhängige Verbreiterung ist für die meisten Temperaturen dominierend, erst bei sehr tiefen Temperaturen wird sie vernachlässigbar. Da beide Verbreiterungen auf alle Moleküle einer Art in gleicher Weise zutreffen, werden diese zusammengefasst als homogene Linienverbreiterung bezeichnet.

## 1.2 Spektroskopietechniken

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an möglichen Techniken zur Spektroskopie. Die für diese Arbeit relevanten Methoden der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sollen im Folgenden an jeweils einem Beispiel erläutert werden. Die Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Bereich wird in der Regel mit einem sogenannten UV/Vis-Spektrometer durchgeführt [21]. Dessen Konzept wird in Kapitel 1.2.1 vorgestellt. Die Fluoreszenzspektroskopie wird anhand des konfokalen Mikroskops erklärt, einem wichtigen Werkzeug, das auch zur Einzelmolekülspektroskopie eingesetzt wird (siehe Kapitel 1.3.2).

Des Weiteren wird die Fluoreszenzanregungsspektroskopie erläutert. Mit dieser Technik lassen sich Spektren mit wesentlich besserem Signal-zu-Rauschen Verhältnis aufnehmen als bei der Absorptionsspektroskopie [16]. Abhängig von der Quanteneffizienz der angeregten Moleküle bei verschiedenen Wellenlängen ist das so aufgenommene Spektrum proportional zu dem Absorptionsspektrum des gleichen Systems.

### 1.2.1 Absorptionsspektroskopie

Jedes Molekül hat ein individuelles, charakteristisches Absorptionsspektrum. Dies gibt an, bei welchen Wellenlängen und wie stark das Molekül eintreffendes Licht absorbiert. Zur Absorptionsspektroskopie wird in der Regel ein UV/Vis-Spektrometer verwendet (siehe schematischer Aufbau in Abbildung 1.2). Bei diesem propagiert ein Lichtstrahl frei durch die Probe, welche als Lösung in einer Phiolen, oder aber als Schicht oberflächenadsorbierter Moleküle auf einer Glasplatte vorliegen kann. Die Wellenlänge des einfallenden Lichts wird in einem bestimmten Bereich variiert, wobei abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  ein unterschiedlich großer Anteil des Lichts absorbiert wird. Durch Kenntnis der Leistung mit und ohne Moleküle auf dem Probenhalter lässt sich die Absorbanz  $\eta(\lambda)$  berechnen.

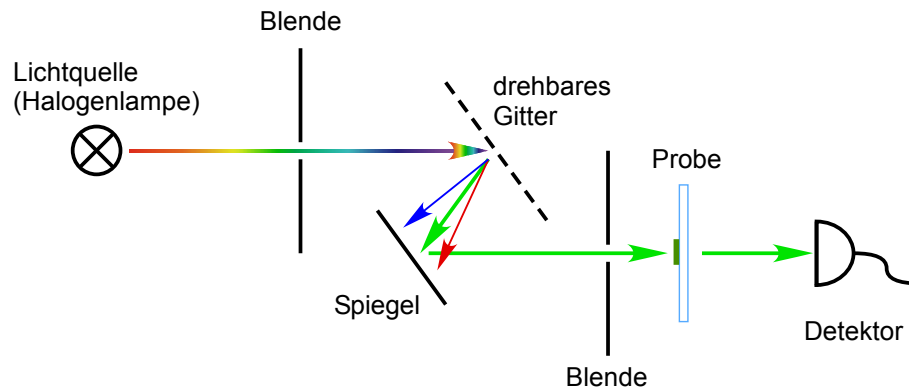
Die Absorbanz ist im Allgemeinen definiert als [22]

$$\eta(\lambda) = -\lg\left(\frac{P_{\text{sig}}(\lambda)}{P_{\text{ref}}(\lambda)}\right), \quad (1.1)$$

wobei  $P_{\text{ref}}(\lambda)$  die Leistung vor und  $P_{\text{sig}}(\lambda)$  die Leistung nach der Absorption durch die Moleküle ist. Für die UV/Vis-Spektrometrie ist die Absorbanz  $\eta_{\text{UV/Vis}}(\lambda)$  gegeben durch

$$\eta_{\text{UV/Vis}}(\lambda) = \frac{N\sigma(\lambda)}{\ln(10)A} = \frac{\theta\sigma(\lambda)}{\ln(10)}. \quad (1.2)$$

## 1 Molekülspektroskopie



**Abbildung 1.2:** Schema eines typischen Aufbaus zur UV/Vis-Spektroskopie. Aus dem Licht einer Halogenlampe lassen sich einzelne Wellenlängen mithilfe eines Monochromators, aufgebaut aus zwei Blenden, einem Gitter und einem Spiegel, isolieren. Dabei wird durch Drehen des Gitters die an der Blende herausgefilterte Wellenlänge kontinuierlich verändert.

$N$  ist die Zahl der Moleküle in der durchstrahlten Oberfläche  $A$ ,  $\sigma(\lambda)$  der Wirkungsquerschnitt der Moleküle und  $\theta$  die Zahl der Teilchen pro Fläche. Die Formel gilt unter der Annahme, dass sich die Wirkungsquerschnitte keiner zwei Moleküle überlappen.

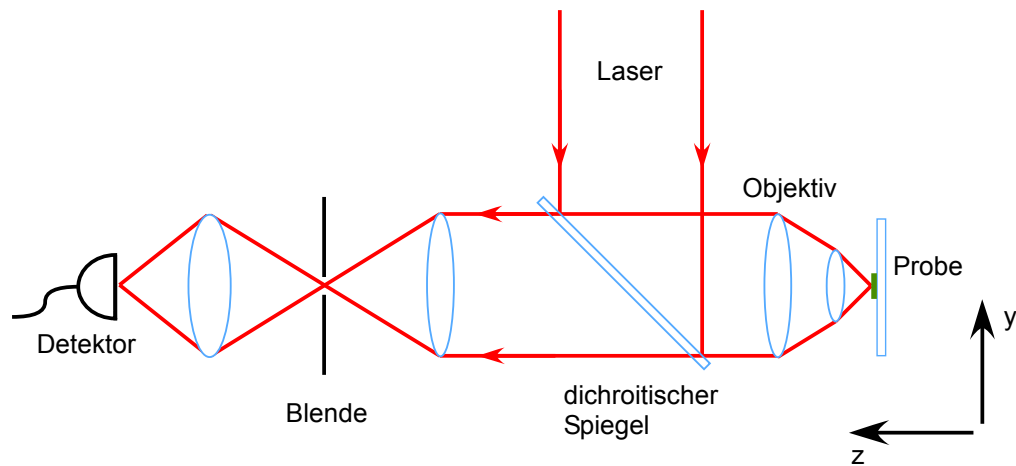
### 1.2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren kleiner Proben wird in der Regel ein konfokales Mikroskop verwendet (siehe Abbildung 1.3).

Das Anregungslicht wird durch ein Objektiv auf einen möglichst kleinen Lichtpunkt fokussiert. Die Größe dieses Lichtpunktes ist abhängig vom Aufbau des Mikroskops, ultimativ jedoch durch das Beugungslimit limitiert. In der Praxis liegt die Halbwertsbreite eines solchen Lichtpunktes in der Größenordnung von  $0,4 \mu\text{m}$  [23].

Das Objektiv des Mikroskops erfüllt eine doppelte Funktion. Neben der Beleuchtung der Probe sorgt es auch für die Bündelung des Fluoreszenzlichts. Ein dichroitischer Spiegel hinter dem Objektiv reflektiert das Anregungslicht, während es das Fluoreszenzlicht passieren lässt (siehe Abbildung 1.3). Hinter dem Spiegel und einer Blende wird das Fluoreszenzlicht in einen Detektor fokussiert.

Die resultierende Aufnahme zeigt einen Pixel des gesamten Bildes der Oberfläche. Ein vollständiges Bild erhält man durch Verschieben der Probe (oder des Objektivs) in der  $x$ - $y$ -Ebene. Nach jeder kleinen Verschiebung wird ein neues Bild aufgenommen, zusammen zeigen sie eine vergrößerte Aufnahme der Probe. Eine vor dem Detektor eingebaute Blende sorgt zusätzlich dafür, dass nur Licht aus der Fokusebene detektiert wird. Fluoreszenz aus Bereichen davor oder dahinter wird nicht durch die Blende fokussiert, sondern an dieser geblockt und nicht vom Detektor aufgenommen. Durch zusätzliches Verschieben in  $z$ -Richtung lässt sich somit ein dreidimensionales Bild der Probe aufnehmen.



**Abbildung 1.3:** Schema eines Konfokalmikroskops. Das Anregungslicht wird durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert. Dieses Objektiv sammelt auch die Fluoreszenz auf, welche hinter einem dichroitischen Spiegel und einer Blende detektiert wird. Die Probe ist in allen drei Dimensionen verschiebbar.

### 1.2.3 Fluoreszenzanregungsspektroskopie

Fluoreszenzanregungsspektroskopie ist eine Technik, mit der sich ein Spektrum proportional zum Absorptionsspektrum eines Systems mit hoher Empfindlichkeit messen lässt. Diese Proportionalität ist gegeben für eine Quantenausbeute von Eins. Die Quantenausbeute eines Moleküls ist das Verhältnis zwischen per Fluoreszenz abgegebener und absorbierter Energie.

Die Moleküle werden mit einer definierten Wellenlänge angeregt und die von ihnen abgestrahlte Fluoreszenz wird detektiert. Das Fluoreszenzspektrum wird integriert und der Anregungswellenlänge zugeordnet. Dieser Prozess wird für viele Wellenlängen in kleinen Schritten durchgeführt. Durch Darstellung der integrierten Fluoreszenz in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge entsteht ein vollständiges Fluoreszenzanregungsspektrum.

Angeregte Moleküle geben die absorbierte Energie in Form von Fluoreszenz wieder ab. Die integrierte Fluoreszenz ist deshalb proportional zur Absorbanz der Moleküle bei der entsprechenden Wellenlänge und die Fluoreszenzanregungsspektren sind somit proportional zu den Absorptionsspektren des gleichen Systems. Treten allerdings neben der Fluoreszenz noch weitere Prozesse wie z. B. strahlungslose Übergänge auf, dann ist dieser Zusammenhang nicht mehr gegeben. Der per Fluoreszenz abgegebene Energieanteil kann bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich sein, das Fluoreszenzanregungsspektrum ist dann nicht mehr proportional zum Absorptionsspektrum.

### 1.3 Einzelmolekülspektroskopie

Die Einzelmolekülspektroskopie ist ein relativ junges Forschungsfeld. Einzelne Farbstoffmoleküle in Festkörpern wurden zum ersten Mal 1989 von Moerner und Kador nachgewiesen [14]. Im Jahr 1990 wendeten Orrit und Bernard erstmals die Technik der Fluoreszenzanregungsspektroskopie zur Detektion einzelner Moleküle an [16].

Zur experimentellen Realisierung der Einzelmolekülspektroskopie müssen zwei Bedingungen erfüllt werden:

- Das Fluoreszenzsignal des einen Moleküls muss sich im Detektor gegen den Hintergrund abheben, d.h. ein sehr gutes Signal-zu-Rauschen Verhältnis wird benötigt. Dazu muss die Dunkelzählrate des Photodetektors reduziert und die Aufnahme von Streulicht des Anregungslasers im Detektor vermieden werden. Die dazu verbauten Filter dürfen jedoch auch nicht zu viel Fluoreszenzlicht der Moleküle absorbieren [24].
- Nur ein Molekül darf angeregt werden. Dies kann auf zwei Arten realisiert werden:
  - **Die Probe wird stark verdünnt.** Dadurch befindet sich im Schnitt nicht mehr als eins der zu untersuchenden Moleküle im Anregungsvolumen und nur dieses ist resonant mit dem Anregungslicht. Dieser Ansatz wird räumliche Selektion genannt. Er lässt sich sowohl bei kryogenen Temperaturen, als auch, mit erhöhtem Aufwand, bei Raumtemperatur realisieren.
  - **Die Moleküle werden spektral unterschieden.** Dies geschieht unter Ausnutzung der in Kapitel 1.1 beschriebenen inhomogenen Verbreiterung. Durch einen geeigneten Aufbau ist es möglich, den Anregungslaser so zu verstimmen, dass er nur mit einem einzelnen Molekül resonant ist. Eine spektrale Selektion einzelner Moleküle ist aufgrund der homogenen Linienverbreiterung nur bei kryogenen Temperaturen möglich (siehe Kapitel 1.3.3).

Des Weiteren gibt es gewisse Anforderungen an die verwendeten Moleküle. So sind Moleküle mit einer großen Quantenausbeute wünschenswert. Außerdem werden eine hohe Emissionsrate und Photostabilität benötigt. Ist die Emissionsrate zu niedrig, so geht das Signal im Hintergrund unter. Eine Instabilität der Moleküle sorgt dafür, dass diese schnell photochemisch bleichen, wodurch sie sich verändern und nicht mehr in Resonanz mit dem Anregungslaser sind.

Außerdem braucht man ein für dieses Molekül geeignetes Matrixmaterial, welches die Farbstoffmoleküle aufnehmen kann. Dazu sind kristalline Strukturen besonders geeignet, weil sie eine stabile Umgebung erzeugen und für eine deutliche Verringerung der homogenen Linienbreite sorgen. Das Farbstoffmolekül besetzt bei der Kristallbildung die Position eines oder mehrerer Wirtmoleküle. Weil Fremdkörper bei der Bildung von Kristallen jedoch normalerweise nicht aufgenommen werden, ist es schwierig geeignete Farbstoffmolekül-Matrix Paare zu finden.

### 1.3.1 Kühlen auf kryogene Temperaturen

Erst 1994, fünf Jahre nach dem ersten Nachweis einzelner Moleküle, wurden die ersten Versuche mit einzelnen Molekülen bei Raumtemperatur durchgeführt [25]. Heute werden in den meisten Experimenten die Proben zur Einzelmolekülspektroskopie weiterhin auf kryogene Temperaturen gekühlt, weil dies aus den folgenden Gründen die Detektion der Moleküle erleichtert, bzw. sie mit vielen Systemen gerade erst möglich macht.

Bei tiefen Temperaturen werden die Gitterschwingungen im Kristall, die Phononen, ausgefroren. Dadurch reduziert sich die aus Kapitel 1.1 bekannte homogene Linienverbreiterung der Moleküle. Eine Abnahme der Linienbreite sorgt für eine stärkere Absorbanz in einem reduzierten Frequenzbereich, was wiederum den Wirkungsquerschnitt der Moleküle mit dem anregenden Licht erhöht. Ein höherer Wirkungsquerschnitt und eine stärkere Absorbanz bewirken eine erhöhte Fluoreszenz, welche die Detektion der Moleküle vereinfacht.

Zur spektralen Selektion einzelner Moleküle (siehe unten) ist das Kühlen auf kryogene Temperaturen zwingend notwendig. Der Überlapp der spektralen Linien verschiedener Moleküle ist bei Raumtemperatur so groß, dass die Anregung einzelner Moleküle nicht möglich ist. Bisher ließen sich bei Raumtemperatur einzelne Moleküle nur räumlich selektieren.

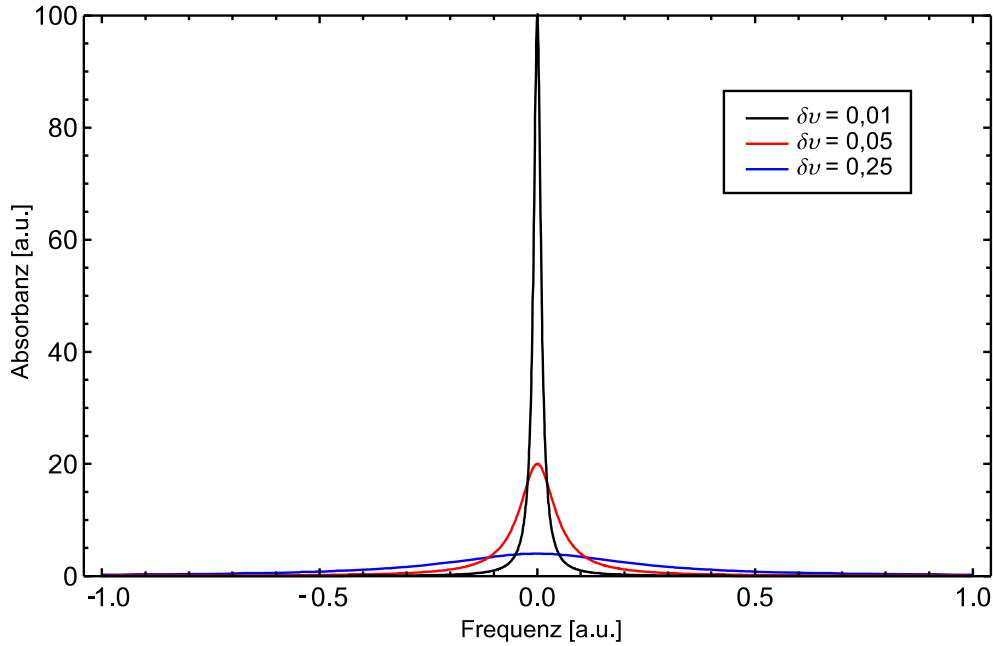
### 1.3.2 Räumliche Selektion einzelner Moleküle

Zur räumlichen Selektion einzelner Moleküle werden in der Regel modifizierte konfokale Mikroskope verwendet (siehe Kapitel 1.2.2). Sogar bei bestmöglicher Fokussierung ist der Lichtpunkt des Anregungslasers noch wesentlich größer als die Ausdehnung eines einzelnen Moleküls. Die Halbwertsbreite eines solchen Lichtpunkts liegt in der Größenordnung von  $0,4 \mu\text{m}$  [23], ein Molekül hat jedoch einen Durchmesser von etwa  $0,1 \text{ nm}$ . Deshalb ist zur räumlichen Selektion von Molekülen eine Probe mit sehr geringer Konzentration nötig.

Die Probe muss so stark verdünnt werden, dass sich im Schnitt nicht mehr als ein mit dem Laserlicht resonantes Molekül im Anregungsvolumen befindet. Dessen Fluoreszenz wird im Detektor gemessen. Für ein Volumen von  $10 \mu\text{m}^3$  wird dafür eine Konzentration von rund  $10^{-10} \text{ mol/mol}$  benötigt [24]. Eine Anregung der umgebenden Wirtsstruktur erhöht das Hintergrundsignal im Detektor durch Fluoreszenz des Matrixmaterials sowie Rayleigh- und Ramanstreuung und sollte deshalb möglichst gering gehalten werden [20].

### 1.3.3 Spektrale Selektion einzelner Moleküle

Alternativ zum oben beschriebenen Ansatz lassen sich Moleküle in einem Ensemble aufgrund spektraler Unterschiede einzeln ansprechen.



**Abbildung 1.4:** Berechnete Lorentzkurven nach Gleichung (1.3) an der Stelle  $\nu_0 = 0$  für die drei verschiedenen Linienbreiten  $\delta\nu = 0,01$ ,  $0,05$  und  $0,25$ .

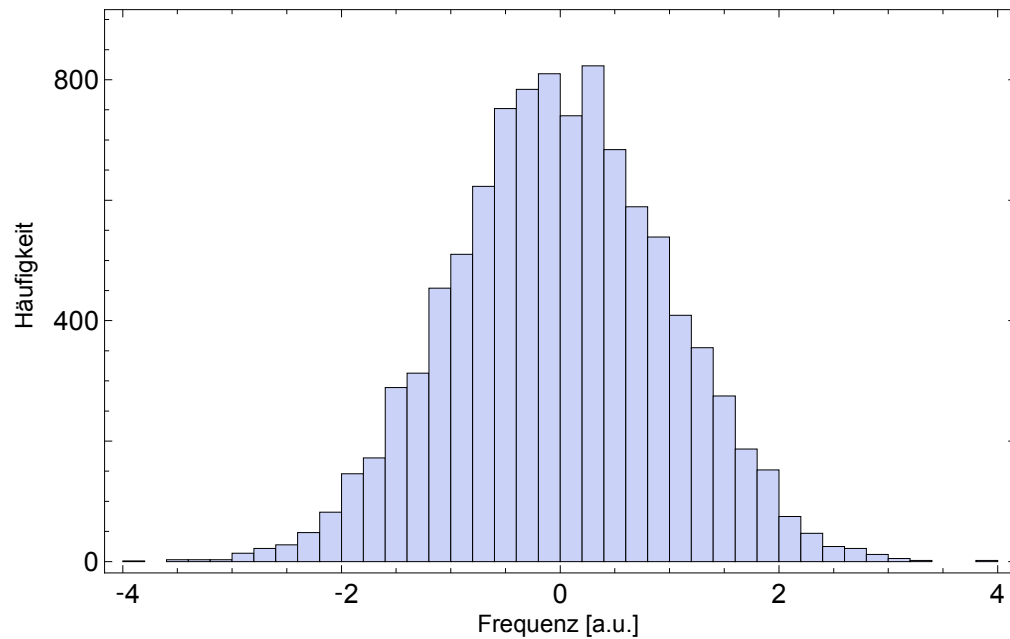
Ein einzelnes Molekül hat aufgrund der homogenen Verbreiterung ein lorentzförmiges Absorptionsprofil mit einer Linienbreite  $\delta\nu$  um eine Zentralfrequenz  $\nu_0$ ,

$$f_{\text{Lorentz}}(\nu) = \left( \delta\nu + \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\delta\nu} \right)^{-1}. \quad (1.3)$$

Die Linienbreite  $\delta\nu$  ist für alle Moleküle gleich und hängt von der Temperatur ab (siehe Kapitel 1.1). In Abbildung 1.4 sind drei Lorentzkurven nach Gleichung (1.3) für die Werte  $\delta\nu = 0,25$ ,  $\delta\nu = 0,05$  und  $\delta\nu = 0,01$  dargestellt. Ein höherer Wert für  $\delta\nu$  entspricht einer höheren Temperatur, konkrete Temperaturen lassen sich den Breiten aber in diesem Fall nicht zuordnen.

Die in Kapitel 1.1 genannte inhomogene Verbreiterung sorgt für eine Verbreiterung des Absorptionspeaks eines Ensembles von Molekülen. Die Frequenzverschiebungen der einzelnen Moleküle sind gaußverteilt mit der ungestörten Übergangswellenlänge als Mittelwert. Sei  $N_h$  die Zahl der Moleküle, deren Anregungsfrequenz innerhalb der homogenen Linienbreite mit der Anregungswellenlänge übereinstimmt. Dann folgt aus der Normalverteilung der Frequenzverschiebungen der Moleküle, dass die Schwankungen in der Molekülzahl mit der Quadratwurzel von  $N_h$  skalieren,  $\Delta N_h = \sqrt{N_h}$  [20]. Diese Schwankung ist zeitunabhängig. Sie heißt statistische Feinstruktur und wurde erstmals 1987 gemessen [15].





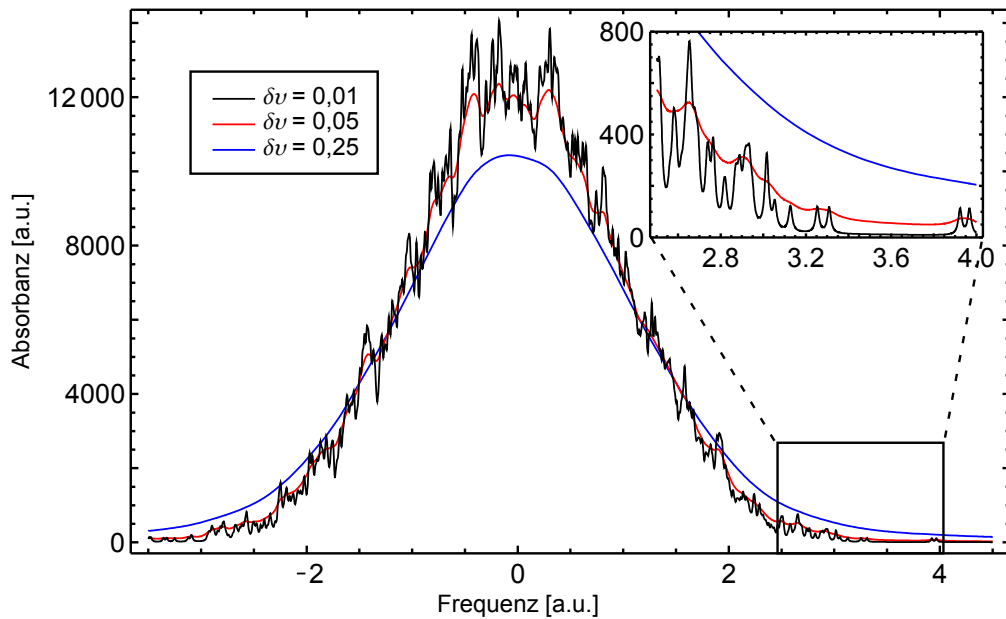
**Abbildung 1.5:** Histogramm einer Normalverteilung von 10 000 Punkten um den Ursprung.

Abbildung 1.5 zeigt das Histogramm einer Normalverteilung von 10000 Punkten um den Ursprung. Um ein vollständiges Absorptionsprofil eines Ensembles von 10000 Molekülen an diesen Positionen zu simulieren, ist eine Kenntnis der homogen verbreiterten Profile der einzelnen Moleküle nötig. Dieses Absorptionsprofil entsteht, wenn für jeden der normalverteilten Punkte aus Abbildung 1.5 ein Lorentzprofil angenommen wird und diese Lorentzprofile summiert werden. Für jeden der Punkte, die jeweils ein einzelnes Molekül repräsentieren, wird ein Profil gleicher Breite verwendet. Abhängig von den verwendeten Lorentzprofilen entstehen unterschiedliche Spektren des Ensembles.

Drei Simulationen des Ensembles für drei verschiedene Lorentzprofile sind in Abbildung 1.6 zu sehen. Die zuvor schon dargestellten Linienbreiten von  $\delta\nu = 0,25$ ,  $\delta\nu = 0,05$  und  $\delta\nu = 0,01$  wurden dabei verwendet und führen jeweils zu dem blauen, roten und schwarzen Absorptionsprofil.

Für hohe Temperaturen ( $\delta\nu = 0,25$ , blauer Graph) ist eine glatte Glockenkurve zu sehen. Bei der Messung der Absorption, ob mit einfacher Absorptionmessung oder Fluoreszenzanregungsspektroskopie, wird der gesamte Ensemblepeak gemessen, die einzelnen Moleküle lassen sich nicht unterscheiden.

Bei sinkender Temperatur (roter Graph) verschmälern sich die Lorentzprofile der Moleküle. Für  $\delta\nu = 0,05$  ist der aufsummierte Peak nicht glatt, sondern zeigt Schwankungen in der Verteilung der Molekülzahl, die zuvor bereits erwähnte statistische Feinstruktur. Einzelne Moleküle lassen sich jedoch immer noch nicht unterscheiden. Die Peaks der



**Abbildung 1.6:** Absorptionsspektren von 10 000 Molekülen der in Abbildung 1.5 gezeigten Verteilung. Den drei Spektren liegt jeweils eine der drei Lorentzkurven aus Abbildung 1.4 für die Profile der einzelnen Moleküle zu Grunde.

Moleküle überlagern sich bei allen Frequenzen. Es lässt sich keine Anregungsfrequenz finden, für die der Laser mit nur einem Molekül resonant ist.

Bei sehr tiefen Temperaturen ( $\delta\nu = 0,01$ , schwarzer Graph) sind deutlich die Einflüsse einzelner Moleküle auf das Gesamtspektrum zu erkennen. Wellenlängen nahe des Maximums sind weiterhin resonant mit einer Vielzahl an Molekülen, weiter vom Maximum entfernt tragen nur noch einzelne Moleküle zum Spektrum bei.

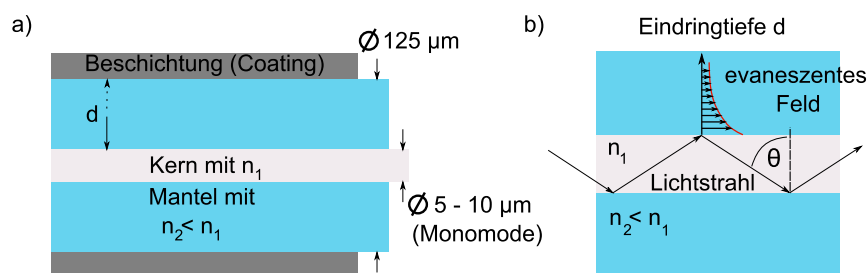
Die Vergrößerung in Abbildung 1.6 zeigt den Verlauf der Spektren im Frequenzbereich von 2,5 bis 4. Das blaue Spektrum beschreibt einen Abfall, in dem keine Struktur der Moleküle zu erkennen ist. Schwankungen sind in dem roten Spektrum zu sehen, jedoch ist der Einfluss einzelner Moleküle zum Gesamtspektrum erst für den schwarzen Graphen deutlich zu erkennen. In diesem Bereich lassen sich Frequenzen finden, bei denen nur einzelne Moleküle angeregt werden.

## 2 Oberflächenspektroskopie mit ultradünnen Glasfasern

Dieses Kapitel beschreibt die generellen Propagationseigenschaften von Licht in Glasfasern. Insbesondere wird hier auf die Eigenschaften und die Herstellung ultradünner Glasfasern eingegangen und schließlich die Spektroskopie mittels evaneszenter Felder eingeführt. Dies sind Felder einer elektromagnetischen Welle, die in das reflektierende Medium bei einer Totalreflexion eindringen.

### 2.1 Propagation von Licht in Glasfasern

Glasfasern sind aufgebaut aus einem Kern und einem Mantel aus Glas, umgeben von einer Beschichtung aus Plastik, welche vor mechanischer Belastung schützt (siehe Abbildung 2.1 a)). Kern und Mantel bestehen in der Regel aus Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ), wobei der Kern zusätzlich mit Germanium dotiert wird. Dadurch ist der Brechungsindex der Kerns,  $n_1$ , um einige Prozent größer als der Brechungsindex des Mantels,  $n_2$ . Geführt wird das Licht in der Faser durch Totalreflexion an der Grenzschicht zwischen Kern und Mantel. Generell wird eine elektromagnetische Welle an einem Sprung im Brechungsindex teilweise reflektiert, wobei der Anteil des reflektierten Teils abhängig vom eintreffenden Winkel ist. Überschreitet dieser Winkel im Bezug zur Normalen (siehe Abbildung 2.1 b), Winkel  $\theta$ ) einen kritischen Wert, dann wird das Licht vollständig reflektiert [19]. Trotz Totalreflexion einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzschicht dringt ein Teil der



**Abbildung 2.1:** (a) Eine Glasfaser besteht aus einem Kern (Monomode:  $\varnothing = 5-10 \mu\text{m}$ , Multimode: bis zu  $200 \mu\text{m}$ ), einem Mantel ( $\varnothing = 125 \mu\text{m}$ ) und einer Beschichtung ( $\varnothing = 250 \mu\text{m}$ ). (b) Das Licht wird im Kern der Faser durch Totalreflexion geführt und dringt in Form eines evaneszenten Feldes in den Mantel ein [26].

## 2 Oberflächenspektroskopie mit ultradünnen Glasfasern

Welle in das reflektierende Medium ein. Dies erzeugt dort ein evaneszentes Feld, eine in ihrer Intensität exponentiell abfallende Stehwelle, deren Eindringtiefe in das Medium in der Größenordnung ihrer Wellenlänge liegt.

Der kritische Winkel einer Totalreflexion ist abhängig vom Brechungsindexunterschied zwischen Kern und Mantel. Ein größerer Unterschied sorgt für einen kleineren kritischen Winkel. Für einen kleineren Unterschied werden aufgrund des großen kritischen Winkels weniger Strahlen komplett reflektiert.

Die Information des Unterschieds im Brechungsindex zwischen Kern und Mantel steckt in der numerischen Apertur  $NA$ , welche definiert ist als

$$NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}, \quad (2.1)$$

bzw.

$$NA = \sin \theta_A, \quad (2.2)$$

wobei  $\theta_A$  der Akzeptanzwinkel ist. Die numerische Apertur ist ein wichtiger Parameter zur Beschreibung von Glasfasern und beschreibt unter anderem den Öffnungswinkel des aus einer Faser tretenden Lichts. Der Akzeptanzwinkel  $\theta_A$  einer Faser gibt an, welche der einfallenden Strahlen von der Faser geführt werden. Somit lässt eine hohe numerische Apertur Strahlen unter vielen verschiedenen Winkeln entlang der Faser propagieren und sorgt damit für eine effektivere Kopplung von Licht in die Faser. Ein größerer Teil des Lichts wird von der Faser aufgenommen.

Die Strahlen, die unter verschiedenen Winkeln propagieren, die sogenannten Moden, breiten sich mit verschiedenen effektiven Gruppengeschwindigkeiten entlang der Faser aus. Dieser Effekt wird Modendispersion genannt. Fasern, in denen dieser Effekt nicht auftritt, sind die Monomode-Fasern. Die Führung nur noch einer Mode wird erreicht durch eine Verringerung des Kernradius und eine Anpassung der numerischen Apertur, also der Brechungsindizes von Kern und Mantel. Aufgrund der sehr viel kleineren Kernradien bei Monomode-Fasern, die gewöhnlich bei 8 – 10  $\mu\text{m}$  liegen, stößt man hier auf die Grenzen der geometrischen Optik.

Zur Beschreibung der Lichtübertragung müssen stattdessen die Maxwell-Gleichungen für die Faser gelöst werden. Aufgrund der Symmetrie der Faser werden Zylinderkoordinaten  $(r, \phi, z)$  verwendet. Die  $z$ -Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes entlang der Faser,  $E_z$  und  $H_z$ , werden zunächst bestimmt und daraus die tangentialen Komponenten  $E_r$ ,  $E_\phi$ ,  $H_r$  und  $H_\phi$  berechnet. Dabei ergibt sich für die radiale Abhängigkeit der  $z$ -Komponente der Felder folgende Beziehung [27]:

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \left( k^2 - \beta^2 - \frac{l^2}{r^2} \right) \right] R(r) = 0. \quad (2.3)$$

Dies ist eine Besselsche Differentialgleichung der Ordnung  $l$  ( $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), wobei  $k = 2\pi n/\lambda_0$  die Wellenzahl und  $\beta$  die Propagationskonstante in  $z$ -Richtung darstellt. Die Propagationskonstante  $\beta$  ist eine komplexe Größe und beschreibt die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle.

Gleichung (2.3) muss für Kern und Mantel der Faser separat gelöst werden. Im Kern ist die Lösung der Gleichung durch die Besselfunktion erster Art der Ordnung  $l$ ,  $J_l(x)$ , gegeben, die mit abklingender Amplitude oszilliert. Im Mantel wird Gleichung (2.3) durch eine Besselfunktion zweiter Art der Ordnung  $l$ ,  $K_l(x)$ , gelöst, deren Amplitude für große  $x$  exponentiell abfällt.

Die tangentialen Komponenten der Felder ( $E_{\phi,z}$ ,  $H_{\phi,z}$ ) müssen im Übergang zwischen Kern und Mantel stetig differenzierbar sein. Unter Berücksichtigung dieser Bedingung ergibt sich folgende Gleichung für die Propagationskonstante  $\beta$  [27],

$$\left( \frac{J'_l(ha)}{haJ_l(ha)} + \frac{K'_l(qa)}{qaK_l(qa)} \right) \left( \frac{n_1^2 J'_l(ha)}{haJ_l(ha)} + \frac{n_2^2 K'_l(qa)}{qaK_l(qa)} \right) = \left( \frac{l\beta}{k_0} \right)^2 \left[ \left( \frac{1}{ha} \right)^2 + \left( \frac{1}{qa} \right)^2 \right]. \quad (2.4)$$

Es wurden die Größen  $h$  und  $q$  eingeführt,

$$h = \sqrt{n_1^2 k_0^2 - \beta^2}, \quad q = \sqrt{\beta^2 - n_2^2 k_0^2}, \quad (2.5)$$

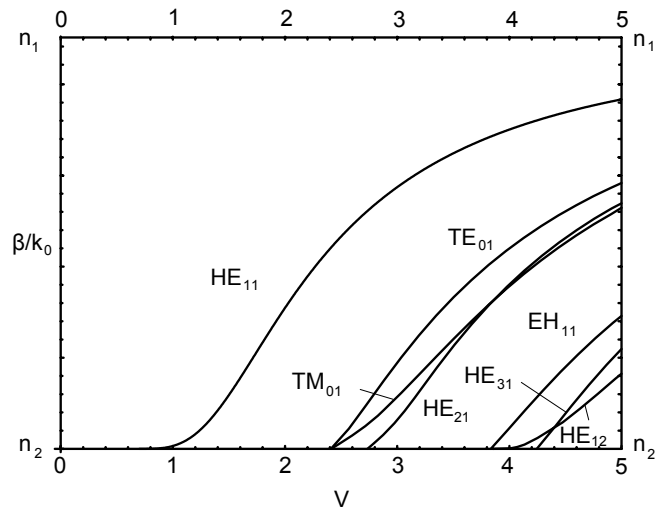
des Weiteren beschreiben  $J'_l(x)$  und  $K'_l(x)$  die Ableitungen der Besselfunktionen nach  $x$ ,  $a$  den Kernradius und  $k_0$  die Wellenzahl im Vakuum.

Für jeden azimutalen Index  $l$  liefert Gleichung (2.4) eine Reihe von diskreten Propagationskonstanten  $\beta_{l,m}$  ( $m = 1, 2, \dots$ ), die einer Mode der Faser zugeordnet werden. Diese lassen sich in zwei Klassen einteilen: Moden, für die  $E_z > H_z$  gilt, heißen EH-, Moden, für die  $E_z < H_z$  gilt, heißen HE-Moden. Die Spezialfälle nullter Ordnung,  $l = 0$ , werden als  $\text{TM}_{0m}$  ( $\hat{=} \text{EH}_{0m}$ ) bzw.  $\text{TE}_{0m}$  ( $\hat{=} \text{HE}_{0m}$ ) bezeichnet. Die Bezeichnung TM (TE) steht für transversal-magnetisch (elektrisch), da die magnetische (elektrische) Komponente in Ausbreitungsrichtung verschwindet.

Zur Beschreibung der Propagationskonstante  $\beta$  des Lichts ist es sinnvoll, den sogenannten V-Parameter einzuführen. In ihm sind die Parameter, von denen  $\beta$  abhängt, zusammengefasst. V ist abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  des propagierenden Lichts, dem Kernradius  $a$  und den Brechungsindizes für Kern und Mantel,

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (2.6)$$

Der V-Parameter bestimmt die Zahl der Moden in der Faser. In Abb. 2.2 ist die normierte Propagationskonstante, auch effektiver Brechungsindex genannt, als Funktion des V-Parameters für die ersten sieben Moden dargestellt. Der effektive Brechungsindex  $\beta/k_0 = n_{\text{eff}}$  kann Werte zwischen  $n_1$  und  $n_2$  annehmen. Für kleinere effektive Brechungsindizes werden die Moden schwächer geführt und führen einen größeren Teil ihrer Intensität im evaneszenten Feld. Moden, für die  $n_{\text{eff}} \leq n_2$  gilt, werden nicht geführt. Die Zahl der in der Faser geführten Moden lässt sich also durch Variation von V anpassen. Für  $V \leq 2,405$  propagiert nur die Fundamentalmode  $\text{HE}_{11}$  in der Faser und bestimmt damit die Grenze zwischen Monomode- und Multimode-Regime.



**Abbildung 2.2:** Normierte Propagationskonstante als Funktion des  $V$ -Parameters für die ersten sieben Moden [28].

## 2.2 Ultradünne Glasfasern

Aufgrund ihrer einfachen Handhabung spielen Sensoren auf Basis ultradünner Glasfasern in der Biologie und analytischen Chemie eine immer größere Rolle [11, 12]. Diese Sensoren machen sich das Prinzip der Spektroskopie mit evaneszenten Feldern zunutze.

Bei einer totalen Reflexion der elektromagnetischen Welle des Lichts im Inneren einer Glasfaser fällt deren Intensität nicht abrupt auf Null ab, es dringt ein kleiner Teil in das reflektierende Medium ein. Das evaneszente Feld, wie dieses elektromagnetische Feld genannt wird, besitzt eine mit dem Abstand zur Reflexionsebene exponentiell abfallende Intensität. Es wird in der Spektroskopie verwendet, indem die zu spektroskopierenden Teilchen auf die Faseroberfläche und somit in das evaneszente Feld gebracht werden und dadurch mit dem in der Faser geführten Licht wechselwirken können.

Damit das evaneszente Feld in den Raum um die Faser eindringt muss der Mantel, z.B. durch Ätzen, entweder entfernt, oder der gesamte Faserradius verkleinert werden (siehe Kapitel 2.1). Dadurch wird das Licht an der Grenzschicht zwischen Glas und umgebendem Medium reflektiert und das evaneszente Feld ist zugänglich.

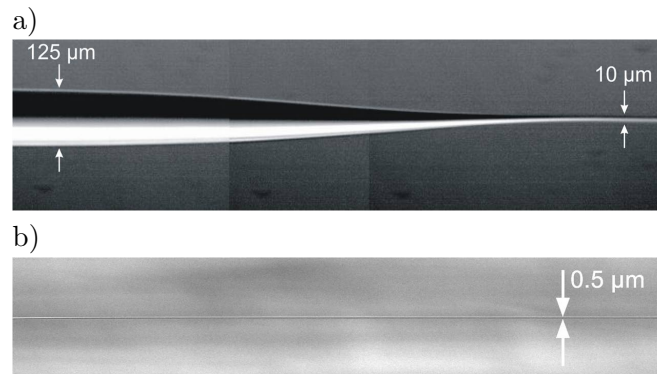
Eine effektivere Methode ist das kontinuierliche Verjüngen des Durchmessers einer Faser. Der Faserdurchmesser liegt dann in der Größenordnung der Wellenlänge des geführten Lichts oder ist kleiner als diese. Dabei wird die Faser erhitzt und an beiden Enden gezogen, sodass sich das gewünschte Faserprofil entwickelt. Diese Methode wurde zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten ultradünnen Glasfasern benutzt und soll im Folgenden beschrieben werden.

### 2.2.1 Eigenschaften

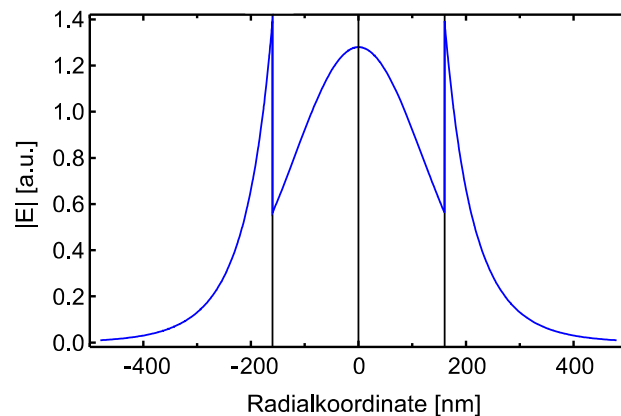
Eine so hergestellte optische Nanofaser lässt sich in drei Bereiche einteilen, die unverjüngte, ursprüngliche Faser, den Übergangsbereich und die ultradünne Taille (siehe Abbildung 2.3 a)). Im Übergangsbereich tritt das Licht aufgrund des kleiner werdenden Kernradius und damit steigenden V-Parameters aus dem Kern heraus und dringt weiter in den Mantel ein. Der Kerndurchmesser wird zu gering um das Licht zu führen, dieses wird nun vom Mantel geführt, wobei sich ein evaneszentes Feld in dem die Faser umgebenden Medium bildet. Um einen adiabatischen, verlustarmen Übergang zu gewährleisten, muss die Änderung des Faserradius in jedem Punkt so klein sein, dass keine Verluste durch Anregung höherer Moden entstehen. Da in der Taille nur die Fundamentalmode propagiert, würden diese nicht mehr geführt und gingen verloren. Eine maximierte Intensität auf der Faseroberfläche wird erreicht für  $r_{max} = 0,253 \cdot \lambda$ , wie in [22] gezeigt wurde.

In Abbildung 2.3 sind zwei Aufnahmen ultradünner Fasern zu sehen. Bild 2.3 a) zeigt die Aufnahme eines Übergangs von ungezogener, 125  $\mu\text{m}$  dicker Faser auf 10  $\mu\text{m}$ , Bild 2.3 b) eine Taille von 500 nm Durchmesser. Bei einem optimal gewählten Übergang lassen sich Transmissionen durch den ultradünnen Teil von bis zu 98,67 % erreichen [29].

Abbildung 2.4 zeigt die Feldverteilung der  $\text{HE}_{11}$ -Mode bei einer Wellenlänge von 578 nm in einer  $r = 160$  nm Faser. An den Stellen  $r = 160$  nm und  $r = -160$  nm ist der Faserradius eingezeichnet. In blau ist die Stärke der Radialkomponente des elektrischen Feldes dargestellt. Der Sprung der Amplitude an der Faseroberfläche ist deutlich zu sehen, das Feld an der Oberfläche ist stärker als im Zentrum der Faser.



**Abbildung 2.3:** (a) Aufnahme des Übergangs zur Taille mittels eines optischen Mikroskops. (b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Fasertaille mit 500 nm Durchmesser [28].



**Abbildung 2.4:** Feldverteilung der  $HE_{11}$ -Mode in radialer Richtung einer 160 nm Radius Faser bei einer Wellenlänge von 578 nm.

### 2.2.2 Herstellung

Wie aus Kapitel 2.1 bekannt ist, entsteht an der Grenzschicht von Kern und Mantel ein evaneszentes Feld. Dieses Feld hat eine Eindringtiefe in der Größenordnung der Wellenlänge des geführten Lichts [19]. Da der Mantel jedoch typischerweise eine Dicke von 125  $\mu\text{m}$  und das Licht eine Wellenlänge  $< 1 \mu\text{m}$  hat, erreicht das evaneszente Feld die Faseroberfläche nicht. Um Zugang zu dem evaneszenten Feld zu erlangen, wird der Faserradius kontinuierlich verjüngt (vgl. Kapitel 2.2.1).

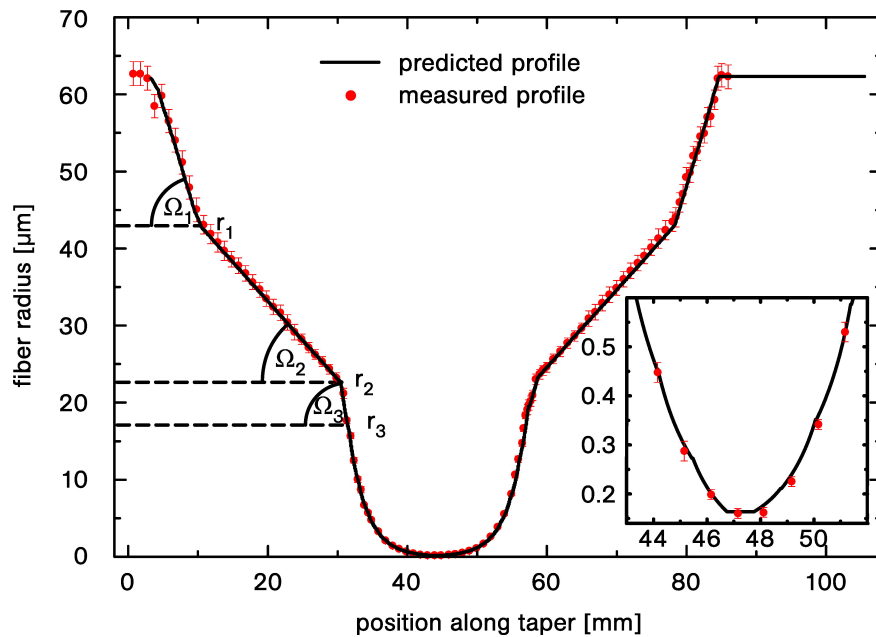
Die ultradünnen Fasern werden in einer computergesteuerten Glasfaser-Ziehanlage hergestellt. Diese ist nicht kommerziell erhältlich, sie wurde von Florian Warken im Zuge seiner Dissertation entwickelt [22]. Ausgangsmaterial zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten ultradünnen Fasern sind Nufern 460-HP Monomode Fasern.

Vor dem Ziehprozess wird die Faser von ihrer Plastikbeschichtung befreit und gereinigt, so dass im relevanten Bereich der Mantel frei liegt. Zum Ziehen wird die Faser auf zwei computergesteuerten Positioniereinheiten mit Magneten befestigt.

Das Faserprofil wird vor dem Ziehen am Computer simuliert. Dabei werden die nötigen Bewegungsabläufe der Positioniereinheiten berechnet und anschließend der Ziehprozess ausgeführt. Auf diese Weise lassen sich verschiedene Übergänge und Taillendurchmesser herstellen. Durchmesser zwischen mehreren Mikrometern und 100 Nanometer sind möglich.

Erhitzt wird die Faser über einer Flamme aus reinem Sauerstoff und Wasserstoff, was die Verbrennung sehr sauber macht und dafür sorgt, dass sich keine Verschmutzungen in die Faser einbrennen. Während des Erhitzens wird die Faser über der Flamme hin- und herbewegt und dabei auseinandergezogen. Dadurch lässt sich die Faser auf einer beliebigen Länge gleichmäßig verjüngen. Durch eine stetige Verkleinerung dieser Länge





**Abbildung 2.5:** Gemessenes (Punkte) und simuliertes (durchgezogene Linie) Radiusprofil einer ultradünnen Faser mit einem Radius von  $r = 160$  nm. Vergrößert zu sehen ist der 1 mm lange, ultradünne Teil der Faser [30].

lassen sich Übergänge unterschiedlicher Steigung und Länge erzeugen. Würde man die Faser über einer definiert breiten Flamme auseinander ziehen, dann würde jedesmal ein exponentieller Übergangsbereich entstehen. Mit einer variablen Flammenbreite lässt sich die Steigung für verschiedene Bereiche des Übergangs, abhängig von den gewünschten Eigenschaften der ultradünnen Faser, anpassen. Dadurch lässt sich die Länge des gesamten Übergangs bei gleicher Transmission, verglichen mit einem exponentiellen Übergang, wesentlich verkürzen.

Abbildung 2.5 zeigt das Radiusprofil einer solchen verjüngten Faser, die mit einem Rasterelektronenmikroskop vermessen wurde. Dafür wurden in 1 mm Schritten Aufnahmen gemacht und aus diesen der Faserradius bestimmt. Des Weiteren ist in der Abbildung das vor dem Ziehprozess simulierte Profil der Faser zu sehen. Man erkennt, dass die Übereinstimmung mit dem gemessenen Profil hervorragend ist. Der Übergang besteht aus drei linearen Bereichen mit den Steigungswinkeln  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  und  $\Omega_3$ . Für Faserradien kleiner  $17 \mu\text{m}$  verläuft der Übergang produktionsbedingt exponentiell. Die Aufteilung in verschiedene Steigungen sorgt dafür, dass einerseits die Fundamentalmode optimal geführt wird, andererseits der Übergangsbereich nicht zu lang ist.

Nach dem Ziehprozess wird die Faser auf speziell dafür entworfene Halter geklebt, um die Taille vor Belastungen, insbesondere einem Durchreißen, zu schützen. Geklebt wird sie an zwei Punkten außerhalb des verjüngten Bereichs. Zwischen diesen Fixpunkten

hängt die verjüngte Faser frei und berührt den Halter nicht.

In dieser Arbeit wurden Taillen mit einem Durchmesser von 320 nm verwendet. Dies sorgt zum Einen dafür, dass für Wellenlängen größer 450 nm nur die Fundamentalmode in der Taille propagiert, andererseits maximiert es die Intensität des Lichts auf der Faseroberfläche [31].

## 2.3 Spektroskopietechniken mit ultradünnen Glasfasern

In Kapitel 1.2 wurden unter Anderem die Absorptions- und die Fluoreszenzspektroskopie erklärt. Beide Arten der Spektroskopie lassen sich auch mit ultradünnen Glasfasern durchführen. Im Folgenden wird die Absorptionsspektroskopie unter Verwendung von ultradünnen Fasern mit dem in Kapitel 1.2.1 vorgestellten UV/Vis-Spektrometer verglichen, sowie die Fluoreszenzspektroskopie mit ultradünnen Fasern erklärt.

### 2.3.1 Absorptionsmessungen

Die Absorbanz ist im Allgemeinen definiert als (siehe Kapitel 1.2.1):

$$\eta(\lambda) = -\lg \left( \frac{P_{\text{sig}}(\lambda)}{P_{\text{ref}}(\lambda)} \right), \quad (2.7)$$

beziehungsweise für ein UV/Vis-Spektrometer:

$$\eta_{\text{UV/Vis}}(\lambda) = \frac{\theta\sigma(\lambda)}{\ln(10)}. \quad (2.8)$$

Bringt man Moleküle auf den ultradünnen Teil einer Faser auf, dann wechselwirken diese mit dem evaneszenten Feld des in der Faser propagierenden Lichts und absorbieren einen Teil. Da nur ein Teil der Leistung im evaneszenten Feld propagiert, und somit nicht die gesamte Leistung zur Verfügung steht, ist es sinnvoll, eine effektive Oberfläche  $A_{\text{eff}}$  einzuführen. Diese ist definiert als das Verhältnis von geführter Leistung  $P_{\text{ref}}$  und Intensität an der Oberfläche  $I_{\text{ob}}$ ,  $A_{\text{eff}} = P_{\text{ref}}/I_{\text{ob}}$ . Absorbiert jedes der  $N$  Moleküle auf der Faseroberfläche nur einen kleinen Teil der Leistung, ist also  $\sigma(\lambda)/A_{\text{eff}} \ll 1$ , dann lässt sich die Absorbanz  $\eta_{\text{Faser}}(\lambda)$  wie folgt nähern [22]:

$$\eta_{\text{Faser}}(\lambda) = -\lg \left( \frac{P_{\text{sig}}(\lambda)}{P_{\text{ref}}(\lambda)} \right) \approx \frac{N\sigma(\lambda)}{\ln(10)A_{\text{eff}}}. \quad (2.9)$$

Mit Einführung der Bedeckung  $\theta = N/(2\pi rL)$  lässt sich die Absorbanz  $\eta_{\text{faser}}(\lambda)$  umformen zu

$$\eta_{\text{faser}}(\lambda) = \frac{\theta\sigma(\lambda)}{\ln(10)} \frac{2\pi rL}{A_{\text{eff}}}. \quad (2.10)$$

Die Absorbanz ist also proportional zur Länge der Taille. Gleichung (2.8) und Gleichung (2.10) unterscheiden sich um den Faktor

### 2.3 Spektroskopietechniken mit ultradünnen Glasfasern

$$\xi(\lambda) = \frac{2\pi r L}{A_{\text{eff}}}. \quad (2.11)$$

Für eine Faser mit Tailenlänge  $L = 1$  mm, mit einem Radius von  $r \approx \lambda/2$  und einer effektiven Oberfläche von  $A_{\text{eff}} \approx \lambda^2$  ist  $\xi(\lambda) \approx 10^4$ . Bei der Absorptionsspektroskopie von oberflächenadsorbierten Teilchen mit ultradünnen Glasfasern ist also eine Steigerung der Empfindlichkeit von 4 Größenordnungen gegenüber Messungen mit einem UV/Vis-Spektrometer zu erwarten.

#### 2.3.2 Fluoreszenzmessungen

Eine weiteres Charakteristikum von Atomen und Molekülen ist neben dem Absorptionsspektrum das in Form von Fluoreszenz abgegebene Licht.

Fluoreszenzmessungen sind in der Regel wesentlich sensitiver als Absorptionmessungen [17]. Dies liegt daran, dass bei niedrigen Teilchenkonzentrationen das Rauschen des Anregungslichts in Absorptionmessungen die Signalqualität limitiert. Bei Fluoreszenzmessungen detektiert man nur die von den Teilchen abgegebene Fluoreszenz und nicht das Anregungslicht.

Zur Fluoreszenzspektroskopie mit Nanofasern bringt man die zu untersuchenden Teilchen auf die Faseroberfläche auf und lässt sie dort mit dem evaneszenten Feld des Anregungslichts wechselwirken. Die Fluoreszenz, welche für freie Teilchen gleichverteilt in alle Raumrichtungen abgegeben wird, wird auf der Faser zum Teil in die mit dem Teilchen wechselwirkende Mode und damit in die Faser eingekoppelt. Insgesamt werden rund 80 % der Leistung in den freien Raum und 20 % in die Fasertaille abgegeben [32]. Weil das Licht wieder in die Faser eingekoppelt wird, ist eine Detektion einfach zu realisieren, das Licht muss nicht erst umständlich gesammelt werden.



## 3 Experimenteller Aufbau

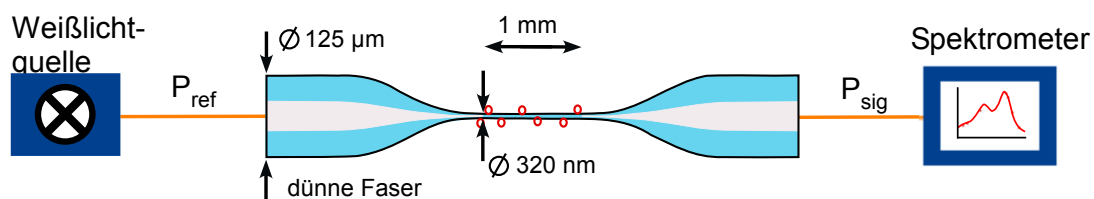
In diesem Kapitel wird der Spektroskopieaufbau zur Fluoreszenz- und Absorptionsmessung vorgestellt, sowie der teilweise modifizierte Kryostat zur Messung bei tiefen Temperaturen erläutert.

Das Kühlen der Nanofaser ist ein anspruchsvoller Prozess. Die Befestigung der Nanofaser muss so konzipiert sein, dass die Transmissionseigenschaften bei kryogenen Temperaturen nicht beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spezielle Befestigung für die Nanofasern entwickelt, die dies bewerkstelligt. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel die thermische Kopplung der Faser mit ihrer Umgebung im Detail diskutiert.

### 3.1 Der Spektroskopieaufbau

#### Absorptionsmessungen

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau für Absorptionsmessungen mit Nanofasern. Die hier verwendeten Nanofasern wurden mit der in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Technik aus Nufern 460-HP Fasern hergestellt und haben einen Durchmesser von 320 nm sowie eine Tailenlänge von 1 mm. Die Faser wird auf einer Seite an eine fasergekoppelte Weißlichtquelle (Avantes AvaLight-HAL) und auf der anderen Seite an ein fasergekoppeltes Spektrometer (Avantes AvaSpec-2048-2) angeschlossen. Auf diese Weise ist die Aufnahme eines Transmissionsspektrums mit Molekülen auf der Fasertaille möglich. Die Platzierung der Moleküle auf der Faser ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Durch Aufnahme eines Transmissionsspektrums mit der unbedeckten Faser als Referenz lässt sich aus dem Spektrum mit absorbierenden Molekülen nach Gleichung (1.1) die Absorbanz berechnen.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau zur Absorptionsspektroskopie mit ultradünnen Glasfasern. Die Abmessungen der Faser entsprechen denen der in dieser Arbeit verwendeten Fasern.

### 3 Experimenteller Aufbau

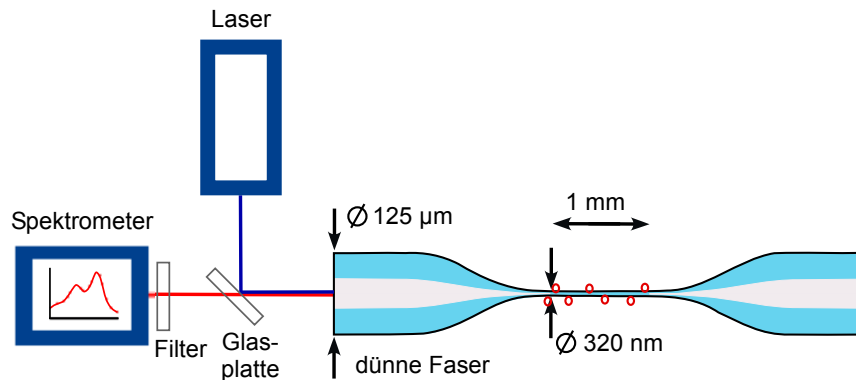


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau zur Fluoreszenzspektroskopie.

#### Fluoreszenzmessungen

Die Fluoreszenz der Terrylenmoleküle wird in einem leicht modifizierten Aufbau gemessen. Anstatt des Weißlichts wird hier Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge in eines der Faserenden eingekoppelt.

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Angeregt werden die Moleküle entweder mit einem Matisse Farbstofflaser, gefüllt mit Rhodamin 6G (verstimmbare im Wellenlängenbereich 560–620 nm), oder mit einem Coherent Verdi-Laser (mit einer Wellenlänge von 532 nm). Die Wellenlänge des Farbstofflasers wird über ein Wavemeter ausgelesen, das laut Hersteller eine Genauigkeit von 600 MHz hat. Dies entspricht im hier relevanten Wellenlängenbereich einem Fehler von ca.  $\pm 0,0007 \text{ nm}$  bzw.  $\pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$  in Wellenzahlen.

Das Laserlicht durchquert eine Glasplatte, an der ein kleiner Teil des Lichts reflektiert und in die optische Faser eingekoppelt wird. An der ultradünnen Stelle der Faser regt das Laserlicht die Moleküle an, wobei ein Teil der emittierten Fluoreszenz dabei in die Faser zurückgekoppelt wird (vgl. Kapitel 2.3). Die Fluoreszenz verlässt die Faser an beiden Seiten zu gleichen Teilen. Da an einem Faserende zusätzlich das Laserlicht mit wesentlich höherer Intensität austritt, ist es sinnvoll, die Fluoreszenz am gegenüberliegenden Ende zu detektieren. Nach Verlassen der Faser passiert das Fluoreszenzlicht die Glasplatte, dann einen Filter, der Laserstreulicht herausfiltert und wird schließlich in ein Spektrometer eingekoppelt. Der Filter vom Typ NT62-985, Edmund Optics, ist ein 600 nm Langpassfilter mit einem spektralen Sperrbereich von 200–588 nm und einer Transmission  $\geq 91 \%$  im Wellenlängenbereich 610–1650 nm.

Die Wellenlängenskala des zur Fluoreszenzmessung verwendete Spektrometers, einem Andor Shamrock SR-303i, wurde mit Hilfe einer Kalibrationsweißlichtquelle kalibriert. Die regelmäßige Justage des optischen Aufbaus vor dem Spektrometer verändert jedoch leicht den Winkel, in dem das Licht in das Spektrometer eingekoppelt wird. Dies ver-

ursacht eine Frequenzverschiebung die gemessenen Spektren. Der daraus resultierende Fehler für alle in dieser Arbeit gezeigten Fluoreszenzspektren wurde auf rund 1 nm abgeschätzt.

## 3.2 Der Kryostat

Für die spektrale Selektion einzelner Moleküle ist es nötig die dynamischen Prozesse in den umgebenden Matrizen einzufrieren. Dafür wird das ganze System auf kryogene Temperaturen heruntergekühlt (siehe Kapitel 1.3). In den hier gezeigten Experimenten wurde ein modifizierter Badkryostat verwendet, dessen Funktionsprinzip, vereinfacht ausgedrückt, dem einer Thermoskanne ähnelt.

### 3.2.1 Aufbau

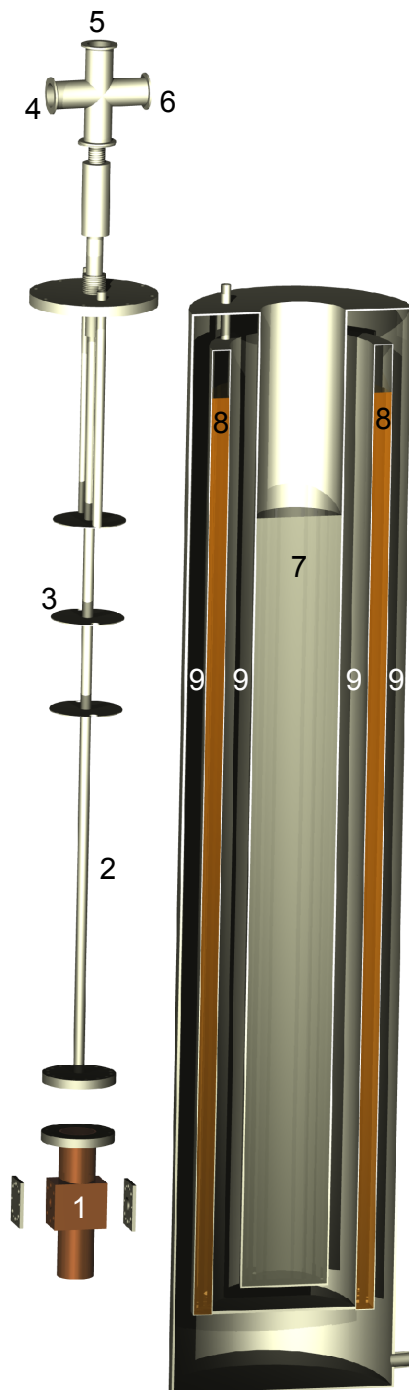
Ein schematischer Aufbau des verwendeten Kryostaten ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Links ist der Messstab (2) mit Kupferbecher (1), rechts ein Schnitt durch den gefüllten Kryostaten zu sehen. Die Nanofaser befindet sich in dem Kupferbecher am Ende des Messstabs, der aus sauerstofffreiem Kupfer gefertigt ist, um die Wärmeleitung zu maximieren. Außerdem ist der Kupferbecher mit einem Temperatursensor (Typ Cernox DT-670) ausgestattet und wird luftdicht mit dem Messstab verschraubt. Der Messstab besitzt mehrere Hitzeschilde (3), welche das flüssige Helium vor Wärmestrahlung schützen (siehe Kapitel 3.2.3). An den Stellen (4), (5) und (6) befinden sich Durchführungen für die Glasfasern und den Temperatursensor sowie ein Anschluss zur Flutung mit Helium.

Der Messstab mit angeschraubtem Kupferbecher ist im Kryostaten befestigt. Dieser ist mit flüssigem Helium (7) gefüllt. Weitere Hitzeschilde (8) sind mit flüssigem Stickstoff gefüllt, wobei diese wiederum von einem Isoliervakuum (9) umgeben sind. Das Vakuum und die Hitzeschilde sorgen für eine gute Isolierung des flüssigen Heliums und für eine lange Standzeit.

Der Siedepunkt von Helium liegt bei Normaldruck bei einer Temperatur von 4,2 K. Aufgrund der Wärmezufuhr durch den Messstab erreicht der Kupferbecher eine Temperatur von rund 4,5 K. Eine Füllung mit flüssigem Helium reicht aus, um die in den Kryostaten eingebaute Faser für einige Stunden bei konstanten 4,5 K zu halten.

An das mit flüssigem Helium gefüllte Reservoir ist eine Drehschieberpumpe vom Typ Alcatel 1030 angeschlossen, mit der sich die Heliumatmosphäre abpumpen lässt. Der dadurch entstehende Unterdruck sorgt nach dem Prinzip des evaporativen Kühlens für einen weiteren Abfall der Temperatur des flüssigen Heliums. Auf diese Weise ist es möglich, bei einer Verringerung der Standzeit des Kryostaten die Temperatur des Heliums unter den Siedepunkt von 4,2 K, auf Temperaturen bis 1,9 K zu senken. Eine genauere Beschreibung dieser Technik ist in [33] zu finden.

### 3 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.3:** Modell des Messstabs (links), mit geöffnetem Kupferbecher (1), und des Schnittes durch den gefüllten Kryostaten (rechts).

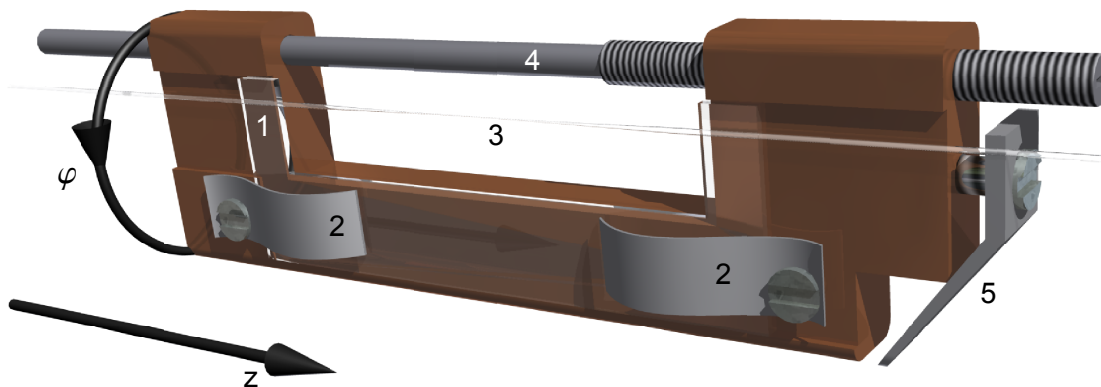


### 3.2.2 Faserhalter

Die Befestigung von ultradünnen Glasfasern bei kryogenen Temperaturen stellt eine große Herausforderung dar. Zu beachten ist der unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient von Faser und Faserhalter sowie das Verhalten des zur Fixierung der Faser auf dem Halter verwendeten Klebers bei tiefen Temperaturen. Die unterschiedliche Ausdehnung von Faser und Faserhalter bei tiefen Temperaturen kann gut durch eine Halterung auf Glasbasis vermieden werden. Dazu werden gewöhnliche Objektträger U-förmig zugeschnitten. Diese bestehen normalerweise aus Kalk-Natron-Glas, dessen Ausdehnungskoeffizient ( $9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) ähnlich dem zur Faserherstellung verwendetem Quarzglas ( $0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) ist. Der Glashalter zieht sich beim Abkühlen stärker zusammen als die Faser, weshalb die Faser bei dieser Art der Befestigung nicht zerrissen wird. Sie hängt im kalten Zustand etwas durch, Messungen zeigen jedoch, dass dies die Transmissionseigenschaften nicht beeinflusst.

Befestigt wird die Faser am Glashalter mit UV-härtendem Kleber der Firma Optic-Fix, der im Gegensatz zu mehreren anderen getesteten Klebern auch bei tiefen Temperaturen gut funktioniert. Zusätzlich wird nach der Befestigung der Faser ein zweiter Glasträger von oben auf den ersten geklebt, sodass die Faser an den Klebepunkten von beiden Haltern getragen wird. Dies verhindert das Reißen der Faser, falls sich eine der Klebestellen löst.

Der Glasträger wird auf einem Kupferhalter befestigt, wie in Abbildung 3.4 gezeigt. Da Kupferhalter und Glasträger unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten haben und dies beim Abkühlen zum Brechen des Glasträgers führen könnte, wird der Glasträger mit Federstahlbögen (2) auf den Kupferhalter geklemmt. Dadurch ist er zum Einen fixiert, zum Anderen bilden sich keine unerwünschten Spannungen. Der so präparierte Kupferhalter wird dann in den Kupferbecher des Messstabes (siehe Abbildung 3.3) eingebaut.



**Abbildung 3.4:** Faserhalter mit ultradünner Faser und Glasträger. Auf dem mit Stahlfedern (2) eingespannten Glasträger (1) ist die Nanofaser (3) befestigt. Höhenpositionierung und anschließende Fixierung erfolgen durch eine Stellschraube (4) bzw. einen Klemmmechanismus (5). Der Faserhalter lässt sich im Kupferbecher um die eigene Achse drehen und in z-Richtung verschieben. Die schwarzen Pfeile verdeutlichen diese beiden Freiheitsgrade.

### 3 Experimenteller Aufbau

Der Faserhalter ist so konstruiert, dass die Position der Taille an die zwei Öffnungen in dem Kupferbecher angepasst werden kann (siehe Abbildung 3.3 (1)). Die Position der Faser in z-Richtung lässt sich mit der langen Stellschraube (4) variieren. Zusätzlich lässt sich der Kupferhalter im Kupferbecher um einen beliebigen Winkel  $\varphi$  um die eigene Achse drehen (siehe schwarze Pfeile in Abbildung 3.4). Eine Drehung des Halters bewirkt eine Verschiebung der Faser relativ zu den Öffnungen. Ist die gewünschte Tailenposition gefunden, wird der Halter mit der Klemmschraube (5) fixiert.

Mit dieser Anpassung der Faserposition ist die Taille durch die Öffnungen zugänglich und kann im eingebauten Zustand manipuliert werden. Beispielsweise können Moleküle, anders als mit der in Kapitel 4.2 beschriebenen Technik, auf die Faser aufgedampft werden. Dazu wird der Messstab mit einer der Öffnungen an eine Vakuumkammer angeflanscht und abgepumpt. Am anderen Ende der Vakuumkammer befindet sich eine Knudsen-Zelle, in der durch Erhitzen eines Reservoirs ein Molekülstrahl erzeugt werden kann. Dieser wird auf die Öffnung und somit auf die Fasertaille gerichtet. Auf diese Weise könnte die Faser mit einer anderen als der in dieser Arbeit benutzten Technik mit Molekülen beschichtet werden[26].

#### 3.2.3 Thermische Isolation von Kryostat und Faser

Nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz ist die abgestrahlte Wärme von einem warmen zu einem kalten Körper proportional zur vierten Potenz der Temperaturdifferenz [34]. Eine Oberfläche mit einer Temperatur von 300 K strahlt an eine Oberfläche mit einer Temperatur von 4,2 K 270 mal mehr Wärme ab als eine Oberfläche der Temperatur 77 K. Aus diesem Grund besitzen Heliumkryostaten immer einen, mit flüssigem Stickstoff (Siedepunkt: 77 K) gefüllten, Hitzeschild. Dieser befindet sich im Isoliervakuum und umschließt das Heliumreservoir fast vollständig. Um die Wärmestrahlung in alle Richtungen zu blocken, sind am Messstab drei Kupferscheiben befestigt. Diese übernehmen die Funktion des Hitzeschildes, indem sie den Temperaturgradienten zwischen Helium und Deckel stufenweise senken.

Weitere Prozesse bei der Wärmeübertragung sind Konvektion und Wärmeleitung. Konvektion wird minimiert durch ein das Helium umgebendes Isoliervakuum. Dieses hat einen Druck von höchstens 0,01 mbar, denn niedrigere Drücke kann der dort angeschlossene Drucksensor nicht messen. Die Wärmeleitung kann niedrig gehalten werden, durch eine möglichst geringe Dicke der Stahlwände des Kryostaten. Auf diese Weise ist eine gute Isolierung des flüssigen Heliums gewährleistet. Es nimmt nur langsam Wärme von außen auf und kann deshalb mit einer Füllung das zu kühlende Objekt lange auf konstanter Temperatur halten.

Mit Hilfe eines Kontaktgases wird im Inneren des Kupferbechers ein thermischer Kontakt zwischen Faser und Kupferbecher hergestellt. Die Effizienz von Luft bzw. Stickstoff als Kontaktgas soll im Folgenden abgeschätzt werden. Das Kontaktgas ist notwendig, damit die Faser nicht vom Rest des Kryostaten thermisch isoliert ist. Da Stickstoff bei Temperaturen niedriger als 77,4 K beginnt flüssig zu werden, muss geprüft werden, ob

der Sättigungsdampfdruck für den thermischen Kontakt ausreicht. Da Luft zum Großteil aus Stickstoff besteht und dieser im Vergleich zu Sauerstoff einen niedrigeren Siedepunkt hat (die Gase im ppm-Bereich sind vernachlässigbar), gilt die Rechnung sowohl für Luft als auch für Stickstoff.

Bei einer Temperatur von beispielsweise 22,3 K hat Stickstoff einen Dampfdruck von  $1,3 \cdot 10^{-9}$  mbar, was einer Teilchenflussdichte von  $\Phi = 3 \cdot 10^{15}/\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$  entspricht. Daraus ergibt sich eine freie Weglänge von 60 km [35]. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Teilchen vor dem Stoß mit der Faser die Wand gestoßen und deren Temperatur angenommen haben. Diese Teilchen übertragen die Energie

$$\Delta E = \frac{3}{2} k_B \Delta T, \quad (3.1)$$

wobei  $\Delta T = T_{\text{Faser}} - T_{\text{Wand}}$  die Temperaturdifferenz zwischen Wand und Faser und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Mit der spezifischen Wärmekapazität von Quarzglas bei einer Temperatur von 22 K,  $c_v = 8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{gK}}$  [36], und der Masse  $m$  der Fasertaille lässt sich aus Gleichung (3.1) der Temperaturverlust nach einem Stoß bestimmen:

$$\Delta T_{\text{Faser}} = -\frac{3}{2c_v m} k_B (T_{\text{Faser}} - T_{\text{Wand}}). \quad (3.2)$$

Aus der Flussdichte  $\Phi$  und der Oberfläche  $O$  der 1 mm langen Taille ergeben sich die Stöße pro Sekunde zu  $S = \Phi \cdot O \approx 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Damit lässt sich aus Gleichung (3.2) der Temperaturgewinn pro Zeitintervall  $dt$  berechnen:

$$dT_{\text{Faser}} = -\frac{3S}{2c_v m} k_B (T_{\text{Faser}} - T_{\text{Wand}}) \cdot dt \approx -3,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} (T_{\text{Faser}} - T_{\text{Wand}}) \cdot dt \quad (3.3)$$

Für eine konstante Wandtemperatur von  $T_{\text{Wand}} = 22,3$  K ergibt sich daraus die Differentialgleichung

$$\frac{dT_{\text{Faser}}}{dt} = -3,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} (T_{\text{Faser}} - 22,3 \text{ K}), \quad (3.4)$$

die folgende Lösung hat:

$$T_{\text{N}_2}(t) = \left( 22,3 + 272,7 \cdot e^{-3,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot t} \right) \text{ K} \quad (3.5)$$

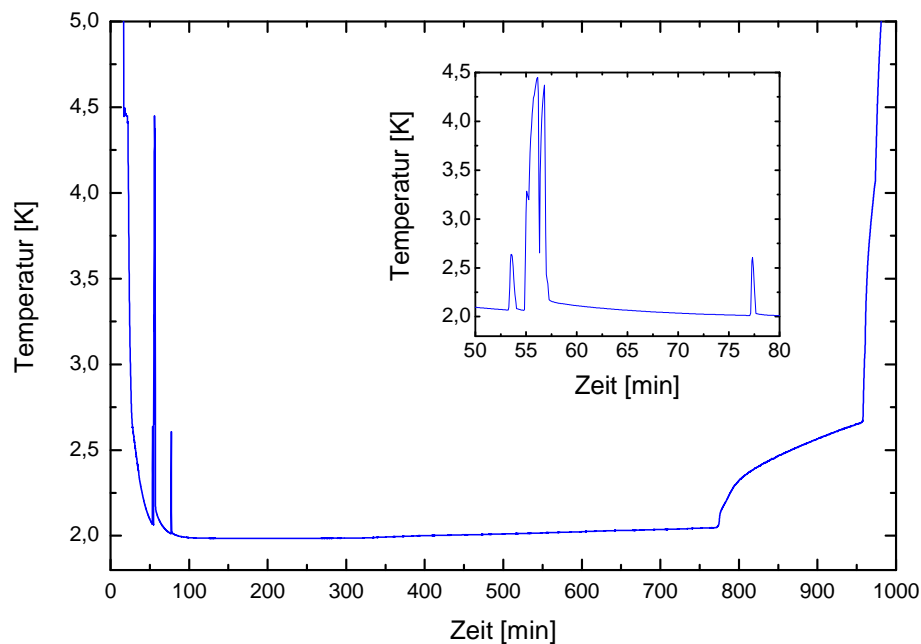
Hier wurde eine Fasertemperatur von 295 K angenommen. Nach Gleichung (3.5) dauert es über 26 Stunden, bis sich die Faser um ein Kelvin abgekühlt hat. Eine so langsame Abkühlung kommt nicht in Frage. Luft bzw. Stickstoff kann deshalb als Kontaktgas bei kryogenen Temperaturen nicht verwendet werden.

Helium eignet sich besser, weil es bei einer Temperatur von 22,3 K komplett gasförmig ist und selbst bei 1,3 K noch einen Dampfdruck von 1,6 mbar hat [33]. Dies reicht aus, um die Faser sehr schnell zu thermalisieren.

### 3.2.4 Standzeitmessungen

Um die Standzeit des Kryostaten bei Temperaturen unter 4,2 K zu bestimmen, wurde dieser mit Helium und Stickstoff befüllt, der Messstab eingesetzt und die Pumpe in Betrieb genommen. Über Nacht wurde dann in kleinen Intervallen die Temperatur im Inneren des Kupferbechers ausgelesen.

Die Messungen sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Man sieht, dass die Temperatur in dem Kryostaten in einem Zeitraum von ca. 12 Stunden fast konstant auf 2 K bleibt. Bei Minute 54 und 77 wurde der Füllstand gemessen. Die dadurch entstehende Wärme und der damit verbundene Anstieg auf 2,6 K ist deutlich in der Vergrößerung in Abbildung 3.5 zu erkennen. Bei Minute 56 wurde die Pumpe zum evaporativen Kühlen kurzzeitig ausgeschaltet und Helium nachgefüllt, wodurch sich das Helium im Kryostaten wieder erwärmt hat. Bei Minute 770 ist der Flüssigkeitspegel so weit abgesunken, dass der Kupferbecher anfängt aus dem Helium zu ragen und sich zu erwärmen. Drei Stunden später ist der Kupferbecher komplett aufgetaucht, seine Temperatur erhöht sich rapide.



**Abbildung 3.5:** Standzeitmessung mit einer Helium- und Stickstofffüllung. Nach der Befüllung wurde die Pumpe zum evaporativen Kühlen in Betrieb genommen. Der Bereich zwischen 50 und 80 Minuten ist in der Vergrößerung dargestellt.

## 4 Messungen von Terrylen in p-Terphenyl

In diesem Kapitel werden Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an Terrylen in p-Terphenyl präsentiert. Die in dieser Arbeit verwendete Technik zum Aufbringen des Terrylen/p-Terphenyl-Systems auf die Oberfläche einer Nanofaser unterscheidet sich grundsätzlich von den allgemein verwendeten Methoden und wird hier deshalb beschrieben. Verschiedene Konzentrationen des Matrixmaterials p-Terphenyl in Toluol erzeugen unterschiedlich stabile Strukturen auf den Faseroberflächen, deren Verhalten bei Raumtemperatur untersucht wurde. Stabile Terrylen/p-Terphenyl-Systeme wurden auf Temperaturen von 77,4 K in einem Bad aus flüssigem Stickstoff bzw. auf 4,5 K in dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Heliumkryostaten gekühlt.

### 4.1 Beschreibung des Systems

Einzelmolekülspektroskopie ist mittlerweile mit einer Vielzahl von Systemen realisiert worden [24]. Die Voraussetzungen um einzelne Moleküle in einem bestimmten System erfolgreich zu detektieren wurden bereits in Kapitel 1.3 besprochen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche wurden aufgrund der hoher Fluoreszenzquantenausbeute und hoher Photostabilität mit Terrylen in p-Terphenyl durchgeführt (siehe Strukturformeln in Abbildung 4.1). Für Terrylen wurde von Bohnen et al. eine Quantenausbeute von 0,7 gemessen [37]. Es setzt sich zusammen aus drei kondensierten Naphtalin-Molekülen. Im Jahr 1992 wurden erstmals einzelne Terrylenmoleküle spektroskopiert [38], damals in einer Polyethylenmatrix. Im Jahr 1994 führte die Ersetzung von Polyethylen durch p-Terphenyl bei Bräuchle et al. [39] zu einer deutlichen Erhöhung der messbaren Fluoreszenz einzelner Terrylenmoleküle.

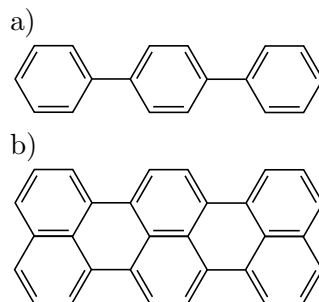
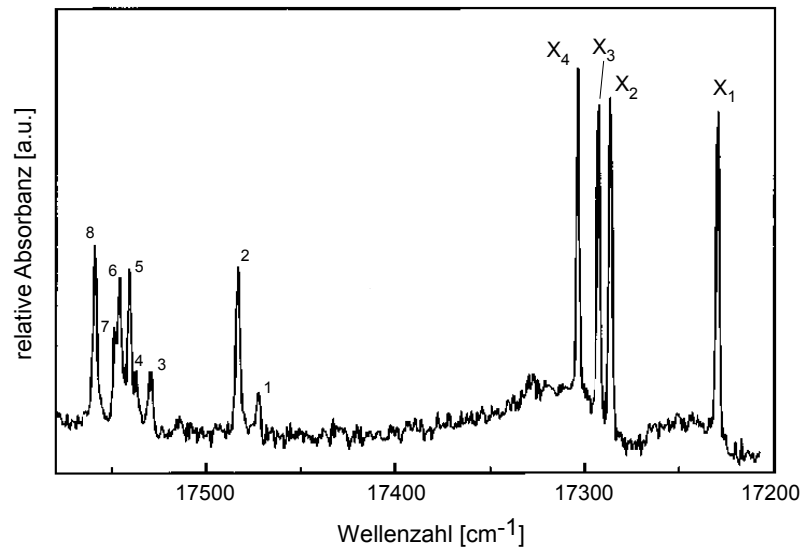


Abbildung 4.1: Strukturformeln von p-Terphenyl (a) und Terrylen (b).

#### 4 Messungen von Terrylen in p-Terphenyl



**Abbildung 4.2:** Absorptionsspektrum eines Ensembles von Terrylenmolekülen in einer p-Terphenylmatrix bei einer Temperatur von 4,2 K, aufgenommen von Kummer et al. [40]. Die Null-Phononen-Übergänge der vier möglichen Molekül-Orientierungen  $X_1$  bis  $X_4$  sind rechts zu erkennen. Links sind jeweils zwei zugehörige Vibrationsübergänge identifizierbar.

Das hier verwendete Terrylen und p-Terphenyl wurde uns freundlicherweise von der Arbeitsgruppe von Professor Basché zur Verfügung gestellt. Hierbei handelt es sich um reines zonengeschmolzenes p-Terphenyl sowie zwei Mischungen von zonengeschmolzenem p-Terphenyl mit einem Anteil von 0,2144 mg Terrylen pro Gramm Mischung (Mischung A) bzw. 0,019765 mg pro Gramm (Mischung D). Durch Zugabe von reinem p-Terphenyl lässt sich das Verhältnis von Terrylen zu p-Terphenyl der Mischungen noch weiter verringern.

Die in dieser Arbeit gemessenen Spektren werden verglichen mit dem Absorptionsspektrum von Terrylen in p-Terphenyl aus [40], dargestellt in Abbildung 4.2. In [40] haben Kummer et al. Kristalle mit einer Terrylenkonzentration von  $10^{-4}$  mol/mol verwendet. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 4,2 K mit einer stabilisierten Halogenlampe und einem gekühlten Photomultiplier durchgeführt.

Terrylen kann in einem p-Terphenylkristall in vier möglichen Orientierungen vorliegen [39]. Diese werden mit  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  und  $X_4$  bezeichnet. In Abbildung 4.2 sind die Null-Phononen-Linien des 0-0-Übergangs für diese vier möglichen Orientierungen eingezeichnet. Diese Übergänge liegen bei den Wellenzahlen bzw. Wellenlängen 580,4 nm (dies entspricht  $17230\text{ cm}^{-1}$ ,  $X_1$ ), 578,5 nm ( $17286\text{ cm}^{-1}$ ,  $X_2$ ), 578,3 nm ( $17293\text{ cm}^{-1}$ ,  $X_3$ ) und 577,9 nm ( $17304\text{ cm}^{-1}$ ,  $X_4$ ). Die 8 Absorptionspeaks bei kleineren Wellenlängen gehören jeweils zu den ersten zwei effektiven Vibrationsübergängen. Die Absorptionspeaks 1, 3, 5, und 7, sowie 2, 4, 6, und 8 lassen sich jeweils den Orientierungen  $X_1$  bis  $X_4$  zuordnen.

Innerhalb der beiden Gruppen von Vibrationsübergängen werden die gleichen Frequenzdifferenzen wie zwischen den 0-0-Übergängen der Orientierungen  $X_1$  bis  $X_4$  gemessen.

## 4.2 Aufbringen der Moleküle auf die Faser

Die Beschichtung von Oberflächen mit Kristallen für Einzelmolekülexperimente erfolgt in der Regel durch Sublimation [39], oder durch Rotationsbeschichtung (englisch: spin-coating) [41]. Dabei wird durch schnelles Drehen die gelöste Probe gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Während das Lösungsmittel verdampft bildet sich dort eine dünne, gleichmäßige Kristallschicht.

Die beiden vorgestellten Methoden wurden aufgrund fundamentaler technischer Probleme noch nicht für die Beschichtung ultradünner Fasern umgesetzt. Zur Sublimation müsste die Fasertaille gekühlt werden und gleichzeitig im Vakuum frei zugänglich sein. Eine Rotationsbeschichtung der ultradünnen Faser kommt auch nicht in Frage, da keine plane Fläche vorhanden ist, die gedreht werden könnte. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine alternative Technik entwickelt.

Um Kristalle auf der Faseroberfläche wachsen zu lassen wurde eine Lösung aus p-Terphenyl und Terrylen in Toluol (Uvasol, Reinheit  $\geq 99,5\%$ ) angerührt und von dieser ein Tropfen mit einer Pipette an die Faseroberfläche gebracht. Diese Technik soll im Folgenden, nach einem kurzen Überblick über die Charakteristika einer solchen Lösung, beschrieben werden.

### Kristallbildungsprozesse

Um Kristallbildung auszulösen ist eine übersättigte Lösung nötig. Bis zu einer bestimmten Konzentration bleiben die Teilchen gelöst und kristallisieren nicht. Eine Kristallisation ist möglich, sobald mehr Material gelöst ist als im Gleichgewichtszustand von dem verwendeten Lösungsmittel aufgenommen werden kann. Ausgelöst wird sie durch starke Übersättigung oder durch die Anwesenheit von Kristallisationskeimen (siehe unten).

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Konzentration ist es, bei einer nicht übersättigten Probe einen Teil des Lösungsmittels verdampfen zu lassen. Dadurch erhöht sich langsam das Verhältnis von p-Terphenyl zu Toluol, bis die Lösung übersättigt und das Kristallwachstum beginnt.

Alternativ kann die Lösung übersättigt werden, indem beim Anrühren mehr p-Terphenyl hinzugefügt wird. Dieses löst sich nicht komplett, sondern nur soweit, bis die Sättigungskonzentration erreicht ist. Um das Material vollständig zu lösen, wird die Probe für 30 Minuten in einem Ultraschallbad auf eine Temperatur von rund  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Menge an maximal gelöstem Material steigt mit der Temperatur. Deshalb kann durch Erwärmen ohne Übersättigung der Lösung das komplette p-Terphenyl aufgenommen werden. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur übersättigt anschließend die Lösung und bildet Kristalle aus.

Man unterscheidet bei übersättigten Lösungen zwischen metastabilen und labilen Lösungen. In metastabilen Lösungen beginnt das Kristallwachstum erst durch Anwesenheit von Kristallisationskeimen. Ohne die Anwesenheit von Fremdkörpern kann sich eine metastabile Übersättigung sehr lange in der Lösung halten. In labilen Lösungen erfolgt die Bildung einer festen Phase spontan. Die Lösung ist so stark übersättigt, dass spontan Keime entstehen (vgl. [42]).

#### **Beschichtung der Faseroberfläche mit der Lösung**

Ein Tropfen der vorbereiteten Lösung wird mit einer Pipette für einige Sekunden in Kontakt mit der Faseroberfläche gebracht. In der dünnen Pipette und an der Luft kühlt die Lösung schnell ab und es verdunstet ein Teil des Lösungsmittels. Dadurch wird aus der untersättigten, warmen Lösung eine übersättigte, kalte Lösung. Die Lösung kristallisiert an der Fasertaille und in der kalten Pipette.

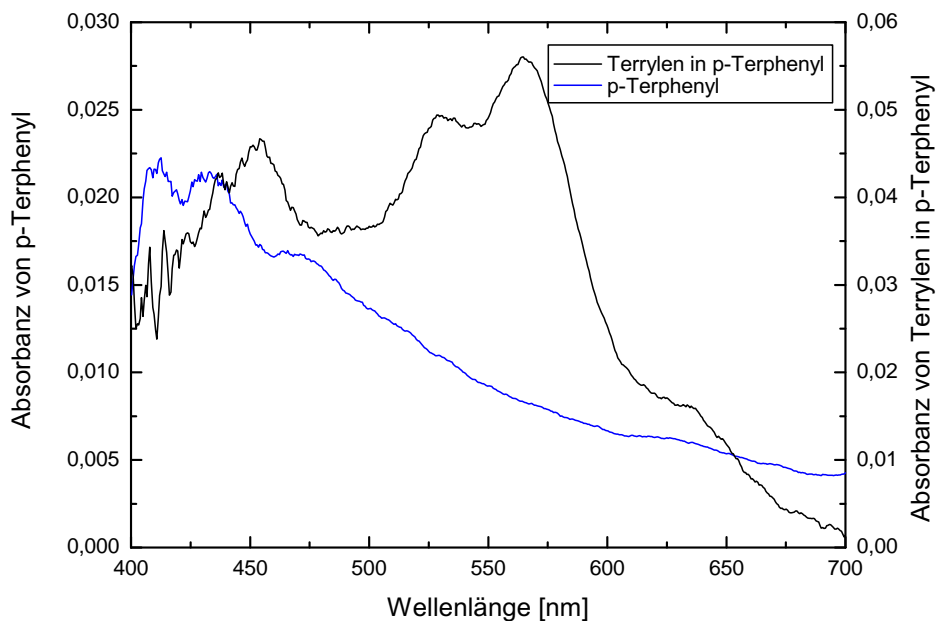
*p*-Terphenyl in Toluol sättigt bei einer Konzentration von rund 3 mg/ml. Die ersten Versuche wurden mit diesem Verhältnis und den Terrylenkonzentrationen von Mischung A und D durchgeführt (siehe Kapitel 4.3), die verwendeten Lösungen waren also nicht bzw. kaum übersättigt. In diesem Fall fängt die Kristallbildung erst durch das Verdunsten des Toluols an. Dieser Prozess sorgt für eine wesentlich langsamere Übersättigung, weshalb sich die Kristalle langsamer bilden. Langsame Kristallisation erzeugt sehr reine Kristalle, Fremdkörper werden bei dem Prozess nicht aufgenommen. Weil dies auch für Terrylen zutrifft, sind niedrige Konzentrationen nicht geeignet, um stabile Terrylen/*p*-Terphenyl-Systeme zu bilden.



## 4.3 Absorptions- und Fluoreszenzmessungen bei Raumtemperatur

Bevor die Terrylenmoleküle auf der Faseroberfläche auf kryogene Temperaturen gekühlt und dabei spektroskopiert werden, ist es sinnvoll die Stabilität des Systems bei Raumtemperatur zu charakterisieren. Dazu wurden verschiedene Konzentrationen von p-Terphenyl in Toluol verwendet und mit ultradünnen Fasern Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufgenommen.

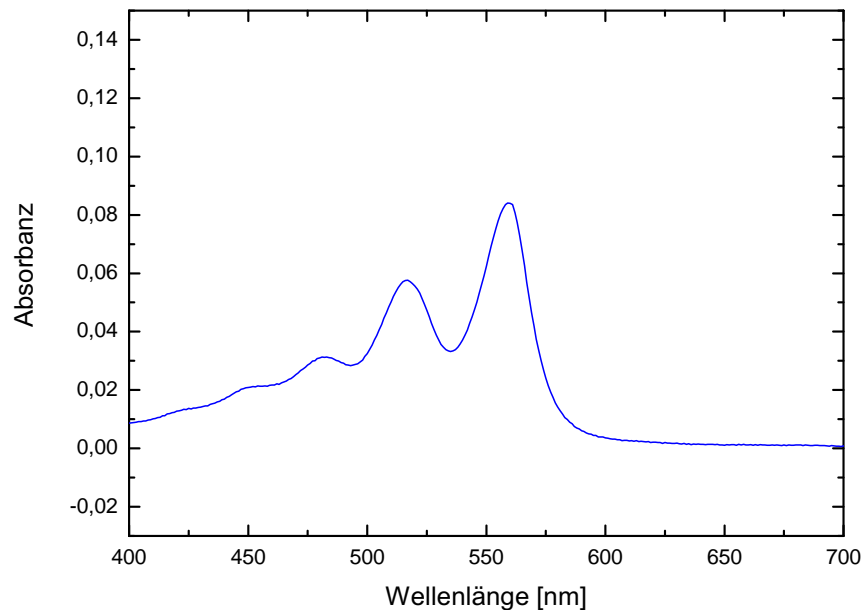
### 4.3.1 Schwach konzentrierte Lösungen



**Abbildung 4.3:** Absorptionsspektren von Terrylen in p-Terphenyl (schwarze Linie) und reinem p-Terphenyl (blaue Linie). Ein Vergleich lässt erkennen, dass ein durch p-Terphenyl verursachter Untergrund das Terrylenspektrum beeinflusst.

Abbildung 4.3 zeigt (schwarze Linie) ein gemessenes Absorptionsspektrum von Terrylenmolekülen auf einer ultradünnen Faser bei Raumtemperatur. Die verwendete Probe wurde in einem Ultraschallbad gelöst und enthielt 10(1) mg von Mischung A und 3,035(1) g Toluol. Dies entspricht einer Lösung mit 2,9 g/ml p-Terphenyl in Toluol. Da dieses Verhältnis auch bei Raumtemperatur eine ungesättigte Lösung bildet, kris-

#### 4 Messungen von Terrylen in p-Terphenyl



**Abbildung 4.4:** UV/Vis-Spektrum einer Lösung mit 2,9 g/ml, angerührt aus Mischung D.

tallisierte das p-Terphenyl auf auf der Faseroberfläche beim Verdampfen des Toluols so langsam, dass die Terrylenmoleküle nicht von den Kristallen aufgenommen wurden.

Das Spektrum zeigt zwei Absorptionspeaks des Terrylens, bei Wellenlängen von ungefähr 530 nm und 560 nm. Darüber hinaus ist eine auffällige Struktur in dem Wellenlängenbereich um 450 nm, sowie eine allgemeine Steigung der Absorbanz mit sinkender Wellenlänge in dem Spektrum zu beobachten. Das Absorptionsspektrum von p-Terphenyl ohne Terrylen verdeutlicht, dass diese beiden Effekte nicht von den Terrylenmolekülen verursacht werden (siehe Abbildung 4.3, blaue Linie). Dabei wurde p-Terphenyl ohne Terrylen im Verhältnis von 7,3 mg/ml in Toluol gelöst und wie beschrieben auf die Fasertaille aufgebracht. Es ist die gleiche Steigung der Absorbanz mit sinkender Wellenlänge zu sehen. Die Struktur im Bereich zwischen 400 und 500 nm, d.h. die Positionen der einzelnen Peaks sowie deren absolute Höhe ist nicht reproduzierbar. Bei einigen der durchgeführten Messungen sind die Terrylen-Absorptionspeaks größer als die p-Terphenyl-Absorptionspeaks (wie z.B. in Abbildung 4.3), bei anderen Messungen waren die p-Terphenyl-Absorptionspeaks größer als die Terrylen-Absorptionspeaks.

Vermutlich liegt die Ursache beider Schwankungen, in Höhe und Struktur, an der schwer reproduzierbaren Kristallbildung auf der Faseroberfläche. P-Terphenyl absorbiert nicht in dem hier untersuchten Wellenlängenbereich, Teilchen im evaneszenten Feld der Faser-

taille können aber Verluste durch Streuung verursachen. Das gestreute Licht wird nicht mehr detektiert und erscheint als Absorbanz im Spektrum. Da sich die Kristalle jedes Mal unterschiedlich auf der Faseroberfläche formieren und sie in ihrer Größe variieren können, ist die von ihnen verursachte Absorbanz bei jeder Messung eine andere.

Abgesehen von dem durch p-Terphenyl verursachten Hintergrund ist bei dem Spektrum in Abbildung 4.3 die Absorption von Terrylenmolekülen zu erkennen. Vergleichbare Messungen, zum Beispiel in [43], sowie eine Absorptionsmessung einer der hier verwendeten Proben in einem UV/Vis-Spektrometer (siehe Kapitel 1.2.1) belegen dies. Eine solche UV/Vis-Messung ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Dafür wurde der Probenbehälter direkt in das Spektrometer gestellt. Ein Vergleich der beiden Spektren aus Abbildung 4.3 und 4.4 zeigt eine Verschiebung der Absorptionspeaks im UV/Vis-Spektrum hin zu niedrigeren Wellenlängen. Diese Verschiebung lässt sich anhand der unterschiedlichen Umgebung zu erklären, die die Terrylenmoleküle in fester Phase auf der Faser und gelöst im Toluol beeinflusst.

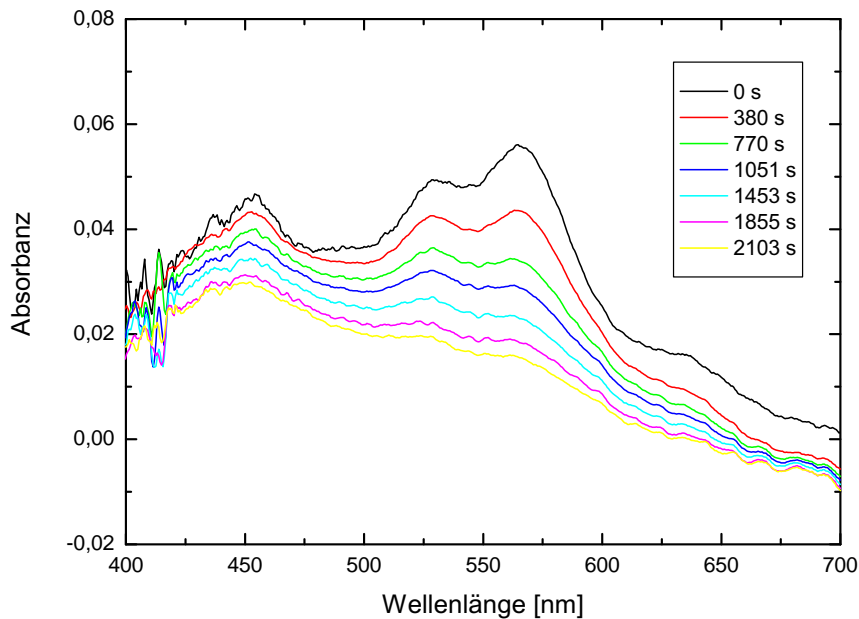
Ein Vergleich der auf der ultradünnen Faser und im UV/Vis-Spektrometer verwendeten Proben zeigt einen deutlichen Unterschied in der Zahl der beitragenden Terrylenmoleküle. Während nur ein Bruchteil eines Tropfens, der mit bloßem Auge nicht zu sehen ist, an der Fasertaille hängen bleibt, wechselwirkt der Lichtstrahl des UV/Vis-Spektrometers mit einem Probenvolumen von 1 cm Dicke. Wie die Messungen jedoch zeigen, spiegelt sich dieser große Unterschied der Zahl der wechselwirkenden Terrylenmoleküle nicht in der Absorbanz wieder. Diese liegt bei beiden verwendeten Methoden in der gleichen Größenordnung. Dies bestätigt die in Kapitel 2.3.1 postulierte, wesentlich höhere Empfindlichkeit der Spektroskopiemessungen mit ultradünnen Fasern.

#### **Zeitliche Entwicklung der Spektren**

Abbildung 4.5 zeigt die zeitliche Entwicklung des oben gezeigten Terrylenpektrums. Das Signal fällt kontinuierlich mit der Zeit ab, wobei die ursprüngliche Transmission der Faser nicht wieder erreicht wird. Insbesondere sind die beiden Terrylen-Peaks nach einer halben Stunde fast nicht mehr erkennbar. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die gemessenen Terrylenmoleküle nicht in die Matrixstruktur integriert wurden. In p-Terphenyl eingebundene Moleküle sollten wesentlich stabiler sein und ihr Signal sollte keine Zerfallszeit dieser Größenordnung vorweisen [44]. Außerdem sollten die Absorptionsspektren von in Matrizen integrierten Molekülen schon bei Raumtemperatur wesentlich schmaler sein als die von freien Molekülen. Ein Vergleich mit dem in Abbildung 4.4 gezeigten UV/Vis-Spektrum, bei dem p-Terphenyl und Terrylen in gelöster Form spektroskopiert wurden, lässt eine schmalere Struktur aber nicht erkennen.

Abbildung 4.6 a) (schwarze Punkte) zeigt eine genauere Untersuchung des zeitlichen Abfalls der Absorbanz der Terrylenmoleküle. Dafür ist der zeitliche Verlauf des größeren der beiden Absorptionspeaks dargestellt. Um den Einfluss der verwendeten Weißlichtquelle auf den Abfall des Signals zu untersuchen, wurde eine weitere Messung unter Verwendung der gleichen Probe durchgeführt (Abbildung 4.6 a, rote Punkte), indem

#### 4 Messungen von Terrylen in p-Terphenyl



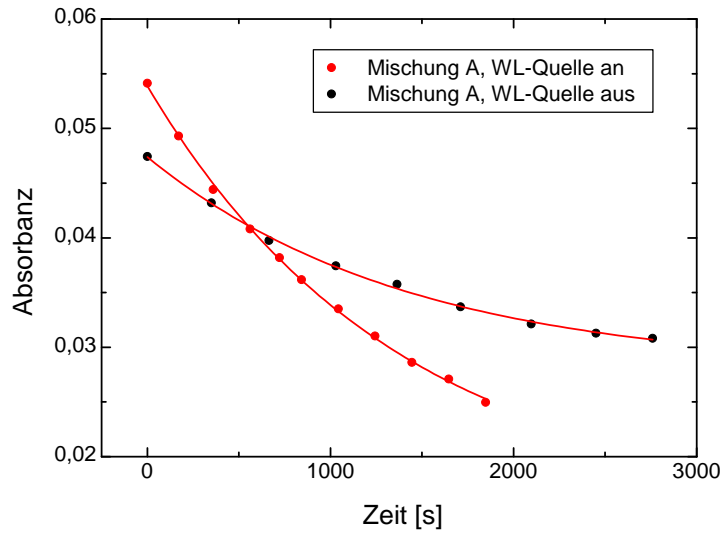
**Abbildung 4.5:** Zeitlicher Abfall der Absorbanz von Terrylenmolekülen auf einer ultradünnen Faser bei Raumtemperatur. Die absorbierenden Terrylenmoleküle sind nicht in die p-Terphenylmatrix integriert.

zwischen den Messpunkten die Weißlichtquelle ausgeschaltet wurde. Da die Aufnahme eines Messpunktes knapp 3 Sekunden dauert, lief die Weißlichtquelle jedes Mal rund 5 Sekunden. Für die Messungen mit laufender bzw. ausgeschalteter Weißlichtquelle wurden Zerfallszeiten von  $(1371 \pm 70)$  bzw.  $(1420 \pm 89)$  Sekunden gemessen. Innerhalb des Fehlers stimmen sie überein, es ist also kein Einfluss der Weißlichtquelle auf die Zerfallszeit zu erkennen. Während der Experimente wurde das Labor nicht abgedunkelt. Der generelle Abfall des Signals wird vermutlich unter anderem durch photochemische Prozesse ausgelöst. Eine Ursache könnte z.B. das Raumlicht darstellen.

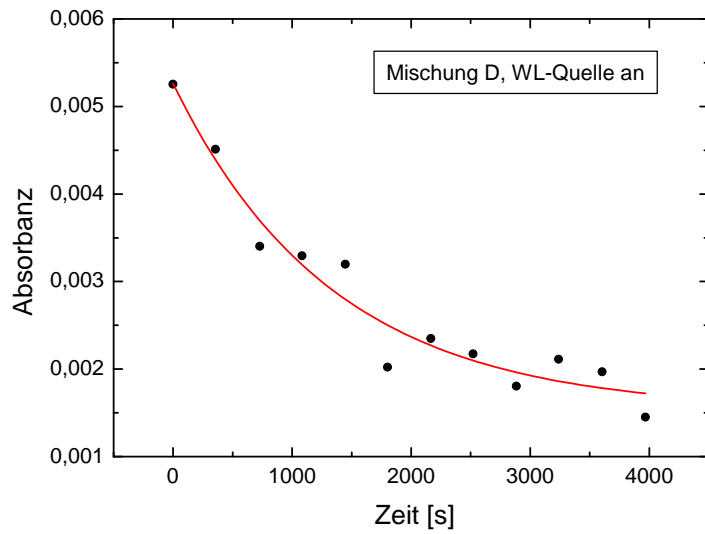
Abbildung 4.6 b) zeigt einen weiteren zeitlichen Abfall eines Absorptionssignals. Es wurde wieder eine Probe mit der Konzentration von 2,9 g/ml, diesmal jedoch mit Mischung D verwendet. Dies hat zur Folge, dass bei gleicher p-Terphenylkonzentration die Menge an Terrylen um den Faktor 11 geringer ist. Die Weißlichtquelle lief auch bei dieser Messung ohne Unterbrechung, eine Zerfallszeit von  $(1340 \pm 304)$  Sekunden konnte ermittelt werden. Die starke Schwankung dieser Messung und damit der große Fehler der Zerfallszeit liegt an der niedrigen Terrylen-Konzentration und der daraus resultierenden, niedrigen Absorbanz. Die Absorbanz ist etwa eine Größenordnung geringer als beiden

### 4.3 Absorptions- und Fluoreszenzmessungen bei Raumtemperatur

a)



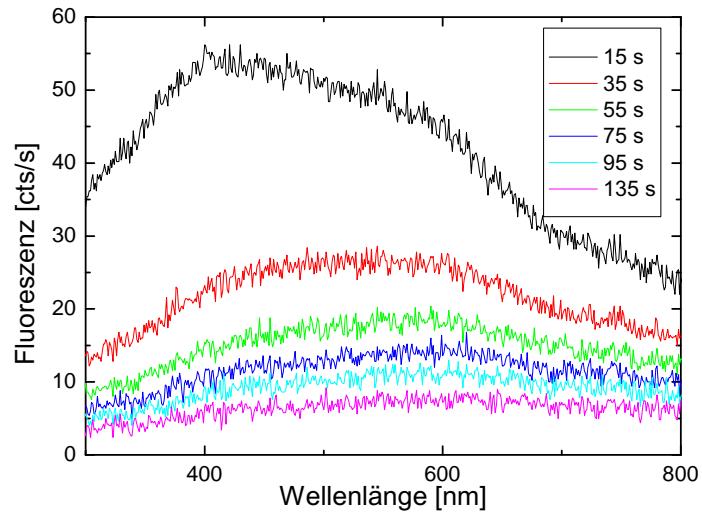
b)



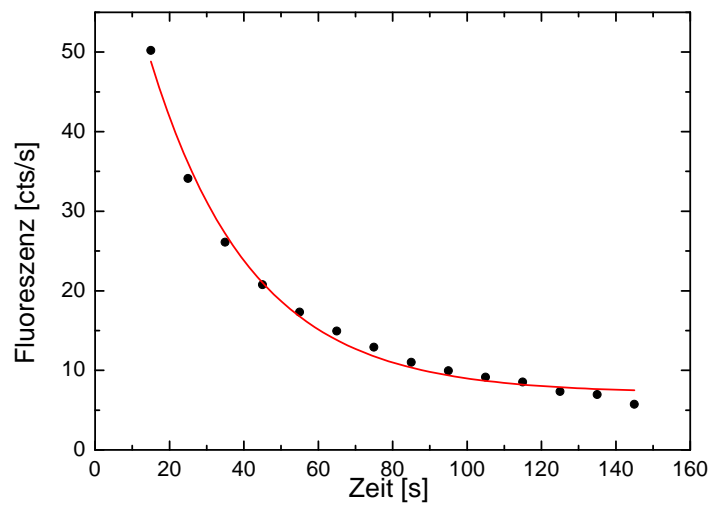
**Abbildung 4.6:** Abfallszeiten von Absorptionsspektren von Terrylenmolekülen aus Mischung A (Abbildung a) und Mischung D (Abbildung b). Bei der in Rot gezeigten Messung in a) und der Messung in b) lief die Weißlichtquelle durchgehend, bei der schwarzen Messung in a) wurde sie zwischen den Aufnahmen ausgeschaltet.

#### 4 Messungen von Terrylen in p-Terphenyl

a)

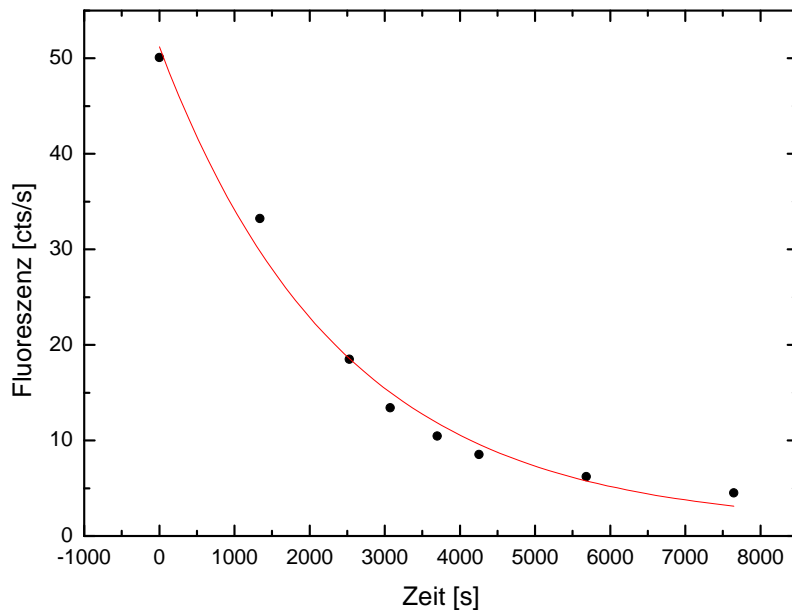


b)



**Abbildung 4.7:** Abfall eines Fluoreszenzsignals von Terrylenmolekülen a), sowie die Bestimmung dessen Zerfallszeit b).

### 4.3 Absorptions- und Fluoreszenzmessungen bei Raumtemperatur



**Abbildung 4.8:** Abfall des Fluoreszenzsignals mit der Zeit. Zwischen den einzelnen Messungen wurde der Laser geblockt, um die dadurch ausgelösten photochemischen Prozesse gering zu halten.

Messungen mit Mischung A. Die gemessene Zerfallszeit stimmt innerhalb des ermittelten Fehlers mit den für Mischung A gemessenen Zerfallszeiten überein. Sie ist also unabhängig von der verwendeten Konzentration und damit der Zahl der Terrylenmoleküle.

Bei allen drei Messungen war ein Abfall des gesamten Signals zu sehen, auch in Bereichen, die nicht durch die Terrylen-Absorptionspeaks beeinflusst wurden. Die gezeigten Messpunkte sind auf diesen Abfall korrigiert.

Abbildung 4.7 a) zeigt die zeitliche Entwicklung eines Fluoreszenzspektrums von Terrylen. Es wurde die selbe 2,9 g/ml Probe mit Mischung D verwendet. Die Moleküle wurden mit dem Verdi-Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm angeregt, wobei eine Leistung von 1,22  $\mu$ W in die Faser eingekoppelt wurde. Wie bei den bereits gezeigten Absorptionsspektren der gleichen Konzentration ist auch hier ein Abfall des Signals mit der Zeit zu beobachten. In Abbildung b) ist der zeitliche Verlauf, gemittelt für die Wellenlängen 636 nm bis 640 nm, gezeigt.

Die gemessene Zerfallszeit von  $(27 \pm 2)$  Sekunden ist wesentlich kürzer als bei den Absorptionmessungen. Dieser Unterschied liegt an der hohen Leistung des zur Anregung

#### 4 Messungen von Terrylen in *p*-Terphenyl

verwendeten Lasers im Vergleich zur Leistung der Weißlichtquelle. Der Laser verursacht ein starkes, photoinduziertes Bleichen bei den freien Molekülen, wodurch ein Großteil der Fluoreszenz in den ersten Minuten verschwindet.

Wird bei der gleichen Messung der Laser zwischen den Aufnahmen der einzelnen Spektren ausgeschaltet, verlängert sich die Zerfallszeit um ein Vielfaches. Eine solche Abnahme ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Für jede der Messungen wurden die Moleküle ca. 4 Sekunden dem Anregungslaser ausgesetzt, währenddessen wurde das Spektrum mit 2 Sekunden Integrationszeit aufgenommen. Diese Messung führte zu einer Zerfallszeit von  $(2401 \pm 325)$  Sekunden. Verglichen mit den Zerfallszeiten der Absorbanz, sowohl mit laufender als auch mit ausgeschalteter Weißlichtquelle (siehe Abbildung 4.6), ist dies langsamer. Der Unterschied könnte durch den Einfluss der Laborbeleuchtung erklärt werden. Diese wurde für die Fluoreszenzmessungen abgeschaltet und übte deshalb bei diesem Versuch, im Gegensatz zu den Absorptionsspektren, keinen Einfluss aus.

#### 4.3.2 Stark übersättigte Lösungen

Um stabilere Strukturen, bei denen die Terrylenmoleküle in die *p*-Terphenylmatrizen integriert werden, auf den Fasern zu erzeugen, wurde die *p*-Terphenyl-Konzentration im Toluol erhöht. Die Abbildungen 4.9 a) und b) zeigen Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur für die eine Lösung mit 14,0 mg/ml *p*-Terphenyl in Toluol verwendet wurde. Von 36 mg *p*-Terphenyl waren 10 mg Mischung A und 26 mg reines *p*-Terphenyl. Dies entspricht einer Konzentration von 0,06 mg Terrylen pro g Mischung. Die Moleküle wurden mit dem Verdi-Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm angeregt. Eine Leistung von 1,22  $\mu$ W wurde in die Faser eingekoppelt. Jedes Spektrum wurde 5 Sekunden integriert, die Spektren sind auf den Hintergrund ohne Fluoreszenz korrigiert.

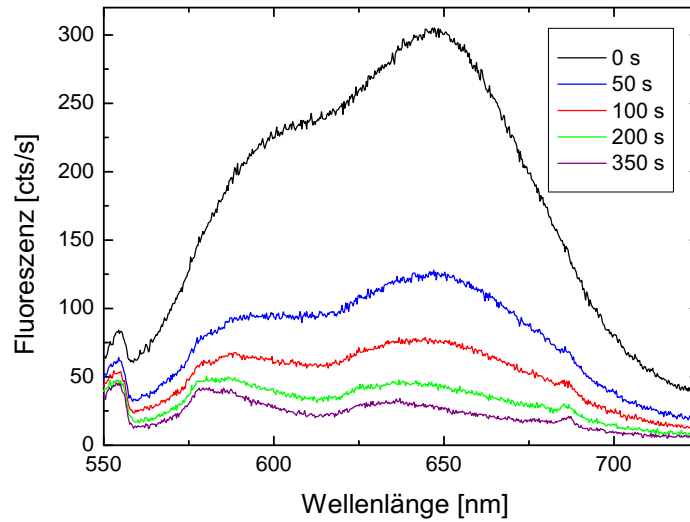
Es ist wie bei den schwach konzentrierten Lösungen in Abbildung 4.5 ein zeitlicher Abfall des Signals zu sehen. Die Spektren in Abbildung 4.9 a) zeigen also wieder freie, nicht in eine Matrix integrierte Terrylenmoleküle. Da hier eine höherkonzentrierte Lösung benutzt wurde, haben sich die *p*-Terphenyl-Kristalle allerdings schneller gebildet, so dass ein Teil der Terrylenmoleküle in die Matrix eingebaut werden konnte. Daher fällt die Fluoreszenz nicht auf Null ab. In Abbildung 4.9 b) ist das Fluoreszenzsignal nach 925 Sekunden in geglätteter Form zu sehen. Zu diesem Zeitpunkt hat es sich bereits stabilisiert. Hierbei handelt es sich eindeutig um in die Matrix integrierte Terrylenmoleküle, was ein Vergleich mit [45] zeigt. Die hier entstandenen Peaks sind wesentlich schärfer als das Signal in Abbildung 4.9 a). Sie sind stabiler und lassen sich nicht mit dem Anregungslaser zerstören. Der Peak bei 578 nm zeigt den Null-Phononen-Übergang, die Schulter rechts entsteht durch die Phononenseitenbande. Das Übergangsband um 625 nm besteht analog aus dem nächsten effektiven Schwingungszustand und dessen möglichen Phononen. Der nächste effektive Schwingungszustand liegt bei ca. 685 nm, ist in diesem Spektrum aber kaum zu erkennen [45].

Wie bei der Messung ohne Terrylen in Abbildung 4.3 zu sehen ist, zeigen Absorptionmessungen bei einer Probenkonzentration der von rund 3 mg/ml deutliche Einflüsse

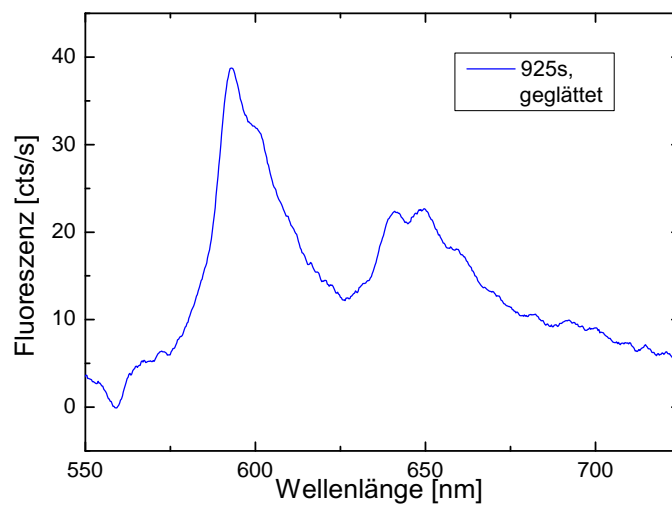


### 4.3 Absorptions- und Fluoreszenzmessungen bei Raumtemperatur

a)



b)



**Abbildung 4.9:** In a) sieht man den Abfall des Fluoreszenzspektrums bei Raumtemperatur. Ein kleiner Teil der Fluoreszenz stabilisiert sich jedoch, wie in b) zu sehen ist.

des p-Terphenyls. Die durch Streuung an den Kristallen entstehende Absorbanz liegt für diese Konzentration in der Größenordnung der Terrylenpeaks. Eine Erhöhung der p-Terphenyl-Konzentration im Toluol sorgt für eine Bildung größerer Kristalle. Dies verstärkt den beobachteten Effekt in der Absorption und sorgt letztendlich dafür, dass sich mit höheren Konzentrationen keine Absorptionsspektren mehr aufnehmen lassen.

### 4.4 Messungen bei kryogenen Temperaturen

Nachdem durch die Messungen in Kapitel 4.3 festgestellt werden konnte, welche Konzentrationen sich für stabile Systeme aus Terrylen und p-Terphenyl eignen, wurden diese gekühlt, um Spektroskopie bei tieferen Temperaturen zu betreiben.

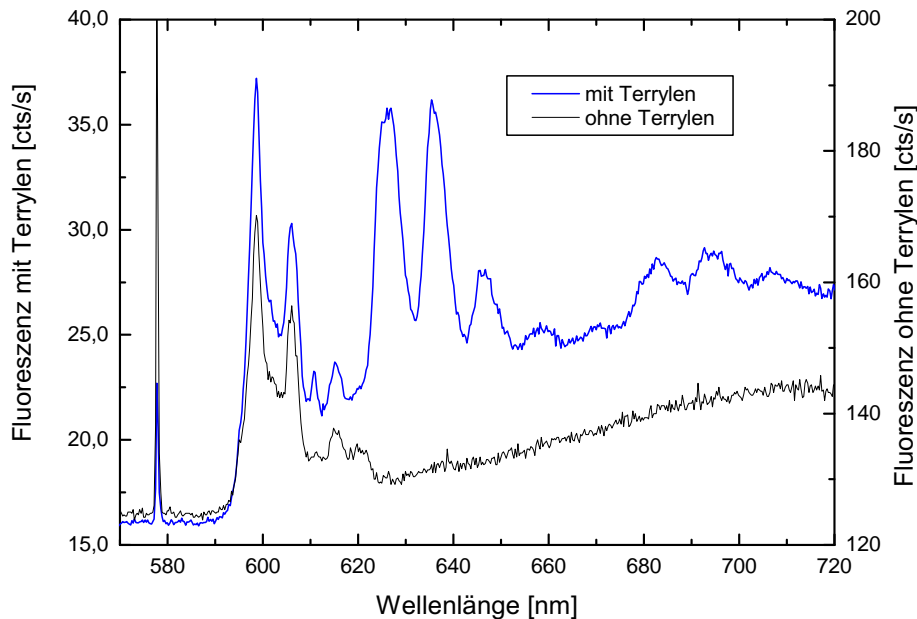
Ein erster Schritt war das Kühlen auf 77,4 K, der Temperatur von flüssigem Stickstoff. Dazu wurde der in Kapitel 3.2 beschriebene Messstab des Krostaten direkt in ein Reservoir mit flüssigem Stickstoff gehängt. Weitere Versuche wurden in dem Heliumkryostaten bei 4,5 K gemacht. Bei beiden Temperaturen wurden Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzanregungsspektren aufgenommen, wobei die Moleküle mit dem Farbstofflaser bei Leistungen zwischen 35  $\mu\text{W}$  und 60  $\mu\text{W}$  angeregt wurden. Diese Spektren werden im Folgenden gezeigt.

#### 4.4.1 Messungen bei einer Temperatur von 77,4 K

In Abbildung 4.10 ist ein Fluoreszenzspektrum von Terrylen (blaue Linie), aufgenommen bei 77,4 K zu sehen. Die verwendete Lösung enthielt p-Terphenyl und Toluol im Verhältnis 14,9 mg/ml, wobei in einem Gramm p-Terphenyl 0,08 mg Terrylen enthalten waren. Die Moleküle wurden bei einer Wellenlänge von 578,507 nm angeregt. Des Weiteren ist in schwarz ein Vergleichsspektrum vor dem Aufbringen der Moleküle zu sehen.

Bei 578 nm ist in den Spektren der Peak des Anregungslasers zu erkennen. Der in Kapitel 3.1 genannte Filter sorgt dafür, dass für Wellenlängen kleiner 590 nm im Detektor nur Rauschen aufgenommen wird. Allein der Laserpeak ist, aufgrund seiner hohen Intensität, sichtbar. Wegen der großen Verluste aufgrund der Terrylenmoleküle und p-Terphenylkristalle auf der Faser ist der Laserpeak im blauen Spektrum wesentlich schwächer.

Die vier Peaks im Bereich zwischen 595 nm und 620 nm sind keine Molekülpeaks. Dies zeigt ein Vergleich mit dem in der gleichen Abbildung zu sehenden schwarzen Spektrum. Dieses wurde aufgenommen, bevor Moleküle auf die Faser gebracht wurden. Zu sehen ist die Fluoreszenz der Faser, sowie ein mit steigender Wellenlänge steigender Fluoreszenzhintergrund. Aufgrund unterschiedlicher Anregungsleistungen wurden verschiedene Skalen zur Darstellung benutzt. Wegen des Filters ist der 0-0-Übergang und dessen Phononenseitenbande, wie in Abbildung 4.9 b) gezeigt, nicht zu sehen. Im Wellenlängenbereich 620 nm bis 710 nm sind acht durch Vibrationsübergänge entstehende

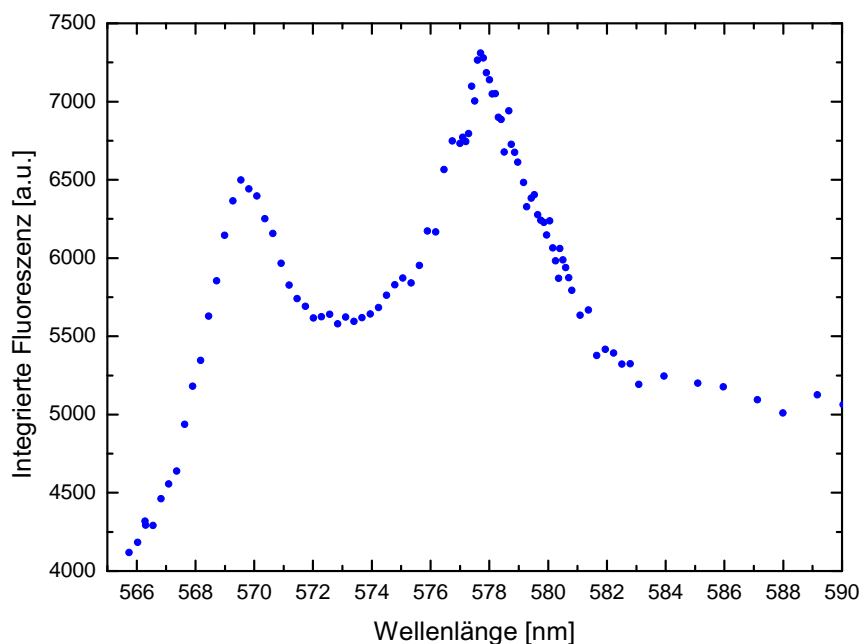


**Abbildung 4.10:** Ein Fluoreszenzspektrum von Terrylen in p-Terphenyl (blaue Linie), aufgenommen bei 77,4 K, angeregt bei 578,507 nm. Das Spektrum wurde mit 60 Sekunden Integrationszeit aufgenommen. Aufgrund des Filters ist im Bereich  $< 590$  nm nur die Position des Anregungspeaks zu sehen. Die Fluoreszenz im Bereich von 590 nm bis 620 nm stammt von der Faser, wie der Vergleich mit einem Spektrum ohne Moleküle (schwarze Linie) zeigt.

Fluoreszenzpeaks zu erkennen (vgl. [40]). Jeder der Peaks setzt sich aus der Fluoreszenz einer Vielzahl von Übergängen zusammen. Diese sind bei 77,4 K noch stark verbreitert und lassen sich aus diesem Grund nicht unterscheiden.

Zur Aufnahme eines Fluoreszenzanregungsspektrums wurden für verschiedene Anregungswellenlängen Spektren wie in Abbildung 4.10 aufgenommen und diese im Bereich von 621 nm bis 766 nm integriert. In den relevanten Bereichen wurde die Anregungswellenlänge in 0,1 nm Schritten verschoben. Für jeden Punkt wurde ein Fluoreszenzspektrum mit 5 Sekunden aufgenommen.

Abbildung 4.11 zeigt das resultierende Fluoreszenzanregungsspektrum. In diesem Spektrum sind zwei Peaks mit Maxima bei ca. 570 nm und 578 nm zu sehen. Der Peak bei 578 nm entsteht aus den verbreiterten 0-0-Übergängen der möglichen Molekül-Orientierungen  $X_1$  bis  $X_4$ . Die Absorptionslinien sind bei 77,4 K noch nicht schmal genug, um die Unterschiede der vier verschiedenen Orientierungen aufzulösen. Der kleinere Peak bei 570 nm passt zur Position der vibronischen Übergänge in Abbildung 4.2. Auch diese Übergänge sind noch nicht scharf genug, um sie einzeln aufzulösen.



**Abbildung 4.11:** Fluoreszenzanregungsspektrum bei 77,4 K. Der rechte Peak ist eine Verbreiterung der 0-0-Übergänge der vier verschiedenen Terrylen-Orientierungen in p-Terphenyl(vgl. Kapitel 4.1), der linke Peak entsteht durch die in Abbildung 4.2 gezeigten Vibrationsübergänge.

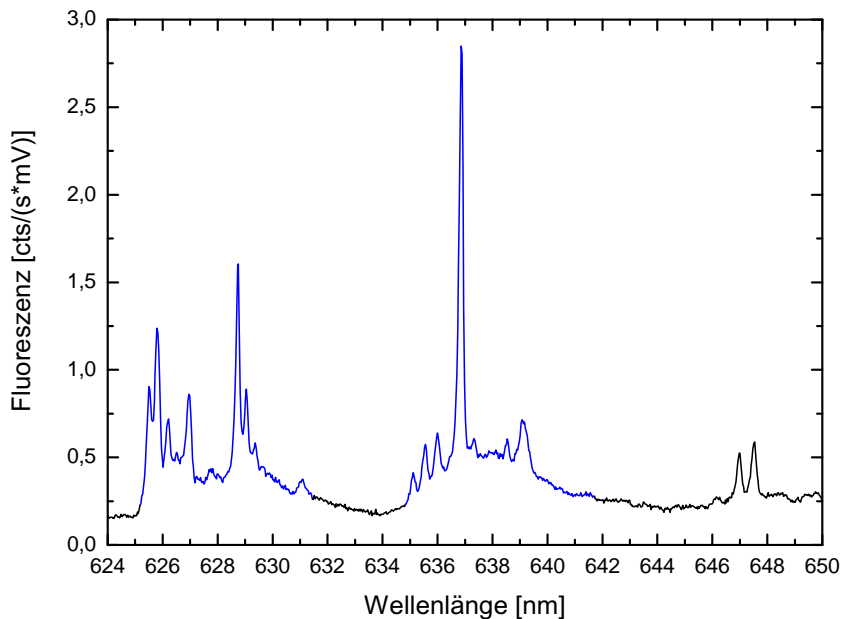
#### 4.4.2 Messungen bei einer Temperatur von 4,5 K

Abbildung 4.12 zeigt ein Fluoreszenzspektrum von Terrylen, welches bei einer Temperatur von 4,5 K gemessen wurde. Die Moleküle wurden bei einer Wellenlänge von 578,536 nm angeregt. Das Spektrum wurde auf den Hintergrund ohne Laser korrigiert und auf die Anregungsleistung normiert. In der Abbildung sind sechs Vibrationsübergänge, sowie eine Vielzahl an phononischen Übergängen [40] erkennbar. Die sechs Vibrationsübergänge sollen im Folgenden bestimmt werden.

##### Identifizierung der Vibrationsübergänge

Zur Identifikation der Vibrationsübergänge wird die Skala des Fluoreszenzspektrums, wie in der Spektroskopie üblich, von Wellenlängen  $\lambda$  in relative Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_{\text{rel}}$  in  $\text{cm}^{-1}$  umgerechnet. Die relative Wellenzahl ist

$$\tilde{\nu}_{\text{rel}}(\lambda) = 1/\lambda_0 - 1/\lambda, \quad (4.1)$$



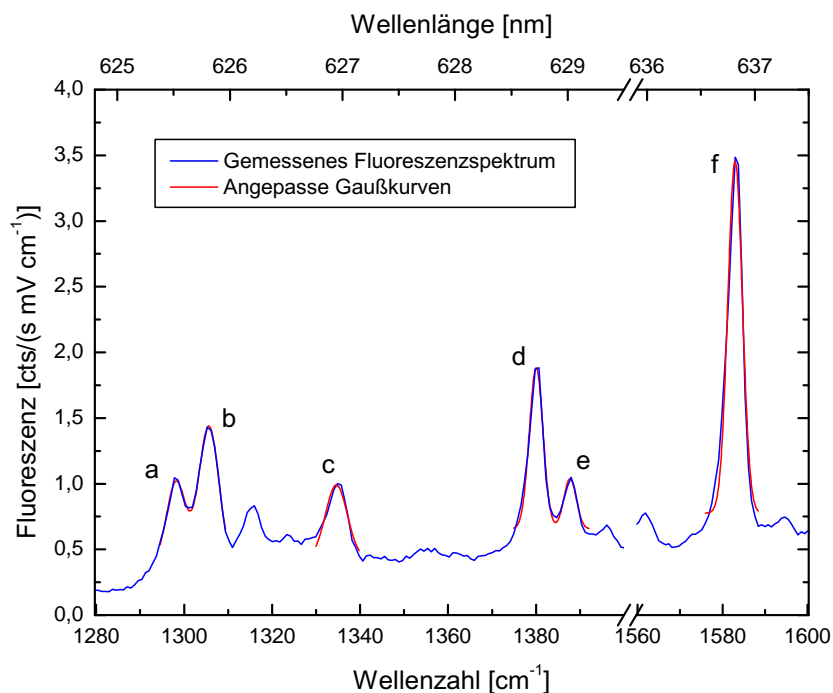
**Abbildung 4.12:** Ein Fluoreszenzspektrum von Terrylen bei 4,5 K. Die Moleküle wurden bei einer Wellenlänge von 578, 536 nm angeregt. Die blau markierten Bereiche wurden zur Erstellung eines Fluoreszenzanregungsspektrums integriert.

wobei  $\lambda_0$  die Anregungswellenlänge des jeweiligen Spektrums bezeichnet. Die Wellenzahl ist eine zur Frequenz proportionale Größe.

Abbildung 4.13 zeigt eine Vergrößerung der Wellenlängen-Bereiche von 625 nm bis 629,5 nm und von 636 nm bis 637,5 nm, was Wellenzahl-Intervallen von  $1280 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1400 \text{ cm}^{-1}$  und von  $1560 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1600 \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Die sechs Vibrationsübergänge werden dort als a) bis f) bezeichnet. Wie aus Kapitel 1.3.3 bekannt, entsteht die Verbreiterung dieser Übergänge im Frequenzraum aufgrund der Normalverteilung der Frequenzverschiebungen einzelner Moleküle in einem Ensemble. Deshalb wurden im Folgenden die Zentralfrequenzen der Peaks durch Anpassung von Gaußkurven bestimmt. Sie konnten mit einer Genauigkeit zwischen  $\pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$  und  $\pm 0,16 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden, wobei sich aus dem in Kapitel 3.1 begründeten Fehler des Spektrometers von  $\pm 1 \text{ nm}$  ein weiterer Fehler von ca.  $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$  für alle Peaks ergibt.

Tabelle 4.1 gibt die gemessenen Zentralfrequenzen der Vibrationsübergänge an. Des Weiteren finden sich in der Tabelle zum Vergleich sowohl die von Kummer et al. in [40] theoretisch berechneten Zentralfrequenzen der Übergänge, als auch die Zentralfrequenzen der Übergänge der  $X_2$ -Orientierung aus [40] und einer Messung von Myers et al.

#### 4 Messungen von Terrylen in *p*-Terphenyl



**Abbildung 4.13:** Vergrößerung des Fluoreszenzspektrums zur genauen Bestimmung der Wellenzahl einzelner Peaks über die Anpassung von Gaußkurven (in rot dargestellt).

mit Terrylen in Polyethylen [46]. Außerdem ist in Tabelle 4.1 eine Beschreibung der Übergänge zu finden, die [46] entnommen wurde.

Die gemessenen Zentralfrequenzen der Peaks in Abbildung 4.13 weichen von denen aus [40] um +9 bis +13 cm<sup>-1</sup> ab, was einer guten Übereinstimmung innerhalb des Fehlers von  $\pm 30$  cm<sup>-1</sup> entspricht. Ebenso ergibt sich innerhalb des Fehlers eine Übereinstimmung mit den Messungen von Terrylen in Polyethylen, was auf einen kleinen Einfluss dieser beiden Wirtmaterialien auf die Übergangsfrequenzen schließen lässt. Bei den von Kummer et al. berechneten Wellenzahlen ist jedoch eine starke Abweichung zu allen der drei Messungen festzustellen [40]. Das dafür verwendete Modell scheint entweder das System Terrylen/*p*-Terphenyl nicht gut zu beschreiben, oder andere, noch unbekannte Effekte haben einen Einfluss auf die Messungen.

#### 4.4 Messungen bei kryogenen Temperaturen

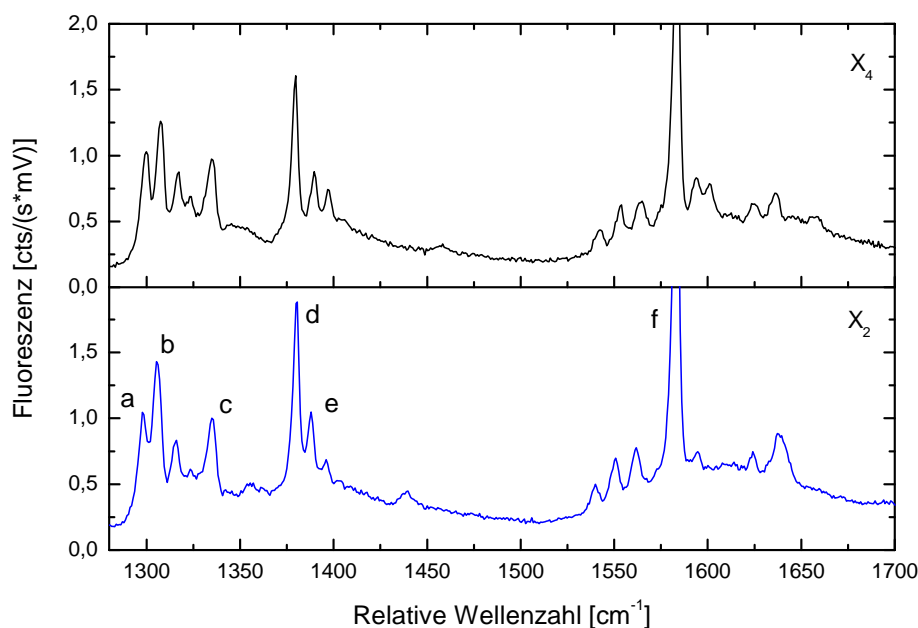
Peak	Gemessen	Aus [40]	Berechnet [40]	Te/PE [46]	Beschreibung [46]
a	1298 cm <sup>-1</sup>	1285 cm <sup>-1</sup>	1345 cm <sup>-1</sup>	1272 cm <sup>-1</sup>	Dehnung einer parallel zur Hauptachse liegenden CC Bindung, meist in einem äußeren Naphtalin-Molekül
b	1306 cm <sup>-1</sup>	1293 cm <sup>-1</sup>	1407 cm <sup>-1</sup>	1283 cm <sup>-1</sup>	Dehnung einer parallel zur Hauptachse liegenden CC Bindung, meist in einem inneren Naphtalin-Molekül
c	1335 cm <sup>-1</sup>	1324 cm <sup>-1</sup>	1474 cm <sup>-1</sup>	1312 cm <sup>-1</sup>	Dehnung einer CC Bindung
d	1380 cm <sup>-1</sup>	1369 cm <sup>-1</sup>	1530 cm <sup>-1</sup>	1358 cm <sup>-1</sup>	Dehnung einer meist inneren CC Bindungen in allen Naphtalin-Molekülen
e	1388 cm <sup>-1</sup>	1376 cm <sup>-1</sup>	1587 cm <sup>-1</sup>	1370 cm <sup>-1</sup>	Dehnung einer äußeren CC Bindung eines äußeren Naphtalin-Moleküls, welche an einer inneren CC Bindung anliegt, sowie Dehnung der äußeren Bindungen parallel zur Hauptachse
f	1583 cm <sup>-1</sup>	1574 cm <sup>-1</sup>	1597 cm <sup>-1</sup>	1562 cm <sup>-1</sup>	—*

**Tabelle 4.1:** Gemessene Wellenzahlen von sechs Vibrationsübergängen bei einer Anregung der X<sub>2</sub>-Orientierung. Aufgrund des in Kapitel 3.1 begründeten Fehlers des Spektrometers von ±1 nm folgt für diese Wellenzahlen ein systematischer Fehler von ca. ±30 cm<sup>-1</sup>. Zum Vergleich sind Messungen und berechnete Wellenzahlen aus [40], sowie Messungen von Terrylen in Polyethylen und Beschreibungen der Vibrationsübergänge aus [46] angegeben. In den Beschreibungen wurden aus Platzgründen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen mit CC Bindungen abgekürzt. \* Weil verschiedene der theoretischen berechneten Wellenzahlen in Frage kämen, und die Abweichung zu allen groß ist, ist keine genaue Zuordnung möglich.

### Vergleich zweier Fluoreszenzspektren unterschiedlicher Terrylen-Orientierungen

Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren zweier Terrylen-Orientierungen ist in Abbildung 4.14 exemplarisch für die Orientierungen  $X_2$  und  $X_4$  gezeigt. Die relativen Wellenzahlen bezieht sich für beide Spektren nach Gleichung 4.1 jeweils auf unterschiedliche Anregungswellenlängen  $\lambda_0$ . Diese liegen bei 578,536 nm für die  $X_2$ -Orientierung bzw. 577,910 nm für die  $X_4$ -Orientierung der Moleküle. Aus diesem Grund wären die Spektren in absoluten Wellenzahlen um  $18,7 \text{ cm}^{-1}$ , der Differenz der Anregungswellenlängen, gegeneinander verschoben. In relativen Wellenzahlen ist eine gute Übereinstimmung der Positionen der einzelnen Peaks zu erkennen. Für die Vibrationsübergänge a) bis f) wurden die Zentralfrequenzen und Linienbreiten in beiden Fluoreszenzspektren durch Anpassung von Gaußkurven bestimmt. Die gemessenen Verschiebungen schwanken zwischen  $0,3 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $1,8 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Der in Kapitel 3.1 genannte Fehler des Spektrometers von 1 nm spielt hier keine Rolle, da sich ein möglicher Fehler auf alle Wellenzahlen gleichermaßen auswirken würde.

Die gemessenen Verschiebungen in relativen Wellenzahlen lassen sich vermutlich auf unterschiedliche Einflüsse der Kristallstruktur auf die Vibrationsübergänge zurückführen.



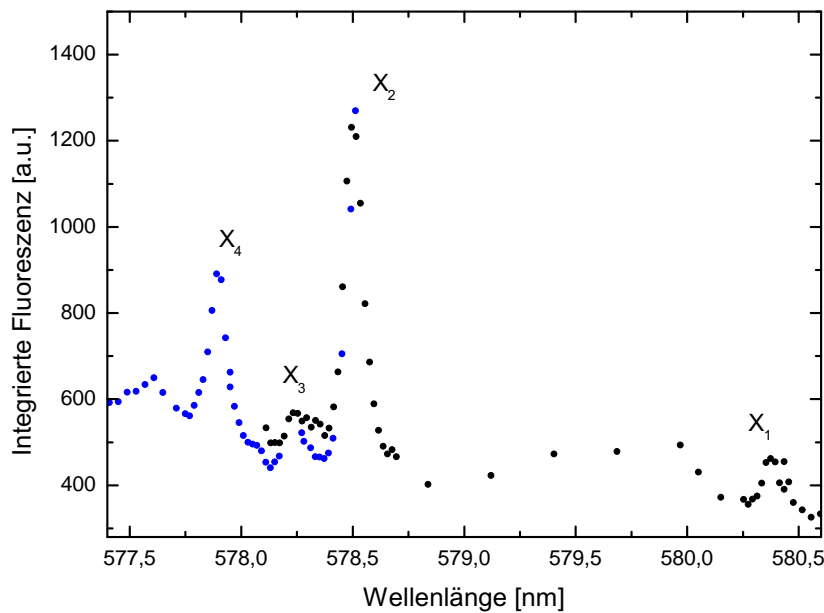
**Abbildung 4.14:** Vergleich der relativen Wellenzahl zweier Fluoreszenzspektren, angeregt wurde die  $X_2$ -Orientierung bei 578,536 nm, blau, und die  $X_4$ -Orientierung bei 577,910 nm, schwarz.



Ist das Molekül in einer anderen Orientierung in den Kristall eingebettet, dann entsteht eine allgemeine Verschiebung der Niveaus (z.B. von  $18,7 \text{ cm}^{-1}$  für den 0-0-Übergang zwischen  $X_2$  und  $X_4$ ). Zusätzlich ist der Einfluss auf die einzelnen Bindungen im Molekül unterschiedlich, weshalb verschiedene Vibrationsmodi unterschiedlich stark beeinflusst werden. Beispielsweise könnte der unterschiedliche Einfluss auf die dafür relevante Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung den Unterschied in der Wellenzahl von  $1,4 \text{ cm}^{-1}$  bei Vibrationsübergang a) erklären.

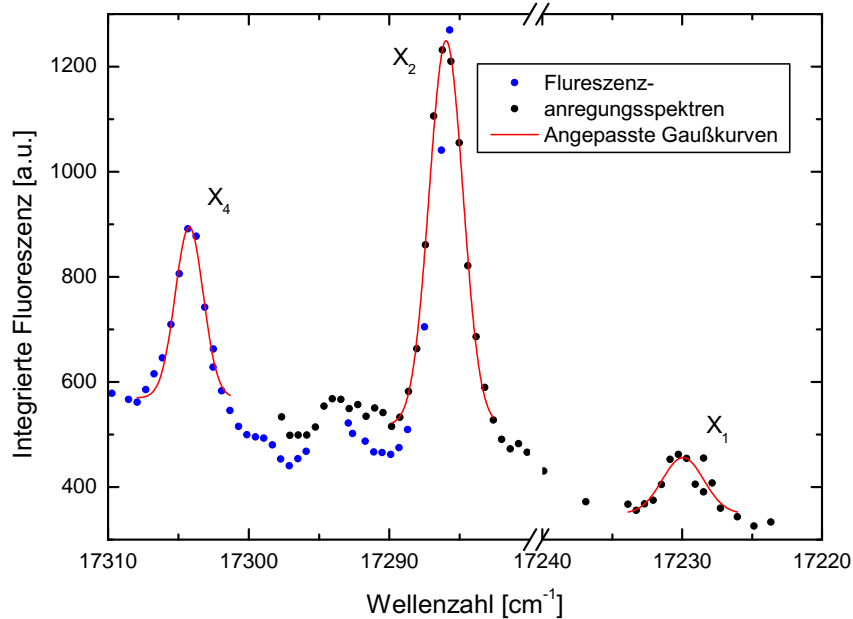
Bei einem Vergleich der Spektren ist des Weiteren zu beachten, dass manche phononischen Übergänge nur bei einer der beiden Molekülgruppen auftreten. Eine Überprüfung aller Fluoreszenzspektren der jeweiligen Orientierung bestätigt dies. Beispielsweise ist nur im  $X_2$ -Spektrum bei einer Wellenzahl von ca.  $1440 \text{ cm}^{-1}$  ein Peak zu erkennen, während bei einer Wellenzahl von ca.  $1600 \text{ cm}^{-1}$  nur das  $X_4$ -Spektrum einen Peak aufweist. Diese phononischen Übergänge scheinen für jeweils eine Molekülorientierung unterdrückt zu sein.

#### Fluoreszenzanregungsspektroskopie bei einer Temperatur von 4,5 K



**Abbildung 4.15:** Fluoreszenzanregungsspektrum der Peaks der Orientierungen  $X_1$  bis  $X_4$  bei einer Temperatur von 4,5 K.

#### 4 Messungen von Terrylen in p-Terphenyl



**Abbildung 4.16:** Vergrößerung des Fluoreszenzanregungsspektrum bei einer Temperatur 4,5 K zur Bestimmung von Position und Linienbreite der 0-0-Übergänge der Terrylen-Orientierungen  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_4$ .

Wie in Kapitel 1.2.3 beschrieben lässt sich durch Integration einzelner Fluoreszenzspektren ein Fluoreszenzanregungsspektrum berechnen. Abbildung 4.15 zeigt ein Fluoreszenzanregungsspektrum, welches aus wie oben gezeigten Fluoreszenzspektren bei einer Temperatur von 4,5 K erstellt wurde. Über die in Abbildung 4.12 blau markierten Bereiche wurde dabei integriert, um das Verhältnis aus Peakfläche und Hintergrundfläche möglichst groß zu halten. In Abbildung 4.15 ist der Bereich, in dem die Null-Phononenlinien der Orientierungen  $X_1$  bis  $X_4$  liegen, erkennbar. Die integrierten Fluoreszenzspektren wurden in Schritten von 0,02 nm aufgenommen, wobei im Bereich zwischen den Orientierungen  $X_1$  und  $X_2$  die Schrittweite erhöht wurde. Das Spektrum in Abbildung 4.15 setzt sich aus zwei Messreihen zusammen, die farblich getrennt dargestellt sind.

Die Peaks der Orientierungen  $X_4$  und  $X_2$  sind deutlich zu erkennen, dazwischen liegt, bei 578,3 nm, der  $X_3$ -Peak. Bei 580,4 nm sieht man den dort erwarteten Peak der  $X_1$ -Orientierung, aber auch dieser ist wesentlich schwächer als die Peaks von  $X_2$  und  $X_4$ . Die Positionen der Peaks stimmen mit denen in Abbildung 4.2 überein.

Die Stabilität der Moleküle in  $X_1$  und  $X_3$ -Orientierung ist bei Lasereinstrahlung geringer als in den anderen beiden Orientierungen [39, 47]. Dies bedeutet, dass photoinduzierte Prozesse diese beiden Orientierungen von Terrylen in p-Terphenyl stärker bleichen, als

#### 4.4 Messungen bei kryogenen Temperaturen

Peak	Wellenzahl	FWHM	Wellenzahl ([40])	FWHM ([39])
$X_1$	$(17229,94 \pm 0,19) \text{ cm}^{-1}$	$(6,97 \pm 1,69) \text{ cm}^{-1}$	$17230 \text{ cm}^{-1}$	$5 \text{ cm}^{-1}$
$X_2$	$(17285,79 \pm 0,03) \text{ cm}^{-1}$	$(5,65 \pm 0,12) \text{ cm}^{-1}$	$17286 \text{ cm}^{-1}$	$5 \text{ cm}^{-1}$
$X_4$	$(17304,23 \pm 0,05) \text{ cm}^{-1}$	$(4,70 \pm 0,32) \text{ cm}^{-1}$	$17304 \text{ cm}^{-1}$	$5 \text{ cm}^{-1}$

**Tabelle 4.2:** Gemessene Positionen und Linienbreiten (FWHM) der 0-0-Übergänge der Orientierungen  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_4$  mit Vergleichswerten aus [40] und [39].

auf die Moleküle der Orientierungen  $X_2$  und  $X_4$ . Vor der Aufnahme dieser Spektren waren die Moleküle bereits für mehrere Stunden dem Laserlicht ausgesetzt. Wahrscheinlich hat dies dazu geführt, dass die Moleküle der  $X_1$ - und  $X_3$ -Orientierungen gebleicht wurden und aus diesem Grund ihr Signal nur noch schwach zu erkennen ist.

In Abbildung 4.16 wurden die Positionen und die Linienbreiten der 0-0-Übergänge der Orientierungen  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_4$  durch Anpassung von Gaußkurven bestimmt. Das integrierte Fluoreszenzsignal bei der Position der Orientierung  $X_3$  ist dafür nicht deutlich genug. Tabelle 4.2 zeigt ein Vergleich der experimentell bestimmten Werte mit den Werten aus [40] und der gemessenen Linienbreiten mit denen aus [39].

Der Fehler der gemessenen Wellenzahlen setzt sich zusammen aus einem durch den Fit entstehenden Fehler, sowie einer Ungenauigkeit der Wellenlängenangabe des verwendeten Wavemeters. Dieses hat laut Spezifikation einen Fehler von 600 MHz, was in diesem Fall einem weiteren Fehler der Wellenzahl von  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Ein Vergleich der Messwerte mit den Messungen aus [39] und [40] zeigt eine gute Übereinstimmung.



## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Farbstoffmoleküle auf ultradünnen Glasfasern in einem dafür modifizierten Kryostaten auf kryogene Temperaturen gekühlt und spektroskopisch untersucht. Dazu wurde eine Halterung für Nanofasern entwickelt, die sich ohne Beeinträchtigung der Transmissionseigenschaften der verwendeten Fasern abkühlen lässt. Es konnten erfolgreich Messungen an dem System Terrylen/p-Terphenyl auf Nanofasern durchgeführt werden.

Absorptions- und Fluoreszenzmessungen mit niedrig konzentrierten Lösungen liefern Spektren von Terrylenmolekülen, welche nicht in die p-Terphenylmatrizen integriert sind. Dies kann durch eine Analyse der zeitlichen Instabilität sowie einem Vergleich mit UV/Vis-Spektren von gelöstem Terrylen belegt werden. Durch die Verwendung höherer Konzentrationen lassen sich die Terrylenmoleküle bei der Kristallbildung in die p-Terphenyl-Kristalle einschließen. Dies sorgt für eine stabile Umgebung, schmalere Spektren und verhindert außerdem den zeitlichen Abfall der Fluoreszenzspektren.

Eine Abkühlung der mit höheren Konzentrationen präparierten Fasern liefert Fluoreszenzspektren von sehr geringer Linienbreite, in denen einzelne Vibrationsübergänge und phononische Übergänge aufgelöst werden können. Aus den bei einer Temperatur von 4,5 K aufgenommenen Fluoreszenzspektren lassen sich Fluoreszenzanregungsspektren erstellen. Diese zeigen die 0-0-Übergänge von verschiedenen Terrylen-Orientierungen in den Kristallen. Eine selektive Anregung der verschiedenen Orientierungen ist möglich. Ein Vergleich zeigt, dass sich die Fluoreszenzspektren zweier verschiedener Orientierungen ähneln und um die Differenz ihren Anregungsfrequenzen verschoben sind.

Die gemessenen Spektren zeigen gute Übereinstimmungen mit in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen [40, 39]. Die zur spektralen Selektion einzelner Moleküle nötige Fluoreszenzanregungsspektroskopie lässt sich problemlos durchführen und liefert Spektren mit den erwarteten Peakpositionen und Linienbreiten. Als nächster Schritt ist eine Analyse der statistischen Feinstruktur bei Temperaturen  $\leq 4,5$  K geplant. Diese sollte mit genügend großer Auflösung in den Flanken der Fluoreszenzanregungsspektren sichtbar sein. Durch die Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ließe sich zeigen, dass die detektierte Fluoreszenz von einem einzelnen Molekül abgegeben wird [8].

Ein alternativer Ansatz, um eine bessere Reproduzierbarkeit der Kristallstrukturen auf den Taillen zu erlangen, ist es, die Fasertaille mit Hilfe eines gerichteten Molekülstrahls zu beschichten. Dazu wird die Fasertaille in dem Kupferbecher an den Öffnungen ausgerichtet und der Kupferbecher mit einer der Öffnungen an eine Vakuumkammer angeflanscht und abgepumpt (siehe Kapitel 3.2). In einer Knudsen-Zelle am anderen Ende

## *Zusammenfassung und Ausblick*

der Vakuumkammer wird durch Erwärmen eines Tiegels ein Molekülstrahl erzeugt, der auf die Öffnung und somit auf die Fasertaille gerichtet ist [26]. Durch diese modifizierte Methode ließen sich Terrylen und p-Terphenyl gezielter auf die Faser aufbringen und gleichzeitig besser dosieren.

Die Manipulation einzelner Moleküle auf optischen Glasfasern bringt einige Vorteile mit sich. Das Anregungslicht wird in der verwendeten Faser zu den Molekülen geführt und das Fluoreszenzlicht der Moleküle wird direkt in die Faser abgegeben. Dadurch sind sehr effiziente und zugleich komprimierte Aufbauten möglich. Der einfache Zugang über die Faser stellt somit großes Potential zur Miniaturisierung dar. Eine mögliche Anwendung einzeln ansprechbarer Moleküle auf optischen Nanofasern sind fasergekoppelte Einzelphotonenquellen.

Schaltbare Moleküle auf Nanofasern würden leicht zugängliche binäre optische Speichereinheiten darstellen. Durch Ausnutzung der in dieser Arbeit vorgestellten spektralen Selektion sollte es möglich sein eine Vielzahl von Molekülen auf einer einzelnen Faser separat anzusprechen und zu schalten.

# Literaturverzeichnis

- [1] Heller, A. *Geschichte der Physik von Aristoteles bis auf die neueste Zeit* (Severus Verlag, 2010).
- [2] Dalton, J. *A new system of chemical philosophy...* A New System of Chemical Philosophy (Printed by S. Russell for R. Bickerstaff, 1808).
- [3] Schrödinger, E. Are there quantum jumps? *The British Journal for the Philosophy of Science* **III**, 233–242 (1952).
- [4] Itano, W. M., Bergquist, J., Diedrich, F. & Wineland, D. *Quantum optics of single trapped ions*. Coherence and Quantum Optics VI (Plenum Press, New York, 1990).
- [5] Parkins, S. Quantum Optics: Single-atom transistor for light. *Nature* 699–700 (2010).
- [6] Muecke, M. *et al.* Electromagnetically induced transparency with single atoms in a cavity. *NATURE* **465**, 755–758 (2010).
- [7] Kuhn, A., Hennrich, M. & Rempe, G. Deterministic Single-Photon Source for Distributed Quantum Networking. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 067901 (2002).
- [8] Basché, T., Moerner, W. E., Orrit, M. & Talon, H. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1516–1519 (1992).
- [9] Brunel, C., Lounis, B., Tamarat, P. & Orrit, M. Triggered Source of Single Photons based on Controlled Single Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2722–2725 (1999).
- [10] Vetsch, E. *et al.* Optical Interface Created by Laser-Cooled Atoms Trapped in the Evanescent Field Surrounding an Optical Nanofiber. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 203603 (2010).
- [11] Marazuela, M. D. & Moreno-Bondi, M. C. Fiber-optic biosensors - an overview. *Anal. Bioanal. Chem.* **372** (2002).
- [12] Potyrailo, R. A., Hobbs, S. E. & Hieftje, G. M. Optical waveguide sensors in analytical chemistry: today's instrumentation, applications and trends for future development. *Fresenius J. Anal. Chem.* **362** (1998).
- [13] Tai, H. & Tanaka, H. Fiber-optic evanescent-wave methane-gas sensor using optical absorption for the 3.392- $\mu\text{m}$  line of a He-Ne laser. *Optics Letters* **12** (1984).
- [14] Moerner, W. E. & Kador, L. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett* **62** (1989).

- [15] Moerner, W. E. & Carter, T. P. Statistical Fine Structure of Inhomogeneously Broadened Absorption Lines. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2705–2708 (1987).
- [16] Orrit, M. & Bernard, J. Single Pentacene Molecules Detected by Fluorescence Excitation in a p-Terphenyl Crystal. *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990).
- [17] Schmidt, W. *Optische Spektroskopie* (WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2000).
- [18] Haarer, D. & Spiess, H. W. *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper* (Dietrich Steinkopff Verlag, 1995).
- [19] Saleh, B. E. A. & Teich, M. C. *Grundlagen der Photonik* (WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008).
- [20] Moerner, W. E. & Basché, T. Optische Spektroskopie von einzelnen Dotierungsmolekülen in Festkörpern. *Angew. Chem.* **105** (1993).
- [21] W. Bechmann, W. & Schmidt, J. *Struktur- und Stoffanalytik mit spektroskopischen Methoden* (B. G. Teubner GmbH, 2000).
- [22] Warken, F. Ultradünne Glasfasern als Werkzeug zur Kopplung von Licht und Materie. Dissertation (2007).
- [23] Macklin, J. J., Trautman, J. K., Harris, T. D. & Brus, L. E. Imaging and Time-Resolved Spectroscopy of Single Molecules at an Interface. *Science* **272** (1996).
- [24] Plakhotnik, T., Donleey, E. A. & Wild, U. P. Single-Molecule Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** (1997).
- [25] Ambrose, W. P., Goodwin, P. M., Martin, J. C. & Keller, R. A. Single molecule detection and photochemistry on a surface using near-field optical excitation. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 160–163 (1994).
- [26] Rehband, O. Aufbau einer Vakuumapparatur zur Spektroskopie dünner molekularer Schichten auf ultradünnen Glasfasern. Diplomarbeit (2009).
- [27] Yariv, A. *Optical electronics* (New York: CBS College, 1985).
- [28] Sagué Cassany, G. Cold atom physics using ultra-thin optical fibres. Dissertation (2008).
- [29] Joeckel, A. Glasfaser-basierte Fabry-Pérot-Resonatoren mit integrierten ultradünnen Passagen. Diplomarbeit (2009).
- [30] Stiebeiner, A., Garcia-Fernandez, R. & Rauschenbeutel, A. Design and optimization of broadband tapered optical fibers with a nanofiber waist. *Optics Express* **18**, 22677–22685 (2010).
- [31] Stiebeiner, A., Rehband, O., Garcia-Fernandez, R. & Rauschenbeutel, A. Ultra-sensitive fluorescence spectroscopy of isolated surface-adsorbed molecules using an optical nanofiber. *Opt. Express* **17**, 21704–21711 (2009).
- [32] Kien, F. L., Gupta, S. D., Balykin, V. I. & Hakuta, K. Spontaneous emission of a cesium atom near a nanofiber: Efficient coupling of light to guided modes. *Phys.*



- Rev. A* **72** (2005).
- [33] Pobell, F. *Matter and Methods at Low Temperatures* (Springer Verlag, Berlin, 1996).
- [34] Gerthsen, C. & Meschede, D. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch (Springer, 2003).
- [35] Demtröder, W. *Experimentalphysik 1* (Springer Verlag, Berlin, 2008).
- [36] Meißner, M. & Strehlow, P. Low Temperature Heat Capacity of High Purity Silicia Glasses in Magnetic Field. *Journal of Low Temperature Physics* **137** (2004).
- [37] Bohnen, A., Koch, K.-H., Lüttke, W. & Müllen, K. Oligorylene as a Model for Poly(perinaphthalene). *Angewandte Chemie International Edition* **29** (1990).
- [38] Orrit, M., Bernard, J. & Zumbusch, A. Stark effect on single molecules in a polymer matrix. *Chemical Physics Letters* **196** (1992).
- [39] Kummer, S., Basché, T. & Bräuchle, C. Terrylene in p-terphenyl: a novel single crystalline system for single molecule spectroscopy at low temperatures. *Chemical Physics Letters* **229** (1994).
- [40] Kummer, S. *et al.* Absorption, excitation, and emission spectroscopy of terrylene in p-terphenyl: Bulk measurements and single molecule studies. *J. Chem. Phys.* **107** (1997).
- [41] Pfab, R. J. *et al.* Aligned terrylene molecules in a spin-coated ultrathin crystalline film of p-terphenyl. *Chemical Physics Letters* **387** (2004).
- [42] (Hrsg.), G. H. *Kristallisation in der industriellen Praxis* (WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2004).
- [43] Lijian, M. Honours year dissertation in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Bachelor of Engineering. Bachelorarbeit (2009).
- [44] Moerner, W. E. A Dozen Years of Single-Molecule Spectroscopy in Physics, Chemistry, and Biophysics. *J. Phys. Chem. B* **106** (2002).
- [45] Kulzer, F., Koberling, F., Christ, T., Mews, A. & Basché, T. Terrylene in p-terphenyl: single-molecule experiments at room temperature. *Chemical Physics* **247** (1999).
- [46] Meyers, A. B., Tchénio, P., Zgierskie, M. Z. & Moerner, W. E. Vibronic Spectroscopy of Individual Molecules in Solids. *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994).
- [47] Kummer, S., Basché, T. & Bräuchle, C. Terrylene in p-terphenyl: a novel single crystalline system for single molecule spectroscopy at low temperatures, Erratum. *Chemical Physics Letters* **232** (1995).



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Menschen danken, die mich innerhalb der letzten Jahre unterstützt und mir damit ein erfolgreiches Studium ermöglicht haben.

Prof. Arno Rauschenbeutel danke ich für die Möglichkeit innerhalb seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit anfertigen zu dürfen. Obwohl das vergangene Jahr auch für ihn alles andere als ereignislos verlief, war er bei Problemen jedes Mal zur Stelle. Professor Klaus Wendt danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Ruth García Fernández danke ich für die intensive Betreuung und vor allem für die vielen Anregungen beim Verfassen dieser Arbeit.

Den Doktoranden Ariane Stiebeiner und David Papencordt danke ich für ihre Geduld in zahllosen Diskussionen. Mit euch war die Zeit im Labor immer angenehm, auch wenn die Moleküle mal wieder nicht so wollten wie wir.

Allen übrigen Rauschis möchte ich hiermit auch ganz herzlich danken. Es herrschte, nicht zuletzt wegen der regelmäßigen gemeinsamen Kaffee- und Mittagspausen immer eine nette Atmosphäre.

Mein ganz besonderer Dank gilt Anke, für den Rückhalt in den letzten Wochen und die schönen gemeinsamen Jahre.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Eltern und meinen Geschwistern bedanken. Danke, dass ihr all die Jahre hinter mir standet und dieses Studium möglich gemacht habt.

