

Lehrstuhl für Physik Weihenstephan

**Photoinduzierte Kernspinkonversion  
von Methylgruppen an einzelnen Molekülen:  
Lochbrenn- und Einzelmolekülspektroskopie  
an Terrylen und Methylderivaten**

**Alfred Sigl**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik  
der Technischen Universität München  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H. Friedrich

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. J. Friedrich  
2. Univ.-Prof. Dr. M. Rief

Die Dissertation wurde am 24.05.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 02.07.2007 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>1</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>3</b>
<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
1.1 Methylgruppen . . . . .	9
1.1.1 Korrelation zwischen Symmetrie und Kernspin . . . . .	9
1.1.2 Mathieu-Gleichung . . . . .	11
1.1.3 Relaxationsprozesse . . . . .	12
1.2 Tieftemperaturdynamik bei amorphen Festkörpern . . . . .	14
1.2.1 Standard-TLS-Modell . . . . .	14
1.2.2 Relaxationsprozesse . . . . .	16
1.3 Optische Übergänge . . . . .	19
1.3.1 Das elektronische Drei-Niveau-System . . . . .	19
1.3.2 Linienbreite des optischen Übergangs . . . . .	20
1.3.3 Einfluss von TLS auf Linienbreite und -form . . . . .	22
<b>2 Hochauflösende optische Spektroskopie</b>	<b>25</b>
2.1 Spektrales Lochbrennen . . . . .	25
2.1.1 Lochbrennmechanismen . . . . .	26
2.1.2 Messung von dynamischen Prozessen . . . . .	30
2.2 Einzelmolekülspektroskopie . . . . .	32
2.2.1 Voraussetzungen für Einzelmolekülspektroskopie . . . . .	32
2.2.2 Techniken der Einzelmolekülspektroskopie . . . . .	33

---

<b>3</b>	<b>Messaufbau, Probensystem und Simulation der Einbaulagen</b>	<b>37</b>
3.1	Messaufbau . . . . .	37
3.1.1	Lochbrennexperiment . . . . .	37
3.1.2	Einzelmolekülexperiment . . . . .	39
3.2	Probensystem . . . . .	42
3.2.1	Lösungsmittel . . . . .	42
3.2.2	Farbstoffe . . . . .	43
3.3	Simulation der Einbaulagen . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Messergebnisse und Diskussion</b>	<b>51</b>
4.1	Anormale spektrale Diffusion von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	51
4.1.1	Temperaturzyklusexperimente . . . . .	51
4.1.2	Überlagerte Sites . . . . .	54
4.1.3	Temperaturabhängige Linienverbreiterung . . . . .	61
4.1.4	Asymmetrische Seitenlöcher . . . . .	62
4.1.5	Simulation von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	63
4.2	Kernspinkonversion von Methylgruppen an einzelnen Molekülen . . . . .	67
4.2.1	Lochbrenn- und Einzelmolekülmessungen . . . . .	67
4.2.2	Simulation von Betamethylterrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	74
4.2.3	Zusammenfassung methyliertes Terrylen . . . . .	75
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Anhang Simulation</b>	<b>93</b>
A.1	Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	93
A.2	Betamethylterrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	99

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Methylgruppe . . . . .	9
1.2	Schematische Darstellung des $V_3$ -Potentials mit Librationsniveaus .	10
1.3	Relaxationsprozesse der Kernspinkonversion . . . . .	13
1.4	Zusammenhang von Temperatur und Tunnelaufspaltung . . . . .	13
1.5	Energielandschaft eines amorphen Festkörpers . . . . .	15
1.6	Doppelmuldenpotential . . . . .	15
1.7	Ausschnitt aus einem Jablonski-Diagramm . . . . .	19
1.8	Inhomogene Verbreiterung im Kristall . . . . .	20
1.9	Niveauschema beim photophysikalischen Lochbrennen . . . . .	23
1.10	Simulation der Kopplung eines optischen Zweiniveausystems mit einem TLS . . . . .	24
2.1	Photochemisches und photophysikalisches Lochbrennen . . . . .	26
2.2	Lochbrennen durch Methylgruppenrotation . . . . .	28
2.3	Zeitliche Entwicklung von Antilochflächen . . . . .	29
2.4	Spuren von einzelnen Molekülen . . . . .	35
3.1	Experimenteller Aufbau für Lochbrennexperimente . . . . .	38
3.2	Experimenteller Aufbau für Einzelmolekülexperimente . . . . .	40
3.3	Terrylen und methyliertes Terrylen . . . . .	43
3.4	Inhomogene Bande von Terrylen in $n$ -Hexadekan . . . . .	44
3.5	Fluoreszenzanregungsspektren von Terrylen, Alpha- und Betamethylterrylen in protoniertem $n$ -Hexadekan . . . . .	45
3.6	Fluoreszenzanregungsspektren von Terrylen und Betamethylterrylen in deuteriertem $n$ -Hexadekan . . . . .	46
3.7	Berechneter $n$ -Hexadekan Kristall . . . . .	49
4.1	Temperaturzyklusexperiment: Linienbreite von Terrylen . . . . .	52

4.2	Spektrales Loch vor und nach einem Temperaturzyklus von Terrylen	52
4.3	Temperaturzyklusexperiment: Lochfläche von Terrylen . . . . .	53
4.4	Quasi-homogene Linienbreite von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	53
4.5	TLS und 4LS von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	55
4.6	Lochbreite in Abhängigkeit des Anteils der phototransformierten Moleküle der Site I . . . . .	58
4.7	Relaxationsrate der Site I von Terrylen . . . . .	60
4.8	Einbaulagen von Terrylen in <i>n</i> -Hexadecan . . . . .	64
4.9	Berechnete Geometrie von eingebautem Terrylen . . . . .	65
4.10	Quasi-homogene Liniebreite von Betamethylterrylen in <i>n</i> -Hexadekan	67
4.11	Verteilung der Linienbreite einzelner Betamethylterrylenmoleküle .	68
4.12	Spektrales Loch in Betamethylterrylen in protoniertem <i>n</i> -Hexadekan	69
4.13	Spektrales Loch in Betamethylterrylen in deuteriertem <i>n</i> -Hexadekan	69
4.14	Temperaturzyklusexperiment: Lochfläche von Betamethylterrylen .	70
4.15	Verteilung der spontanen spektralen Sprünge von Terrylen, AMT, BMT in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	72
4.16	Photoinduzierte Absorptionsfrequenzänderung von einzelnen Betamethylterrylenmolekülen . . . . .	73
4.17	Verteilung der induzierten spektralen Sprünge von Betamethylterrylen	73
A.1	Berechnete Einbaulage 1 von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	93
A.2	Berechnete Einbaulage 2 von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	94
A.3	Berechnete Einbaulage 3 von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	95
A.4	Berechnete Einbaulage 4 von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	96
A.5	Berechnete Einbaulage 5 von Terrylen in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	97
A.6	Vier Orientierungen von Betamethylterrylen im Gitter . . . . .	99

# Abstract

A methyl group is an outstanding quantum system due to its special symmetry properties. The threefold rotation around one of its bond is isomorphic to the group of even permutations of the remaining protons, a property which imposes severe quantum restrictions on the system, for instance a strict correlation of rotational states with nuclear spin states. The resulting long lifetimes of the rotational tunneling states of the methyl group can be exploited for applying certain high resolution optical techniques, like hole burning or single molecule spectroscopy to optically switch the methyl group from one tunneling state to another thereby changing the nuclear spin of the protons.

One goal of the thesis was to perform this switching in single methyl groups. To this end the methyl group was attached to a chromophoric system, in the present case terrylene, which is well suited for single molecule spectroscopy as well as for hole burning. Experiments were performed with the bare terrylene molecule in a hexadecane lattice which served as a reference system, with alphas-methyl terrylene and betamethyl terrylene, both embedded in hexadecane, too.

A single molecular probe is a highly sensitive detector for dynamic lattice instabilities. Already the bare terrylene probe showed a wealth of interesting local dynamic effects of the hexadecane lattice which could be well accounted for by the assumption of two nearly degenerate sites with rather different optical and thermal properties, all of which could be determined in a quantitative fashion.

As to the methylated terrylene systems, the experiments verified that for betamethyl terrylene it is indeed possible to measure rotational tunneling events in single methyl groups. However, the spectral patterns obtained was much more complicated than expected pointing to the presence of three spectroscopically different methyl groups.

In order to achieve a definite assignement, molecular mechanics simulations of the terrylene probes in the hexadecane lattice were performed. From these simulations it became clear that the three different methyl groups are associated with three different orientations of the methylated terrylene in the host lattice, which are characterized by nearly degenerate excitation energies. A possible fourth orientation was shown to be outside the experimentally accessible range.





# Kurzfassung

Die Methylgruppe ist durch ihre Symmetrie ein außerordentliches Quantensystem. Die dreizählige Drehung um die Bindung zum Trägermolekül ist isomorph zur Gruppe der geradzahligen Vertauschung ihrer drei Protonen. Dies führt zu einschneidenden Beschränkungen des Systems, etwa der strikten Kopplung von Rotations- und Kernspinzuständen. Die daraus resultierenden langen Lebenszeiten der Rotatorzustände der Methylgruppe können benutzt werden, um mit Hilfe hochauflösender optischer Methoden, wie etwa Lochbrenn- oder Einzelmolekülspektroskopie, die Methylgruppe von einem Tunnelzustand in den anderen zu bringen, wobei sich hierbei auch der Kernspin ändert. Ziel dieser Arbeit war es, diese Änderungen an einzelnen Molekülen zu messen. Dazu wurde eine methylierte Form eines Farbstoffs synthetisiert, in diesem Fall Terrylen, der gut für Lochbrenn- wie auch für Einzelmolekülspektroskopie geeignet ist. Experimente wurden als Referenz an einfachem Terrylen, an Alphamethylterrylen und Betamethylterrylen jeweils im Lösungsmittel Hexadekan durchgeführt.

Ein einzelnes Molekül ist eine sehr sensitive Sonde für dynamische Gitterinstabilitäten. Bereits die Probe mit einfachem Terrylen zeigte eine reichhaltige interessante Dynamik des Hexadekangitters. Diese konnte gut durch zwei praktisch entartete Einbaulagen mit unterschiedlichen optischen und thermischen Eigenschaften erklärt werden, die qualitativ bestimmt wurden.

Bei den methylierten Systemen zeigten die Messungen, dass es für Betamethylterrylen möglich ist, Rotationstunneln an einzelnen Molekülen zu detektieren. Dennoch sind die Muster der Spektren komplizierter als erwartet, da es drei spektroskopisch unterschiedliche Methylgruppen im System gibt.

Um ihren Ursprung zu klären, wurden molekularmechanische Berechnungen von Terrylen im Hexadekangitter durchgeführt. Nach diesen Simulationen können die drei unterschiedlichen Methylgruppen verschiedenen Orientierungen des methylierten Terrylen im Gitter zugewiesen werden, die nahezu entartet sind. Eine mögliche vierte Orientierung liegt ausserhalb des experimentell zugänglichen Bereichs.



# Einleitung

Wolfgang Pauli stellte 1925 ein bedeutendes Postulat für die Physik auf, das Pauli-Prinzip. Demnach ist die Gesamtwellenfunktion eines Systems mit mehreren Fermionen immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Fermionen. Dies führt zur Austauschwechselwirkung, einem rein quantenmechanischen Effekt und ist für die Spinordnung in Atomen verantwortlich. Daraus ergeben sich die Hundschen Regeln, die angeben in welcher Konfiguration die Elektronen der Atome des Periodensystems im Grundzustand vorliegen.

Sind Atomkerne Fermionen, so führen auch ihre Eigenschaften zu erstaunlichen Effekten. So unterscheidet man ortho- und para-Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) als quasi zwei unterschiedliche Wasserstoffarten. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Ausrichtung der Kernspins der beiden Wasserstoffatome. Bei ortho sind sie parallel bei para antiparallel zueinander ausgerichtet. Ein Übergang zwischen den beiden Formen erfordert die Änderung des Gesamtspins. Da dieser Prozess sehr selten auftritt, beträgt die Übergangszeit Wochen bis Jahre, je nach Aggregatzustand.

Ähnliches kann man auch an Methylgruppen ( $\text{CH}_3$ ) beobachten. Hier sind die Kernspins von drei Protonen beteiligt. Auch hier gibt es zwei unterscheidbare Zustände des Gesamtkernspins, zum einen die gemeinsame Ausrichtung aller Spins zu  $3/2$ . Beim zweiten Fall ist ein Spin entgegengesetzt und der Gesamtspin beträgt  $1/2$ .

Nach einer Rotation der Methylgruppe um  $120^\circ$  geht sie in sich selber über, da die Teilchen ununterscheidbar sind. Diese Rotation ist identisch zu einer zweifachen Vertauschung ihrer Wasserstoff-Atome. Dies bedeutet, dass die dreizählige Drehung um die Bindung der Methylgruppe zum Trägermolekül isomorph zur Gruppe der geradzahligen Vertauschung ihrer Protonen ist. Das hat weitreichende Konsequenzen. Es führt zu einer strikten Kopplung der Kernspin- mit den Rotatorzuständen und der damit verbundenen Gesamtenergie. Bei einem Übergang zwischen den Rotatorzuständen muss sich daher notwendigerweise auch der Kernspin ändern. Auch hier haben die Zustände deshalb sehr lange Lebensdauern, da der Übergang spinverboten ist. Über die Detektion der Gesamtenergie kann der Gesamtkernspin der Methylgruppe eindeutig bestimmt werden.

Ist die Methylgruppe bei tiefen Temperaturen an ein Sondenmolekül gebunden, das sich in einem Festkörper befindet, wirkt auf sie durch ihre Umgebung ein Hinderungspotential, das die freie Rotation um die Symmetrieachse hindert. Sie führt nur noch Torsionsschwingungen um die Ruhelage aus. Das Hinderungspotential besteht aus zwei Komponenten, den intramolekularen und den intermolekularen Beiträgen. Von besonderem Interesse sind vor allem die intermolekularen Beiträge, da sie tiefe-

res Verständnis für die Vorgänge und Dynamik im Festkörper liefern. So können Proben mit Methylgruppen als sehr sensitive Sonden für die Potentiale innerhalb eines Festkörpers dienen.

Zur Untersuchung der Kernspinkonversion an Methylgruppen gibt es verschiedene Methoden. Zum einen gibt es die Möglichkeit die spezifische Wärme zu messen [1]. Die Standardmethode war lange Zeit die inelastische Neutronenstreuung (INS), da die Neutronen einen Spin tragen und so direkt die Änderung des Gesamtspins induzieren können [2–14]. Der Energieübertrag den sie dabei erfahren gibt zusätzlich Auskunft über die Energiedifferenz der Zustände des Methylrotators und damit über das Hinderungspotential. Eine weitere Methode ist die NMR-Feldzyklen-Spektroskopie [15–21]. Sie ist vor allem für sehr kleine Energieaufspaltungen und damit größere Hinderungspotentialhöhen geeignet. Ein großer Nachteil der beiden letzten Methoden ist, dass die Auswahl der Proben sehr stark beschränkt ist, da dotierte Proben nicht gemessen werden können. Somit kommen für diese Methoden nur Substanzen in Betracht, bei denen der Festkörper ausschließlich aus dem methylierten Molekül selbst besteht. Dadurch werden viele interessante Systeme ausgeschlossen, da die meisten Moleküle keine Methylgruppen enthalten.

Die Methode der optischen Lochbrennspektroskopie bei tiefen Temperaturen umgeht diese Schwäche. Bei dieser Methode wird ein Sondenmolekül in geringer Verdünnung im zu untersuchenden System gelöst. Das heißt, dass die gleiche Sonde in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht werden kann. Um ein spektrales Loch zu erzeugen, wird Licht mit hoher Intensität eingestrahlt. Moleküle werden oft angeregt und so Energie ins Gitter deponiert. Dabei werden Prozesse induziert, durch die die Sondenmoleküle ihre Absorptionswellenlänge ändern. So wird künstlich eine Ungleichgewichtsbesetzung, ein "spektrales Loch", erzeugt. Bei Lochbrennprozessen durch Kernspinkonversion werden künstlich Moleküle von einem Spinzustand in den anderen übergeführt. Die Rückrelaxation dieser Besetzungen kann dann beobachtet werden [22–27]. Gerade für die Detektion von Kernspinkonversion an Methylgruppen ist diese Methode von großem Vorteil, da das Lösungsmittel optimal für die Untersuchung auswählen ausgewählt werden kann. Kernspinkonversion an Methylgruppen wurde zum ersten Mal optisch 1990 an Dimethyl-*s*-Tetrazin in Tetramethyl-Benzol gemessen [22].

Die Methylgruppe reagiert sehr sensitiv auf das sie umgebende Potential. Daher ist es auch umgekehrt möglich, mit einer bekannten methylierten Probe die intermolekularen Potentiale zu bestimmen. Gezeigt wurde dies, indem mit äußerem Druck die Probe gestaucht und dann der Einfluss der Änderung der Abstände der Moleküle auf die Methylgruppe gemessen wurde [28].

In vorliegender Arbeit wurden die Farbstoffe in einer Shpol'skiĭ Matrix gemessen. Bei tiefen Temperaturen bildet sich dabei ein Polykristall. Die physikalischen Eigenschaften von Kristallen sind wohlbekannt. Das Verhalten ungeordnete Festkörper ist im Vergleich zu Kristallen jedoch deutlich verschieden.

Bei sehr tiefen Temperaturen (unter 1 K) zeigen sich Temperaturanomalien für die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit, die Schall- und Lichtgeschwindigkeit. Ein spezielles Modell der Energielandschaft, das Modell der Two-Level-System (TLS), konnte diese Eigenschaften hervorragend erklären. Entwickelt wurde dieses Model

bereits 1972 von zwei unabhängigen Gruppen [29, 30]. Es geht davon aus, dass bei sehr tiefen Temperaturen alle Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen eingefroren sind, also die thermische Energie nicht ausreicht um die Barriere zwischen den Zuständen zu überwinden. Aber es gibt Paare von Zuständen, die energetisch nahezu gleich sind und bei denen die Barriere durchtunnelt werden kann. Über den genauen Ursprung dieser Zwei-Niveau-Systeme kann man bis heute allerdings nur Vermutungen anstellen. Eine Vielzahl an Experimenten wurde gemacht, um ihre Natur zu klären, doch nur für spezielle Systeme ist dies möglich [31].

Erschwert wird die Aufklärung auch dadurch, dass mit den bisher erwähnten Methoden immer nur ein Ensemble gemessen wird. Jedes Molekül hat aber eine andere TLS-Umgebung. Daher ist es von großem Vorteil direkt die Umgebung jedes einzelnen Moleküls zu messen und daraus dann Schlüsse auf die Gesamtheit der TLS zu ziehen.

Dieses Problem kann die Methode der Einzelmolekülspektroskopie lösen. Zum ersten Mal wurden 1989 von Mörner und Kador einzelne Moleküle im Festkörper optisch mit Hilfe einer aufwendigen Doppelmodulationstechnik in Absorption gemessen [32]. Doch erst durch die Einführung der Einzelmolekülspektroskopie in Fluoreszenz durch Orrit und Bernard [33], entwickelte sich die optische Messung von einzelnen Molekülen zu einer praktikablen leicht anzuwendenden Methode, die schnell große Verbreitung in verschiedensten Gebieten der Physik wie auch der Biologie fand. Eine Vielzahl von Experimenten wurden bereits durchgeführt um Effekte zu messen, die sich nur an einzelnen Molekülen nachweisen lassen, wie das Bunching und Antibunching [33–35] und auch zur Klärung des Ursprungs der TLS [36–40]. Ziel dieser Arbeit ist es die Vorteile der oben erwähnten Methoden zu vereinen und Kernspinkonversion von Methylgruppen an einzelnen Molekülen zu messen. Dadurch ist es möglich ein einzelnes isoliertes echtes Tunnelsystem, die Methylgruppe, beim Tunneln zu beobachten. Man kann somit ein einzelnes quantenmechanisches Tunnelsystem mit einer optischen Methode studieren. Das System, die Methylgruppe gebunden an ein Sondenmolekül, ist dann auch eine sehr sensitive Sonde zur Bestimmung von lokalen molekularen Potentialen.



# Kapitel 1

## Theoretische Grundlagen

### 1.1 Methylgruppen

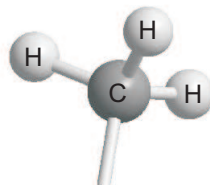


Abb. 1.1: *die Methylgruppe*

Die Methylgruppe besteht aus drei Protonen und einem Kohlenstoffatom. Das  $2s$ -Orbital und die drei  $p$ -Orbitale  $p_x, p_y, p_z$  des Kohlenstoffatoms hybridisieren zu vier energetisch gleichwertigen  $sp^2$ -Orbitalen. Die Bindungswinkel betragen  $109,47^\circ$ . Das zentrale Kohlenstoffatom bildet zu seinen vier Bindungspartnern jeweils eine  $\sigma$ -Bindung aus. Der Abstand zwischen den Wasserstoff-Atomen und dem Kohlenstoff-Atom beträgt jeweils  $1.1 \text{ \AA}$ .

#### 1.1.1 Korrelation zwischen Symmetrie und Kernspin

Wir wollen hier eine Methylgruppe betrachten, die an ein Probenmolekül gebunden ist. Entlang dieser Bindung verläuft ihre Symmetrieachse, um die die Methylgruppe rotieren kann. Durch die Wechselwirkung mit der Umgebung, etwa dem Probenmolekül selbst oder anderen Molekülen kann die Methylgruppe jedoch nicht frei rotieren, da diese ein Hinderungspotential erzeugen [3]. Rotiert man die Methylgruppe um  $120^\circ$ , bleibt sie unverändert und geht in sich selber über.

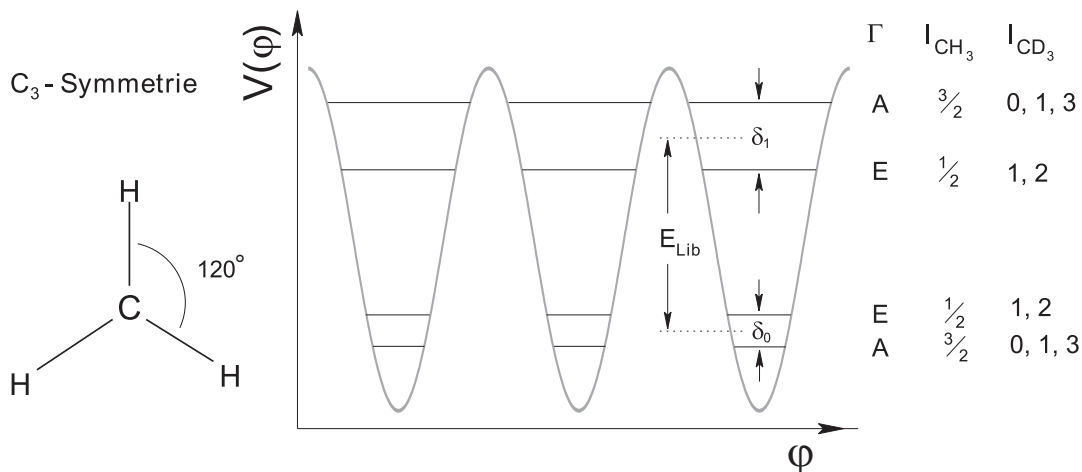


Abb. 1.2: Die Methylgruppe gesehen entlang ihrer Symmetrieachse und das dreifache Potential, in dem die ersten beiden Librationsniveaus und ihre Tunnelaufspaltung eingezeichnet sind.  $\Gamma$  bezeichnet die Symmetrie der Ortswellenfunktion. Für jeden Zustand sind die möglichen Kombinationen von Orts- und Spinwellenfunktion für eine protonierte und deuterierte Methylgruppe angegeben.

Die Methylgruppe hat folgende Symmetrieeigenschaften:

- dreizählige Symmetrieachse (identisch bei einer Rotation um  $120^\circ$ )
- drei Spiegelebenen (jeweils entsprechend der Ebene, die aufgespannt wird durch die Bindungen von Kohlenstoff zu Probenmolekül und von Kohlenstoff zu einem der drei Protonen)

Diese geometrische Symmetrie kann man ausnutzen und für die Rotationsspektren einen gruppentheoretischen Ansatz verwenden [41]. Die Symmetrieeigenschaften der Methylgruppe entsprechen der  $C_3$  – Symmetriegruppe. Den Rotatorzuständen lassen sich bezüglich der dreizähligen Drehung die Charaktersymbole  $A$  bzw.  $E^a$ ,  $E^b$  zuordnen (siehe Abb. 1.2).  $E^a$  und  $E^b$  sind entartet und werden daher nur mit  $E$  bezeichnet.  $A$  entspricht dabei einem symmetrischen und  $E$  einem antisymmetrischen Verhalten bezüglich einer Drehung um  $120^\circ$  [42]. Übertragen auf die Methylgruppe bedeutet dies, dass es für sie bezüglich der Rotation drei Ortswellenfunktionen gibt, von denen eine symmetrisch und zwei antisymmetrisch sind. Die bisherige Überlegung gilt für alle der Methylgruppe geometrisch entsprechenden atomaren Komplexe. Wichtig ist zudem, dass die Symmetriegruppe nicht durch eine unsymmetrische Umgebung oder eine Gitterverzerrung (Phononen) beeinträchtigt werden kann. Einzig die Symmetrie der Methylgruppe muss erhalten sein.

Nun wollen wir berücksichtigen, dass die Methylgruppe aus einem Kohlenstoff und drei Protonen, also Fermionen besteht. Eine Rotation der Methylgruppe um  $120^\circ$  ist identisch mit der zweifachen Vertauschung von zwei Protonen. Da nach



dem Pauliprinzip die Gesamtwellenfunktion bei einer zweifachen Vertauschung totalsymmetrisch sein muss, ergibt sich daraus eine strikte Kopplung der Spinwellenfunktion an die Ortswellenfunktion. Bei *A*-symmetrischer Ortswellenfunktion muss daher die Spinwellenfunktion symmetrisch sein. Also müssen die Protonen gleichgerichteten Spin haben, folglich Gesamtspin  $3/2$ . Bei *E*-symmetrischer Ortswellenfunktion muss die Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein, also beträgt der Gesamtspin in diesem Fall  $1/2$ . Somit besteht eine strikte Kopplung zwischen Orts- und Spinwellenfunktion. Beim Übergang von *A* nach *E* muss sich notwendigerweise der Kernspin ändern. In Abbildung 1.2 ist die Zuordnung des Gesamtspins zur Symmetrie, und damit auch zur Energie graphisch dargestellt. Infolge des Tunneleffektes durch die Potentialbarriere entsteht eine Energieaufspaltung von der Größe  $\delta$ . Die einfache Vertauschung von zwei Protonen tritt in der Regel nicht auf. Die Potentialbarriere ist zu groß, da dazu die kovalenten Bindungen aufgebrochen werden müssten.

Werden die Protonen durch Bosonen also z.B. Deuteronen ersetzt, ist diese Zuordnung nicht mehr eindeutig, so dass bei gleichem Gesamtspin verschiedene Ortswellenfunktionen besetzt sein können.

### 1.1.2 Mathieu-Gleichung

Die Methylgruppen ist im Allgemeinen sehr steif, daher kann man das neundimensionale Problem der Bewegung dreier Protonen auf ein eindimensionales Problem der Rotation eines starren Methylrotators zurückführen [43]. Die variable Koordinate ist dabei der Drehwinkel  $\varphi$ . Verformungen des Rotators werden dabei vernachlässigt. Dieser kann in der Regel nicht frei rotieren und spürt ein Potential durch seine Umgebung. Daher ist er auch in einer Lage festgehalten um die er Torsionsschwingungen vollführt. Der energetische Abstand zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Rotatorniveau wird mit Librationsenergie  $E_{Lib}$  bezeichnet (Abb. 1.2).

Das Potential muss entsprechend dem Rotator auch mindestens dreizählige Symmetrie haben. In der Fourier-Reihe:

$$V(\varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} V_{3n} \cos(3n\varphi + \phi) \quad (1.1)$$

verschwinden daher alle Glieder  $n \neq 3, 6, 9, \dots$ .  $V_{3n}$  ist die Amplitude des  $3n$ -ten Beitrags. Gewöhnlich berücksichtigt man nur den ersten Term der Reihenentwicklung ( $n = 1$ ) und setzt  $\phi$  auf 0 oder  $\pi$  [3, 6, 44]. So ergibt sich die Mathieu-Gleichung:

$$\left( -B \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + V_3 \cos(3\varphi) \right) \psi(\varphi) = E\psi(\varphi) \quad (1.2)$$

Der erste Teil entspricht der Rotationsenergie des Methylrotors. Die Rotationskonstante  $B$  wird durch das Trägheitsmoment  $\Theta$  des Methylrotors festgelegt:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\Theta} = 647.5\mu\text{eV} \quad (156.6 \text{ GHz}) \quad \text{für } \text{CH}_3 \quad (1.3)$$

Für den Grenzfall  $V_3 \rightarrow 0$  reduziert sich die Gleichung 1.2 zur Schrödingergleichung eines eindimensionalen freien Rotators mit den Energieeigenwerten  $E_m = Bm^2$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ).

Bei zunehmendem Potential verringert sich die Tunnelaufspaltung  $\delta$  aufgrund des Tunneleffekts exponentiell. Die Librationsenergie  $E_{Lib}$  erhöht sich dabei, und für Potentialhöhen  $V_3 \rightarrow \infty$  nähert sich das Energiespektrum des Methylrotors dem eines harmonischen Oszillators an [45, 46].

### 1.1.3 Relaxationsprozesse

Der Übergang der Methylgruppe in den jeweils anderen Symmetriezustand erfordert die Änderung des Gesamtspins der Methylgruppe um 1. Phononen können dies nicht bewirken, da sie nicht mit dem Kernspin wechselwirken. Daher müssen schwache magnetische Kopplungen höherer Ordnung berücksichtigt werden. Dies führt zu Lebensdauern der jeweiligen Zustände bis zu einigen Wochen. In diamagnetischen Materialien ist der wichtigste Prozess zur Spinänderung die intramolekulare Wechselwirkung der Protonen des Methylrotors [47]. Der intermolekulare Beitrag ist meist signifikant kleiner, da der Abstand von angrenzenden Molekülen zu den Methylprotonen wesentlich größer als der Abstand zwischen ihnen (1.75 Å) ist. Phononen dienen in erster Linie dazu, die Energieerhaltung zu gewährleisten [48]. 1990 hat Alois Würger die Spinkonversionsrate der Methylgruppe berechnet [47]. Sie setzt sich aus drei Prozessen zusammen (s. Abb 1.3):

$$\frac{1}{\tau_M} = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_R} \quad (1.4)$$

Hierbei bezeichnen  $\tau_D$  die Rate des direkten,  $\tau_L$  die des Libron (bzw. Orbach) und  $\tau_R$  die des Raman Prozess.

#### 1. direkter Prozess:

Beim direkten Prozess wird ein Phonon der Energie  $\delta$  absorbiert oder emittiert.

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tilde{\tau}_D} (n(\delta) + 1) \quad \text{mit} \quad n(\delta) \equiv (e^{\delta/k_B T} - 1)^{-1} \quad (1.5)$$

Die Rate ist für  $T \rightarrow 0$  konstant. Für  $T \gg \delta/k_B$  führt  $n(\delta) \simeq T k_B / \delta$  zu einer linearen Abhängigkeit von der Temperatur.

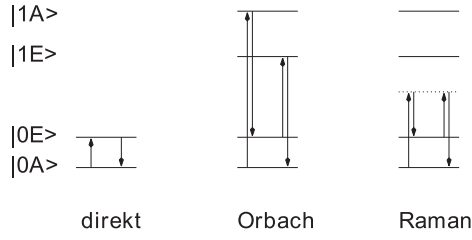


Abb. 1.3: Die Relaxationsprozesse der Kernspinkonversion: direkte Absorption und Emission, inelastische Streuung an einem Librationsniveau und Raman-Streuung von einem Phonon.

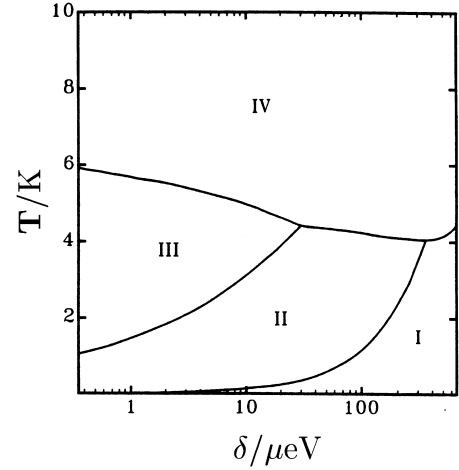


Abb. 1.4: Temperaturabhängigkeit der Kernspinkonversionsrate abhängig von der Tunnelaufspaltung des Grundzustands  $\delta$ . Die Regionen I-IV geben an welcher Mechanismus dominiert (siehe Würger [47]).

## 2. Libron (bzw. Orbach) Prozess:

Beim Libron-Phonon Prozess wird wie in 1. ein Phonon gestreut, wobei gleichzeitig ein Übergang zwischen den Doublets der Librationsniveaus,  $0 \leftrightarrow 1$  (Abb. 1.3) auftritt. Wegen der Energieerhaltung muss entweder der involvierte Librationszustand angeregt oder ein Phonon mit der entsprechenden Energie vorhanden sein. Die Relaxationsrate für den Libron-Phonon Prozess folgt einem Arrhenius-Gesetz:

$$\frac{1}{\tau_L} = \frac{1}{\tilde{\tau}_L} e^{-E_{Lib}/k_B T} \quad (1.6)$$

## 3. Raman Prozess:

Beim Raman Prozess sind zwei Phononen involviert. Über einen virtuellen energetischen Zwischenzustand wird der Rotator vom einen in den anderen Symmetriezustand übergeführt.  $1/\tau_R$  ist in diesem Fall proportional zu  $T^7$ . Aus der Theorie der Spin-Gitter Relaxation ist diese Art der Abhängigkeit wohl bekannt [49].

Es gibt vier Regionen in denen immer ein bestimmter Prozess dominiert [47]. Abhängig von der Temperatur und der Aufspaltung  $\delta$  sind diese in Abbildung 1.4 dargestellt.

- (I)  $1/\tau_D$  dominiert,  $T < \delta$  :  $1/\tau_M = \text{constant}$
- (II)  $1/\tau_D$  dominiert,  $T > \delta$  :  $1/\tau_M \propto T$
- (III)  $1/\tau_R$  dominiert:  $1/\tau_M \propto T^7$
- (IV)  $1/\tau_L$  dominiert:  $1/\tau_M \propto e^{-E_{Lib}/k_B T}$

## 1.2 Tieftemperaturdynamik bei amorphen Festkörpern

Die thermischen und akustischen Eigenschaften von Gläsern und amorphen Festkörpern bei tiefen Temperaturen sind sehr verschieden zu denen von Kristallen:

	Glas	Kristall
Spezifische Wärme [50–52]	$T$	$T^3$
Wärmeleitfähigkeit [50, 53]	$\sim T^2$	$T^3$
Schallgeschwindigkeit [54]	$\ln T$	unabh. von T
Dielektrizitätskonstante	$\ln T$	unabh. von T

Tab. 1.1: Die Abhängigkeit verschiedener physikalischer Parameter von der Temperatur ist für Glas und Kristall sehr unterschiedlich.

Dies zeigt, dass Gläser bei tiefen Temperaturen ( $\leq 1$  K) hohe Zustandsdichten aufweisen. Relaxationsprozesse treten selbst bei tiefen Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur auf. Amorphe Festkörper weisen diese Besonderheiten weitgehend unabhängig vom Bindungstyp und von der Materialklasse (Polymere, metallische oder halbleitende Gläser) auf. Daher handelt es sich dabei um einen sehr allgemeinen Mechanismus, der in der ungeordneten Struktur begründet sein muss. Anderson et al. [30] und Phillips [29] führten 1972 parallel das phänomenologische "Two Level System" – Modell (TLS-Modell) ein, das diese Phänomene gut beschreiben kann.

### 1.2.1 Standard-TLS-Modell

Ein amorpher Festkörper stellt ein Nichtgleichgewichtssystem dar und befindet sich somit nach dem Einfrieren lediglich in einem lokalen Minimum. Abbildung 1.5 stellt dies als einen fiktiven Schnitt durch die Hyperfläche der Gesamtenergie entlang einer fiktiven Koordinate  $q$  dar.

Kern des TLS-Modells ist es nun, dass man annimmt, dass sich eine gewisse Anzahl von Molekülen bei sehr tiefen Temperaturen in einem Doppelmuldenpotential (TLS) dieser Hyperfläche befinden (Abb 1.6). Ist  $k_B T$  sehr viel kleiner als die Barriere  $V_0$ , so wird die Barriere nicht mehr überwunden, sondern kann nur noch durchtunnelt werden.

Die Energieerhaltung wird durch eine Kopplung zwischen den TLS und dem Phononenbad gewährleistet. Beim Tunneln zwischen den Minima wird die Energiedifferenz  $\Delta$  an das Phononenbad abgegeben oder von ihm aufgenommen. Diese Kopplung kann bei sehr tiefen Temperaturen die thermodynamischen Eigenschaften eines

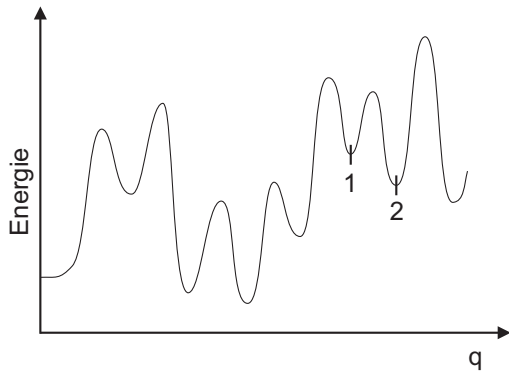


Abb. 1.5: Energielandschaft in einem amorphen Festkörper entlang einer fiktiven Koordinate  $q$ .

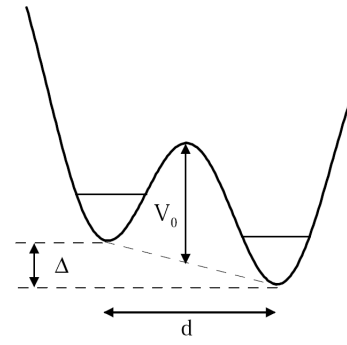


Abb. 1.6: Ein Doppelmuldenpotential charakterisiert durch Barrierenhöhe  $V_0$ , Abstand der Minima  $d$  und Asymmetrie  $\Delta$ .

ungeordneten Festkörpers bestimmen. Die Energiedifferenz  $\Delta$  entspricht der Asymmetrie des Doppelmuldenpotentials.

Die Eigenzustände des Doppelmuldenpotentials lassen sich aus den ungestörten Eigenzuständen des linken und rechten Minimums bestimmen. Der Hamiltonoperator  $H_D$  setzt sich dann zusammen aus dem ungestörten Anteil  $H_0$ , mit den Eigenfunktionen  $|L\rangle$  und  $|R\rangle$  für die beiden Zustände Molekül im linken oder im rechten Minimum, und der Störung  $H_1$ , die die Kopplung der beiden Minima aufgrund der endlichen Potentialhöhe  $V_0$  angibt:

$$H_D = H_0 + H_1 \quad (1.7)$$

Bei entsprechender Wahl des Energienullpunkts ergibt sich:

$$H_D = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Das Tunnelmatrixelement  $\Delta_0$  beschreibt die Energieverschiebung der ungestörten Zustände durch die Kopplung. Indem man die Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung (WKB) benutzt, lässt es sich in Abhängigkeit vom Tunnelparameter  $\lambda$  ausdrücken [55]:

$$\Delta_0 = \hbar\Omega e^{-\lambda} \quad (1.9)$$

Hierbei ist  $\Omega$  die Frequenz der Schwingung in einer Potentialmulde und somit  $\hbar\Omega$  die Energie der Nullpunktsschwingung. Dabei wird der Einfachheit halber angenommen, dass sie für beide Minima gleich ist. Der Tunnelparameter  $\lambda$  gibt die Stärke

des Überlapps der ungestörten Wellenfunktionen an und ist daher abhängig vom Abstand  $d$ , der Potentialhöhe  $V_0$  und der Masse  $m$  des Teilchens.

$$\lambda = \frac{d}{\hbar} \sqrt{2mV_0} \quad (1.10)$$

Der Unterschied in der Energie der beiden untersten Eigenzustände des Doppelmuldenpotentials ist:

$$E = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2} \quad (1.11)$$

Die Energieassymmetrie  $\Delta$  und der Tunnelparameter  $\lambda$  unterliegen einer bestimmten Verteilung  $P_{\Delta\lambda}$ . Diese ist jedoch als näherungsweise konstant in  $\Delta$  und  $\lambda$  anzunehmen [29, 30].

$$P(\Delta, \lambda)d\Delta d\lambda = P_0 d\Delta d\lambda \quad (1.12)$$

Mit diesem Model lassen sich eine Reihe von physikalischen Effekten erklären, wie die quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit [50], die Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärme [56], die Wärmeabgabe nach einer plötzlichen Erwärmung [57], die Existenz von Phononenechos [58, 59], die Abschwächung von Ultraschallpulsen [60, 61], die Intensitätsabhängigkeit der dielektrischen Absorption [62] und auch die Temperaturabhängigkeit der homogenen Linienbreite [63].

Bisher ist allerdings die tatsächliche Ursache der Tunnelsysteme ungeklärt. Simulationen zeigen, dass wahrscheinlich eine kleine Anzahl von Atomen ein TLS bilden. Sie lagern sich gleichzeitig um und erzeugen so die zwei stabilen Zustände [64].

Um die genaue Struktur der TLS zu klären, wurde immer mehr versucht einzelne TLS mit Hilfe von Einzelmolekülspektroskopie zu vermessen [39, 65, 66]. Es zeigt sich, dass das Standard-TLS-Modell den Großteil dieser experimentellen Ergebnisse gut erklären kann. Es gibt aber auch Befunde, die diesem Modell widersprechen, wie etwa einzelne Moleküle, die drei statt zwei unterschiedliche Absorptionswellenlängen aufweisen [37].

## 1.2.2 Relaxationsprozesse

### Relaxation durch Tunneln

Das Phononenbad hat zweifachen Einfluss auf das TLS-System. Zum einen gewährleistet es die Energieerhaltung, indem vom TLS entweder ein Phonon absorbiert oder emittiert wird. Zum anderen induziert das Phononenfeld eine zeitabhängige

Störung durch die Verzerrung des Doppelmuldenpotentials. Diese ist verantwortlich für die Übergänge zwischen den beiden Zuständen des TLS. Die Relaxationsrate setzt sich in erster Näherung aus einem direkten Prozess, bei dem ein Phonon emittiert oder absorbiert wird, und einem Ramanprozess, bei dem zwei Phononen beteiligt sind, zusammen. Doussineau et al. haben die Relaxationsraten für den Direkten  $\tau_D$  und den Ramanprozess  $\tau_R$  berechnet [67]. An dieser Stelle sollen nur die Ergebnisse dieser Berechnung angegeben werden:

$$\tau_D^{-1}(E, \lambda) = \frac{\Delta_0^2(\lambda)}{E^2} D T^3 F_D(x) \quad (1.13)$$

$$\tau_R^{-1}(E, \lambda) = \frac{\Delta_0^2(\lambda)}{E^2} R T^7 F_R(x) \quad (1.14)$$

mit

$$x = \frac{E}{2k_B T} \quad (1.15)$$

$$F_D(x) = x^3 \coth x \quad (1.16)$$

$$F_R(x) = \frac{x}{70} (x^2 + \pi^2)(x^4 - \pi^2 x^2 + \frac{10}{3} \pi^4) \coth x \quad (1.17)$$

Die Konstanten  $D$  und  $R$  werden von der Massendichte, der Schallgeschwindigkeit und den Deformationspotentialen der jeweiligen Prozesse bestimmt [68].  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Die Gesamtrelaxationsrate lautet:

$$\tau_{TLS}^{-1} = \tau_D^{-1} + \tau_R^{-1} \quad (1.18)$$

Bei tiefen Temperaturen ( $< 1$  K) dominiert der Direkte Prozess. Als Beispiel wird für amorphes Siliziumdioxid der Beitrag der Mehrphononenprozesse bei 1.5 K größer als der der Einphononenprozesse.  $\tau_{TLS}$  hängt nach Gleichung 1.9 exponentiell vom Tunnelparameter ab. In nullter Näherung kann somit die Relaxationsrate abgeschätzt werden [30]:

$$\tau_{TLS}^{-1} \approx R_0 e^{-2\lambda} \quad (1.19)$$

Hierbei ist  $R_0$  in gewisser Weise die Frequenz der Versuche die Barriere zu durchtunneln. Sie ist von der Größenordnung  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

### Relaxation durch thermische Aktivierung

Bei der bisherigen Betrachtung wurde angenommen, dass jeweils nur die beiden untersten Zustände des Doppelmuldenpotentials besetzt sind. Bei höheren Temperaturen werden jedoch auch höhere Zustände angeregt und tragen zur Relaxation bei. Dadurch muss auch thermisch aktiviertes Überqueren der Barriere berücksichtigt werden. Dies ist nicht mehr Teil des Tunnelmodells. Trotzdem soll die konstante Verteilung der Asymmetrie und des Tunnelparameters beibehalten werden.

Die Übergangsrate  $\tau_{TLS}$  für ein Niveau  $i$  (Energie  $E_i$ ) hängt ab von der Wahrscheinlichkeit, dass ein Niveau besetzt ist und von der Tunnelrate  $R_{T,i}$  von diesem Niveau aus. Die Tunnelrate aus einem angeregten Niveau ist aufgrund der niedrigeren effektiven Barriere größer als vom Grundzustand aus. Liegt der Zustand höher als die Barrierenhöhe, so ist  $R_{T,i}$  von der Größenordnung der Schwingungsfrequenz  $R_0$ , dabei kann man jedoch nicht mehr von Tunneln sprechen. Das Inverse der Relaxationsrate  $\tau_{TLS}$  ist die Summe über alle Beiträge aller Energieniveaus:

$$\tau_{TLS}^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} = \frac{1}{Z} \sum_i R_{T,i} e^{-E_i/k_B T} \quad (1.20)$$

$$\text{mit } Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (1.21)$$

Sind die Abstände der Energieniveaus im Vergleich zur Barrierenhöhe nicht zu groß, kann man zu einer kontinuierlichen Verteilung  $\sigma(E)$  übergehen:

$$\tau_{TLS}^{-1} = \frac{1}{Z} \int_0^\infty dE R_T(E) \sigma(E) e^{-E/k_B T} \quad (1.22)$$

$$\text{mit } Z = \int_0^\infty dE \sigma(E) e^{-E/k_B T} \quad (1.23)$$

Die Gleichungen 1.20 und 1.22 beinhalten den Fall für sehr tiefe Temperaturen, da höhere Niveaus dann nicht besetzt sind. Im klassischen Grenzfall ist die Tunnelwahrscheinlichkeit für Niveaus unterhalb der Barriere vernachlässigbar. Damit erhält man das bekannte Arrhenius-Gesetz [69]:

$$\tau_{TLS}^{-1} = \frac{1}{Z} \int_{V_0}^\infty dE R_0 \sigma(E) e^{-E/k_B T} \approx R_0 e^{-V_0/k_B T} \quad (1.24)$$

Bei der Betrachtung der Relaxation wurden bisher nur symmetrische Doppelmuldenpotentiale betrachtet. Berücksichtigt man die Asymmetrie  $\Delta$  führt dies zu Korrekturen der Relaxationsraten, die jedoch häufig gegenüber der exponentiellen Abhängigkeit von  $V_0$  vernachlässigt werden können.



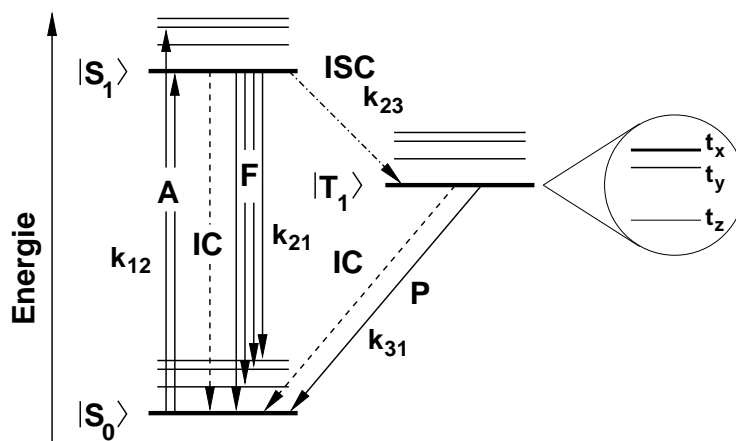


Abb. 1.7: Ausschnitt aus einem Jablonski-Diagramm. Die Linien über den elektronischen Singulett- bzw. Triplett-Niveaus stellen Schwingungen dar.

A: Absorption, IC: interne Konversion, F: Fluoreszenz, ISC: Intersystem Crossing, P: Phosphoreszenz,  $k_{nm}$ : Übergangsraten.

Achsensystem:  $z \perp$  Molekülebene,  $x/y$  in Molekülebene

## 1.3 Optische Übergänge

### 1.3.1 Das elektronische Drei-Niveau-System

Um die optischen Übergänge eines Moleküls zu beschreiben, reicht es meist aus, nur die drei energetisch niedrigsten elektronischen Niveaus zu berücksichtigen (siehe Abbildung 1.7). Bei tiefen Temperaturen ist nur der Grundzustand  $|S_0\rangle$  besetzt. Mit Hilfe von Licht werden die Elektronen angeregt, so dass das Molekül in den angeregten Zustand  $|S_1\rangle$  übergeht. Hier relaxiert das Molekül in den  $|S_1\rangle$  in dem keine Vibrationen mehr vorhanden sind, da deren Relaxation um Größenordnungen schneller vor sich geht als die Lebensdauer des angeregten Zustands ist. Aus dem angeregten Zustand gibt es für das Molekül mehrere Mechanismen zur Relaxation: Interne Konversion, Intersystem Crossing und Fluoreszenz. Durch sie wird die natürliche Lebensdauer  $T_1$  des Moleküls bestimmt. Die interne Konversion verläuft strahlungslos. Die Fluoreszenz kann rotverschoben zum Anregungslicht sein, wenn zusätzlich zum Aussenden eines Photons noch Vibrationen angeregt werden. Intersystem Crossing, der Übergang zwischen den beiden Spinzuständen, Singlet und Triplett, ist spinverboten und läuft daher mit geringer Wahrscheinlichkeit ab. Deshalb ist die Lebensdauer des Triplets  $|T_1\rangle$  auch erheblich höher als die des angeregten Zustands  $|S_1\rangle$  (im Bereich von  $\mu s$  bis  $ms$ ). Der Triplett kann, wenn dafür geeignete Kanäle zur Verfügung stehen, über Phosphoreszenz oder über interne Konversion in den Grundzustand  $|S_0\rangle$  relaxieren.

Der Triplettzustand spaltet aufgrund der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronenspins in drei Niveaus  $t_x, t_y$  und  $t_z$  auf [70]. Bei planaren

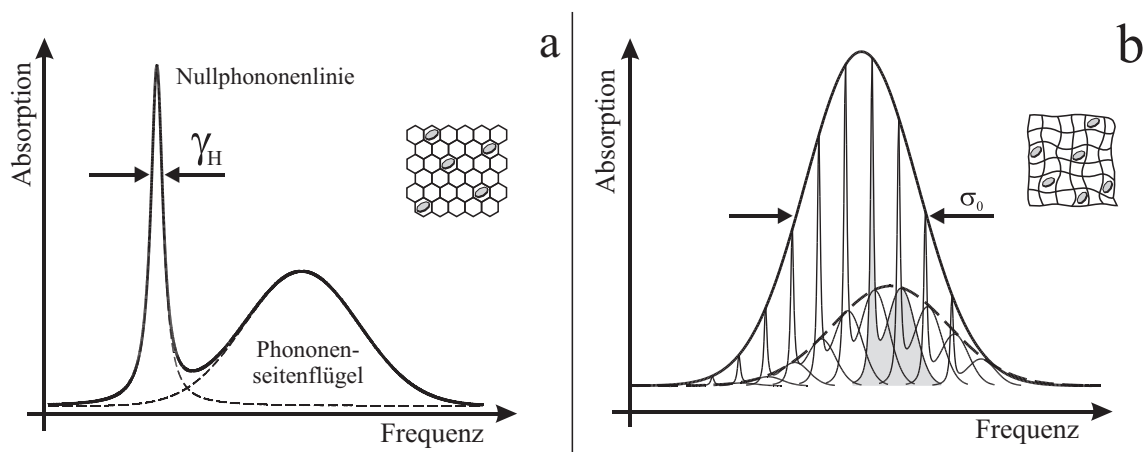


Abb. 1.8: a) Sondenmoleküle im idealen Kristall. Die Umgebung ist für jedes Molekül gleich und damit auch die Lösungsmittelverschiebung. Die Absorption setzt sich zusammen aus Nullphononenlinie und Phononenseitenflügel.  
 b) Sondenmoleküle im realen Kristall. Die Umgebung ist für jedes Molekül unterschiedlich und führt zur inhomogenen Verbreiterung.

aromatischen Kohlenwasserstoffen sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Niveaus  $t_x$  und  $t_y$ , bei denen sich der Elektronenspin in Ebenen des Moleküls befindet, deutlich größer als für das Niveau  $t_z$ .

### 1.3.2 Linienbreite des optischen Übergangs

#### Die natürliche Linienbreite

Durch die Heisenbergsche Unschärferelation ist die Lebensdauer  $T_1$  des angeregten Zustands  $|S_1\rangle$  mit der natürlichen Linienbreite  $\gamma_0$  verknüpft:

$$\gamma_0 = \frac{1}{2\pi T_1} \quad (1.25)$$

Wird ein idealer Kristall mit einer Vielzahl von Molekülen dotiert, so erfährt jedes der Moleküle eine Lösungsmittelverschiebung. Diese ist für alle Moleküle identisch. Durch die thermische Bewegung des Kristallgitters entsteht dabei eine zusätzliche Verbreiterung der Linienbreite. Die Moleküle verlieren durch die Wechselwirkung mit den Phonon des Gitters ihre Kohärenz der Phase mit der Phasenrelaxationszeit  $T_2^*$ . Damit ergibt sich für die homogenen Linienbreite:

$$\gamma_H = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (1.26)$$

$T_2^*$  hängt, entsprechend der Besetzung der Phononen, von der Temperatur ab und bestimmt bei höheren Temperaturen die Linienbreite. Bei sehr tiefen Temperaturen sind nur mehr die niedrigsten Phononen besetzt und  $T_2^*$  nimmt dementsprechend große Werte an, so dass die Linienbreite sich der natürlichen Linienbreite annähert. Durch die Phononen im Festkörper ändert sich aber nicht nur die Breite der Absorption sondern auch deren Form. Bei der Anregung eines Moleküls durch ein Photon ist es möglich zusätzlich Phononen anzuregen. Da es im Festkörper eine sehr große Anzahl an möglichen Phononenanregungen gibt, ist deren Verteilung sehr breit und nahezu kontinuierlich. Die Absorptionslinie besteht dann aus zwei Teilen: der lorentzförmigen Nullphononenlinie ohne Anregung eines Phonons und dem Phononenseitenflügel (Abb. 1.8 a). Die Linienform des Phononenseitenflügels ist durch das Franck-Condon-Prinzip gegeben, das besagt, daß elektronische Übergänge so schnell ablaufen, daß innerhalb dieser Zeit die Änderung der Lage der Atomkerne vernachlässigbar ist. Die Breite der Nullphononenlinie kann im Bereich von einigen zehn bis hundert MHz, die der Phononenseitenbande von einigen 100 GHz sein. Das relative Flächenverhältnis der beiden Teile gibt den Debye-Waller-Faktor an:

$$\alpha = \frac{I_0}{I_0 + I_P} \quad (1.27)$$

Hierbei sei die Gesamtintensität der Absorption auf 1 genormt.  $I_0$  ist die Intensität der Nullphononenlinie,  $I_P$  die des Phononenseitenflügels. Der Debye-Waller-Faktor hängt von der Anzahl der im Festkörper vorhandenen Phononen und damit exponentiell von der Temperatur ab. Er ist ein Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung. Im Tieftemperaturspektrum dominiert bei einem Wert von nahe 1 die Nullphononenlinie das Spektrum. Bei Werten nahe 0 spricht man von starker Elektron-Phonon-Kopplung und der Phononenseitenflügel hat eine große Fläche.

In einem realen Kristall ist die Lösungsmittelverschiebung nicht für alle Moleküle gleich. Durch Fehlstellen, Gitterdefekte, Versetzungen, Verunreinigungen und das Sondenmolekül selbst variiert die Umgebung und führt zu einer inhomogenen Verbreiterung (siehe Abb. 1.8 b). Diese ist gaußförmig und kann um Größenordnung größer als die homogene Linienbreite sein (mehrere 100 GHz). Sie verhindert damit genaue Messungen.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit verwendeten Methoden kann diese Verbreiterung jedoch umgangen werden.

### Leistungsverbreiterung

Der angeregte Zustand besitzt eine endliche Lebensdauer, daher kann ein Molekül nur eine begrenzte Anzahl von Photonen pro Zeit aussenden. Somit sättigt die Fluoreszenz, wenn die Rabi-Frequenz von gleicher Größenordnung wie die homogene Linienbreite ist. Aus den optischen Blochgleichungen lässt sich die intensitätsabhängige Linienbreite und die intensitätsabhängige Übergangsrate  $R(I)$  ableiten:

$$\gamma_H(I) = \gamma_0 \sqrt{1 + I/I_S} \quad (1.28)$$

$$R(I) = R_\infty \frac{I/I_S}{1 + I/I_S} \quad (1.29)$$

$R_\infty$  ist hierbei die maximal mögliche Fluoreszenzzählrate für  $I \rightarrow \infty$ . Um die Darstellung der Sättigungsparameter von experimentellen Bedingungen unabhängig zu machen, ist folgende Darstellung sinnvoll [71]:

$$\frac{R(I)}{R_\infty} = 1 - \left( \frac{\gamma_0}{\gamma_H(I)} \right)^2 \quad (1.30)$$

### Energieverbreiterung

Sobald ein Molekül phototransformiert wurde, entspricht das System nicht mehr dem Ausgangssystem. Für die weiterhin auf die Probe treffenden Photonen folgt eine geringere Phototransformationswahrscheinlichkeit relativ zum Ausgangssystem. Mit zunehmender Lochtiefe nimmt diese weiter ab. Zudem sinkt sie auch im Lochzentrum stärker als an den Lochflanken, so daß mit längerer Brenndauer im Verhältnis mehr Moleküle an den Lochflanken gebrannt werden. Dies führt zu einer Verbreiterung des Lochs, die im Lochbrennprozess selbst begründet ist. Breinl et al. [72] zeigten, daß bei geringem Energieeintrag die Lochbreite linear mit der Lochfläche skaliert. Interessant ist entsprechend der homogenen Linienbreite die quasi-homogene Linienbreite, die man bei Energieeintrag null erhalten würde. Dazu bestimmt man die Lochbreite und Fläche bei verschiedenen Brenndauern und damit unterschiedlichem Energieeintrag. Die Extrapolation zur Lochfläche null ergibt die gesuchte quasi-homogene Lochbreite.

### 1.3.3 Einfluss von TLS auf Linienbreite und -form

Die Phasenrelaxationszeit  $T_2^*$  (Gl. 1.26) wird bestimmt durch elastische Streuung von Phononen an den elektronischen Niveaus. Ist im Kristall an der Streuung das gesamte Debye-Spektrum der Phononen beteiligt, ergibt dies eine  $T^7$  Abhängigkeit für die Linienbreite. Oberhalb der Debye-Temperatur geht das Verhalten in eine quadratische Abhängigkeit über. Ist jedoch nur ein einziges, meist lokalisiertes Phonon an der Streuung beteiligt, dann ist die Temperaturabhängigkeit ausschließlich durch die Besetzung dieses Phonons bestimmt. Für sehr tiefe Temperaturen ergibt sich damit eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur [73].

Bei amorphen Festkörpern zeigen Messungen, daß die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite für verschiedene Systeme in einem gewissen Bereich variiert ( $T^\alpha$  mit  $1 < \alpha < 2$ ). Dieser höhere Wert hängt mit der größeren Zustandsdichte durch die TLS im amorphen Festkörper zusammen. Phononen streuen an den TLS-Niveaus,

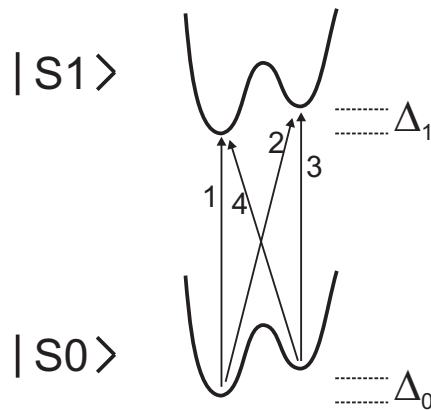


Abb. 1.9: Niveauschema eines optischen Zweiniveausystems gekoppelt mit einem TLS.  $\Delta_0$  und  $\Delta_1$  sind die Asymmetrien des TLS in optischem Grund- und angeregtem Zustand. Je nach Größe des Übergangsmatrixelement sind bis zu vier Übergänge möglich.

die dadurch in der Energie fluktuieren. Dies erzeugt einen zusätzlichen Prozess zur Phasenrelaxation und damit zur Vergrößerung der Linienbreite, ohne daß die TLS tatsächlich von einem Niveau in das andere übergehen. Für die genaue Wechselwirkung gibt es eine Anzahl von Theorien, die diesen Zusammenhang beschreiben [74]. Sie unterscheiden sich unter anderem in der Art der Kopplung zwischen Phononen, Unordnungsmoden und Farbstoff oder bei der Energieverteilung der TLS. Die temperaturabhängige Linienbreite  $\gamma_H(T)$  kann allgemein geschrieben werden als [75]:

$$\gamma_0 + AT^\alpha + B \exp(-\beta/T) = \gamma_H(T) \quad (1.31)$$

$\gamma_0$  ist die natürliche Linienbreite und  $A$ ,  $B$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  sind Koeffizienten. Der zweite Term beschreibt den Einfluss der TLS auf die Linienbreite [76], der dritte Term den durch die Wechselwirkung mit einem einzelnen Phonon [77].

TLS können auch durch den Übergang zwischen ihren Niveaus die Linienform von Sondenmolekülen bestimmen. Betrachtet man die Kopplung eines TLS mit einem optischen Zweiniveausystem, dem Übergang zwischen  $|S_0\rangle$  und  $|S_1\rangle$ , dann erhält man ein Vierniveausystem (siehe Abb. 1.9). Das TLS wirkt auf den Grund- wie auch auf den angeregten Zustand, wobei die Parameter des TLS jeweils unterschiedlich sein können. Hofmann et al. haben dies theoretisch behandelt und numerisch berechnet, indem sie für den elektronischen Grundzustand und angeregten Zustand jeweils ein TLS nach Gleichung 1.8 angenommen haben [78]. Diese wurden dann durch ein Laserfeld miteinander gekoppelt. Auf diese Weise erhielten sie ein elektronisches Vierniveausystem. Das resultierende Linienmuster ist durch die Rabi-Frequenz, die Energieasymmetrie in Grundzustand und angeregtem Zustand, das Tunnelmatrixelement des TLS, die Übergangsrate und die Temperatur bestimmt. Die Streuung

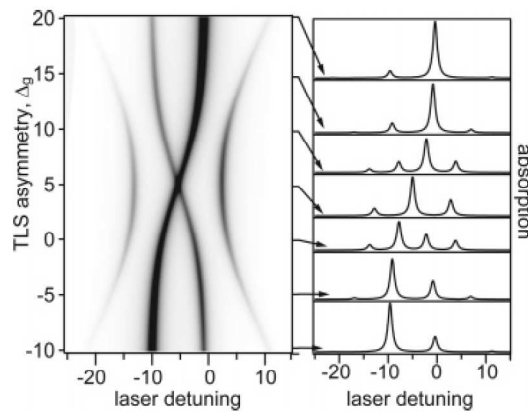


Abb. 1.10: *Simulation der Kopplung eines optischen Zweiniveausystems mit einem TLS bei geringem Tunnelmatrixelement. Die Asymmetrie des TLS wird variiert. Man sieht, daß je nach Parameter des TLS vier Linien erscheinen. Die zwei schwachen Linien entstammen den Diagonalübergängen innerhalb dieses Vierniveausystems. (siehe Hofmann [78])*

der Phononen wurde dabei vernachlässigt und das Tunnelmatrixelement für Grund- und angeregter Zustand als gleich angenommen. Je nach Parameter erhält man verschiedene Linienformen.

So können aus der Kopplung eines optischen Übergangs mit einem TLS ein bis vier Linien entstehen. Ist die Tunnelrate klein und die Temperatur niedrig erhält man zwei Linien aus den beiden vertikalen Übergängen (siehe Abb. 1.9 1 und 3). Wird jedoch die Tunnelrate erhöht, so verschmelzen zunächst die beiden Linien und bilden dann nur eine schmale beim Schwerpunkt. Dieses Phänomen, auch motional narrowing genannt, kennt man aus NMR Experimenten und wurde auch schon optisch gemessen [79].

Bei einem geringen Tunnelmatrixelement erscheinen neben den beiden direkten Übergängen auch die Diagonalübergänge und man erhält vier Linien (siehe Abb. 1.10). Diese sind sehr sensitiv gegenüber der Rabi-Frequenz.

# Kapitel 2

## Hochauflösende optische Spektroskopie

Die optische Spektroskopie ist eine äußerst sensitive Methode. Mit ihrer Hilfe können zum einen geringste Spuren von Dotierungen nachgewiesen werden und die Dotierungsmoleküle selbst können als Sonden benutzt werden um kleinste Änderung in ihrer Umgebung nachzuweisen. In dieser Arbeit wurde mit zwei verschiedene Methoden gearbeitet, die beide in der Lage sind, mit der Auflösung der homogenen Linienbreite der Moleküle zu messen. Diese beiden Methoden sind die Einzelmolekülspektroskopie und die Lochbrennspektroskopie.

### 2.1 Spektrales Lochbrennen

Die Lochbrennspektroskopie wurde 1974 von zwei sowjetischen Gruppen nahezu gleichzeitig entdeckt [80, 81]. Es handelt sich dabei um eine besondere Form der Sättigungsspektroskopie.

Werden Moleküle in einen realen Kristall eingebaut, so erfährt jedes Molekül durch die unterschiedliche Kristallumgebung eine andere Lösungsmittelverschiebung und die Absorptionsbande wird inhomogen verbreitert (s. Abb. 1.8 auf Seite 20). Strahlt man nun mit einem schmalbandigen Laser in die Bande, so werden nur diejenigen Moleküle angeregt, deren Absorptionsfrequenz mit der Anregung überlappt. Es können also bestimmte Moleküle innerhalb der inhomogenen Band ausgewählt werden. Indem man die Intensität erhöht durchlaufen die ausgewählten Moleküle viele Anregungszyklen. Dabei ist es möglich, daß sie in einen neuen Zustand transformieren und ihre Absorptionsfrequenz ändern. So entsteht ein "spektrales Loch". Die Bandbreite des anregenden Lichts ist in der Regel kleiner als die homogene Linienbreite und daher kann die Lochbreite bei tiefen Temperaturen von der Größe der homogene Linienbreite sein.

Die Methode der optischen Lochbrennspektroskopie hat entscheidende Vorteile gegenüber anderen optischen Methoden:

Die inhomogene Verbreiterung durch die Molekülumgebung wird umgangen. Es wird

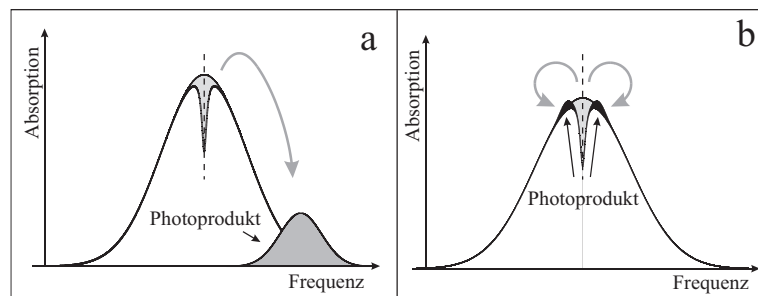


Abb. 2.1: a) *Photochemisches Lochbrennen*: Das Photoprodukt absorbiert außerhalb der inhomogenen Bande, b) *Photophysikalisches Lochbrennen*: Das Photoprodukt bleibt innerhalb der inhomogenen Bande.

von außen eine künstliche spektrale Nichtgleichgewichtsbesetzung induziert. Diese kann dann mit einfachen Mitteln beobachtet und ihre Relaxation gemessen werden.

### 2.1.1 Lochbrennmechanismen

Es gibt verschiedene Prozesse, wie ein Molekül seine Absorptionsfrequenz ändern kann, so daß ein spektrales Loch entsteht:

#### Photochemisches Lochbrennen

Beim photochemischen Lochbrennen verändern sich die Moleküle chemisch, d.h. es liegt nach der Umwandlung ein anderes Molekül vor. Oft liegt die Absorption dann weit entfernt von der ursprünglichen und kann auch außerhalb der inhomogenen Bande sein (Abb. 2.1 a).

#### Photophysikalisches Lochbrennen

Beim photophysikalischen Lochbrennen bleiben die Moleküle chemisch unverändert. Es findet lediglich eine Umlagerung des Moleküls selbst oder der Nahumgebung statt. Die Absorption des Moleküls nimmt innerhalb der inhomogenen Bande einen neuen Platz ein (Abb. 2.1 b). Wenn die beiden Zustände nur durch eine geringe Barriere getrennt sind, können sie wieder in den Ursprungszustand zurückrelaxieren und stellen dann ein TLS dar (siehe Abb. 1.9).

Da man mit der Laserfrequenz innerhalb der inhomogenen Bande einstrahlt, brennt man nicht nur in einem einzigen, sondern in allen vier möglichen Übergängen. Das heißt, wenn die Dipolmomente es erlauben, auch in den Diagonalübergängen 2 und 4 (siehe Abb. 1.9).

In Tabelle 2.1 sind alle Frequenzpositionen der Seiten- und Antilöcher relativ zur Brennfrequenz dargestellt. Man erhält insgesamt 9 Strukturen, das resonante Loch und spiegelsymmetrisch jeweils vier Löcher auf jeder Seite. Meist sind jedoch die



Diagonalübergänge verboten, so dass wesentlich weniger Löcher entstehen. Bei thermisch equilibrierter Probe sind die Niveaus des TLS nach Boltzmann besetzt  $N = N_0 \exp(-E/k_B T)$ . Durch diese unterschiedliche Besetzung haben die Löcher, die aus dem energetisch tiefer liegenden Niveau entstehen in der Regel eine größere Fläche, als die aus dem höher liegendem.

	$-(\Delta_0 + \Delta_1)$	$-\Delta_0$	$-\Delta_1$	$-(\Delta_0 - \Delta_1)$	$(\Delta_0 - \Delta_1)$	$\Delta_1$	$\Delta_0$	$(\Delta_0 + \Delta_1)$
1		*		*		*		
2	*	*	*					
3			*		*		*	
4						*	*	*

Tab. 2.1: Die Sterne zeigen Frequenzposition an denen Seiten- und Antilöcher relativ zur Brennfrequenz des Lasers auftreten. Die linke Spalte bezeichnet den Übergang des TLS, der die jeweiligen Seitenstrukturen zum Gesamtliniemuster beiträgt (vgl. Abb. 1.9 auf Seite 23).

### Lochbrennen durch Kernspinkonversion an Methylgruppen

Beim Lochbrennen durch Kernspinkonversion an Methylgruppen findet keine räumliche Umlagerung oder chemische Änderung der Moleküle oder des Gitters statt. Es ändert sich ausschließlich der Gesamtkernspin der Methylgruppe. Durch die Kopplung zwischen den Methylprotonen und den Molekülelektronen beeinflusst dies die Absorptionsfrequenz des Moleküls. Die Kernspinkonversion kann nicht direkt induziert werden, sondern es wird ausgenutzt, daß der Triplettzustand ein magnetisches Moment besitzt. Durch die fortwährende Anregung beim Lochbrennen geht das Molekül mit der Übergangsrates  $k_{23}$  in den Triplettzustand über. Dort richten sich die Elektronenspins parallel zueinander aus und haben dadurch ein effektives magnetisches Moment. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit einer Spinkonversion um ein vielfaches erhöht. Schließlich relaxiert das Molekül wieder in den entsprechenden Grundzustand. Das Molekül kann sich zu Beginn des Lochbrennzyklus im A- oder im E-symmetrischen Zustand befinden. Die beiden Pumpzyklen sind in Abbildung 2.2 dargestellt und laufen wie folgt:

- A-symmetrisch:  $A \rightarrow A^* \rightarrow A_{\text{Triplet}} \xrightarrow{\text{konversion}} E_T \rightarrow E$
- E-symmetrisch:  $E \rightarrow E^* \rightarrow E_{\text{Triplet}} \xrightarrow{\text{konversion}} A_T \rightarrow A$

Dennoch kann die Konversion an sich nicht induziert werden, sondern es wird nur der Übergang in den Triplettzustand forciert um die Wahrscheinlichkeit der Kernspinkonversion zu erhöhen. Die Tunnelaufspaltung  $\delta_0$  bzw.  $\delta_0^*$  für Grundzustand und angeregten Zustand sind in der Regel unterschiedlich, da das Elektronensystem im angeregten Zustand einen größeren Raum einnimmt. Dadurch ändert sich die

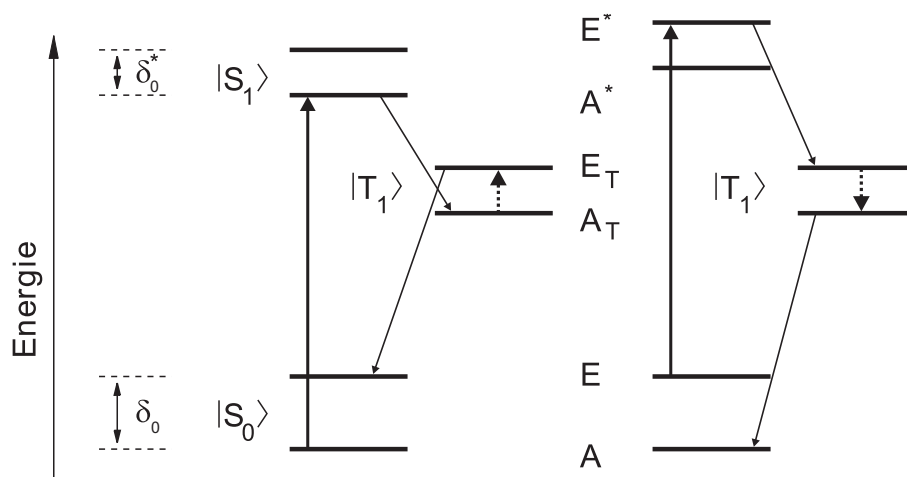


Abb. 2.2: Lochbrennen durch Methylgruppenrotation. Dargestellt ist der Pumpprozess für die zwei unterschiedlichen Startfälle: Molekül ist A-symmetrisch (links) oder E-symmetrisch (rechts). (Der gepunktete Pfeil symbolisiert die Kernspinkonversion.)

Wechselwirkung mit den Methylprotonen. Die Verschiebung der Absorption nach der Konversion ist fest und beträgt  $-(\delta_0 - \delta_0^*)$  (Abb. 2.2 links) bzw.  $+(\delta_0 - \delta_0^*)$  (Abb. 2.2 rechts). Ist sie größer als die homogene Linienbreite kann sie detektiert werden. An den Frequenzpositionen mit dem entsprechenden energetischen Abstand vom zentralen Loch entstehen dann Antilöcher.

Ändert eine Methylgruppe ihren Spin so absorbiert das Molekül an einer anderen Frequenz. Es vollzieht sich lediglich eine Umordnung der Anregungsfrequenzen. Die Gesamtfläche der Absorption ändert sich jedoch nicht. Werden alle Antilöcher von der Messtechnik erfasst, so entspricht die Summe der Fläche der Antilöcher genau der Fläche des resonanten Lochs. Somit kann die Fläche als ein Kriterium dienen, ob noch ein zusätzlicher Lochbrennmechanismus aktiv ist.

Gibt es noch einen weiteren Lochbrennmechanismus, können neben Antilöchern auch Seitenlöcher entstehen. Dies hängt jedoch von dem Verhältnis der Übergangsrates zwischen den Spinzuständen  $1/\tau_M$  und der Relaxationsrate des Photoprodukts  $1/\tau_P$  ab. Die Lochfläche kann sich entwickelt in diesem Fall doppeltexponentiell als Kombination dieser beiden Raten entwickeln. Der Lochbrennprozess beginnt zunächst mit dem Einbrennen des Lochs und dem gleichzeitigen Erzeugen der Antilöcher. Je nach Verhältnis der Raten zueinander können die Flächen der Antilöcher völlig unterschiedliches Verhalten zeigen (siehe Abb. 2.3, Antilochfläche ist zum Anfangszeitpunkt der Beobachtung größer 0):

$\tau_M < \tau_P$ : Die Methylgruppe relaxiert schneller als das Photoprodukt.

Dies führt zunächst zu einer Abnahme von Loch- und Antilochfläche, da sich die Besetzungen des Lochs und der Antilöcher ausgleichen. Die Lochfläche ist durch den zusätzlichen Lochbrennprozess größer als die Antilochfläche. Dies führt durch die Relaxation der Methylgruppe zur Entstehung von Seitenlöchern an der

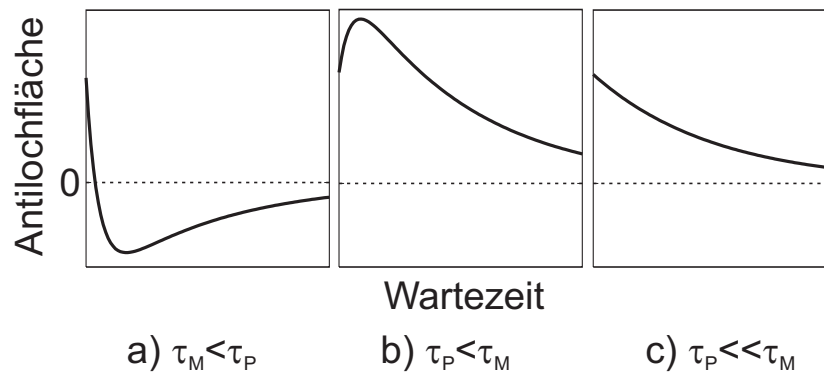


Abb. 2.3: Zeitliche Entwicklung von Antilochflächen bei einem zusätzlich vorhandenem Lochbrennprozess. Das Verhältnis der Relaxationsraten zueinander bestimmt den Flächenverlauf. a)  $\tau_M < \tau_P$ : Antilöcher werden mit  $\tau_M$  zu Seitenlöcher. Diese relaxieren mit  $\tau_P$ . b)  $\tau_P < \tau_M$ : Die Rate der Methylgruppenrotation im Photoproduktzustand ist hinreichend groß. Die Rückrelaxation des Photoprodukts führt zum Anwachsen der Antilochflächen. c)  $\tau_P \ll \tau_M$ : Keine Methylgruppenrotation im Photoprodukt. Das Antiloch bleibt durch dessen Rückrelaxation unbeeinflusst und relaxiert mit  $1/\tau_M$ .

Stelle der Antilöcher. Die Antilochfläche wird negativ (siehe Abb. 2.3 a).

Dann relaxiert das Photoprodukt. Findet im Photoproduktzustand keine Methylgruppenrotation statt, sinkt zunächst die Fläche des Lochs und durch Kernspinkonversion auch die Fläche der Seitenlöcher.

Ist jedoch auch im Photoproduktzustand Relaxation der Methylgruppe möglich, kann die Fläche der Seitenlöcher auch direkt ohne den Übergang über das Loch abnehmen.

$\tau_P < \tau_M$ : Das Photoprodukt relaxiert schneller als die Methylgruppe.

Findet im Photoproduktzustand zusätzlich eine ausreichende Kernspinkonversion statt, kann die Rückrelaxation aus dem Photoproduktzustand auch zunächst eine Flächenzunahme des Antilochs bewirken.

Dann gleichen sich die Besetzungen des resonanten Lochs und der Antilöcher mit der Rate  $1/\tau_M$  der Kernspinkonversion aus und die Lochflächen nehmen ab.

$\tau_P \ll \tau_M$ : Das Photoprodukt relaxiert wesentlich schneller als die Methylgruppe, so dass im Photoproduktzustand kaum Methylgruppenrotation auftritt.

Die Relaxation des Photoprodukts führt lediglich zur Flächenabnahme des Lochs. Das Antiloch nimmt unbeeinflusst vom Photoproduktzustand mit  $1/\tau_M$  ab.

Die Besetzung der beiden Symmetriezustände A und E folgt der Boltzmann-Verteilung bei genügend langer Wartezeit. Da diese Zeit bei tiefen Temperaturen bei der Kernspinkonversion jedoch äußerst lang sein kann, ist die Probe meist nicht equilibriert. Die Besetzungsverteilung wird beim Einfrieren der Probe bei einer bestimmten Temperatur  $T_S$ , der Spintemperatur, eingefroren. Ab dieser Temperatur kann die Besetzung der Temperatur wegen der geringer werdenden Übergangswahr-

scheinlichkeit nicht mehr folgen. Die Besetzung der Niveaus bestimmt die Fläche der Antilöcher. Daher kann an dem Verhältnis der Antilochflächen zueinander bei bekannter Tunnelaufspaltung die Spintemperatur bestimmt werden oder umgekehrt aus dem Verhältnis der Antilöcher bei verschiedener Temperatur auf die Tunnelaufspaltung geschlossen werden [82].

Beim Lochbrennen durch Kernspinkonversion an Methylgruppen ändert sich lediglich der Gesamtkernspin der Methylgruppe. Die Anordnung aller Moleküle bleibt identisch. Daher sollten die Antilöcher die exakt gleiche Breite wie das Loch selbst aufweisen. Dennoch kommt es auch bei diesem Prozess zu einer Verbreiterung der Antilöcher.

Durch den Lochbrennprozess wird ein Subensemble aus der inhomogenen Verteilung ausgewählt. Bei diesen Molekülen ist das Resultat der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter identisch, so dass ihre Absorption überlappt.

Die Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem Gitter kann jedoch für diese Moleküle unterschiedlich sein und führt zu unterschiedlichen Tunnelpotentialen. Die Form der Antilöcher bleibt trotz dieser Verbreiterung lorentzförmig [83].

### 2.1.2 Messung von dynamischen Prozessen

Amorphe Festkörper sind nichtergodische Systeme. In ihnen laufen immer Relaxationsprozesse verschiedenster Zeitskala ab, so daß sie nie das energetische Minimum erreichen. Dazu kann man grundsätzlich zwei Parameter variieren:

- Zeit ( → Wartezeitexperiment)
- Temperatur ( → Temperaturzyklusexperiment)

#### Wartezeitexperiment

Beim Wartezeitexperiment wird ein Loch zu einem bestimmten Zeitpunkt gebrannt. Die Temperatur der Probe wird dabei während der Messzeit konstant gehalten. Die Lochparameter werden zeitabhängig gemessen und die Veränderung ausgewertet. Meist befindet sich die Probe nicht im globalen Minimum. Durch Tunnel- und/oder aktivierte Prozesse wandert das System zu Bereichen niedriger Gesamtenergie. Mit dieser Wanderung ist in der Regel eine spektrale Diffusion verbunden, durch die das Loch verbreitert.

Die gemessene spektrale Diffusion gibt Auskunft über die Relaxationsraten in der Probe. Mit dieser Methode ist ein Zeitbereich von 1 bis 10000 Minuten, je nach Geduld des Experimentators, zugänglich.

#### Temperaturzyklusexperiment

Bei sehr tiefen Temperaturen laufen die dynamischen Prozess im Festkörper sehr langsam ab und können daher oft innerhalb der Messzeit nicht beobachtet

werden. Mit Hilfe der Methode des Temperaturzyklusexperiments, die 1982 von Friedrich et al. [84] eingeführt wurde, kann man in kurzer Zeit die Barrierenverteilung einer Proben/Lösungsmittel – Kombination vermessen.

Hierbei wird bei der Ausgangstemperatur  $T_a$  ein Loch gebrannt und damit ein Subensemble markiert. Durch die Erwärmung auf die Exkursionstemperatur  $T_{ex}$  vergrößert sich durch thermisch aktivierte strukturelle Veränderungen das zugängliche Phasenraumvolumen. Nach dem Abkühlen auf die Ausgangstemperatur bestimmt man die Veränderung der Lochbreite. Sie ist ein Maß für die zyklusinduzierte Neubesetzung des Phasenraums. Wegen der logarithmischen Zeitabhängigkeit der Relaxation bei einer Temperatur spielt die Verweilzeit bei der Exkursionstemperatur nur eine untergeordnete Rolle. Man erhält mit dieser Methode die Barrierenverteilung des Systems.

Die Probe relaxiert mit der Zeit. Um Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen wirklich miteinander auswerten zu können, müssen daher die Proben wegen der Nicht-Ergodizität in etwa die gleiche Vergangenheit haben. Das heißt, daß sie auf dieselbe Weise innerhalb derselben Zeitspanne eingefroren wurden. Anderenfalls wären die bereits vor Beginn der Messung abgelaufenen Relaxationen unterschiedlich.

In anderen Arbeiten ist es üblich an einem einmal gebrannten Loch sukzessive verschiedene Temperaturzyklen durchzufahren. In dieser Arbeit wurde für jeden Zyklus ein eigenes Loch gebrannt. Dies sollte keinen Unterschied im Ergebnis haben, da immer die Höhe der Temperatur der entscheidende Faktor für die Relaxation ist. Durch die logarithmische Zeitabhängigkeit der Relaxation sollte die Lochfläche bei der ersten Methode nur vernachlässigbar geringer sein. Nach dem Zyklus wurde die gebrannten Löcher durch Erwärmen der Probe auf mindestens 30 K gelöscht. Die Durchführung eines Zyklus dauerte in etwa 20 Minuten wobei immer 10 Minuten bei der Exkursionstemperatur  $T_{ex}$  gewartet wurde.

## Experiment

Die Messungen in dieser Arbeit wurden ausnahmslos als Fluoreszenzanregungsspektren aufgenommen. Zum Brennen der Löcher wurde meist eine Intensität an der Probe von  $472 \text{ mW/cm}^2$  bei einer Fokusgröße von  $0.64 \text{ mm}^2$  verwendet. Es wurde darauf geachtet, dass das Spektrum mindestens 20 Halbwertsbreiten des Lochs umfasst. Die gebrannten Löcher wurden mit Lorentzlinien angepasst. Dies ergab bei geringer Brennintensität, wie sie zur Messung der quasi-homogenen Linienbreite verwendet wurde, eine sehr gute Übereinstimmung. Bei hoher Brennleistung war die Anpassung ausreichend um Werte wie Fläche und Tiefe des Lochs zu bestimmen.

## 2.2 Einzelmolekülspektroskopie

Die Einzelmolekülspektroskopie ist eine recht junge Disziplin in der Physik. 1989 beobachteten erstmals Mörner und Kador einzelne Moleküle in Absorption mit Hilfe einer aufwendigen Frequenz-Doppelmodulationstechnik [32]. Kurz darauf zeigten Orrit et al. mit Hilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie, wie einfach es ist, einzelne Moleküle zu messen [33].

Bei der Einzelmolekülspektroskopie wird die Dotierung der Probe so weit herabgesetzt, daß sich im Fokus nur noch ein Molekül befindet. Das Fluoreszenzlicht wird durch Filter vom Anregungslicht abgetrennt und detektiert.

Im Gegensatz zu anderen Methoden wird bei der Einzelmolekülspektroskopie die Ensemblemittelung aufgehoben und das beobachtete Molekül fungiert tatsächlich als lokale Sonde. Es ist möglich die Entstehung von Verteilungen zu messen. Zum Beispiel kann aus der Summe vieler homogener Linienbreiten einzelner Moleküle die inhomogene Linienbreite einer Sonden/Lösungsmittel – Kombination bestimmt werden. Man erhält dadurch nicht nur die Einhüllende der Verteilung, in diesem Fall die inhomogene Linienbreite, sondern mehr Informationen, hier die homogene Linienbreite der einzelnen Moleküle und deren spektrale Position. Diese zusätzlichen Informationen können zu einem besseren Verständnis des Systems beitragen.

### 2.2.1 Voraussetzungen für Einzelmolekülspektroskopie

#### Probe und Lösungsmittel

Um einzelne Moleküle im Festkörper leicht detektieren zu können, muss das Probenmolekül und die Matrix verschiedene Bedingungen erfüllen:

- kleine Linienbreite der Nullphononenlinie
- großer Absorptionsquerschnitt
- große Fluoreszenzquantenausbeute
- kleine Intersystem Crossing Rate
- kurze Triplettlebensdauer
- geringe Triplettübergangsrate
- große Photostabilität
- kleine Elektron-Phonon-Kopplung
- geringer Untergrund

Bei tiefen Temperaturen ist durch diese Bedingungen die Wahl der Sonden sehr begrenzt, vor allem ist es schwer photostabile Proben zu finden. Diese Anforderungen

erfüllen am ehesten aromatische Moleküle durch ihr großes delokalisiertes Elektronensystem. Viele verschiedene wurden davon bereits gemessen [32, 33, 71, 85–93].

### Aufbau

Neben der Probe muss auch der Aufbau bestimmte Bedingungen erfüllen.

- durchstimmbare schmalbandige Lichtquelle mit geringen Intensitätsfluktuationen
- optische Filter mit großer Flankensteilheit an der benötigten Wellenlänge
- große Einsammelwinkel für das Fluoreszenzlicht
- hohe Quantenausbeute des Detektors

## 2.2.2 Techniken der Einzelmolekülspektroskopie

### Aufbau

Die Technik für die Detektion von einzelnen Molekülen ist nun seit 17 Jahren eingeführt. Die Detektion in Absorption konnte sich nicht durchsetzen und so werden für die Einzelmolekülspektroskopie nahezu ausschließlich Fluoreszenzaufbauten benutzt, wie sie Orrit et. al. einführten [33].

Für die genaue technische Ausführung des Aufbaus gibt es unterschiedliche Varianten in der Anregung wie auch in der Detektion [90].

Das Anregungslicht wird mit einer Linse, Objektiv, elliptischen Spiegel oder direkt mit einer optischen Faser auf die Probe gelenkt. Das Fluoreszenzlicht kann mit denselben optischen Komponenten wieder eingefangen werden. Andererseits ist es auch möglich Anregung und Detektion zu trennen und die für die jeweilige Anforderung optimalen Komponenten zu wählen. Vorteil des Objektivs und des elliptischen Spiegels ist deren große numerische Apertur. Mit ihnen kann besonders viel Fluoreszenzlicht eingesammelt werden kann. Als Detektor kann man einen Photomultiplier, eine Avalanche-Photodiode oder eine CCD verwenden. Gegenüber dem Photomultiplier haben die Avalanche-Photodioden und auch moderne CCDs den Vorteil eines geringen Dunkelrauschens.

Bei der Einzelmolekülspektroskopie ist es besonders wichtig Streusignal und Hintergrundsignal von Verunreinigungen zu minimieren. Deshalb wird oft ein konvokaler Aufbau verwendet. Mit seiner Hilfe kann der Ort aus dem Licht auf den Detektor gelangt räumlich begrenzt werden. Bei diesem Aufbau wird ein Punkt auf der Probe genau auf ein Pinhole abgebildet. Fluoreszenzlicht, das von außerhalb des Fokus stammt, wird durch das Pinhole geblockt und gelangt damit nicht auf den Detektor. Neben einer x-y-Begrenzung des Signalorts erhält man zudem eine Begrenzung des Orts in z-Richtung, da die Fluoreszenz von Molekülen außerhalb der Fokusebene

nicht scharf auf das Pinhole abgebildet wird und damit zum Teil ebenfalls geblockt wird. Als Pinhole kann auch ein Detektor dienen, der ein sehr kleines Detektorelement besitzt. Typische Größen für den Pinholdurchmesser sind im Bereich von  $50 - 200 \mu\text{m}$ .

In der vorliegenden Arbeit wurde ein konvokaler Aufbau verwendet. Das Fluoreszenzlicht wurde mit einem elliptischen Spiegel, mit dem auch das Anregungslicht auf die Probe gelenkt wurde, eingesammelt und auf eine Avalanche-Photodiode gelenkt, die gleichzeitig auch als Pinhole diente.

### Einzelne Moleküle im Fokus

Es gibt zwei Möglichkeiten, um zu gewährleisten, dass nur ein Molekül angeregt wird und damit Fluoreszenzlicht aussendet: die räumliche und die spektrale Selektion.

Bei der räumlichen Selektion wird die Konzentration der Sonde in der Probe reduziert. Vor allem bei Raumtemperaturmessungen, bei denen dies die einzige Möglichkeit zur Selektion ist, wird die Konzentration soweit gesenkt, daß sich tatsächlich nur ein einzelnes Molekül im Fokus befindet.

Zum anderen gibt es die spektrale Selektion. Sie beruht darauf, daß immer nur ein Molekül in Resonanz mit dem Anregungslicht sein darf. Bei tiefen Temperaturen ist die Linienbreite der Nullphononenlinie, die zur Anregung genutzt wird, sehr schmal ( $\approx 100 \text{ MHz}$ ). Daher ist es möglich, daß mehrere Moleküle sich im selben Fokussvolumen befinden und dennoch durch die spektrale Selektion einzeln detektiert werden können. Da sich im Fokus (ca.  $1 \mu\text{m}^3$ ) immer noch eine sehr große Anzahl von Lösungsmittelmolekülen befindet (ca.  $1^{10}$ ), kann man selbst bei der maximalen Anzahl von spektral noch separierbaren Sondenmolekülen (bei 30 GHz Scanbereich des Lasers: 300 Moleküle) davon ausgehen, daß die Sondenmoleküle nicht miteinander wechselwirken.

### Spuren von einzelnen Molekülen

Veränderungen in der Umgebung oder innerhalb eines Moleküls führen zu Verschiebung seiner Absorptionsfrequenz. Um diese Änderungen beobachten zu können ist es notwendig die Absorptionsfrequenz zeitabhängig zu messen. Dazu zeichnet man eine Abfolge von Einzelmolekülspektren auf und trägt diese zeitlich geordnet nacheinander auf. Dadurch erhält man eine dreidimensionale Fläche. Zur leichteren Bearbeitung und Auswertung kann die Koordinate der Signalhöhe (die anderen beiden sind Zeit und Frequenz) farblich kodiert werden, so daß die Grauschattierung oder der Farbverlauf die Signalintensität wiedergibt. An der spektralen Stelle, an der ein Molekül sitzt entsteht so eine Linie gleicher Farbe, die Spur dieses Moleküls (siehe Abb. 2.4). Auf diese Weise kann man Frequenzänderungen einzelner Moleküle sehr leicht erkennen.



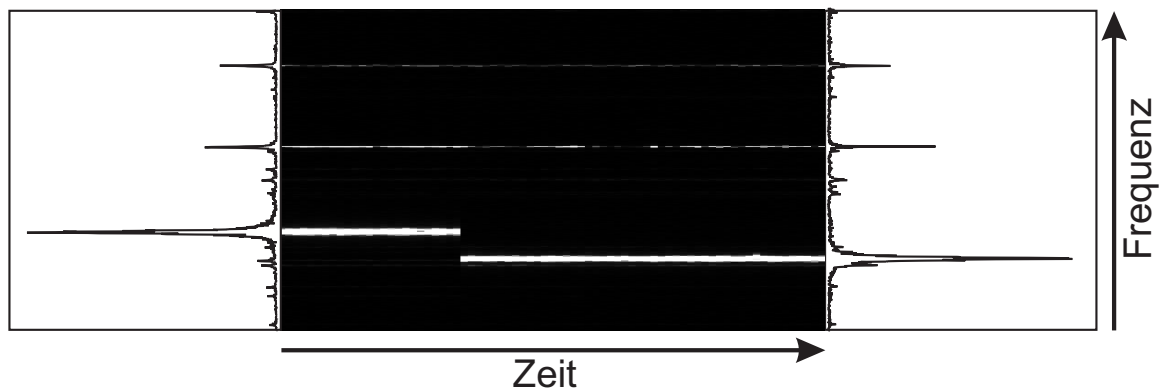


Abb. 2.4: Spuren von einzelnen Molekülen. An der linken und rechten Seite ist jeweils das erste und das letzte Einzelmolekülspektrum der Spur zur Verdeutlichung angefügt. Die Intensität ist in eine Grauskala umgerechnet (hier: hell  $\rightarrow$  hohe Intensität, dunkel  $\rightarrow$  niedrige Intensität) und die einzelnen Spektren sind zeitlich geordnet aneinandergesetzt. Die hellen Streifen entsprechen spektralen Positionen von einzelnen Molekülen. Das intensivste Molekül ändert seine Absorptionsfrequenz bei ca.  $1/3$  der Zeit.



# Kapitel 3

## Messaufbau, Probensystem und Simulation der Einbaulagen

### 3.1 Messaufbau

#### 3.1.1 Lochbrennexperiment

Zur Detektion von spektralen Löchern wurden alle vorliegenden Messungen an einem Fluoreszenzaufbau durchgeführt (siehe Abb. 3.1). Er besteht im Wesentlichen aus vier Elementen: der Lichtquelle (hochauflösender Ringlaser), der Strahloptik, dem Kryostaten und der Messausrüstung (Photomultiplier mit nachgeschalteter Elektronik).

#### Lasersystem

Das Lasersystem bestand aus einem Anregungs- und einem Farbstoffringlaser. Der Anregungslaser, ein Argonionenlaser Coherent Innova 90 mit einer Ausgangsleistung von 6 W pumpte den Farbstoffringlaser. Es wurde Rhodamin 6G als Farbstoff verwendet. Mit diesem war es möglich einen Bereich von 565 – 615 nm ( $16260 - 17699 \text{ cm}^{-1}$ ) durchzustimmen. Der Farbstoffringlaser hatte damit typischerweise eine Ausgangsleistung von 250 – 300 mW, abhängig von der eingestellten Wellenlänge. In der Laser-Cavity befinden sich zwei Etalon und ein doppelbrechender Filter um genau eine Lasermode auswählen zu können. Dadurch erreicht das System eine Linienbreite von unter 1 MHz. Diese liegt damit um Größenordnungen unter den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Linienbreiten und kann daher vernachlässigt werden. Mit Hilfe eines externen, temperaturstabilisierten Referenzetalons wird der Ringlaser aktiv moden- und frequenzstabilisiert. Die Frequenzdrift des Lasers beträgt einige MHz/Stunde und ist im Rahmen dieser Experimente vernachlässigbar. Mit Hilfe einer verkippbaren Brewsterplatte innerhalb der Laser-Cavity ist es möglich die optische Weglänge der Cavity zu verändern und damit die Wellenlänge des Lasers elektronisch gesteuert über einen Bereich von 30 GHz durchzustimmen. Der

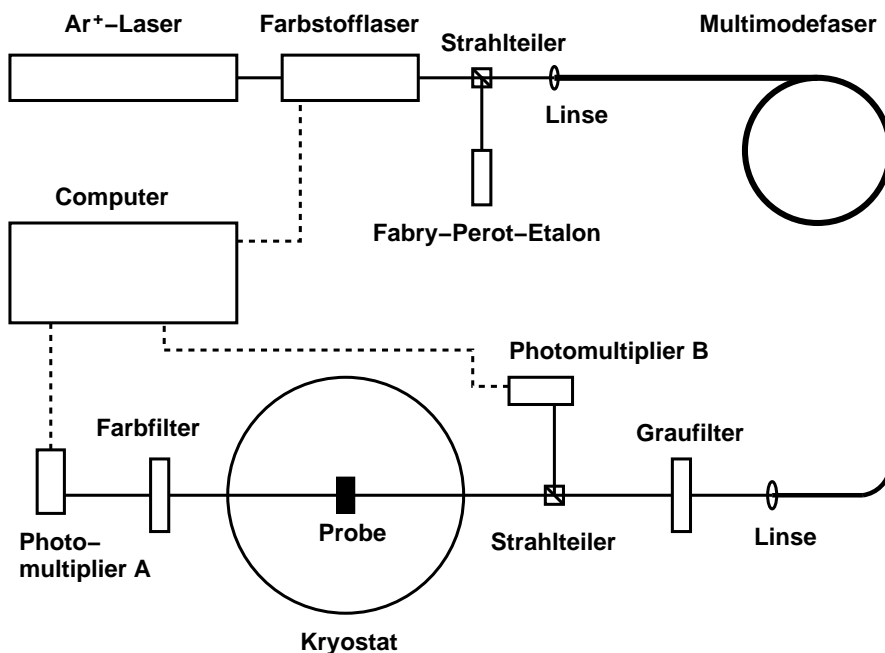


Abb. 3.1: Experimenteller Aufbau für Lochbrennexperimente mit Lasersystem, Kryostat, Optik und Messwerterfassungssystem. Für Breitbandscans wird das Lasersystem durch Umstecken des Lichtleiterkabels durch einen Gittermonochromator ersetzt.

durchstimmbarer Frequenzbereich wird mit Hilfe eines Fabry-Perot-Interferometers (FPI) kalibriert. Der freie Spektralbereich der verfügbaren FPIs war genau definiert (0.3 / 1.5 / 7.5 GHz). Um die absolute Wellenlänge zu bestimmen, stand ein an diesem Lehrstuhl gebautes Michelson-Interferometer zur Verfügung. Es verfügt über eine Genauigkeit von ca. 100 MHz [94].

### Brenn- und Auslesevorgang

Die Laserintensität zwischen Brennen und Auslesen der Löcher unterscheidet sich um drei bis vier Größenordnungen, um ein mögliches Nachbrennen während des Auslesevorgangs zu vermeiden. Zum Abschwächen werden Graufilter mit unterschiedlichen optischen Dichten verwendet.

### Kryostat

Die Probe wurde in einen Kryostaten eingebaut, mit dessen Hilfe sie bis auf 2.5 K gekühlt werden konnte. Verwendet wurde das Modell 07 311 der Firma Leybold-Heraeus. Es enthält einen separaten Helium-Vorratstank, der über eine Kapillare mit der Probenkammer verbunden ist. Durch diese kann flüssiges Helium zu Probenkammer fließen. Der Durchfluss wird durch ein Nadelventil kontrolliert. Durch

Pumpen an der Probenkammer wird ein Druckgradient über der Kapillare erzeugt, wobei das Nadelventil so eingestellt ist, daß ein konstanter Heliumdurchfluss vorliegt. Beim Eintritt in die Probenkammer verdampft das Helium und kühlt dabei die Probe. Die Temperaturregelung erfolgt durch Gegenheizen mit Hilfe eines Eigenbaureglers. Damit kann eine Temperaturgenauigkeit von ca. 10 mK (bei 4 K) erreicht werden. Die Temperatur ist in einem Bereich von 2.5 bis 40 K konstant regelbar [95].

### Messequipment

Als Detektoren wurden selektierte baugleiche Photomultiplier (Hamamatsu R-928) verwendet. Als Spannungsversorgung diente ein rauscharmes Hochspannungsnetzteil vom Typ Thorn EMI PM 28 B. Der von den Detektoren erzeugt Strom ist bei geeigneter Wahl der Versorgungsspannung (300 - 800 V) näherungsweise proportional zur Lichtintensität. Rauscharme Strom-Spannungs-Verstärker (HMS Model 564) wandeln das Signal in eine Spannung um. Dieses wurde mit Hilfe eines Tiefpassfilters ( $\approx 100$  Hz) in Form von RC-Gliedern geglättet und dann über Analog-Digital-Wandlerkarten (Computerboards PCI-DAS 1200 oder Computerboards CIO-DAS 802) in einen Rechner eingelesen. Während der Messung steuert ein am Lehrstuhl geschriebenes Computerprogramm die Messung.

### 3.1.2 Einzelmolekülexperiment

Im Zuge dieser Doktorarbeit war es meine Aufgabe einen Aufbau für Einzelmolekülspektroskopie aufzubauen, und das dafür notwendige Know-how am Lehrstuhl zu etablieren. Einzelne Moleküle werden in Fluoreszenz detektiert. Daher besteht der Aufbau im Grunde aus den gleichen vier Grundkomponenten, wie der oben beschriebene (siehe Abb 3.2).

### Lasersystem

Es wurde das gleiche Lasersystem, wie auf Seite 37 beschrieben, verwendet.

### Kryostat

Die Einzelmolekülexperimente wurden in einem Kryostaten durchgeführt, mit dem man Temperaturen bis zu 2.4 K erreichen kann. Es handelt sich dabei um das Modell UTREKS-LSO, das am Institute of Physics, University of Tartu, Estland, gefertigt wurde. Die Probenkammer ist über zwei Kapillaren mit der Heliumvorratskammer verbunden. Dadurch kann sowohl flüssiges als auch gasförmiges Helium in die Probenkammer geleitet werden. Für die Messungen bei 2.4 K wurde die Probenkammer mit flüssigen Helium geflutet und dann der Druck in der Kammer auf 20 mbar abgesenkt. Bei den Messungen von 6 K und mehr wurde ein konstanter Gasstrom vom

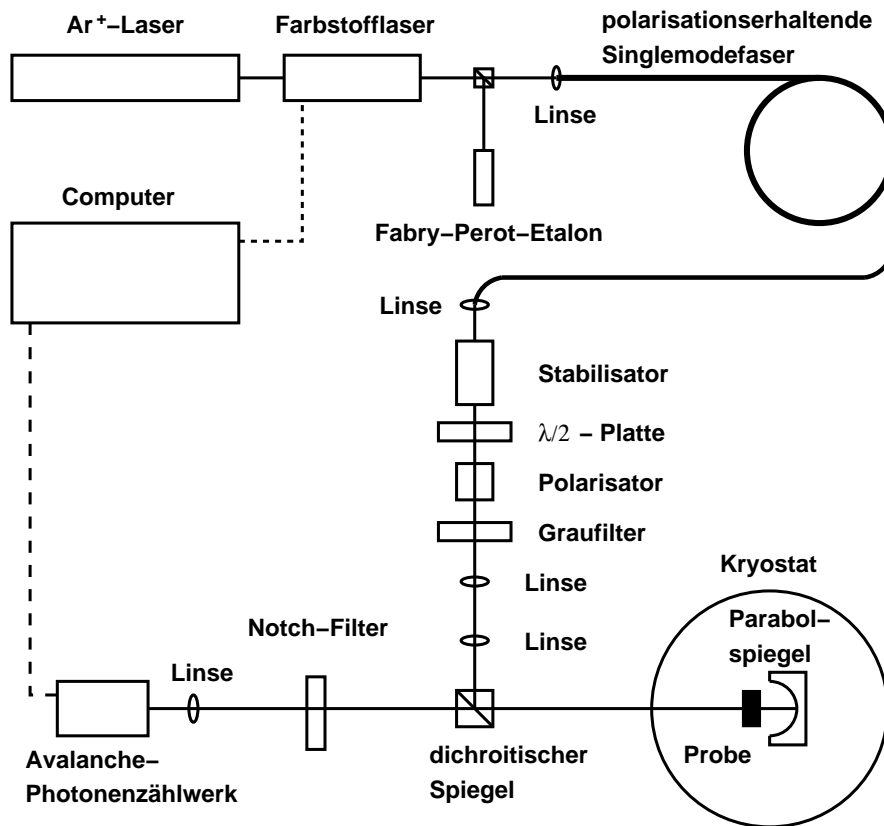


Abb. 3.2: *Experimenteller Aufbau für Einzelmolekülexperimente mit Lasersystem, Kryostat, Optik und Messwerterfassungssystem.*

Heliumvorratsgefäß durch die Probenkammer etabliert. Die Temperatur wurde dann mit Hilfe eines Temperaturreglers konstant gehalten. Der Temperaturregler konnte sowohl den Gasstrom variieren, als auch mit Hilfe eines Heizdrahts die Probenkammer heizen. Auf diese Weise konnte die Temperatur auf 0.2 K konstant gehalten werden.

### konvokaler Strahlengang

Das Laserlicht wurde mit Hilfe einer polarisationserhaltenden Faser an den Messplatz geführt. Die Intensitätsschwankungen wurde mit Hilfe eines Laserleistungsstabilisators (Typ LS-PRO VIS der Firma LOT Oriel Gruppe) gefiltert. Zudem wurde die Intensität mit zwei unterschiedlichen Methoden den jeweiligen Bedürfnissen angepasst. Um den groben Bereich zu wählen wurden Graufilter benutzt. Diese konnten während der Messung nicht verändert werden, da sich damit auch der Fokus auf der Probe verschoben hätte. Um auch während der Messung die Intensität anpassen zu können, wurde eine  $\lambda/2$  Platte mit anschließendem Polarisator benutzt. Die Platte dreht die Polarisation, so daß der Polarisator einen entsprechenden Teil der Gesamtintensität wegschneidet. Der Strahl wurde dann

aufgeweitet, damit der Parabolspiegel, der im Kryostaten das Laserlicht auf die Probe fokussierte, voll ausgeleuchtet war. Mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels (Dichroic Q 595 LP (SN 35310), AHF Analysetechnik, Tübingen) wurde das Laserlicht in den Kryostaten eingekoppelt. Durch diesen Spiegel und durch einen Notchfilter (Emitter HQ 645/75 (SN 35196), AHF Analysetechnik, Tübingen) wurde das Fluoreszenzlicht vom Anregungslicht separiert. Um das Laserlicht auf die Probe zu fokussieren und das Fluoreszenzlicht einzusammeln, wurde ein Parabolspiegel verwendet, da dieser aufgrund seiner Bauform eine Numerische Apertur von  $\approx 1$  hat. Dieser wurde freundlicherweise von Michel Orrit (MoNOS, Universität Leiden) zur Verfügung gestellt. Der Spiegel wurde mit hoher Präzision hergestellt. Die Winkelabweichung von der Parabolform ist kleiner 0.1 mrad und die Oberflächenrauigkeit ist kleiner als 10 nm. Damit wird das Anregungslicht auf einen Spot von  $2 \mu\text{m}$  Durchmesser fokussiert. [96]

### Einsammeleffizienz des Messaufbaus

Die Gesamteffizienz  $C_{tot}$  eines Messaufbaus zur Detektion von einzelnen Molekülen lässt sich schreiben als:

$$C_{tot} = C_{geom} \times C_{PD} \times C_{filter} \times C_{refl} \quad (3.1)$$

$C_{PD}$  ist die Quanteneffizienz der Photodiode,  $C_{filter}$  die Transmission der Langpassfilter und  $C_{refl}$  der Bruchteil der Transmission durch Reflexionsverluste.  $C_{geom}$  ist ein Faktor, der die Geometrie der Lichteinsammlung berücksichtigt. Im vorliegenden Experiment haben die einzelnen Koeffizienten folgende Werte:

$C_{geom}$	$C_{PD}$	$C_{filter}$	$C_{refl}$
0.5	0.6	0.8	0.55

Damit ergibt sich für  $C_{tot}$  ein Wert von 0.132.

### Messequipment

Als Detektor wurde in diesem Experiment ein Photonen-zählwerk (SPCM-AQR-13, PerkinElmer) mit einer integrierten Avalanche-Photodiode verwendet. Das Detektorelement der Diode hatte eine Dunkelzählrate kleiner 250 counts/s. Mit einer Kantenlänge von  $200 \mu\text{m}$  wirkt es im konvokalen Aufbau als Pinhole zur räumlichen Begrenzung des detektierten Bereichs. Der Detektor hatte eine maximale zeitliche Auflösung von 50 ns. Die vom Photonen-zählwerk erzeugten Pulse wurden mit einer PCI-Counterkarte Modell 6602 von National Instruments in den Computer eingelesen. Diese Karte arbeitete mit einer maximalen Frequenz von 80 MHz. Gesteuert wurde die Messung durch verschiedene selbstentwickelte Programme, die in den Programmierumgebungen Labwindows/CVI 5.0 und LabView 7.0 realisiert wurden. Die gemessenen Daten, vor allem die große Menge an Daten, die bei den zeitabhängigen Messungen entstanden, wurden ebenfalls mit selbstgeschriebenen Programmen

weiterverarbeitet, um die relevanten Ergebnisse zu separieren. Es wurden Spuren von einzelnen Molekülen aufgezeichnet. Die größtmögliche zeitliche Auflösung dieser Spuren, der zeitliche Abstand zweier aufeinander folgender Einzelspektren, war durch die Scangeschwindigkeit des Lasers begrenzt und betrug 500 ms. Für Spuren wurden als Standard Spektren mit einer Dauer von einer Sekunde aufgezeichnet. Sie bestanden aus 1000 Datenpunkten zu je 1 ms.

## 3.2 Probensystem

Die am besten für Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen geeigneten Farbstoffe sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie bestehen aus mehreren Benzoleinheiten und weisen dadurch ein ausgedehntes delokalisiertes Elektronensystem auf. Besonders das extrem geringe Bleichen zeichnet diese Molekülgruppe aus. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Terrylen und methyliertes Terrylen gelöst in protoniertem und deuteriertem *n*-Hexadekan verwendet.

### 3.2.1 Lösungsmittel

Diesel und Heizöl besteht zu einem Großteil aus Hexadekan. Friert man *n*-Hexadekan (p-HD) ein, bildet sich eine Shpol'skiï Matrix, eine übersättigte gefrorene Lösungen mit polykristalliner Struktur, die sich im Ungleichgewicht befindet. In *n*-Hexadekan sind alle Moleküle planar in *s-trans* Konformation. Protoniertes *n*-Hexadekan bildet im Festkörper eine trikline Struktur mit folgenden Parametern [97]:

a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
4.29 Å	4.81 Å	20.87 Å	91.9°	80.5°	106.9°

Als Vergleichssystem wurden Messungen auch in deuteriertem *n*-Hexadekan (d-HD) durchgeführt. Bei diesem Lösungsmittel sind alle Wasserstoffe durch Deuterium ersetzt. Aufgrund des doppelten Atomgewichts und des asymmetrischen Potentials der Bindung zwischen den Deuteron- und den Kohlenstoff-Atomen, nimmt man an, dass sich der effektive Bindungsabstand verringert. Dadurch können sich die Lösungsmittelmoleküle stärker aneinander annähern. Der Raum für eingeschlossene Farbstoffe nimmt ab. Dadurch erhöht sich die Wechselwirkung der Sonde mit dem Gitter und an der Methylgruppe liegt ein höheres Potential an. Dieser Effekt ist vergleichbar damit, dass bei protoniertem Hexadekan ein äußeren Druck von einigen kBar angelegt wird.

Die Herstellung von Proben zur Messung war denkbar einfach. Von dem ent-



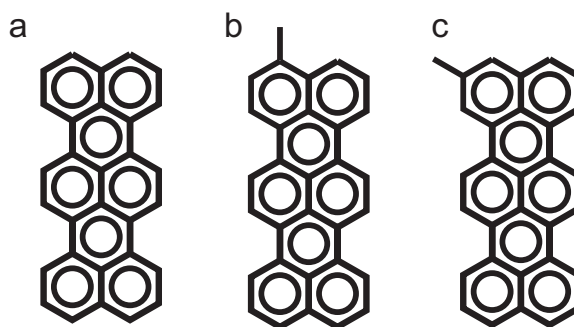


Abb. 3.3: a) Terrylen, b) Alphamethylterrylen, c) Betamethylterrylen

sprechenden Farbstoff wurde nur ein möglichst kleiner Krümel in ca. 30-40 ml *n*-Hexadekan gegeben. Die Löslichkeit der Farbstoffe ist so gering, daß die entstandene Lösung oft direkt zur Einzelmolekülspektroskopie verwendet werden konnte. Nur manchmal wurde sie noch um einen Faktor 10 verdünnt, um einen spektralen Überlapp verschiedener Moleküle zu verhindern. Beim Einfrieren bilden die Proben einen weißen undurchsichtigen Polykristall.

### 3.2.2 Farbstoffe

#### Terrylen

Terrylen (T) (siehe Abb. 3.3 a) war das dritte Molekül, das für Einzelmolekülspektroskopie nach Pentacen [32, 33] und Perylen [85] verwendet wurde. In der erstmaligen Messung wurde Terrylen in Polyethylen gelöst [86, 87]. In der auch hier verwendeten Kombination mit Hexadekan als Lösungsmittel wurde es durch Plakhotnik et al. eingeführt [103].

Terrylen ( $C_{30}H_{16}$ ) ist ein höheres Homolog von Perylen und besteht aus drei Naphthalin Einheiten (Hersteller: W. Schmidt, Institut für PAH-Forschung,

Molekulargewicht	$376.46 \text{ g mol}^{-1}$
Schmelzpunkt	$510 \text{ }^\circ\text{C}$
maximale Absorbtion	$17487.1 \text{ cm}^{-1}$ [75]
Fluoreszenzquanteneffizienz bei Raumtemperatur	0.70 [98]
Fluoreszenzquanteneffizienz bei Tieftemperatur	$\approx 0.69$ [99]
Extinktionskoeffizient	$794001 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [100]
Absorptionsquerschnitt bei Tieftemperatur	$\approx 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ [99]
Fluoreszenzlebensdauer	$4.4 \pm 0.2 \text{ ns}$ [101]
Sättigungsintensität	$80 \pm 30 \text{ mW cm}^{-2}$ [102]
Emissionsrate bei Tieftemperatur	$10^7 \text{ Photonen/s}$ [103]

Tab. 3.1: Bekannte Daten von Terrylen.

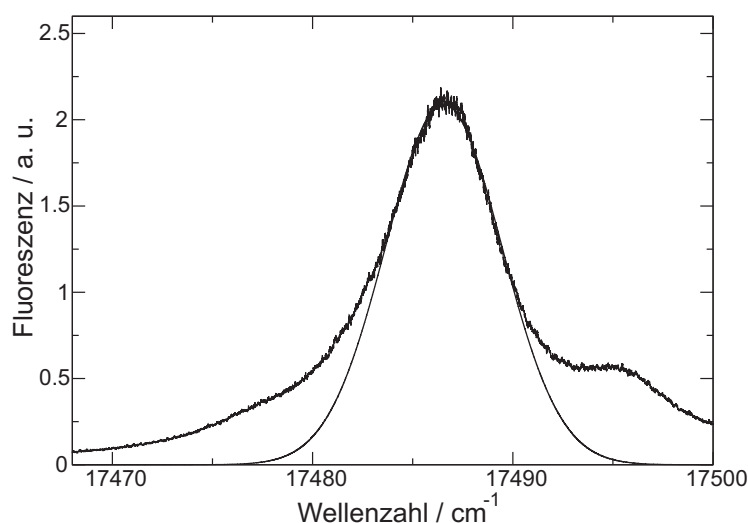


Abb. 3.4: Fluoreszenzanregungsspektrum von Terrylen in *n*-Hexadekan. Inhomogene Verbreiterung des Peak P1 (siehe Abb. 3.5) mit einem Gaußfit ( $2\sigma = 5.8\text{cm}^{-1}$ ). Die Abweichung vom Fit ist deutlich zu erkennen. Es wurde derselbe Messaufbau wie auf Seite 38 beschrieben verwendet, als Anregungslichtquelle jedoch ein Autoscanlaser.

Flurstraße 17, 86926 Greifenberg am Ammersee, Deutschland). Es wurde bereits 1956 erstmals synthetisiert [100]. Terrylen ist ein Farbstoff, der in einer Vielzahl von Experimenten benutzt worden ist. Einen kleinen Teil der gemessenen Daten von Terrylen gibt Tabelle 3.1 wieder. Mit seiner Hilfe wurden TLSe in Polymeren [90, 104], in Einkristallen und in Polykristallen [104–108] wie auch in Shpol'skiĭ-Systemen [75, 99, 102, 104, 109–115] untersucht. Es wurden die Effekte von konstanten und hochfrequenten elektrischen Feldern auf die optischen Übergänge einzelner Moleküle bestimmt [106, 113]. Es wurden für einzelne Moleküle spezielle Effekte wie Bunching und Antibunching und auch Rabi-Oszillationen gemessen [116]. Die Eigenschaften des Triplett wurden studiert [105, 107, 117, 118]. Es wurden noch viele andere Experimente an diesem Molekül durchgeführt, so daß viele seiner Eigenschaften bekannt sind. Die Messungen an Terrylen selbst sollten als Referenz zu den eigentlich interessanten methylierten Proben dienen. Wie sich jedoch herausstellte, gibt es noch immer Effekte an Terrylen die nicht bekannt sind. In Abbildung 3.5 a) ist das Fluoreszenzanregungsspektrum von Terrylen in protoniertem *n*-Hexadekan gezeigt. Messungen wurde an der mit P1 markierten Stelle durchgeführt wurden.

Terrylen in *n*-Hexadekan (T/p-HD) wurde neben anderen Farbstoff/Lösungsmittelkombinationen von Palewska et al. [119] mit der Methode der Total Luminescence Spectroscopy untersucht [120–122]. Bei dieser Art der Spektroskopie wird die Intensität der Fluoreszenz sowohl in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz als auch der Fluoreszenzfrequenz detektiert. Daraus lassen sich unterschiedliche Einbaulagen erkennen.

Sie konnten insgesamt 5 Banden unterscheiden. Es gibt zwei dominante Einbaula-

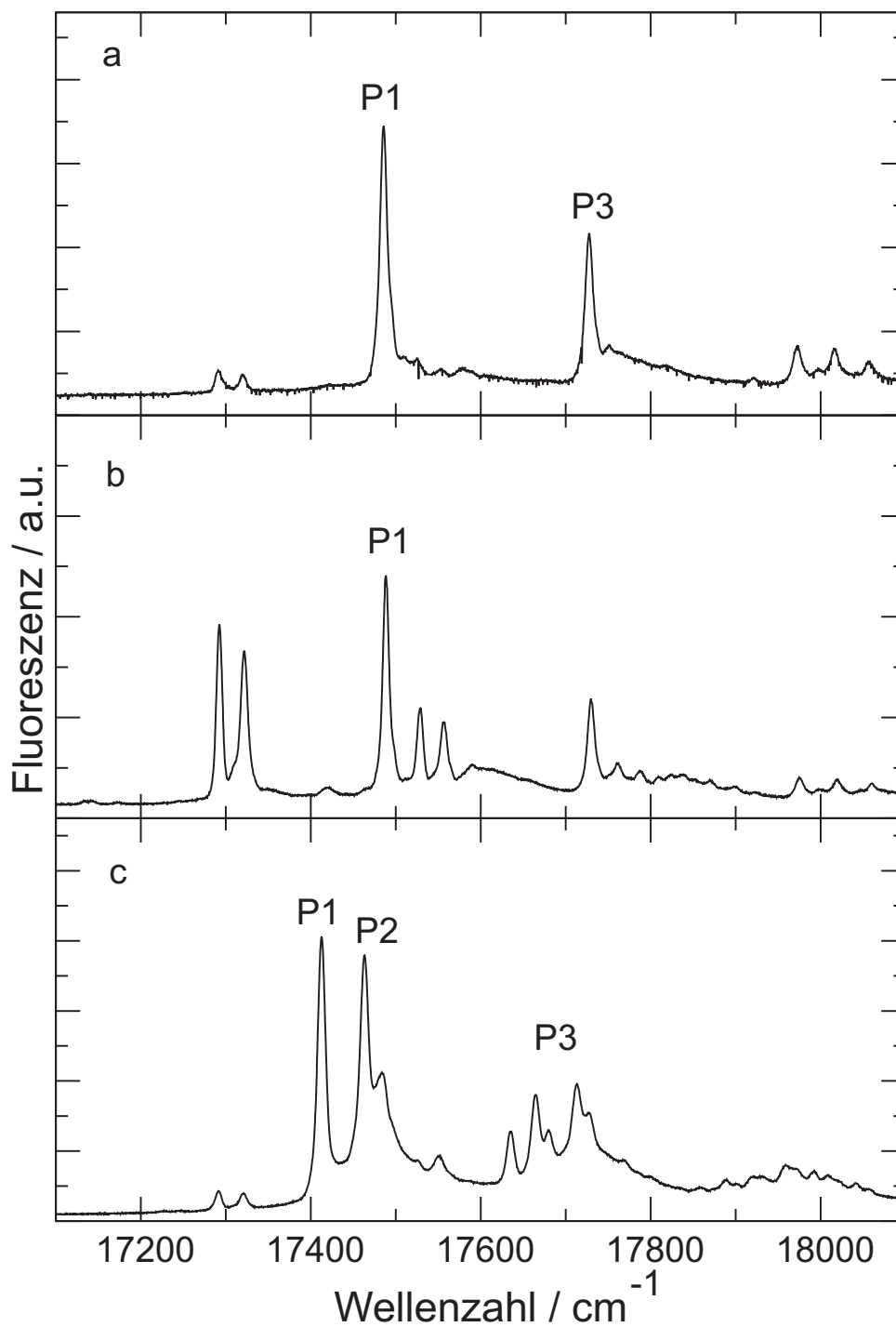


Abb. 3.5: Fluoreszenzanregungsspektren von a) Terrylen b) Alphamethylterrylen c) Betamethylterrylen in protoniertem *n*-Hexadekan. Am Peak P1 wurden die Messungen durchgeführt. Man beachte, daß zur besseren Darstellung die *y*-Skala bei b) um etwa einen Faktor 10 gegenüber a) und c) vergrößert ist.

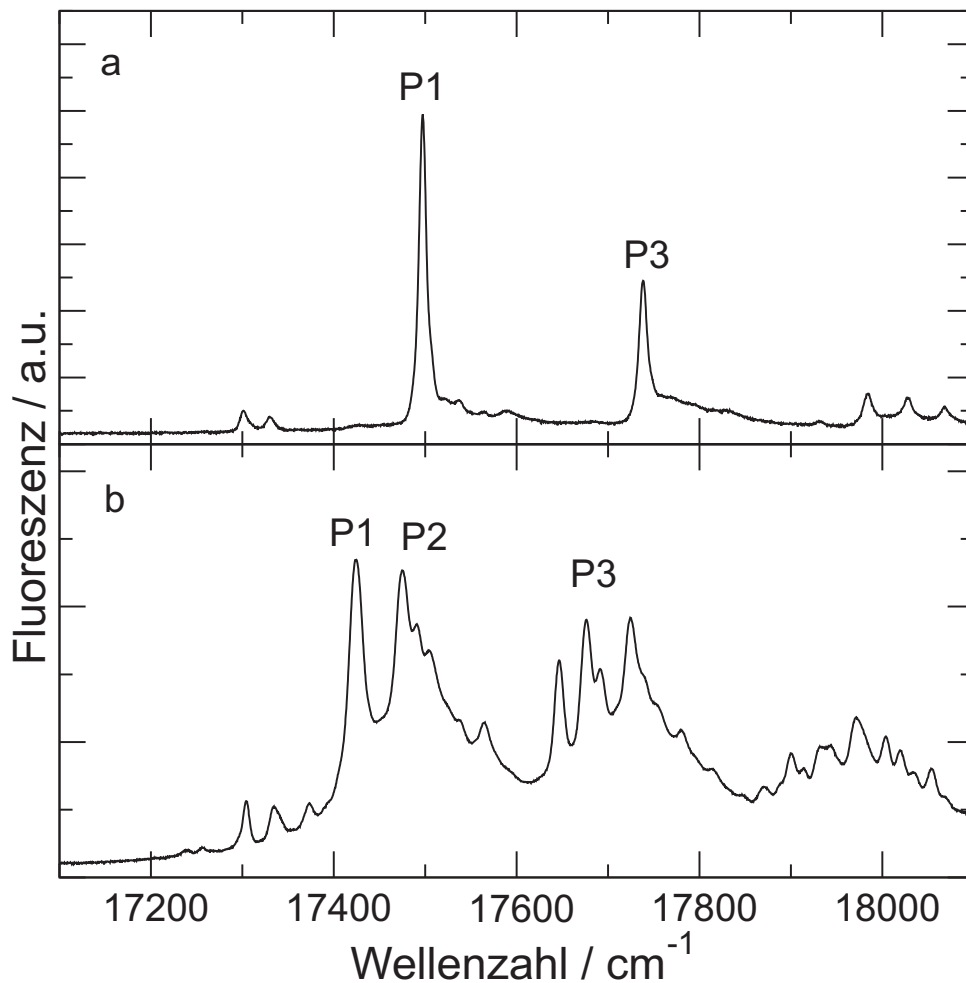


Abb. 3.6: Fluoreszenzanregungsspektren von a) Terrylen b) Betamethylterrylen in deuteriertem *n*-Hexadekan. Die Verschiebung des 0–0 Übergangs im Vergleich zur protonierten Matrix beträgt jeweils  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien. Am Peak P1 wurden die Messungen durchgeführt.

gen bei  $17749 \text{ cm}^{-1}$  (Site A) und  $17487 \text{ cm}^{-1}$  (Site B). Site A zeigt eine stärkere inhomogene Verbreiterung und eine ausgeprägtere Phononenseitenbande als Site B. Nach Palewska et al. ist dies ein Indikator für eine effektive Elektron-Phonon-Kopplung und dafür, dass diese Moleküle in ihrer Lage nicht fest sind, also einen Freiheitsgrad in ihrer Orientierung besitzen. Sie schlugen daher eine bestimmte Zuordnung der Mikroumgebung vor. Sie nehmen an, daß sich Moleküle der Site B in einer geordneteren Umgebung befinden, wie sie vorliegt, wenn diese Moleküle Gittermolekülen ersetzen. Eine größere Unordnung wie in Site A entsteht, wenn Moleküle in Gitterdefekte eingebaut werden. Im gezeigten Fluoreszenzanregungsspektrum entspricht die Site A dem Peak P1 und die Site B dem Peak P3 (siehe Abb. 3.5). Abbildung 3.4 zeigt das Fluoreszenzanregungsspektrum von P1. Zur Aufzeichnung wurde derselbe Aufbau wie auf Seite 38 beschrieben verwendet. Als

Anregungslichtquelle wurde jedoch ein über die Bande durchstimmbarer Autoscanlaser Coherent 899 benutzt. Der eingezeichnete Fit entspricht einer Gaußkurve mit  $2\sigma = 5.8 \text{ cm}^{-1}$ . Man erkennt deutlich die Abweichungen von der Gaußkurve. Neben der Site A und Site B gibt es nach Palewska et al. zusätzlich drei schwächere Sites C, D und das Stereoisomer X, deren Absorption in der Nähe der Site B liegt [119]. Im Fluoreszenzanregungsspektrum sind diese Sites zu schwach, als dass sie vom Untergrund unterschieden werden könnten.

Insgesamt ist also festzuhalten, daß es für Terrylen in Hexadekan mehrere Einbaulagen gibt, die einer Verteilung unterliegen.

Bei Terrylen in Hexadekan ist es auch möglich spektrale Löcher zu brennen. Die maximale Lochtiefe betrug 15 % bei sehr langen Brennzeiten (Stunden). Bei Einzelmolekülmessungen war es möglich Moleküle über mehrere Stunden hinweg zu beobachten. Ihre Stabilität bezüglich der optischen Anregung ist sehr hoch. Daher kann man davon ausgehen, daß die Lochbrennprozesse photophysikalischer Natur sind. Durch die optische Anregung wird Energie im Gitter deponiert. Dies bewirkt Umlagerungen in der Umgebung des Moleküls oder des Moleküls selbst.

Das Fluoreszenzanregungsspektrum von Terrylen in deuteriertem *n*-Hexadekan ist in Abbildung 3.6 a) zu sehen. Das Spektrum ist praktisch identisch zum protonierten Fall bis auf eine Blauverschiebung von  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

### **methyliertes Terrylen**

Methyliertes Terrylen stand in zwei unterschiedlichen Formen zur Verfügung. Diese beiden Proben wurden eigens für diese Experimente freundlicherweise von André Gourdon et al. (NanoSciences Group, Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES - CNRS), 29 Rue J. Marvig, P.O. Box 4347, F-31055 Toulouse Cedex, Frankreich) synthetisiert. Sie unterscheiden sich jeweils in der Lage der Methylgruppe am Molekül (siehe Abb.3.3 b/c).

**Alphamethylterrylen (AMT)** (siehe Abb. 3.3 b) besitzt eine Methylgruppe die parallel zur langen Molekülachse ausgerichtet ist. Das Fluoreszenzanregungsspektrum in protoniertem *n*-Hexadekan ist in Abbildung 3.5 b) zu sehen. Die Löslichkeit von AMT ist um ca. einen Faktor 10 geringer als von Terrylen. In allen drei Fluoreszenzanregungsspektren sind bei  $17300 \text{ cm}^{-1}$  und  $17330 \text{ cm}^{-1}$  Peaks zu sehen. Es wird davon ausgegangen, daß dies Verunreinigungen sind, die bei der Probensynthese entstehen. Die absolute Intensität dieser Peaks ist bei allen drei Spektren in Abbildung 3.5 in etwa gleich. Bei dem Fluoreszenzanregungsspektrum von AMT wurde lediglich zur besseren Sichtbarkeit eine um Faktor 10 größere Skala gewählt. Die maximale Absorption liegt an derselben Frequenz wie bei T/p-HD. Einzelmolekülexperimente wurden an dem Peak P1 durchgeführt.

An den beiden Peaks der Verunreinigung und den drei niederenergetischen Peaks von AMT wurden Lochbrennexperimente durchgeführt. Es konnten keine auswertbaren Löcher gebrannt werden.

**Betamethylterrylen (BMT)** (siehe Abb. 3.3 c) besitzt eine Methylgruppe die einem Winkel von  $60^\circ$  zur Längsachse des Moleküls absteht. Sie hat damit den

größtmöglichen Abstand zu den restlichen Wasserstoffatomen des Moleküls. Das Fluoreszenzspektrum in protoniertem *n*-Hexadekan ist in Abbildung 3.5 c) zu sehen. Seine Struktur ist deutlich reichhaltiger als von T/HD. Der 0–0 Übergang liegt bei  $17414\text{ cm}^{-1}$  und weist damit eine Rotverschiebung von  $73\text{ cm}^{-1}$  durch die Methylgruppe auf. Im deuterierten Lösungsmittel (siehe Abb. 3.6 b) sieht man eine deutliche Verbreiterung der Linien. Der 0–0 Übergang ist auch hier im Vergleich zur protonierten Matrix um  $10\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben. Auch hier wurden die Messungen am Peak P1 durchgeführt.

### 3.3 Simulation der Einbaulagen

#### Methoden

Für diese Arbeit wurde eine kombinierte quantenmechanische (QM) und molekularmechnische (MM) Berechnung der Einbaulagen von Terrylen in *n*-Hexadekan von Christina Scharnagel durchgeführt [123]. Dabei wurde zur Beschreibung des Farbstoffs eine semi-empirische Molekül-Orbital-Theorie benutzt [124]. Für das *n*-Hexadekangitter wurde klassische Molekularmechnik unter Verwendung der verbesserten charmm 22 Kraftfelder für Alkane angewendet [125, 126]. Der Aufbau des Simulationsmodells und die QM/MM Rechnungen wurden mit dem Computerprogramm CHARMM (Version 28b2) durchgeführt [127]. Die elektronischen Absorptionsspektren wurden mit der semi-empirischen ZINDO1/S RHF SCF-SCI Methode (Computerprogramm ArgusLab 4.0 [124, 128], Parametrisierung von Zerner [129]). Für die Konfigurationswechselwirkung wurden Einelektronenanregungen aus den 60 höchsten besetzten Orbitalen in die 60 niedrigsten unbesetzten berücksichtigt.

#### Erzeugung des Gitters

Das *n*-Hexadekangitter ist triklin und in der Einheitszelle sitzt jeweils ein Molekül [97]. Die Matrix wurde mit CHARMM aufgebaut, so dass die Längsachse der Hexadekane in etwa in einem Winkel von  $20^\circ$  zur *c*-Achse liegen. Zur Optimierung des Gitters wurden alle Hexadekane innerhalb von  $14\text{ \AA}$  berücksichtigt. Gitterparameter und die Geometrie der Moleküle wurde zugleich unter Benutzung des Angepassten Basis Newton Raphson Algorithmus (ABNR, Energieschwelle  $0.1\text{ kcal/mol}$ ) optimiert. Dann wurde das System aufgeheizt und für  $1\text{ ns}$  bei  $20\text{ K}$  equilibriert, gefolgt von  $1\text{ ns}$  Dynamik bei konstanter Teilchenzahl, Druck und Temperatur. Konstanter Druck ( $P = 1\text{ atm}$ ) und Temperatur ( $T_0 = 20\text{ K}$ ) wurden mit Hilfe eines erweiterten Systemalgorithmus erzeugt [130–132]. Nach 50 Zyklen der Optimierung des Gitters und der Moleküle mit ABNR waren die Gitterparameter in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [97]:

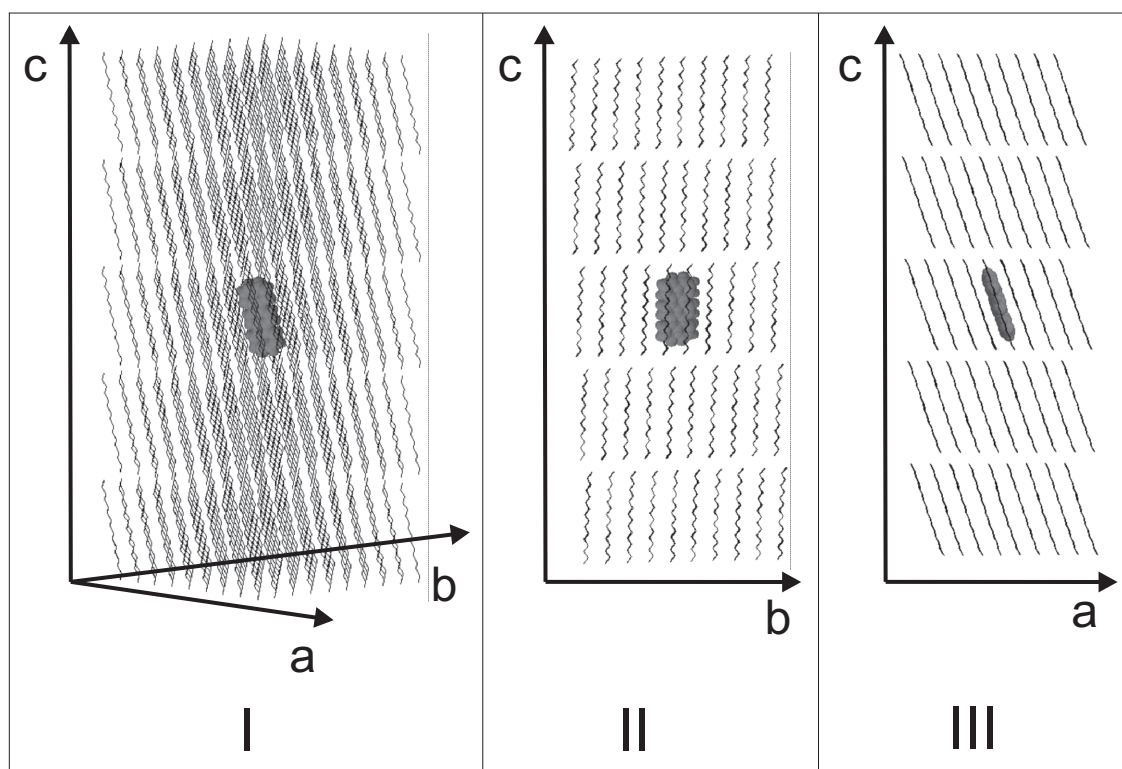


Abb. 3.7: Quantenmechanisch berechnete Geometrie von *n*-Hexadekan, ein triklinen Gitter, das eingebaute Terrylen ist in Einbaulage 1 (siehe Abb. 4.8). I) räumliche Ansicht, II) Blick auf *c*-*b*-Ebene, III) Blick auf *c*-*a*-Ebene

a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
4.01 Å	4.45 Å	20.63 Å	89.03°	91.53°	104.63°

Die lange Achse des Hexadekans ist um 20° im Vergleich zur *c*-Achse verkippt. Die Hexadekane bleiben in der *trans* Konformation. Die Energie des Kristalls ist am Schluss der Optimierung -24.06 kcal/mol.

### Farbstoff in *n*-Hexadekan

Ausgehend von diesem Gitter wurden zur Berechnung der Einbaulagen fünf übereinander gestapelte Pakete von 11 mal 11 Einheitszellen extrahiert um die Simulation zu erleichtern und wegen der Annahme, dass nur nahe Nachbarn des Farbstoffs signifikant zur Lösungsmittelschiebung beitragen. Der Farbstoff wurde immer in der Mitte dieses Stapels eingebaut. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 3.7 mit einer möglichen Einbaulage von Terrylen zu sehen. Die Strukturen des Farbstoff (AM1) und des Gitters (MM) wurden bei konstantem Volumen optimiert, wobei die äußeren Hexadekane dieser 5 x 11 x 11 Matrix festgehalten wurden. Die Reichweite der nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen dem QM- und MM-Teil wurde nicht

begrenzt.

Die Absorptionsfrequenzen der Moleküle wurden ohne Lösungsmittelverschiebung lediglich für das isolierte Molekül berechnet. Dadurch ergeben sich erheblich Abweichungen von realen Frequenzen. Die ermittelten Werte stellen somit lediglich Anhaltspunkte dar und sind mit großen Unsicherheiten behaftet, da durch die verschieden starke Wechselwirkung mit dem Gitter die Absorption der einzelnen Einbaulagen einer unterschiedlichen Verschiebung unterliegt.

Nach der Optimierung wurde die Orientierung der einzelnen Naphthalineinheiten des Farbstoffs zueinander bestimmt. Dazu wurden Flächen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Einheiten angepaßt und die Winkel zwischen den Normalvektoren bestimmt.



# Kapitel 4

## Messergebnisse und Diskussion

### 4.1 Anormale spektrale Diffusion von Terrylen in *n*-Hexadekan

#### 4.1.1 Temperaturzyklusexperimente

Die an Terrylen in *n*-Hexadekan durchgeführten Messungen wurden alle an dem Peak P1 bei  $17484,9 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt (siehe Abb. 3.5). In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse der Temperaturzyklusexperimente gezeigt. Vor jedem Zyklus wurde ein neues Loch gebrannt, deren Lochbreiten in der Abbildung zu sehen sind (Kreise). Die Brenntemperatur  $T_a$  des Ausgangslochs betrug dabei 2.6 K. Die Temperatur wurde auf die Exkursionstemperatur  $T_{ex}$  erhöht und dort 10 Minuten gewartet. Dann wurde die Probe wieder auf 2.6 K abgekühlt und schließlich die neue Lochbreite bestimmt (Vierecke). Terrylen in *n*-Hexadekan zeigt dabei ein unerwartetes Verhalten.

Die Lochbreite nimmt bei geringen Exkursionstemperaturen ab. Bei 4 K ist die maximale Verschmälerung von ca. 50% erreicht, die dann bis 13 K konstant bleibt. Ab dieser Temperatur setzt eine starke Verbreiterung ein.

In Abbildung 4.2 sind exemplarisch die Spektren eines Temperaturzyklus gezeigt. Man sieht die Basislinie, die vor dem Brennen als Referenz aufgezeichnet wurde, das Loch nach dem Brennvorgang bei 2.6 K (I) und nach dem Temperaturzyklus zu 6 K (II). Das Loch wurde mit hoher Brennintensität gebrannt und ist deshalb auch verbreitert. Da es sich jedoch um ein Temperaturzyklusexperiment handelt ist lediglich die Veränderung des Lochs durch die Einwirkung der Temperatur von Bedeutung.

Die Lochbreite und -fläche verringert sich deutlich. Außerdem sind Seitenlöcher mit einem Abstand zum resonanten Loch von 2 GHz zu sehen. Bemerkenswert ist, dass diese nur auf einer Seite des zentralen Lochs erscheinen. Durch die inhomogene Verbreiterung erwartet man meist das symmetrische Erscheinen von Strukturen um das resonante Loch. Diese Seitenlöcher weisen zudem eine Aufspaltung von ca. 500 MHz auf. Berücksichtigt man die Flanke des zentralen Lochs und deren

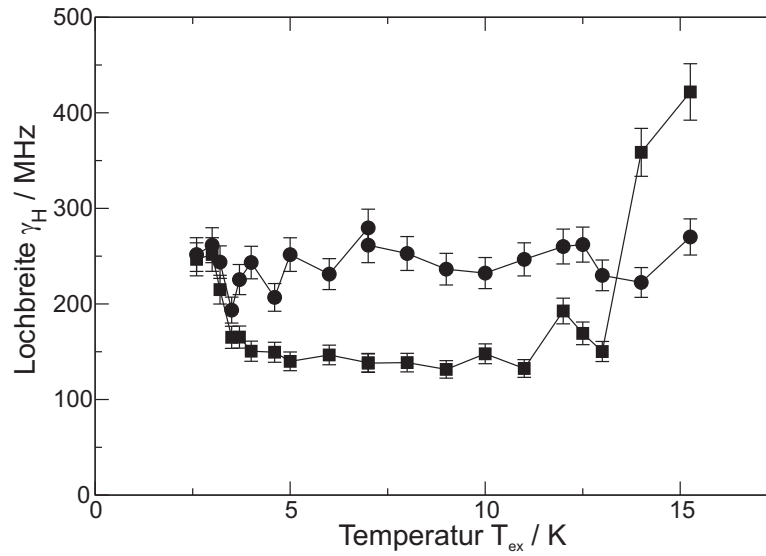


Abb. 4.1: Temperaturzyklusexperiment von Terrylen in *n*-Hexadecan. Für jeden Zyklus wurde ein neues Ausgangsloch gebrannt. Brenn- und Messtemperatur war 2.6 K. Dargestellt sind die Lochbreite vor (Kreise) und nach dem Zyklus (Vierecke) in Abhängigkeit von der Exkursionstemperatur  $T_{ex}$ .

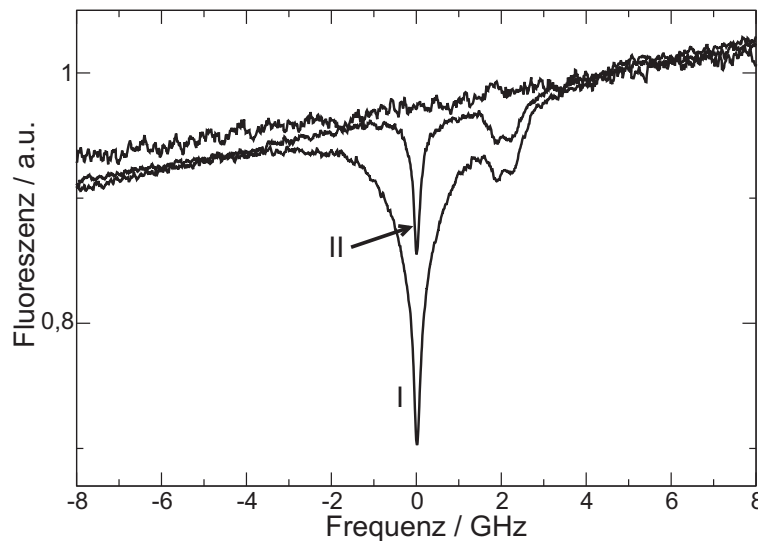


Abb. 4.2: Spektrales Loch vor (I) und nach (II) einem Temperaturzyklus von Terrylen in *n*-Hexadecan. Deutlich zu sehen sind die Verschmälerung des zentralen Lochs und die Seitenlöcher im Abstand von etwa 2.1 GHz zum zentralen Loch. Auch zu sehen ist die Basislinie vor Beginn des Experiments.

Brenn- und Messtemperatur: 2.6K, Exkursionstemperatur: 6K

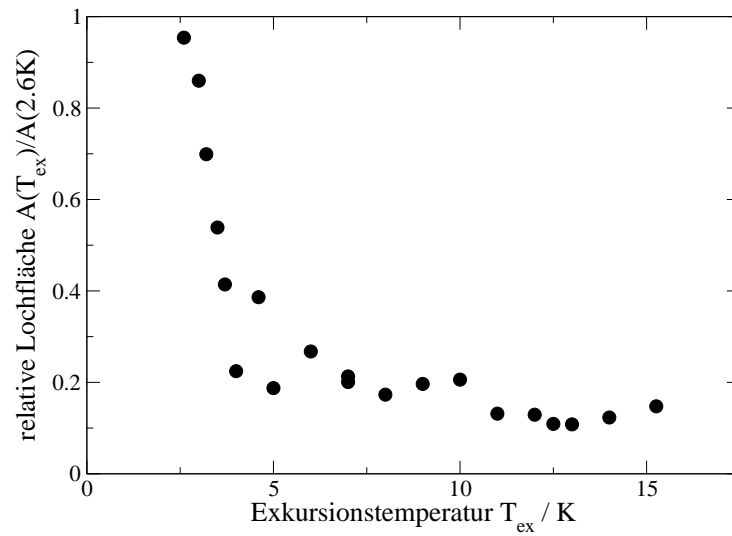


Abb. 4.3: Das Verhalten der Lochfläche beim Temperaturzyklusexperiment in Abhängigkeit der Exkursionstemperatur von Terrylen in *n*-Hexadekan.

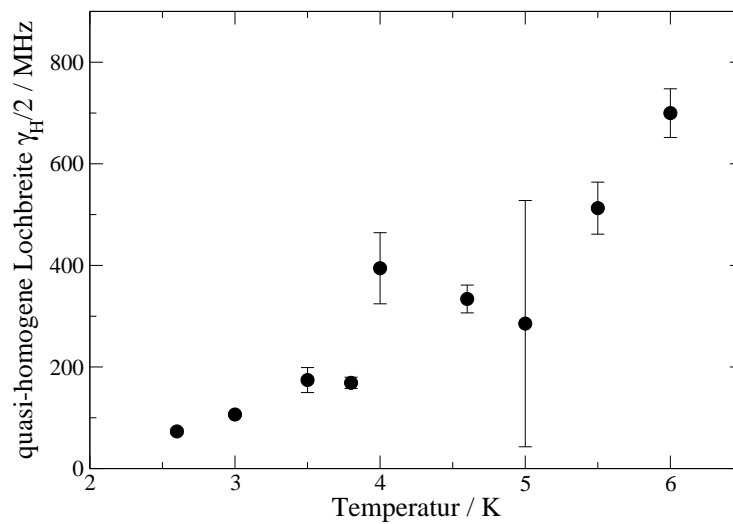


Abb. 4.4: Quasi-homogene Linienbreite von Terrylen in *n*-Hexadekan. Die Temperatur war bei der gesamten Messung konstant bei dem entsprechenden Wert.

Abnahme, so wird klar, dass die Seitenlöcher durch den Temperaturzyklus kaum beeinflusst werden.

Aus demselben Experiment ist das Verhalten der Lochfläche in Abbildung 4.3 dargestellt. Analog zu der vorherigen Messung fällt bis 4 K die Lochfläche auf 23 % ab, bleibt dann nahezu konstant und sinkt schließlich weiter ab.

Der Verlauf quasi-homogenen Linienbreite als Funktion der Temperatur spiegelt dieses Temperaturverhalten ebenfalls wieder (siehe Abb. 4.4). Bei diesem Experiment wird im Gegensatz zu den bereits gezeigten Temperaturzyklusexperimenten die Temperatur während einer Einzelmessung konstant gehalten. Nach anfänglichem Anstieg erscheint bei 4 K ein Maximum der Linienbreite. Bei 5 K ergibt sich ein flaches Minimum gefolgt von einer starken Verbreiterung.

## 4.1.2 Überlagerte Sites

### Spezielle Sitestruktur

Durch spektrale Diffusion ist eine Verschmälerung der Linienbreite eines einfachen spektralen Lochs nicht möglich. Einmal erzeugte Löcher müssen sich unter Einwirkung von Temperatur immer verbreitern, da ihnen dabei ein größerer Phasenraum zur Verfügung steht. Zudem wäre dies auch im Widerspruch zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, dass die Entropie in einem isolierten System monoton zunimmt.

Daraus ergibt sich, daß die beobachtete Verschmälerung nur ein zusammengesetzter Effekt sein kann. Dieser lässt sich gut durch die Annahme von zwei Sites erklären. Mehrere Sites innerhalb der inhomogenen Bande tragen unabhängig voneinander zu dem Loch bei. Diese haben unterschiedliche thermische Stabilität und Linienbreite. Als Site sind an dieser Stelle Terrylenmoleküle gemeint, die in verschiedenen Einbaulagen des Hexadekangitters sitzen und an spezielle Instabilitäten, TLS, koppeln. Diese können definierte Umlagerungen des Terrylen selbst oder der Matrixmoleküle sein. Sie haben für alle Moleküle aus derselben Site denselben Ursprung. Eine Begründung dieser Annahme folgt weiter unten (siehe Seite 63 f.) und ist auch durch die durchgeführten molekularmechanischen Berechnungen untermauert.

Ein spektrales Loch besteht nun aus Beiträgen dieser beiden definierten Sites. Bei der Erhöhung der Temperatur wird die Site mit großer Linienbreite instabil und relaxiert. Diese leistet somit keinen Beitrag mehr zur Linienbreite. Die Gesamtliniensbreite nimmt damit ab.

In Abbildung 4.5 sind diese beiden Sites dargestellt. Die genaueren Parameter, wie in der Abbildung dargestellt, werden im weiteren Text herausgearbeitet und begründet.

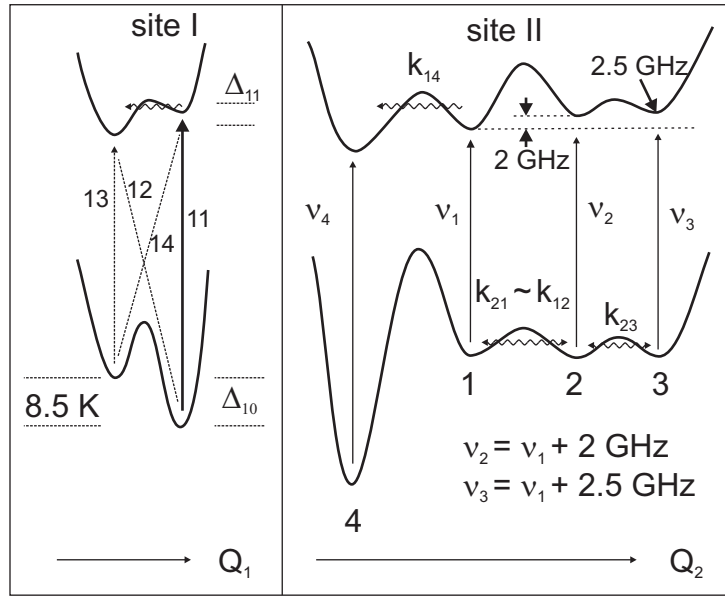


Abb. 4.5: Potentialstruktur der beiden Sites von Terrylen in *n*-Hexadekan. Site I: läßt sich durch ein TLS beschreiben, das über 3 K instabil wird. Site II: entsteht durch vier energetisch nahe Minima. Durch ihre spezielle Kombination und der Raten zwischen ihnen entstehen Seitenlöcher.  $Q_I$  und  $Q_{II}$  entsprechen den Konfigurationskoordinaten der jeweiligen Site.  $\Delta_{xx}$  bezeichnet die Asymmetrie des TLS,  $k_{xx}$  die Übergangsraten zwischen zwei Minima. Nähere Erklärung im Text.

### Linienbreite überlagerter Einbaulagen

Seien nun Typ I Moleküle aus der Site I mit großer Linienbreite  $\gamma_I$  und Typ II Moleküle aus der Site II mit kleiner Linienbreite  $\gamma_{II}$ . Die Linienformen  $L_I(\omega)$ ,  $L_{II}(\omega)$  werden als lorentzförmig angenommen und Sättigungseffekte vernachlässigt. Es sollen hier die Wahrscheinlichkeiten  $p_I$  und  $p_{II}$  eingeführt werden, dass das Moleküle zu der einen oder der anderen Site gehört. Dabei gilt:

$$p_I + p_{II} = 1 \quad (4.1)$$

Diese Wahrscheinlichkeiten werden als temperaturunabhängig angenommen. Es sollen hier auch die Wahrscheinlichkeiten  $p_I^*$  und  $p_{II}^*$  eingeführt werden, daß ein phototransformiertes Moleküle entweder vom Typ I oder vom Typ II ist. Auch hier gilt:

$$p_I^* + p_{II}^* = 1 \quad (4.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $p_I^*$  und  $p_{II}^*$  bestimmt das Verhalten der Lochbrei-

ten und führt zu den besonderen Charakteristiken, die bei Terrylen in  $n$ -Hexadekan auftreten. Dieses Verhalten spiegelt die Barrierehöhe der Potentiale der jeweiligen Site wieder. Die Normierung ist relativ zu der Anzahl  $N_p$  der photokonvertierten Moleküle bei einer bestimmten Temperatur und ändert sich somit temperaturabhängig. Die Gesamtlinienform bei einer Temperatur  $T_b$  (die Brenntemperatur) ist die Faltung der Frequenzverteilung der phototransformierten Moleküle mit der ursprünglichen Linienform und kann angegeben werden als:

$$L(\omega - \omega_L) = \int [p_I^*(T)L_I(\omega' - \omega_L) + p_{II}^*(T)L_{II}(\omega' - \omega_L)] [p_I L_I(\omega - \omega') + p_{II} L_{II}(\omega - \omega')] d\omega' \quad (4.3)$$

Die Linienformfunktion  $L(\omega - \omega_L)$  ist normiert und daher unabhängig von der Anzahl der gebrannten Moleküle. Die Faltung zweier Lorentzfunktionen mit den Breiten  $\gamma_I$  und  $\gamma_{II}$  ergibt wieder eine Lorentzfunktion mit der Breite  $(\gamma_I + \gamma_{II})$ . Aus Gleichung 4.3 ergibt sich damit:

$$\gamma_H = p_I^*(T_b)p_I 2\gamma_I(T_b) + p_{II}^*(T_b)p_{II} 2\gamma_{II}(T_b) + [p_I^*(T_b)p_{II} + p_{II}^*(T_b)p_I](\gamma_I(T_b) + \gamma_{II}(T_b)) \quad (4.4)$$

Aus numerischen Berechnungen erhält man, daß die Summe der drei Einzelterme keine Lorentzfunktion mehr ist. Bei den hier relevanten Parametern bleibt der Fehler aber unter 10% und es kann deshalb die Resultierende als Lorentzfunktion genähert werden.

Mit Gleichung 4.1 und 4.2 erhält man:

$$\gamma_H = p_I^*(T_b)[\gamma_I(T_b) - \gamma_{II}(T_b)] + p_I[\gamma_I(T_b) - \gamma_{II}(T_b)] + 2\gamma_{II}(T_b) \quad (4.5)$$

Bei einem Temperaturzyklusexperiment wird den Molekülen ein größerer Teil des Phasenraums zugänglich. Daher kann zusätzliche Temperaturverbreiterung bei Erhöhung der Temperatur auf  $T_{ex}$  auftreten.

$$\gamma_H = p_I^*(T_{ex})[\gamma_I(T_b) - \gamma_{II}(T_b)] + p_I[\gamma_I(T_{ex}) - \gamma_{II}(T_{ex})] + \gamma_{II}(T_b) + \gamma_{II}(T_{ex}) \quad (4.6)$$

Bis 13 K tritt keine Verbreiterung der Linienbreite durch spektrale Diffusion auf (siehe Abb. 4.1). Daher kann bereits mit Gleichung 4.5 die beobachtete Verschmälerung beschrieben werden.

### Linienbreitenvershmälerung

Mit diesem Modell können nun die Effekte in Abbildung 4.1 erklärt werden. Site I, die Site mit der großen Linienbreite wird ab 3 K instabil und die phototransformierten Moleküle relaxieren in den Grundzustand. Site II, die Site mit der geringen Linienbreite, bleibt hingegen stabil und die Anzahl der phototransformierten Moleküle aus dieser Site nahezu konstant. Die Gesamtliniensbreite sinkt.

Im Bereich von 4 K bis 13 K bleibt die Linienbreite konstant. Das heißt, daß alle Moleküle aus Site I bereits relaxiert sind. Andererseits tritt in diesem Bereich in Site II keine Verbreiterung durch spektrale Diffusion auf.

Diese setzt erst über 13 K ein und führt zu einer starken Zunahme der Linienbreite. Die Lochfläche skaliert mit der relativen Anzahl der phototransformierten Moleküle in Site I und Site II und daher auch mit  $p_I^*$  und  $p_{II}^*$ . Am Plateau von Abbildung 4.3 sind alle Moleküle aus Site I relaxiert. Daher ist an dieser Stelle  $p_I^* = 0$ . Moleküle aus Site II hingegen sind bis mindestens 13 K stabil (siehe Abb. 4.1). Daher entnimmt man aus dem Plateau von Abbildung 4.3 den Anteil der phototransformierten Moleküle aus dieser Site:  $p_{II}^*(T_b) = 0.2$ .

Nach Gleichung 4.5 hängt die Linienbreite linear von  $p_I^*$  ab. Aus Abbildung 4.3 kann  $p_I^*$  bestimmt werden:

$$p_I^*(T_{ex}) = \frac{A(T_{ex})}{A(T_b)} - p_{II}^*(T_b) \quad (4.7)$$

$A(T_{ex})$  und  $A(T_b)$  bezeichnen die Fläche des Lochs zu Beginn der Messung und nach dem Temperaturzyklus. Das Resultat ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

Man sieht deutlich den linearen Zusammenhang zwischen Lochbreite und Populationsfaktor  $p_I^*$ . Mit zunehmender Exkursionstemperatur  $T_{ex}$  nimmt  $p_I^*$  ab. Wenn er bei ca. 4 K den Wert Null annimmt, ist die maximale Vershmälerung  $\Delta_{max}$  der Linienbreite erreicht. Aus Gleichung 4.5 erhält man:

$$\Delta_{max} = p_I^*(T_b)[\gamma_I(T_b) - \gamma_{II}(T_b)] \quad (4.8)$$

Die hier benutzten Temperatur von 2.6 K ist klein genug, so daß die Linienbreiten  $\gamma_I(T_b)$ ,  $\gamma_{II}(T_b)$  durch die lebenszeitbegrenzten Werte  $\gamma_I, \gamma_{II}$  ersetzt werden dürfen. Aus dem linearen Fit von Abbildung 4.6 erhält man absolute Werte. Die Steigung beträgt:  $s = (\gamma_I - \gamma_{II}) = 180$  MHz. Die minimale Gesamtliniensbreite bei  $p_I^* = 0$  ist bestimmt durch:

$$\gamma_H(p_I^* = 0) = p_I[\gamma_I - \gamma_{II}] + 2\gamma_{II} \approx 120 \text{ MHz} \quad (4.9)$$

Damit ergibt sich für die maximale Vershmälerung  $\Delta_{max} = 144$  MHz. Indem man die Steigung in Gleichung 4.9 benutzt, kann man einen Bereich für  $\gamma_{II}$  angeben:

$$\gamma_{II} = 60 - 90p_I \quad (4.10)$$

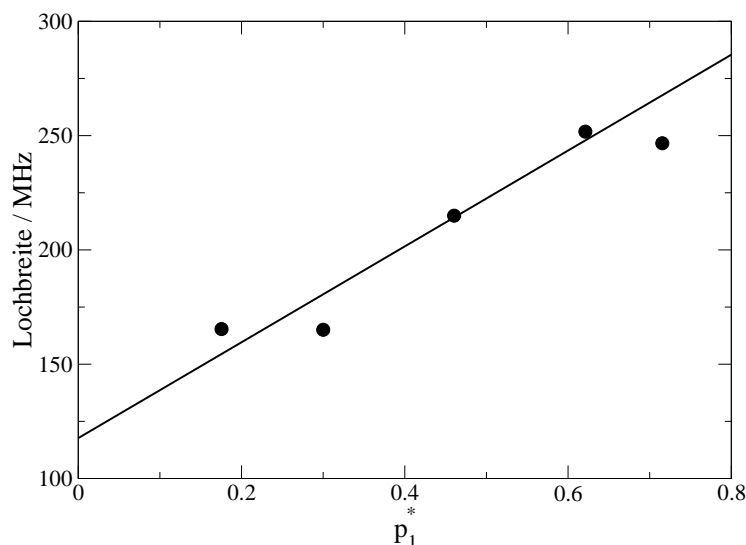


Abb. 4.6: Lochbreite als Funktion des Populationsfaktors  $p_I^*$  des phototransformierten Zustands der ab 3 K instabilen Site I

Aus der Definition von  $p_I$  und mit dem Wissen, daß  $\gamma_{II}$  als Linienbreite nicht kleiner Null sein kann, folgt:  $0 < \gamma_{II} < 60$  MHz. Umgekehrt gilt damit:  $0 < p_I < 60/90$ . Die Linienbreite von Terrylen in Hexadekan ist mit etwa 50 MHz aus der Literatur und eigenen Messungen bekannt [110, 112]. Daraus bestimmt sich  $p_I$  zu  $1/10$ . Mit der Steigung  $s$  ergibt sich  $\gamma_I$  zu 230 MHz.

Site I hat mit nur 10 % eine geringe Besetzung. Aufgrund des hohen Anteils phototransformierter Moleküle aus Site I scheint die Phototransformationsrate dieser Site groß zu sein. An dieser Stelle kann man eine Abschätzung des Verhältnisses der Phototransformationsraten  $\Phi_I/\Phi_{II}$  machen. Dabei sei der Absorptionsquerschnitt und der Debye-Waller Faktor für die beiden Sites gleich groß.  $p_I^*$  ist dann nur durch das Verhältnis  $\Phi_I/\Phi_{II}$  und dem Verhältnis der Besetzung der Grundzustandspopulationen bestimmt:

$$p_I^* = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Phi_{II}}{\Phi_I}\right)\left(\frac{p_{II}}{p_I}\right)} \quad (4.11)$$

Mit den bereits erhaltenen Daten von  $p_I^* = 0.8$ ,  $p_I = 0.1$  und  $p_{II} = 0.9$  erhält man für das Verhältnis der Phototransformationsraten bei  $T_b = 2.6$  K:  $\Phi_I/\Phi_{II} = 36$ .

Die vorangegangene Modellberechnung wurde unter bestimmten Bedingungen durchgeführt. So wurde angenommen, daß bei dem Lochbrennen keine Sättigung auftritt. Das ist aber, durch den großen Unterschied der Phototransformationsraten, nicht der Fall. Dies wiederum beeinflusst die Terme in Gleichung 4.5, vor allem  $\gamma_I$ . Daher sind die hier angegebenen Werte mit einer großen relativen Ungenauigkeit



behaftet.

Wie man anhand Abbildung 4.1 sieht, setzt ab 13 K eine Verbreiterung ein. Dies zeigt, daß ab dieser Temperatur neue Bereiche des Phasenraums offen stehen. Ob dies wiederum eine einzelne Barriere ist, oder ob die Verbreiterung sich nun kontinuierlich fortsetzt, konnte leider nicht bestimmt werden, da das Loch schnell an Fläche verliert und damit nicht mehr auswertbar war. Möglich wäre, daß ab dieser Temperatur der phototransformierte Zustand der Site I thermisch wieder besetzt werden kann und so zu einem schnellen Anstieg der Linienbreite führt. Bei Einzelmolekülmessungen sieht man, daß Terrylen in Hexadekan eine reichhaltige TLS-Struktur hat. So wurden bei diesem System bereits Aufspaltungen von  $17 \text{ cm}^{-1}$  gemessen [36]. Auf jeden Fall wird dadurch für den Grundzustand das Minimum der Barrierenhöhe des rechten Minima der Site I, sowie für das tiefe Minima 3 der Site II auf mindestens  $13 k_B K$  festgesetzt.

Zu erwähnen ist auch, daß die Proben immer auf dieselbe Art und Weise schockgefroren wurden. Es ist bekannt, daß die optische Güte von Shpol'skii Matrizen stark vom Einkühlprozess abhängt. In diesem Fall könnte dies zu einem unterschiedlichen Verhältnis der Grundzustandsbesetzungen und damit zu etwas veränderten Werten, etwa der Gesamtlinienbreite  $\gamma_H$ , führen. Die Linienbreiten der speziellen Sites I und II ändert dies jedoch nicht.

### Stabilität der Site I

Anhand von Wartezeitexperimenten konnte die thermische Stabilität der Site I bestimmt werden. Diese wurden auf zweierlei Arten durchgeführt. In der einen Messerie (Kreuze) wurden die Anfangslöcher bei derselben Temperatur gebrannt, bei der auch gewartet wurde. In der zweiten Messreihe (Kreise) wurden die Löcher bei 2.6 K gebrannt, dann die Probe auf die Wartetemperatur gebracht und die Messung durchgeführt. Die beiden Methoden zeigten keinen Unterschied. Dies bedeutet, dass die Zeit, die zum Brennen des Lochs benötigt wird, keinen wesentlichen Einfluss auf die Messung hat. Die Messungen wurden in dem engen Temperaturbereich um 3 K durchgeführt, in dem die Site I instabil ist. Bei der Auswertung wurde angenommen, dass sich die Kinetik mit einer Exponentialfunktion ausreichend beschreiben lässt. Zur Auswertung der Löcher wurde nur die Tiefe nicht jedoch die Fläche verwendet. Dies liegt an der starken Streuung der Lochbreite und des damit verbundenen Signal-zu-Rausch Verhältnisses. Die Lochbreite  $b$  nimmt maximal auf die Hälfte ab, während die Tiefe  $t$  bis auf fast null abnehmen kann. Die Änderung der Lochfläche in Abhängigkeit von der Breite kann somit im Vergleich zur Tiefe vernachlässigt werden.

$$dA = \left( \frac{\delta A}{\delta t} dt + \frac{\delta A}{\delta b} db \right) \sim \frac{\delta A}{\delta t} dt \quad (4.12)$$

Der Fehler der Breite führt jedoch durch die vergleichsweise geringe Veränderung von  $b$  zu einem nahezu konstanten Faktor des Fehlers der Fläche  $\Delta A$ :

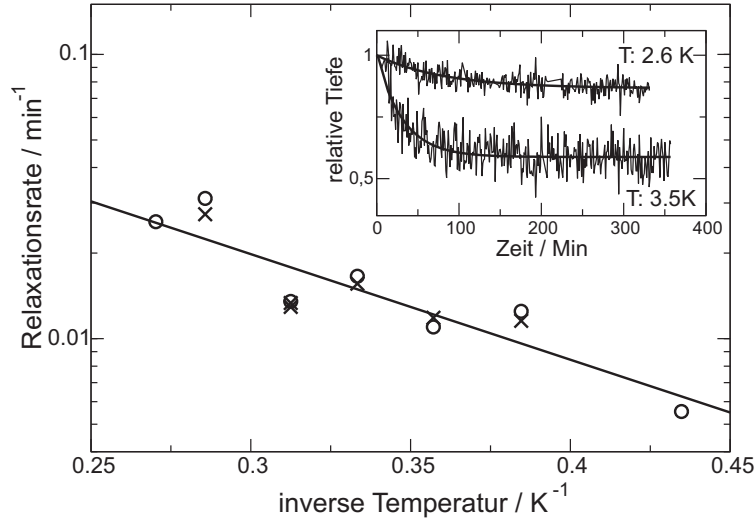


Abb. 4.7: Relaxationsrate der Site I bei verschiedenen Temperaturen. Aus den Daten ergibt sich eine Barrierenhöhe von  $V/k_B = 8.5$  K und ein Präexponentialfaktor von  $R = 0.25$   $\text{Min}^{-1}$ .

Insert: Experimentale Daten des Wartezeitexperiments mit  $e$ -Funktion gefittet.

$$\Delta A = A \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2} \quad (4.13)$$

Hierbei sind  $\Delta t$  und  $\Delta b$  die Messunsicherheit von Lochtiefe und Lochbreite. Daher erhält man bei Vernachlässigung der Breite ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis bei vernachlässigbarem Fehler in der Flächenbestimmung.

Die Relaxationsraten sind in Abbildung 4.7 gegenüber der inversen Temperatur aufgetragen. Nach Gleichung 1.24 ergibt sich daraus eine Barrierenhöhe von  $V/k_B = 8.5$  K und ein Präexponentialfaktor von  $R = 0.25$   $\text{Min}^{-1}$ . Dieser relativ kleine Wert von  $R$  zeigt an, daß es für Terrylen nur sehr wenige Pfade für die strukturelle Relaxation in eine andere Konfiguration in Hexadekan gibt. Für das TLS der Site I aus Abbildung 4.5 gilt damit, daß die Barrierenhöhe des linken Minima, also des phototransformierten Zustands  $8.5$   $k_B K$  beträgt. Zusammen mit der Tiefe des rechten Minima von mindestens  $13$   $k_B K$  ergibt das eine Asymmetrie  $\Delta_{10} < -4.5$   $k_B K$ . Die Site I zeigt eine sehr geringe Photostabilität. Da die Phototransformation im angeregten Zustand abläuft, weist dies darauf hin, dass die Barriere des angeregten Zustands im Vergleich zu Site II sehr klein sein muss. Daher ist die Asymmetrie  $\Delta_{11}$  im angeregten Zustand positiv. Die um ca. 4.5-fach größere Linienbreite der Site I kann allerdings nicht von der schnellere Relaxation im TLS stammen. Wäre dies der Fall, müsste sie etwa so groß wie die Fluoreszenzlebensdauer sein und die Phototransformationsrate müsste in der Größenordnung der Fluoreszenzquantenausbeute sein. Dies ist sie sicherlich nicht, vor allem wenn man bedenkt, daß die Fluoreszenz-

lebensdauer etwa 4 ns beträgt. Daher muss die Änderung der Linienbreite von einem anderen Mechanismus stammen, z.B. von einem erhöhten Intersystem Crossing.

### 4.1.3 Temperaturabhängige Linienverbreiterung

#### Lochbrennexperimente

Wie bereits gezeigt, sieht man auch an der quasi-homogenen Linienbreite in Abbildung 4.4 ein besonderes Verhalten. Und zwar folgt auf eine Verbreiterung von 75 MHz bei 2.6 K auf 400 MHz bei 4 K eine Verschmälerung um fast 100 MHz bei 5 K. Bei Temperaturen über 5 K nimmt die Linienbreite schnell zu, so daß sie bei 5.5 K bereits wieder 500 MHz beträgt.

Das Modell der überlappenden Sites beschreibt auch diesen Effekt gut. Die Linienbreite hängt in diesem Fall durch zwei Beiträge von der Temperatur ab. Zum einen führt die Streuung von Phononen an den elektronischen Niveaus zu einer Vergrößerung der Linienbreite. Zum anderen nimmt die Instabilität der Site I zu. Dadurch verändert sich das Verhältnis der phototransformierten Moleküle der beiden Sites. Da Site I größere Linienbreite als Site II hat, führt das zu einer Verringerung der Linienbreite. In der Summe führen diese Effekte zu einem langsameren Anstieg bis 4 K, zum Absinken der Gesamtliniensbreite zwischen 4 und 5 K, gefolgt von einem starken Anstieg.

#### Einzelmolekülexperimente

In der Einzelmolekülspektroskopie wurden bisher immer wesentlich kleinere Linienbreiten bei tiefen Temperaturen gemessen [75, 104, 111]. Dafür gibt es verschiedene Gründe. Zum einen ist die Anzahl der Moleküle vom Typ I aufgrund des kleinen  $p_I$  geringer. Zum anderen müssen Moleküle, die bei Einzelmolekülmessungen benutzt werden, große optische Stabilität besitzen, da sie sehr viele Anregungszyklen durchlaufen.

In die inhomogene Bande können maximal Löcher mit einer Tiefe von 15 % der Bande gebrannt werden. Dies lässt darauf schließen, daß 85 % der Moleküle in ihrer Frequenzposition unter Bestrahlung mit Licht stabil sind. Daher ist anzunehmen, daß bei Einzelmolekülmessungen ausschließlich Moleküle aus Site II gemessen wurden.

Moleküle vom Typ I haben eine wesentlich höhere Lochbrennwahrscheinlichkeit und gehen wahrscheinlich schon in den phototransformierten Zustand über bevor sie mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie gemessen werden können. Zum Teil ist es üblich vor Einzelmolekülmessungen mit hoher Intensität den Scanbereich des Lasers durchzufahren und dadurch die Moleküle mit hoher Photostabilität zu selektieren, da die übrigen sonst während der Messzeit in einen phototransformierten Zustand übergehen würden. Die Einzelmolekülspektroskopie kann somit nur ein Subensemble der Moleküle messen, die bestimmte physikalische Bedingungen erfüllt. Daher ist es nicht überraschend, daß sich die Messergebnisse

der Einzelmolekülspektroskopie und der Lochbrennspektroskopie unterscheiden. Dies wurde auch schon in anderen Messungen gezeigt [133].

#### 4.1.4 Asymmetrische Seitenlöcher

Beim spektralen Lochbrennen von Terrylen in Hexadekan beobachtet man zwei überlappende Seitenlöcher im Abstand von ca. 2.1 GHz vom zentralen Loch. Da dieser Abstand sehr gering ist, ist es unwahrscheinlich, dass es sich dabei um eine Librations- oder Phononenanregung handelt. Es liegt nahe die Ursache ihrer Entstehung in der Sitestruktur zu suchen. Die Seitenlöcher sind um ca. 500 MHz aufgespalten und haben jeweils eine Linienbreite von ca. 600 MHz.

Die beobachteten Seitenlöcher sind gegenüber Temperaturzyklen sehr stabil. Wie man in Abbildung 4.2 sieht, nimmt ihre Fläche bei einem Zyklus auf 6 K nicht ab. Daher liegt es nahe, sie Site II zuzuordnen. Weiterhin ist es ungewöhnlich Seitenlöcher nur auf einer Seite des zentralen Lochs zu finden. Bei einem TLS entstehen Seitenstrukturen durch die inhomogene Verbreiterung der Bande immer symmetrisch zum resonanten Loch (siehe Seite 26). Dies zeigt, dass Site II eine besondere Barrierenverteilung haben muss. In Abbildung 4.5 ist die Potentialfläche von Site I und II dargestellt. Aus der Anordnung der Seitenlöcher kann die spezielle Form der Potentialfläche der Site II abgeleitet werden.

Die Seitenlöcher entstehen gleichzeitig mit dem Loch, daher rühren sie vom gleichen Ursprungszustand her. Der elektronische Grundzustand ist in diesem Fall nicht mehr nur ein Minimum, sondern er besteht aus drei Minima (1, 2, 3). Der phototransformierte Zustand entspricht Minimum 4. Site II lässt sich somit nicht mehr mit einem einfachen TLS sondern nur mit einem 4-Level-System (4LS) beschreiben. Die Barrieren zwischen 1,2 und 3 sind im Grundzustand sehr gering, so dass sich auch bei tiefen Temperaturen die Besetzungen schnell ausgleichen. Schnell heißt in diesem Fall schneller als die Messzeit ( $\approx 10$  Min). Die optische Anregung von 2 und 3 ist von 1 um 2 GHz bzw. 2.5 GHz verschoben. Daraus folgt, dass sich auch der energetische Abstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand von 2 bzw. 3 genau um diesen Betrag von dem Abstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand von 1 unterscheidet. Es ist ohne Bedeutung, ob diese Aufspaltung durch eine Asymmetrie im Grundzustand oder im angeregten Zustand entsteht. Diese geringe Aufspaltung ist bei einer Temperatur von 2 K vernachlässigbar klein gegen  $k_B T$ .

Die Seitenlöcher sind unsymmetrisch im Spektrum angeordnet, daher kann die Phototransformation nur von 1 aus nach 4 erfolgen mit der Übergangsrate  $k_{14}$ . Dies bedingt, dass zwischen 1 und 2 bzw. 3 im angeregten Zustand eine hohe Barriere liegt und die Übergangsrate zwischen 2 bzw. 3 und 4 im angeregten Zustand vernachlässigbar ist.

Der Zustand 4 dient als eine Art Speicherzustand. Beim Lochbrennen transformieren Moleküle vom Zustand 1 in den Zustand 4. Es konnte in einem Messbereich von 30 GHz kein Photoprodukt gefunden werden. Dies heißt, daß phototransformierte

Moleküle außerhalb dieses Bereichs absorbieren. Zustand 4 ist thermisch sehr stabil. In Abbildung 4.3 sinkt ab ca. 13 K nach dem Plateau die Lochfläche weiter ab. Damit ergibt sich die Barriere zwischen 4 und 1 zu mindestens  $13 k_B K$ .

Beim Lochbrennen gehen Moleküle mit der Übergangsrate  $k_{14}$  in den Zustand 4 über. Dadurch sinkt die Besetzung in 1. Durch Grundzustandsrelaxationen gleichen sich die Besetzungen von 1, 2 und 3 einander an und entstehen Seitenlöcher in 2 und 3. Hierbei ist es wegen der Aufspaltung der Seitenlöcher nötig, zwei zusätzliche Zustände 2 und 3 mit ähnlichen Eigenschaften anzunehmen.

Die Fläche der Seitenlöcher nimmt mit größerer Brennleistung überdurchschnittlich zu. Dies ist einsichtig, wenn man die Phototransformationsraten der beiden Sites betrachtet. Site 1 hat eine große Phototransformationsrate, so dass die meisten Moleküle aus dieser Site schnell in den transformierten Zustand übergehen. Dann trägt hauptsächlich Site II zum weiteren Lochbrennen bei und die Seitenlöcher nehmen weiter zu.

An Terrylen konnten Seitenlöcher mit recht geringem Abstand (25 GHz) zum resonanten Loch auch schon in der Matrix Biphenyl gemessen werden [108]. Nähere Angaben über deren Entstehung wurden dort nicht gemacht.

### 4.1.5 Simulation von Terrylen in *n*-Hexadekan

#### Simulation

Das stabförmige *n*-Hexadekanmolekül hat eine Länge von 21 Å und einen Durchmesser von ca. 2.7 Å. Terrylen ist 13.7 Å lang und 6.9 Å breit. Aus der Geometrie der Moleküle ist es wahrscheinlich, dass das Terrylenmolekül mit seiner langen Achse parallel zu den Hexadekanmolekülen eingebaut wird. Zur Simulation der Einbaulagen wurde nur die Ersetzung von ein und zwei Hexadekanmolekülen durch das Terrylen betrachtet. Die Ergebnisse und Bilder zur Veranschaulichung sind im Anhang zu finden (siehe Seite 98).

Bei der Ersetzung eines einzelnen Gittermoleküls wurden drei unterschiedliche Ausrichtungen in a-b-Ebene betrachtet (Einbaulage 5), auch wenn noch mehr vorstellbar sind. Die verschiedenen Ausrichtungen haben einen Winkel von  $45^\circ$  (in der Tabelle: 5( $45^\circ$ )) bzw.  $90^\circ$  (in der Tabelle: 5( $90^\circ$ )) zueinander.

In Abbildung 4.8 sind die Einbaulagen bei der Ersetzung von zwei Hexadekanmolekülen gezeigt. Es gibt vier Möglichkeiten, die durch die Ellipsen dargestellt sind. Das Gesamtsystem Farbstoff/Lösungsmittel strebt bekanntermaßen immer das energetische Minimum an. Bei den Einbaulagen 4 und 5 sind die Gittermoleküle, die das Terrylen umgeben stark verkrümmt, dadurch ist bei diesen Einbaulagen im Vergleich zu den anderen die Gesamtenergie sehr hoch. Man kann daher darauf schließen, dass diese Einbaulagen deutlich geringer besetzt sind als die Einbaulagen 1, 2 und 3.

Die Anregungen der Einbaulagen 1 und 2 unterscheiden sich um  $40 \text{ cm}^{-1}$  und liegen damit sehr nahe beieinander. Die Absorptionsfrequenzen der Einbaulage 5 sind im gleichen Bereich wie Einbaulage 3 und damit im Vergleich zu 1 und 2

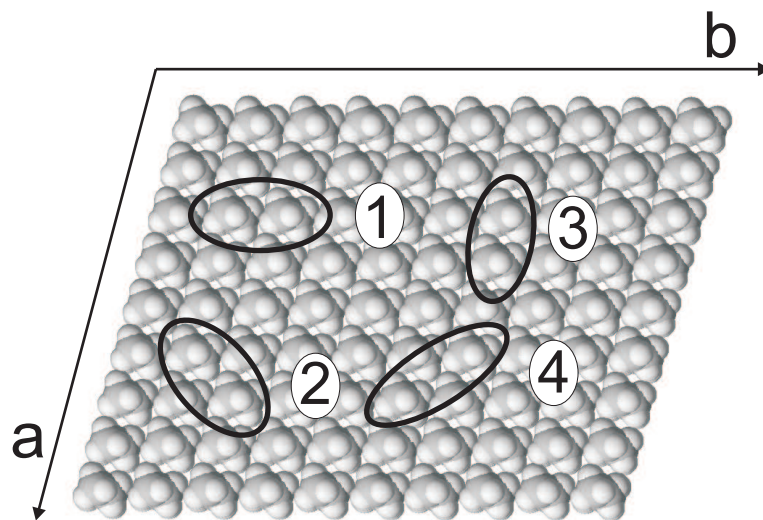


Abb. 4.8: Die Einbaulagen von Terrylen in *n*-Hexadekan. Eine Ansicht auf die *a*-*b*-Ebene. Um ein Terrylen einzubauen, müssen mindestens zwei Hexadekan entfernt werden. Diese sind für die entsprechende Einbaulage mit einer Ellipse markiert. Einbaulagen 1-3 sind möglich. Für Einbaulage 4 wird das Gitter sehr verformt und ist deshalb energetisch unwahrscheinlicher.

ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien hin verschoben. Die Absorptionsfrequenz der Einbaulage 4 liegt verglichen zu 1 und 2 nach den Berechnungen bei niedrigeren Energien.

In Einbaulage 1 ist die mittlere Naphthalineinheit um  $2.5^\circ$  aus der Molekülebene herausgedreht (siehe Abb. 4.9 c). Bei Einbaulage 2 ist die Abweichung vom planaren Molekül sehr gering und die Winkel zwischen den Naphthalineinheiten vernachlässigbar (siehe Abb. 4.9 d). In dieser Einbaulage ist das Terrylen zwischen zwei Hexadekanen "eingeklemmt" die ihren minimalen Abstand von  $4.6\text{ \AA}$  auf  $5.28\text{ \AA}$  vergrößern. Dadurch ergibt sich eine Verkrümmung der Hexadekane, die sich auch auf die folgenden Moleküle abgeschwächt fortsetzt. Ein Grund für die Verschiebung der Absorptionsfrequenz von Einbaulage 3 könnte die starke Verdrehung des Moleküls sein. Die mittlere Naphthalineinheit ist um ca.  $12.5^\circ$  aus der Molekülebene gekippt (siehe Abb. 4.9 e/f).

### Vergleich mit der Messung

Mit den gewonnen Erkenntnissen aus Messungen und Berechnungen können nun konkrete Schlüsse über die genaue Struktur von Terrylen eingebaut in *n*-Hexadekan gemacht werden.

Im Fluoreszenzanregungsspektrum sieht man intensive Peaks und kaum Untergrund (siehe Abb. 3.5 a). Daher muss die Unordnung also minimal sein und man kann da-

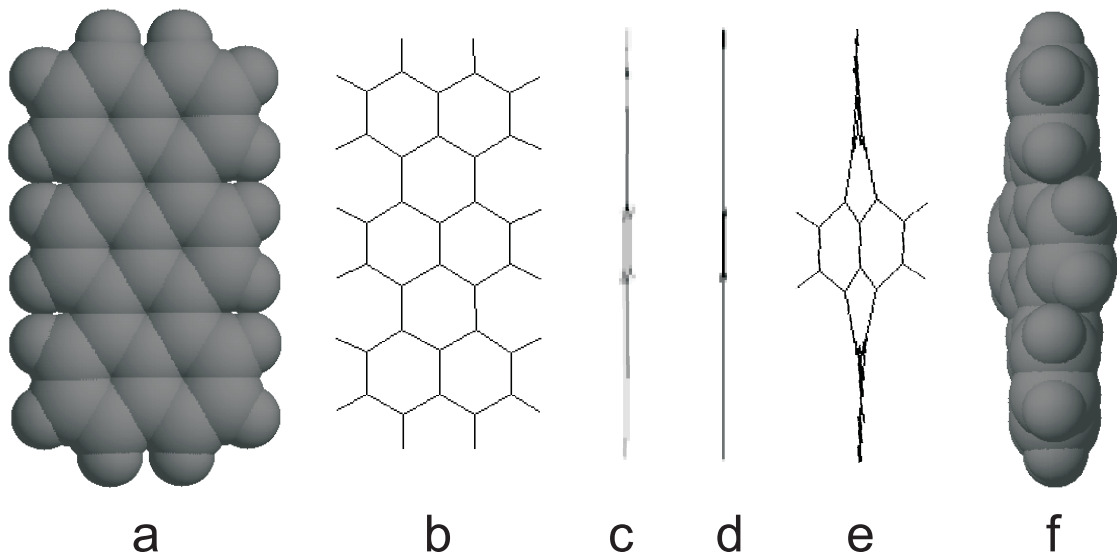


Abb. 4.9: *Quantenmechanisch berechnete Geometrie von Terrylen für den Fall, dass es in *n*-Hexadekan eingebaut ist. a) die einzelnen Atome repräsentiert durch Sphären mit dem Van-der-Waals-Radius, b) Struktur von Terrylen, Seitenansicht c) der Einbaulage 1 ( $2.5^\circ$  Verdrehung der mittleren Naphthalineinheit), d) der Einbaulage 2 (keine Verdrehung), e) der Einbaulage 3 ( $12.5^\circ$  Verdrehung der mittleren Naphthalineinheit), f) der Einbaulage 3 durch Sphären*

von ausgehen, dass die Terrylenmoleküle nahezu ausschließlich in kristalliner Umgebung eingebaut sind.

Man kann deutlich zwei intensive Peaks erkennen. Nach den Berechnungen existieren drei Einbaulagen (1,2,3) mit nahezu gleichen Energien des Gesamtsystems, während diese für 4 und 5 im Vergleich dazu wesentlich größer ist. Die Energie des Gesamtsystems kann man in gewisser Weise auch als Wahrscheinlichkeit der Besetzung einer Einbaulage interpretieren, da das System natürlich zum energetischen Minimum hin strebt. Damit sind energetisch günstigere Einbaulagen stärker besetzt. Aus den Berechnungen ist zu erkennen, dass die Absorptionsfrequenz von Einbaulage 3 deutlich von denen der anderen abweicht und zwar zu höheren Energien. Dadurch liegt der Schluss nahe, den intensiven Peak P3 im Fluoreszenzanregungsspektrum der Einbaulage 3 zuzuordnen. Nach den Messungen von Palewska et al. befinden sich um Peak P3 noch weitere Einbaulagen [119]. Diese könnten, entsprechend den Absorptionsfrequenzen, den hier berechneten Einbaulagen 5 entsprechen, die durch die Ersetzung nur eines einzigen Hexadekanmoleküls entstehen und wegen der vielen möglichen Winkelausrichtungen einer großen Verteilung unterliegen. Nach den Messungen bei Palewska et al. ist das Auftreten der Einbaulagen 5 nur messbar, da sie nicht mit anderen überlappen. Ihr Verhältnis zum intensiven Peak P1 wird unter 1 % geschätzt. Die Einbaulage 4 wurde in keiner bekannten Messungen bisher nachgewiesen. Es besteht, aufgrund der relativ ungenauen Berechnung der Absorptionsfrequenzen die Möglichkeit, dass Einbaulage 4 in der Anregungs-

frequenz mit Peak P1 überlappt. Wegen seiner geringen Besetzung, die wegen der vergleichbaren Energie des Gesamtsystems als ähnlich gering zur Einbaulage 5 angenommen wird, ist ihr Beitrag zum Peak P1 aber vernachlässigbar gering.

Aus ihrer Gleichbesetzung, der Ähnlichkeit der berechneten Absorptionsfrequenz und der zwei Peaks im Fluoreszenzanregungsspektrum, von denen einer bereits Einbaulage 3 zugeordnet wurde, kann man schließen, dass die Einbaulagen 1 und 2 im Peak P1 überlagern. Alle Lochbrennmessungen wurden in P1 durchgeführt. Diese zeigen, dass in P1 zwei unterschiedliche Sites I und II vorhanden sind.

Aus den speziellen Charakteristika der Einbaulagen 1 und 2 können diese den Sites zugeordnet werden. Site I zeigt eine große Linienbreite und ein bei ca. 3 K instabiles TLS. Site II hat geringe Linienbreite und ein 4LS.

Das Terrylenmolekül ist in Einbaulage 1 stärker verdreht als in Einbaulage 2. Durch die Abweichung von der planaren Geometrie entsteht eine Kopplung zwischen den  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen. Dies führt zu einer erhöhten Inter System Crossing Rate und damit zu geringer Lebensdauer des angeregten Zustands. Wie man in Abbildung A.1 (siehe Seite 93) sieht ist nach den Rechnungen das Terrylen in der Lage a). Die Tasche im Hexadekangitter zeigt jedoch eine besondere Anordnung, so dass man vermuten könnte, dass das Molekül auch in der Ausrichtung b) sitzen könnte, und dass die beiden Ausrichtung nur durch eine geringe energetische Schwelle voneinander getrennt sind. Die Barriere für die Rückrelaxation ist jedoch mit 3 K zu gering, als dass sie in der Simulation berechnet werden könnte. Aus diesen Annahmen kann geschlossen werden, dass Site I der Einbaulage 1 entspricht.

In Einbaulage 2 ist das Terrylenmolekül nahezu vollkommen planar. Daraus wiederum folgt eine sehr geringe Linienbreite. Weiterhin wird durch die Verkrümmung der dem Terrylen benachbarten Hexadekane das Gitter stark verzerrt. Dies sollte für viele Moleküle derselben Einbaulage auf nahezu dieselbe Weise erfolgen. Dadurch wäre es möglich, dass Instabilitäten entsprechend dem 4LS ins Gitter induziert werden, wie man sie an Site II beobachtet. Somit lässt sich diese Einbaulage in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Effekten der Site II zuordnen.

Dennoch können die 4LS der Site II nicht an allen Molekülen der Einbaulage 2 erscheinen. Beim Lochbrennen werden maximal Löcher von 15 % der inhomogenen Bande erzeugt. Daher muss ein großer Teil der Moleküle sehr stabil ohne direkten Kontakt zu einem TLS oder gar 4LS eingebaut sein. Bei Einzelmolekülmessungen kann man davon ausgehen, dass man nur Moleküle dieser stabilen Art misst, da zum einen die Linienbreite sehr gering ist und zum anderen spektrale Sprünge sehr selten sind. Die Rechnungen zeigen jedoch, dass es nur drei intensive Einbaulagen gibt. Daher müssen Moleküle dieser stabilen Art auch aus der Einbaulage 2 stammen. Diese erzeugen lediglich nicht die Instabilitäten, die für die 4LS verantwortlich sind.

Für Terrylen in *n*-Hexadekan konnten ungewöhnliche Effekte gemessen werden. Diese bestehen aus einer Linienbreitenversmälnerung unter der Einwirkung von Temperatur und asymmetrischen Seitenlöchern. Daraus konnte auf zwei überlagerte Sites mit jeweils spezieller Umgebung geschlossen werden. Mit Hilfe molekularmechanischer Berechnungen konnte die genaue Einbaulage von Terrylen im *n*-Hexadekangitter ermittelt und diese den Sites zugeordnet werden.



## 4.2 Kernspinkonversion von Methylgruppen an einzelnen Molekülen

Ziel dieser Arbeit war es die Kernspinkonversion von Methylgruppen an einzelnen Molekülen zu messen. Als Proben dienten Alpha- und Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan.

### 4.2.1 Lochbrenn- und Einzelmolekülmessungen

#### Linienbreite von Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan

Die quasi-homogene Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur von BMT/p-HD ist in Abbildung 4.10 zusehen. Zum Vergleich sind ebenfalls die Daten von T/p-HD (Vierecke) dargestellt. Die Linienbreite von BMT/p-HD zeigt einen deutlich anderen Verlauf. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gleichung 1.31 auf Seite 23 mit den Parametern:

$\gamma_0$	A	$\alpha$	B	$\beta$
55.4 MHz	0	0	20.2 GHz	32.7 K

Nur der exponentielle Term liefert einen temperaturabhängigen Beitrag zur Linienbreite.

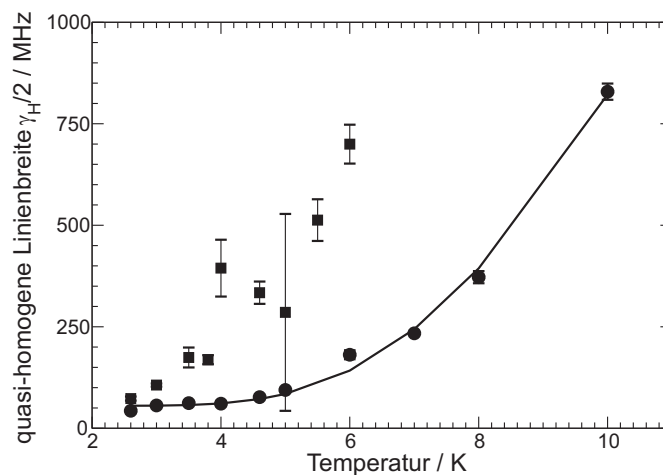


Abb. 4.10: Quasi-homogene Linienbreite von Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan (Kreise). Zum Vergleich ist die quasi-homogene Linienbreite von Terrylen in *n*-Hexadekan mit eingezeichnet (Vierecke). Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit Gleichung 1.31.

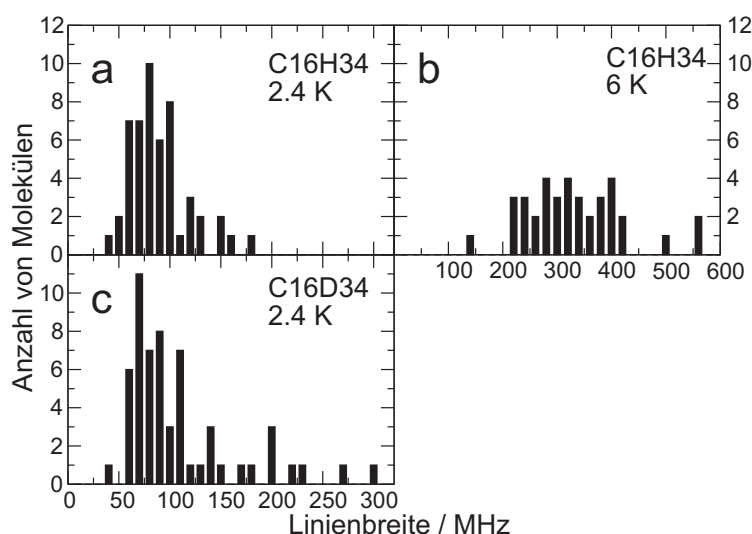


Abb. 4.11: Verteilung der Linienbreite einzelner Betamethylterrylenmoleküle in unterschiedlicher Matrix bei verschiedener Temperatur: protoniertes *n*-Hexadekan bei a) 2.4 K, b) 6 K, c) deuteriertes *n*-Hexadekan bei 2.4 K.

Für BMT/p-HD wurden auch die Verteilung der Linienbreite von einzelnen Molekülen bestimmt (siehe Abb. 4.11). Diese wurden in protoniertem *n*-Hexadekan bei 2.4 K und 6 K und in deuteriertem *n*-Hexadekan bei 2.4 K durchgeführt. Die Werte stimmen sowohl bei 2.4 K mit 55 MHz als auch bei 6 K mit ca. 200 MHz mit den Lochbrennmessungen überein. Die Linienbreitenverteilung in der deuterierten Matrix ist nahezu identisch zu der in der protonierten (siehe Abb. 4.11 c). Dies zeigt, dass BMT in deuterierter Matrix keine Veränderung der Lebensdauer erfährt.

### Lochbrennmessungen von Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan

Die in Betamethylterrylen gebrannten spektralen Löcher zeigen eine ganz spezielle Charakteristik. Symmetrisch zum zentralen Loch entstehen dabei drei Strukturen. Die Löcher haben folgende Parameter (aus Abb. 4.12, 2.6 K):

Struktur	Abstand zum resonanten Loch	Lochbreite $\gamma$
zentrales Loch	0 GHz	150 MHz
schmale Antilöcher	1.3 GHz	180 MHz
breite Antilöcher	5.1 GHz	580 MHz
breite Seitenlöcher	6.4 GHz	520 MHz

Die Strukturen sind exakt symmetrisch bezüglich des resonanten Lochs. Die Lochflächen und -form der vom zentralen Loch aus gesehenen linken und rechten Löcher sind gleich.

Lochbrennspektren die in der Proben/Lösungsmittel-Kombination Betamethylterrylen in deuteriertem *n*-Hexadekan gebrannt wurden zeigen nur mehr zwei Seiten-

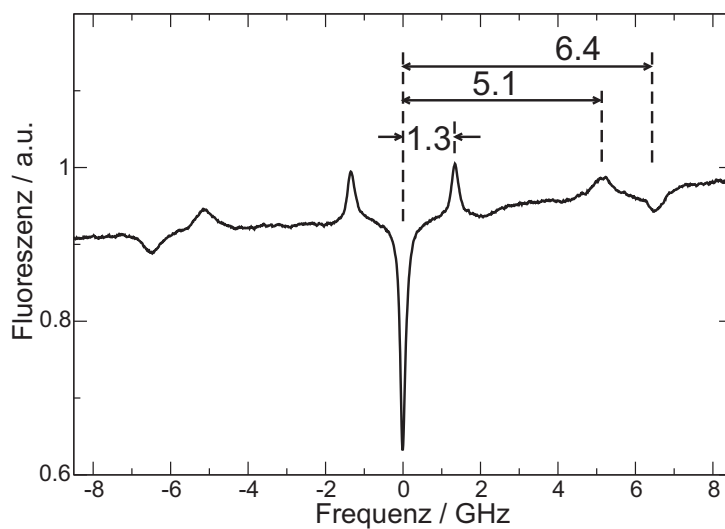


Abb. 4.12: Spektrales Loch in Betamethylterrylen in protoniertem *n*-Hexadekan. Es entstehen symmetrisch zum zentralen Loch drei Seitenstrukturen: schmale Antilöcher (1.3 GHz)/ breite Antilöcher (5.1 GHz)/ breite Seitenlöcher (6.4 GHz).

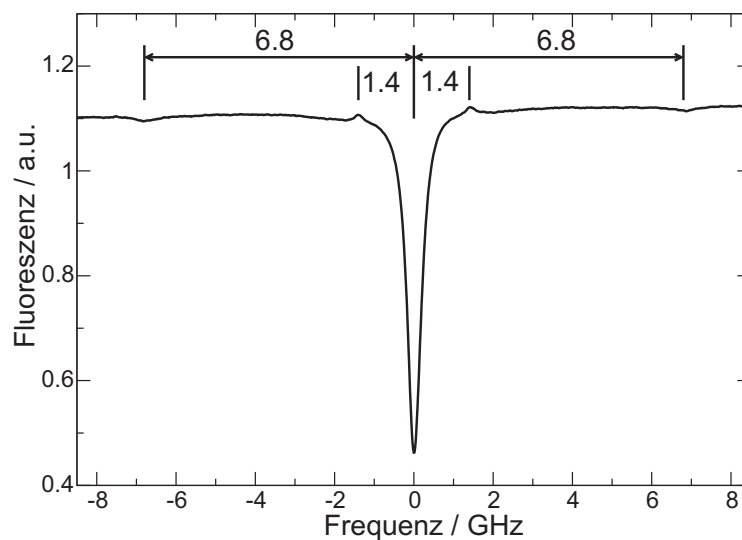


Abb. 4.13: Spektrales Loch in Betamethylterrylen in deuteriertem *n*-Hexadekan. Es entstehen symmetrisch zum zentralen Loch zwei Seitenstrukturen: Antilöcher (1.4 GHz)/ Seitenlöcher (6.8 GHz).

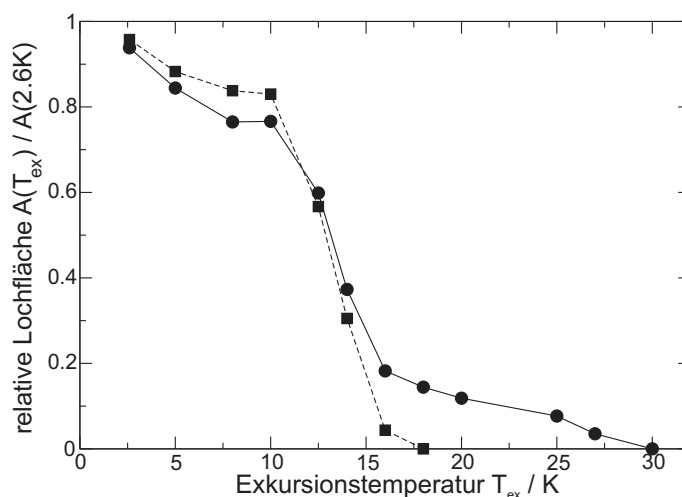


Abb. 4.14: Temperaturzyklusexperiment Betamethylterrylen in protoniertem *n*-Hexadekan. Gezeigt ist die Fläche des resonanten Lochs und des schmalen Antilochs. Die Flächenabnahme von beiden verläuft sehr ähnlich. Über 17 K bleibt eine Restfläche des resonanten Lochs.

strukturen, Antilöcher im Abstand von 1.4 GHz und Seitenlöcher im Abstand von 6.8 GHz (siehe Abb. 4.13). Die Summe der Fläche der Anti- und Seitenlöcher ist hier wesentlich geringer als die Fläche des resonanten Lochs. Daher gibt es außer der Kernspinkonversion einen weiteren Lochbrennmechanismus, vergleichbar mit dem in T/p-HD. Auch bei BMT/p-HD ist die Summe der Flächen der Seitenstrukturen 80 % der Fläche des resonanten Lochs, so daß auch in der protonierten Matrix ein zusätzlicher Lochbrennmechanismus existiert.

Abbildung 4.14 zeigt die relativen Flächen des resonanten Lochs und des schmalen Antilochs bei Temperaturzyklusexperimenten von Betamethylterrylen in protoniertem *n*-Hexadekan. Die Flächenabnahme der beiden Strukturen erfolgt sehr ähnlich zueinander. Zunächst sinkt die Fläche langsam, bis eine Schwelle bei 10 K erreicht wird, nach der die Fläche um 60 % innerhalb von 5 K abnimmt. An dieser Stelle sind die Antilöcher nahezu verschwunden. Schließlich nimmt das Loch weitaus langsamer ab bis es schließlich bei ca. 30 K völlig verschwunden ist.

### Lochbrennmessungen an Alphamethylterrylen in *n*-Hexadekan

Bei Alphamethylterrylen in *n*-Hexadekan wurde an allen im Fluoreszenzspektrum sichtbaren Peaks versucht Löcher zu erzeugen. Bei keinem war dies mit ausreichendem Signal-zu-Rausch Verhältnis möglich, so dass weitere Lochbrennmessungen unterblieben. Dennoch war es möglich einzelne Moleküle zu messen. Die Ergebnisse sind weiter unten dargestellt.

### Einzelmolekülexperimente

An den drei Farbstoffen, Terrylen, Alphamethylterrylen und Betamethylterrylen, wurden das zeitliche Verhalten von einzelne Moleküle bestimmt (siehe Abb. 4.15). Es wurden eine Reihe von Spuren aufgezeichnet und die Änderung der Absorptionsfrequenz, die während der Messzeit auftrat, bestimmt:

Farbstoff	T	AMT	BMT
Anzahl der erfassten Moleküle	236	253	352
Anzahl der Moleküle mit Frequenzänderungen	26	58	76

Viele Moleküle wechselten dabei ihre Absorptionsfrequenz oft zwischen zwei bestimmten Positionen. Bei allen drei Farbstoffen sieht man eine Anhäufung der Sprungweiten bei ca. 300 MHz. Sie entsteht durch Umlagerungen des Gitters und wurde in ähnlicher Weise bereits für Terrylen in Tetradekan gemessen [114]. Terrylen und Alphamethylterrylen zeigen nur in diesem Bereich das gehäufte Auftreten von Sprungweiten. Deutlich sticht bei Betamethylterrylen die Ansammlung von Sprungweiten im Bereich 5-7 GHz heraus. Zudem treten auch gehäuft Sprünge um 1.3 GHz auf. Die durchgezogene Linie in Abbildung 4.15 c) ist eine Anpassung der Einzelmoleküldaten an die Lochbrenndaten. Sie besteht aus drei Lorentzlinien an den Stellen der aus den Lochbrennspektren bekannten Stellen der Anti- und Seitenlöcher mit den bekannten Breiten. Die Fläche unter der Anpassung ist auf die Anzahl der Moleküle in der Verteilung normiert.

Es wurde außerdem versucht an einzelnen Molekülen durch intensive Anregung die Kernspinkonversion zu induzieren. Dieses Experiment ist analog zu einem Lochbrennen an einzelnen Molekülen. Zunächst wurde eine Spur aufgezeichnet. Dann wurde der Laser an der Absorptionsfrequenz eines speziellen Moleküls festgehalten und das Fluoreszenzsignal dabei verfolgt. Sobald das Signal auf das Niveau des Untergrunds abfiel, wurde wiederum eine Spur aufgezeichnet. Der Unterschied in der Absorptionsfrequenz des gebrannten Moleküls wurde ausgewertet. In Abbildung 4.16 ist der Verlauf eines solchen Experiments zu sehen. Es wurden zwei unterschiedlichen Moleküle gebrannt, die ihre Absorptionsfrequenz zwischen zwei bestimmten spektralen Positionen ändern, deren Abstand 5.1 GHz entspricht.

Dieses Experiment wurde für eine Reihe von Molekülen in protonierter und deuterierter Matrix durchgeführt (siehe Abb. 4.17). Die meisten spektralen Sprünge liegen in einem Bereich von 5 - 6 GHz. Die Verteilung ist sehr breit.

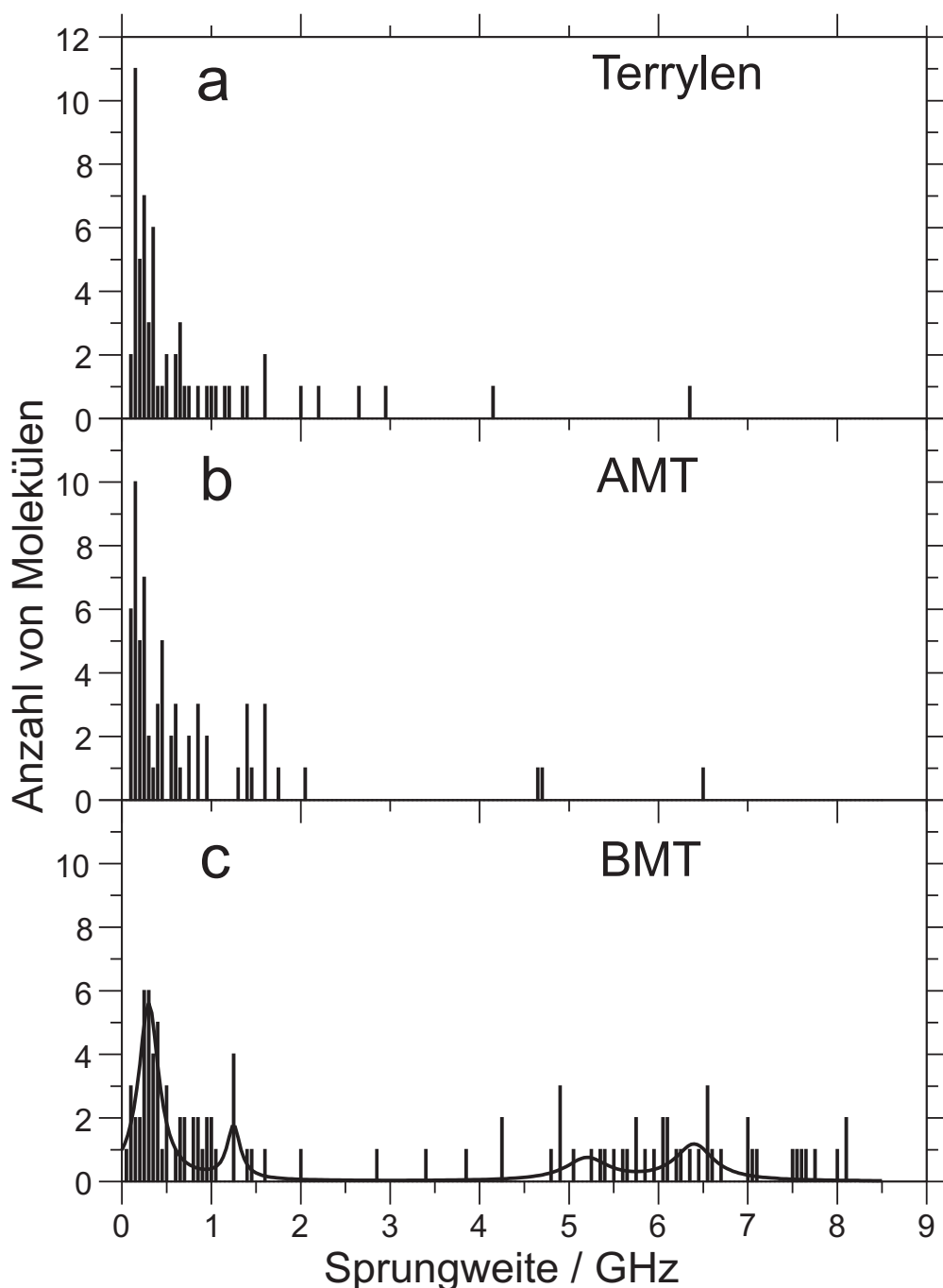


Abb. 4.15: Verteilung spontaner spektraler Sprünge von einzelnen Molekülen von a) Terrylen, b) Alphamethylterrylen, c) Betamethylterrylen in protoniertem *n*-Hexadekan. In a) und b) sieht man nur die für die Shpol'skiĭ-Matrix typischen Sprünge mit einem Peak bei ca. 300 MHz. c) hingegen zeigt weitere Anhäufungen von Sprüngen bei den aus den Lochbrennspektren erwarteten spektralen Abständen der Anti- und Seitenlöcher. Die Verteilung in c) besteht aus Lorentzkurven mit der aus den Lochbrennexperimenten bekannten Breiten. Ihre Fläche ist auf die Anzahl der Moleküle normiert.

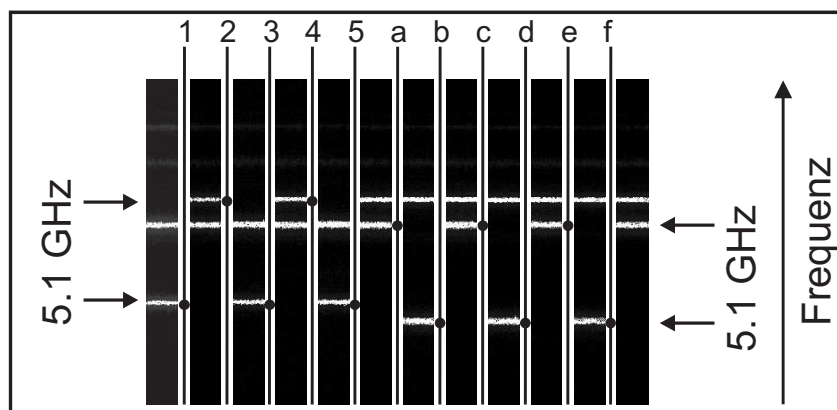


Abb. 4.16: Photoinduzierte Absorptionsfrequenzänderung von einzelnen Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan. Es wird jeweils eine Spur aufgezeichnet um die spektrale Position der Moleküle zu ermitteln. Zwischen den Spuren wird an den Punkten die Laserfrequenz festgehalten, bis das Molekül seine Absorptionsfrequenz ändert. Es wurden zwei unterschiedliche Moleküle gebrannt (1-5 / a-f), die jeweils zwischen zwei bestimmten spektralen Positionen wechseln.

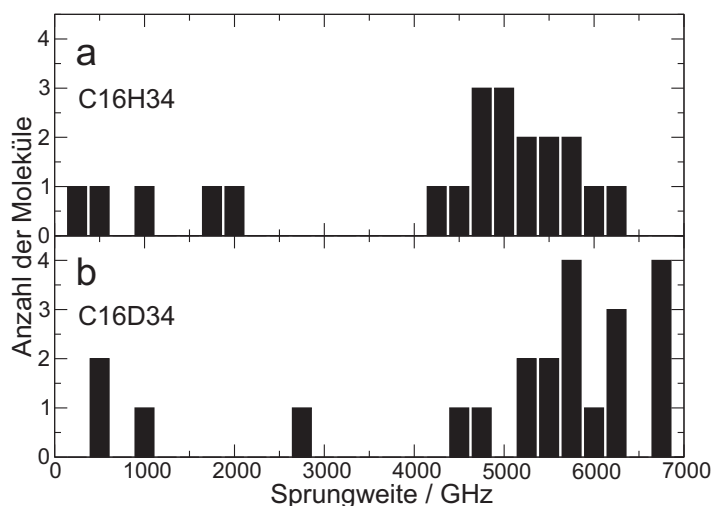


Abb. 4.17: Verteilung der induzierten spektralen Sprünge von Betamethylterrylen in a) protoniertem, b) deuteriertem Hexadekan. Eine Häufung der Sprungweiten ist bei 5 bzw. 6 GHz zu sehen.

### 4.2.2 Simulation von Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan

Auch für Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan wurden molekularmechanische Berechnungen durchgeführt. Ein Ausschnitt der Daten aus den Berechnungen und Bilder zur Veranschaulichung sind im Anhang auf Seite 100 gezeigt.

Die Berechnungen ergeben, dass bei BMT die gleichen Einbaulagen wie auch für Terrylen auftreten (siehe Abb. 4.8). Die Einbaulagen 4 und 5 wurden bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Betamethylterrylen nimmt wegen der Methylgruppe noch größeren Platz im Gitter ein. Aus den Erkenntnissen von Terrylen in *n*-Hexadekan wurde angenommen, dass die Gesamtenergie des Systems dadurch noch ungünstiger und daher deren Besetzung vernachlässigbar klein ist. Deshalb kann man auch hier davon ausgehen, dass die Einbaulagen 1, 2 und 3 zu den intensiven Peaks im Fluoreszenzspektrum führen.

Da BMT durch die Methylgruppe unsymmetrisch ist, mussten zudem jeweils die vier möglichen Orientierungen des Moleküls berücksichtigt werden (siehe Abb. A.6). Somit wurden für BMT in *n*-Hexadekan insgesamt 12 unterschiedliche Möglichkeiten simuliert.

Die Einbaulagen zeigen ähnliche Eigenschaften wie bei Terrylen, variieren jedoch für jede Orientierung. Bei näherer Betrachtung der Orientierungen sieht man, dass das Molekül immer etwas unterschiedlich in der Hexadekantasche sitzt. Zum einen ist es gegenüber dem Gitter verdreht und es kann an einer anderen Position in der Tasche sitzen. Deutlich zu sehen ist das für Einbaulage 1 bei Orientierung b) in Abbildung A.6 (siehe Seite 99). Diese sitzt im Vergleich zu den anderen Orientierungen deutlich nach unten verschoben im Gitter.

In der Einbaulage 3 weist BMT wiederum eine starke Verdrehung des Moleküls auf, die jedoch je nach Orientierung von BMT unterschiedlich ist. Die Absorption ist im Vergleich zu den anderen beiden Einbaulagen ebenfalls im Mittel um ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben. Die berechnete Absorption der vier Orientierungen unterscheidet sich um bis zu  $90\text{ cm}^{-1}$ .

Die Anregung der Einbaulagen 2 ist im Mittel um  $60\text{ cm}^{-1}$  energetisch geringer als von 1. Einbaulage 2 weist wiederum für alle Orientierungen die geringste Verdrehung des BMT auf.

Im Anhang ist die Energiedifferenz angegeben, die die Methylgruppe erfährt, wenn sie um  $\pm 5^\circ$  gedreht wird. Außerdem ist der minimale Abstand des nächsten H-Atoms zur Methylgruppe berechnet. Die Geometrie der Methylgruppen der optimierten Betamethylterrylenmoleküle wurde vermessen. Der Abstand der Protonen zum Kohlenstoffatom beträgt bei allen Methylgruppen  $1.11\text{ \AA}$ . Die Winkel zwischen den Protonen der Methylgruppen für Einbaulage 1,2 und 3 wurden ermittelt und betragen:

Einbaulage	1	2	3
Mittelwert aller Winkel der 4 Orientierungen	108.1	108.0	108.0
Standardabweichung	0.51	0.32	0.71

Sie weichen im Schnitt um über  $1^\circ$  von dem erwarteten Winkel von  $109.5^\circ$  ab.



### 4.2.3 Zusammenfassung methyliertes Terrylen

#### Zuordnung der Einbaulagen

**Alphamethylterrylen:** Durch die geringen Menge an Daten, die für Alphamethylterrylen in *n*-Hexadekan gewonnen werden konnten, können für dieses System keine Aussagen über Einbaulagen getroffen werden.

**Betamethylterrylen:** Die Berechnung der Absorption der Einbaulagen ergibt, dass die Einbaulage 3 bei höheren Energien absorbiert. Sie kann damit analog zu T/p-HD für die Peaks im Fluoreszenzanregungsspektrum um  $17650\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich sein (siehe Abb. 3.5 c). Hier sind deutlich einzelne Peaks zu erkennen. Da jede Orientierung in den Berechnungen unterschiedliche Absorption aufweist, kann man davon ausgehen, dass in diesem Bereich die einzelnen Maxima im Fluoreszenzanregungsspektrum von verschiedenen Orientierungen derselben Einbaulage stammen. Dies zeigt deutlich, welchen großen Einfluss die Orientierung und die damit einhergehende unterschiedliche Verzerrung des Moleküls und des Gitters auf die molekularen Parameter haben kann.

Bei Terrylen kann man im Fluoreszenzanregungsspektrum zwei Peaks erkennen. Hierbei wird, wie bereits erläutert, Peak P1 durch die Überlagerung von Einbaulage 1 und 2, und Peak P3 durch die Einbaulage 3 gebildet. Im Vergleich zu Terrylen erkennt man bei Betamethylterrylen drei Bereiche im Fluoreszenzanregungsspektrum (entsprechend den Nummern in Abb. 3.5):

- P1: schmaler Peak
- P2: breiter Peak
- P3: Bereich mit mehreren Peaks um  $17650\text{ cm}^{-1}$

Daher liegt es nahe anzunehmen, dass bei BMT die beiden Einbaulagen 1 und 2 nicht überlagern, sondern einzelne Peaks bilden. Somit ist jede Einbaulage Ursache für einen Bereich im Fluoreszenzanregungsspektrum. Dies stützen mehrere Hinweise.

Die Berechnungen zeigen, dass die Anregung der Einbaulage 1 um ca.  $60\text{ cm}^{-1}$  energetisch höher liegt als bei Einbaulage 2.

Die temperaturabhängige quasi-homogene Linienbreite von BMT zeigt ein völlig anderes Verhalten als bei Terrylen. Sie nimmt monoton zu und folgt einer exponentiellen Abhängigkeit (siehe Abb. 4.10). Die Daten zeigen, dass es in BMT/p-HD nicht zu dem, wie bei T/p-HD gemessenen Verschmälerung der Linienbreite kommt, die ja als Ursache eine Überlagerung verschiedener Sites hat.

Außerdem ist  $\gamma_0 = 55\text{ MHz}$  vergleichbar mit Werten die auch für Terrylen aus Einzelmolekülmessungen bekannt sind. Die Methylgruppe stellt eine Störung der Symmetrie dar. Daher sollte die Kopplung zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung eher erhöht und damit die Linienbreite durch die höhere Inter System Crossing Rate größer sein. Dies zeigt nur, dass die Moleküle in Peak P1 eine vernachlässigbare Verkrümmung besitzen. Nach den Berechnungen entspricht dies wiederum der Einbaulage 2.

Somit kann Einbaulage 2 dem Peak P1 zugeordnet werden. Nach den Berechnungen gibt es nur 3 Einbaulagen und da der Bereich 3 durch die Einbaulage 3 entsteht, muss folglich Einbaulage 1 Ursache für Peak P2 sein.

Durch den Vergleich der Daten von Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan mit Terrylen in *n*-Hexadekan konnten die einzelnen Peaks im Fluoreszenzspektrum eindeutig den verschiedenen berechneten Einbaulagen zugeordnet werden.

### Kernspinkonversion

**Alphamethylterrylen:** Die an der Probe Alphamethylterrylen ermittelte Verteilung der Sprungweiten zeigt keinen signifikanten Unterschied zu der Vergleichsprobe Terrylen in *n*-Hexadekan (siehe Abb. 4.15 b). Somit konnten keine Anzeichen für Kernspinkonversion an Methylgruppen gefunden werden. In den Lochbrennexperimenten konnten keine ausreichend tiefen Löcher gebrannt werden.

Die Tunnelaufspaltung nimmt bei großem Hinderungspotential näherungsweise exponentiell ab [95]. Im Vergleich zu Betamethylterrylen liegt bei Alphamethylterrylen die Methylgruppe wesentlich näher an einem der benachbarten H-Atome. Dadurch könnte ein erheblich höheres Hinderungspotential an der Methylgruppe wirken. Durch die daraus resultierende geringere Tunnelaufspaltung wäre folglich auch  $|\delta_0 - \delta_0^*|$  wesentlich kleiner. Ist dieser Faktor kleiner als die homogene Linienebreite, so kann Methylgruppenrotation nicht detektiert werden. Auch wenn dazu  $|\delta_0 - \delta_0^*|$  um ca. zwei Größenordnungen sinken muss, ist dies in Anbetracht des exponentiellen Zusammenhangs sehr wahrscheinlich.

**Betamethylterrylen:** Bei der Methylgruppenrotation erwartet man zusätzlich zum zentralen Loch symmetrisch dazu ein Paar Antilöcher. Im Lochbrennspektrum von Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan erkennt man drei sehr symmetrische Strukturen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die Fläche der Antilöcher der linken und der rechten Seite gleich groß. Die Verbreiterung der Löcher ist gering. Bei den schmalen Antilöchern nimmt die Lochbreite im Vergleich zum zentralen Loch gar nur um 30 MHz oder 20 % zu. Dies sind Eigenschaften, die bei der Methode der optischen Lochbrennspektroskopie bisher nur bei der Messung von Kernspinkonversion an Methylgruppen zu beobachten war.

Nach den Berechnungen, die für dieses System durchgeführt wurden, entsprechen die untersuchten Moleküle der Einbaulage 2. Diese weist vier Orientierungen auf. Da das Gitter triklin und damit unsymmetrisch ist, liegt bei jeder dieser Orientierung an der Methylgruppe ein anderes Potential an. Daher kann durch jede Orientierung jeweils ein Paar der Seitenstrukturen entstehen.

Die Tunnelaufspaltung ändert sich näherungsweise exponentiell mit dem Potential [95]. Die Methylgruppe selbst und ihr Abstand zum Trägermolekül bleiben im Rahmen der Genauigkeit der Simulation konstant. Das heißt, dass die Änderungen von  $|\delta_0 - \delta_0^*|$  der einzelnen Orientierungen, die im Spektrum abgelesen werden können, allein aus dem Unterschied des Gitterpotentials resultiert. Daher hat das Gitterpotential einen großen Einfluss auf das Gesamtpotential der Methylgruppe. Im Spektrum sieht man lediglich drei Paare von Seitenstrukturen (siehe Abb. 4.12).

Eine der Orientierung wird somit nicht beobachtet. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben.

Bei großem Hinderungspotential wird der direkte Prozess sehr ineffektiv. Bei tiefen Temperaturen dominiert jedoch der direkte Prozess die Konversionsrate. Daher bestimmt in diesem Bereich das Hinderungspotential die Rate in erheblichem Maße.

Die Konversionsrate des Gesamtspins könnte im Grundzustand und auch im Triplett so gering sein, dass innerhalb der Brenn- und Messzeit (20 Minuten) keine Anti- oder Seitenlöcher entstehen. Dies wäre bei hohem Hinderungspotential der Fall. Wahrscheinlich würde dies mit einer Verringerung von  $|\delta_0 - \delta_0^*|$  einhergehen, da die Tunnelaufspaltung mit zunehmendem Potential abnimmt. Sinkt  $|\delta_0 - \delta_0^*|$  unter 75 MHz überlappen Antilöcher und zentrales Loch. Da die Tunnelaufspaltung exponentiell vom Potential abhängt, ist dies, auch wenn sich  $|\delta_0 - \delta_0^*|$  dabei um zwei Größenordnungen ändern muss, sehr wahrscheinlich. Damit wären die Seitenstrukturen nicht detektierbar.

In der Simulation wurde das Potential der Methylgruppe für eine Drehung um  $\pm 5^\circ$  bestimmt. Für die drei Orientierungen a, b und d sind die Werte praktisch identisch, während sich für c höhere Werte ergaben. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Antilöcher dieser Orientierung durch das höhere Hinderungspotential nicht beobachtbar ist.

Eine andere Möglichkeit könnte sein, dass bei c die Absorptionswellenlänge von den anderen Orientierungen abweicht und diese daher nicht im Peak P1 enthalten ist. Sie wird somit schlicht von der Messung nicht erfasst.

Beim Lochbrennen in deuteriertem *n*-Hexadekan ist die Lochfläche wesentlich größer als die Fläche der Anti- und Seitenlöcher (siehe Abb. 4.12). Daher muss ein weiterer Lochbrennprozess aktiv sein. Auch in der protonierten Matrix ist die Summe der Flächen ungleich null. Dies ist auch der Grund, dass im Spektrum überhaupt Seitenlöcher entstehen. Moleküle gehen durch das Lochbrennen in den Photoproduktzustand über und durch den Ausgleich der Besetzung von resonantem Loch und Antilöcher entstehen Seitenlöcher.

Bei dem Vergleich der Daten von T/p-HD und BMT/p-HD könnte man vermuten, dass die Seitenlöcher bei BMT/p-HD eventuell durch einen ähnlichen Mechanismus wie das 4LS bei T/p-HD entstehen. Vergleicht man die Lochbrennspektren von BMT in protonierter und deuterierter Matrix, so ist es aufgrund der ähnlichen Abstände zum resonanten Loch wahrscheinlich, dass die schmalen Antilöcher (p-HD) den Antilöchern und die Seitenlöcher (p-HD) den Seitenlöchern in der deuterierten Matrix entsprechen. Dies bekräftigt vor allem die ähnliche Richtung und Weite der Verschiebung des Abstands zum resonanten Loch. Daher sollten die beiden Strukturen durch den gleichen Mechanismus, die Methylgruppenrotation, entstehen.

Bei BMT/p-HD beobachtet man somit im Gegensatz zu T/p-HD für die Einbaulage 2 keine asymmetrischen Seitenlöcher durch ein 4LS. Dies kann ebenfalls an den aus der Methylgruppe resultierenden vier Orientierungen liegen. Das BMT nimmt eine etwas andere Lage als das Terrylen in der Hexadekantasse ein. Dadurch werden die Gittermoleküle auf andere Weise verbogen, so dass diese

besondere Struktur des 4LS nicht entsteht. Dennoch gibt es sowohl in protonierter als auch in deuterierter Matrix einen zusätzlichen Lochbrennmechanismus, dessen Photoprodukt nicht detektiert wird und daher außerhalb von 30 GHz liegt.

Durch die Deuterierung der Matrix erwartet man in der Regel eine Verkleinerung der Aufspaltung der Anti- bzw. Seitenlöcher [45]. Man nimmt an, dass sich durch die Deuterierung die Abstände zwischen den Lösungsmittelmolekülen verkleinert. Dadurch wird der Platz für das Sondenmolekül weniger und das an ihm wirkende Potential sollte zunehmen. Die Tunnelaufspaltung nimmt ab und der Wert der Differenz  $|\delta - \delta^*|$  sollte dadurch auch sinken. In diesem Fall jedoch zeigt sich eine Vergrößerung um 200 bzw. 400 MHz. Die einfache Annahme der verringerten Aufspaltung ist jedoch nur korrekt für kleine Hinderungspotentiale. Wenn dies nicht zutrifft kann man keine Voraussagen bezüglich der Tunnelaufspaltung machen. Die Verkleinerung der Winkel zwischen den H-Atomen der Methylgruppe um  $1^\circ$ , die man aus der Simulation erhält, ist ein weiterer Hinweis darauf, dass ein großes Hinderungspotential anliegt.

In deuterierter Matrix beobachtet man nur noch zwei der drei Seitenstrukturen des protonierten *n*-Hexadekans. Wie bereits gezeigt, trägt das Gitter einen erheblichen Teil zum Potential der Methylgruppe bei. Zudem ist das Hinderungspotential als groß anzunehmen. Daher liegt auch hier der Schluss nahe, dass sich durch die Änderung des Potentials Konversionsrate und Tunnelaufspaltung derart ändert, dass die Seitenstruktur nicht mehr detektierbar sind.

Die Seitenlöcher sind bereits nach dem Lochbrennen vollständig vorhanden, wobei dies bei den vorliegenden Messungen in etwa einem Zeitraum von 10 Minuten entspricht. Das heißt, dass die Konversionsrate  $1/\tau$  der Seitenlöcher bei 2.6 K minimal im Bereich von 1/Minuten liegt.

In den Lochbrennspektren sind die Lochflächen der Anti- und Seitenlöcher im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Dies bedeutet, dass die Besetzung der Seitenstrukturen zu einem Zeitpunkt der Temperatur nicht mehr folgen können, an dem sie nahezu gleich besetzt sind. An diesem Punkt gilt  $k_B T \gg \delta_0$ . Aus der Abbildung 4.14 sieht man, dass dieser Punkt für die schmalen Antilöcher bei ca. 12 K liegt, da sie bei dieser Temperatur anfangen zu relaxieren. Hier also fallen die verschiedenen Spinzustände aus dem Gleichgewicht.

Die Kühlung von 77 K (flüssiger Stickstoff) auf 2.6 K (Kühlung durch flüssiges Helium) erfolgte innerhalb von wenigen Minuten. Das bedeutet, dass ab 12 K die Konversionsrate kleiner als 1/Minuten wird. Dies ist eine wesentlich kleinere Rate als die der Seitenlöcher. Die Ursache für den großen Unterschied der Raten liegt wahrscheinlich wiederum im unterschiedlichen Hinderungspotential der Methylgruppe der verschiedenen Orientierungen.

Die Verbreiterung der Seitenstrukturen im Vergleich zum zentralen Loch ist gering. In Einbaulage 2 ist BMT fest eingebaut, da sich zwei Hexadekane verbiegen um genügend Platz zu schaffen. Dadurch gibt es nur minimale Änderungen in der Umgebung der Methylgruppe. Dies ist ein Grund dafür, dass die Verteilung der Potentiale sehr gering ist. Ein weiterer Grund ist, dass die Methylgruppe kovalent an das Molekül gebunden ist, somit der Abstand zum Molekül immer gleich. Jede der Seitenstruktur hat jedoch eine andere Verbreiterung. Sie entsteht durch

die Verteilung der Potentiale an der Methylgruppe der einzelnen Orientierung. Durch das trikline Gitter scheint BMT bei jeder Orientierung unterschiedlich fest eingebaut zu sein. Die daraus resultierende Verteilung der Potentiale führt zu unterschiedlichen Verbreiterungen.

In Abbildung 4.15 sieht man klar die Unterschiede der drei Proben Terrylen, Alpha-methylterrylen und Betamethylterrylen bei den Einzelmolekülmessungen. Während bei Terrylen und AMT nur Frequenzsprünge in einem Bereich bis 300 MHz vorkommen, sind bei BMT sehr viele Sprünge im Bereich von 5 und 6.5 GHz. Ebenso gibt es eine Anhäufung bei 1.3 GHz. Somit gibt es eine Übereinstimmung mit den Lochbrenndaten. Die in die Abbildung eingezeichnete Linie gibt den Ort und die Breiten der Lochbrennspektren normiert auf die gemessenen einzelnen Moleküle wieder und wirft Fragen auf. Die Verteilung der Frequenzsprünge ist deutlich breiter als die Anti- bzw. Seitenlochbreiten des Lochbrennexperimentes. Zudem erwartet man aus den Flächenverhältnissen der Lochbrennspektren eine stärkere Anhäufung der Sprünge bei 1.3 GHz.

Bei den photoinduzierten Frequenzsprüngen in protoniertem *n*-Hexadekan sieht man eine Anhäufung um 5 GHz entsprechend dem breiten Antiloch. In deuterierter Matrix liegt dieser Peak bei etwa 6 GHz. Offen bleibt warum bei 1.3 bzw. 1.4 keine Sprünge gemessen werden konnten. Anzunehmen ist, da aus Zeitgründen jeweils lediglich 20 Moleküle gemessen wurden, dass die Statistik schlecht ist und bei größerer Anzahl an Molekülen auch die Sprünge mit 1.3 GHz in genügender Anzahl gemessen würden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Daten zwar nicht eindeutig klären können ob es sich bei den gemessenen Effekten um Methylgruppenrotation handelt, aber die Anzeichen dafür sind überzeugend. Die Lochbrennspektren zeigen Anti- und Seitenlöcher in einer Form wie man sie nur von Kernspinkonversion an Methylgruppen kennt. Die Messungen an einzelnen Molekülen entsprechen den Mustern der Lochbrennexperimente und zeigen damit, dass Kernspinkonversion an einzelnen Methylgruppen gemessen worden ist. Dennoch lassen sie Fragen offen, vor allem weshalb die Verteilung der Sprungweiten bei Einzelmolekülexperimenten größer ist.



# Zusammenfassung

Die Methylgruppe besitzt zwei unterschiedliche Zustände des Gesamtspins. Aufgrund des Pauli-Verbots ist jeder dieser Zustände strikt mit einer anderen Energie des Gesamtsystems verbunden. Optisch gemessen wurde dies bereits an den Farbstoffen Dimethyl-*s*-Tertrazin in verschiedenen *n*-Alkan-Umgebungen [26] und *p*-Chlortoluol in Cyclohexan [82].

Die Idee dieser Arbeit war es, die Kernspinkonversion an Methylgruppen an einzelnen Molekülen zu detektieren und somit Rotationstunneln an einem einzelnen Molekül zu messen. Dadurch kann man die Ensemblemittelung umgehen und die Parameter einzelner Tunnelsysteme bestimmen.

Als Probe wurde eine methylierte Form des für die Einzelmolekülspektroskopie nahezu idealen Moleküls Terrylen gewählt. Dies wurde bereits eingehend in der Matrix *n*-Hexadekan untersucht, so dass darüber viel bekannt war. Als Referenz zur methylierten Probe wurden weitere Messungen an Terrylen in *n*-Hexadekan durchgeführt. Überraschenderweise konnten dabei noch unbekannte Effekte nachgewiesen werden.

## Terrylen in *n*-Hexadekan

Die Probe Terrylen in *n*-Hexadekan zeigte unerwartete spektrale Diffusion in der Form, dass sich einmal erzeugte spektrale Löcher unter Einfluß von Temperatur verschmälerten. Dieser zunächst widersprüchliche Effekt, der einer zunehmenden Ordnung des Systems bei höherer Temperatur entspricht, konnte durch zwei sich überlagernde Sites des Terrylens im *n*-Hexadekangitter erklärt werden. Die Site mit großer Linienbreite relaxiert mit höherer Temperatur, so dass nur die mit geringer Linienbreite zurückbleibt.

Der instabilen Site konnte ein TLS zugewiesen werden, dessen Parameter zum Teil bestimmt werden konnten. Bei der stabilen Site konnte nachgewiesen werden, dass sie an ein 4-Level-System (4LS) koppelt, wodurch asymmetrisch zum resonanten Loch Seitenlöcher geringer Breite entstehen.

Es wurden molekularmechanische Berechnungen der Einbaulagen durchgeführt, die mit den Messungen sehr gut übereinstimmen und ein klares Bild von dem System Terrylen in *n*-Hexadekan ergeben. Die Einbaulagen konnten den Peaks im Fluoreszenzanregungsspektrum und vor allem den Sites der Messungen eindeutig zugeordnet werden.

### Methyliertes Terrylen in *n*-Hexadekan

Die Lochbrennmessungen an Betamethylterrylen, einer methylierten Form von Terrylen, in *n*-Hexadekan ergaben eindeutige Hinweise auf die Kernspinkonversion von Methylgruppen. In den Spektren sind drei Paare von Anti- und Seitenlöchern zu sehen: schmale Antilöcher, breite Antilöcher und Seitenlöcher.

Die hohe Symmetrie der Strukturen auf der nieder- und hochenergetischen Seite und vor allem die extrem geringe Verbreiterung der schmalen Antilöcher sind Merkmale, wie sie in der optischen Lochbrennspektroskopie bisher nur bei Methylgruppenrotation beobachtet wurde. Daher kann man davon ausgehen, dass es sich hierbei um die Kernspinkonversion von Methylgruppen handelt.

Durch den Vergleich mit molekularmechanischen Berechnungen konnte der Ursprung der drei Paare von Seitenstrukturen aufgeklärt werden. Sie entstehen, da das Betamethylterrylen wegen der Methylgruppe unsymmetrisch ist und dadurch vier mögliche Orientierungen im triklinen Gitter *n*-Hexadekan besitzt. Im vorliegenden System trägt das Gitter einen wesentlichen Teil zum Hinderungspotential der Methylgruppe bei, so dass bei einer Orientierung die Parameter so ungünstig liegen, dass lediglich drei der Orientierungen beobachtbar sind.

Durch die molekularmechanischen Berechnungen und den Vergleich mit dem System Terrylen in *n*-Hexadekan konnte wiederum eindeutig die Einbaulagen den Frequenzen im Fluoreszenzanregungsspektrum zugeordnet werden. Auch hier gibt die Simulation ein klares Bild von dem Farbstoff im Festkörper.

An einzelnen Molekülen wurden spontane und induzierte Frequenzsprünge der Absorption zeitabhängig detektiert. Die Messungen zeigen im Allgemeinen dasselbe Ergebnis wie die Lochbrennspektren. Doch die Abweichungen der induzierten Sprünge bezüglich der Verteilung der Tunnelaufspaltungen und der Häufigkeit der Moleküle mit bestimmter Tunnelaufspaltung lässt Fragen offen. Dennoch zeigt die gute Übereinstimmung der Verteilung der spontanen Frequenzänderungen der einzelnen Moleküle mit den Lochbrennmessungen, dass in der vorliegenden Arbeit Kernspinkonversion an einzelnen Molekülen gemessen worden ist.



# Literaturverzeichnis

- [1] Claus A. Wulff. Determination of barrier heights from low-temperature heat-capacity data. *J. Chem. Phys.*, 39(5):1227, 1963.
- [2] J. Haupt. Einfluß von Quanteneffekten der Methylgruppenrotation auf die Kernrelaxation in Festkörpern. *Z. Naturforsch.*, 26a:1578, 1971.
- [3] W. Press. Single particle rotations in molecular crystals. In G. Höhler, editor, *Springer Tracts in Modern Physics*, volume 92. Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- [4] A. Heidemann, K. J. Lushington, J. A. Morrison, K. Neumaier, and W. Press. Rotational tunneling in CH<sub>4</sub> at temperatures below 1 K studied by inelastic neutron scattering. *J. Chem. Phys.*, 81(12):5799, 1984.
- [5] M. Prager, A. Heidemann, and W. Häusler. Coupled pairs of quantum rotors in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>: An inelastic neutron scattering study. *Z. Phys. B*, 64:447, 1986.
- [6] A. Heidemann, H. Friedrich, E. Günther, and W. Häusler. Tunneling of coupled methyl groups in lithium acetate: The isotope effect. *Z. Phys. B*, 76:335, 1989.
- [7] A. Heidemann, M. Prager, and M. Monkenbusch. Methyl rotation in acetamide: The transition from quantum mechanical tunneling to classical reorientation studied by inelastic neutron scattering. *Z. Phys. B*, 76:77, 1989.
- [8] A. Inaba, H. Chihara, J. A. Morrison, H. Blank, A. Heidemann, and J. Tomkinson. Rotational states of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in KBr crystal. A complementary study by inelastic neutron scattering and calorimetric measurements. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59(2):522, 1990.
- [9] J. Meinel, W. Häusler, M. Mani, M. Tazi, M. Nusimovici, M. Sanquer, B. Wyncke, A. Heidemann, C. J. Carlile, J. Tomkinson, and B. Hennion. Methyl tunnelling in trihalogeno-trimethyl-benzenes. *Physica B*, 180 & 181:711, 1992.
- [10] D. Braun and U. Weiss. Dynamics of the damped rotational tunneling system: the effect of librational excitations. *Z. Phys. B*, 92:507, 1993.

- [11] M. Prager, N. Wakabayashi, and M. Monkenbusch. Coupling the methyl group in acetamide to phonons: a consistent view of tunnelling and lattice dynamics. *Z. Phys. B*, 94:69, 1994.
- [12] M. R. Johnson, B. Frick, and H. P. Trommsdorff. A high resolution, inelastic neutron scattering investigation of tunnelling methyl groups in aspirin. *Chem. Phys. Lett.*, 258:187, 1996.
- [13] M. Prager and A. Heidemann. Rotational tunneling and neutron spectroscopy: A compilation. *Chem. Rev.*, 97:2933, 1997.
- [14] M. R. Johnson and G. J. Kearley. Quantitative atom-atom potentials from rotational tunneling: Their extraction and their use. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51:297, 2000.
- [15] H. Glättli, A. Sentz, and M. Eisenkremer. Conversion of spin species in solid CH<sub>4</sub> through level crossing with paramagnetic impurities. *Phys. Rev. Lett.*, 28:871, 1972.
- [16] S. Clough and B. J. Mulady. Tunneling resonances in proton spin-lattice relaxation. *Phys. Rev. Lett.*, 30(5):161, 1973.
- [17] S. Clough, A. J. Horsewill, P. J. McDonald, and F. O. Zelaya. Molecular tunneling measured by dipole-dipole-driven nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 55(17):1794, 1985.
- [18] S. Clough, A. Heidemann, A. J. Horsewill, J. Lewis, and M. N. J. Paley. The correlation of methyl tunnelling and thermally activated reorientation. *J. Phys. C*, 14:L525, 1981.
- [19] S. Clough and P. J. McDonald. The correlation of methyl tunneling and thermally activated reorientation: II. *J. Phys. C*, 15:L1039, 1982.
- [20] S. Clough, A. Heidemann, J. H. Lichtenbelt, M. N. J. Paley, Robert Silbey, H. P. Trommsdorff, and D. A. Wiersma. Tunneling of methyl groups in toluquinone: Dependence on the electronic state of the molecule. *J. Chem. Phys.*, 81(7):2879, 1984.
- [21] G. Vandemaele, P. Coppens, and L. van Gerven. New method to study spin conversion of a nuclear-spin rotor with low tunnel splitting. *Phys. Rev. Lett.*, 56(11):1202, 1986.
- [22] C. von Borczyskowski, A. Oppenländer, H. P. Trommsdorff, and J.-C. Vial. Optical measurements of methyl-group tunneling and nuclear-spin conversion. *Phys. Rev. Lett.*, 65(26):3277, 1990.
- [23] C. Hartmann, M. Joyeux, H. P. Trommsdorff, J.-C. Vial, and C. von Borczyskowski. Optical measurements of methyl group tunneling in molecular crystals: Temperature dependence of the nuclear spin conversion rate. *J. Chem. Phys.*, 96(9):6335, 1992.

- [24] M. Joyeux, B. Prass, C. von Borczyskowski, J.-C. Vial, and H. P. Trommsdorff. Measurement of very long ( $10^7$  s) spin conversion times: dimethyl-*s*-tetrazine in durene. *Chem. Phys.*, 178:433, 1993.
- [25] K. Orth, P. Schellenberg, and J. Friedrich. Spin-conversion relaxation in dimethyl-*s*-tetrazine doped *n*-octane: Deuteration and symmetry breaking. *J. Chem. Phys.*, 99(1):1, 7 1993.
- [26] K. Orth, F. Rohlfing, and J. Friedrich. Rotational tunneling dynamics of methyl groups in *n*-alkane host lattices: an optical investigation of the internal and external isotope effect. *Z. Phys. B*, 95:493, 1994.
- [27] G. Gradl, K. Orth, and J. Friedrich. Nuclear-spin conversion relaxation process in dimethyl-*s*-tetrazine-doped *n*-octane measured by spectral-hole-burning techniques. *Europhys. Lett.*, 19(6):459, 1992.
- [28] M. Johnson and H. Trommsdorff. Rotational tunnelling studied by optical hole burning at high pressure. *Physica B*, 226:194, 1996.
- [29] W. A. Phillips. Tunneling states in amorphous solids. *J. Low Temp. Phys.*, 7:351, 1972.
- [30] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. *Philos. Mag.*, 25:1, 1972.
- [31] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle, and Th. Basché. Single-molecule optical switching of terrylene in *p*-terphenyl. *Nature*, 387:688, 1997.
- [32] W. E. Moerner and L. Kador. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 62(21):2535, 1989.
- [33] M. Orrit and J. Bernard. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a *p*-terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2716, 1990.
- [34] Th. Basché and W. E. Moerner. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 69(10):1516, 1992.
- [35] J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit. Photon bunching in the fluorescence from single molecules: A probe for intersystem crossing. *J. Chem. Phys.*, 98(2):850, 1993.
- [36] M. Bauer and L. Kador. Single-molecule spectra split by the interaction with two-level system (TLSs). *J. Lum.*, 107:32, 2004.
- [37] A.-M. Boiron, Ph. Tamarat, B. Lounis, R. Brown, and M. Orrit. Are the spectral trails of single molecules consistent with the standard two-level system model of glasses at low temperatures? *Chem. Phys.*, 247:119, 1999.

- [38] F. Brown and R. Silbey. An investigation of the effects of two level system coupling on single molecule lineshapes in low temperature glasses. *J. Chem. Phys.*, 108(17):7434, 1998.
- [39] L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown, and J. Bernard. Spectral diffusion and individual two-level system probed by fluorescence of single terrylene molecules in a polyethylene matrix. *J. Lum.*, 56:15, 1993.
- [40] A. Naumov and Y. Vainer. Minimal distance between chromophore and two-level systems in amorphous solids: effect on photon echo and single molecule spectroscopy data. *J. Lum.*, 98:63, 2002.
- [41] E. Bright Wilson. The statistical weights of the rotational levels of polyatomic molecules, including methane, ammonia, benzene, cyclopropane and ethylene. *J. Chem. Phys.*, 3:276, 1935.
- [42] F. A. Cotton. *Chemical Applications of Group Theory*. John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [43] A. Würger. The temperature dependence of rotational tunnelling. *Z. Phys. B*, 76:65, 1989.
- [44] W. Häusler and A. Hüller. Tunneling of coupled methyl groups. *Z. Phys. B*, 59:177, 1985.
- [45] Klaus Orth. Optische Detektion der Kernspin-Konversionsdynamik in Methylgruppen. Dissertation, Universität Bayreuth, 1994.
- [46] M. Pinsker. Detektion der Kernspin-Konversionsdynamik von Methylgruppen mit Hilfe der optischen Lochbrennspektroskopie. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 1996.
- [47] A. Würger. Nuclear spin conversion of methyl groups. *Z. Phys. B*, 81:273, 1990.
- [48] Bih-Yaw Jin and Robert Silbey. Nuclear spin-lattice relaxation of methyl groups via multiphonon processes. *J. Chem. Phys.*, 94(3):2077, 1991.
- [49] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. University Press, Oxford, 1961.
- [50] R. C. Zeller and R. O. Pohl. Thermal conductivity and specific heat of non-crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 4(5):2029, 1971.
- [51] M. Lopenon, R. Dynes, V. Narayanamurti, and J. Garno. Observation of time-dependent specific heat in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 45(6):457, 1980.
- [52] M. Meissner and K. Spitzmann. Experimental evidence on time-dependent specific heat in vitreous silica. *Phys. Rev. Lett.*, 46(4):265, 1981.

- [53] C. L. Choy, G. L. Sailing, and Y. C. Chiang. Thermal conductivity of some amorphous polymers below 4°K. *J. App. Phys.*, 41(2):597, 1970.
- [54] J. Classen, M. Hübner, C. Enss, G. Weiss, and S. Hunklinger. Similarities and differences between the low-temperature acoustic properties of crystalline materials and glasses. *Phys. Rev. B*, 56(13):8012, 1997.
- [55] P. Esquinazi, editor. *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*. Springer, Berlin, 1998.
- [56] M. Loonen, R. Dynes, V. Narayanamurti, and J. Garno. Measurements of the time-dependent specific heat of amorphous materials. *Phys. Rev. B*, 25:1161, 1982.
- [57] J. Zimmermann and G. Weber. Thermal relaxation of low-energy in vitreous silica. *Phys. Rev. Lett.*, 46:661, 1981.
- [58] J. L. Black and B. I. Halperin. Spectral diffusion, phonon echoes, and saturation recovery in glasses at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 16(6):2879, 1977.
- [59] B. Golding and J. Graebner. Phonon echos in glass. *Phys. Rev. Lett.*, 37:852, 1976.
- [60] B. Golding, J. Graebner, B. Halperin, and R. Schutz. Nonlinear phonon propagation in fused silica below 1 K. *Phys. Rev. Lett.*, 30:223, 1973.
- [61] J. Jäckle. On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperature. *Z. Physik*, 257:212, 1972.
- [62] M. von Schickfus and S. Hunklinger. Saturation of the dielectric absorption of vitreous silica at low temperatures. *Phys. Lett.*, 64A:144, 1977.
- [63] Th. Schmidt, J. Baak, D. van de Straat, H. Brom, and J. M. Vanderkooi. Temperature dependence of optical linewidth and specific heat in rare-earth-doped silicate glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 71:3031, 1993.
- [64] D. Dab, A. Heuer, and R. J. Silbey. Low temperature properties of glasses: A preliminary study of double well potentials microscopic structure. *J. Lum.*, 64:95, 1995.
- [65] L. Fleury, R. Brown, J. Bernard, and M. Orrit. Spectral diffusion of single molecule lines in polymers. *Laser Physics*, 5(3):684, 1995.
- [66] A. Zumbusch, L. Fleury, R. Brown, J. Bernard, and M. Orrit. Probing individual two-level systems in a polymer by correlation of single molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 70(23):3584, 1993.

- [67] P. Doussineau, C. Frénois, R. G. Leisure, A. Levelut, and J.-Y. Prieur. Amorphous-like acoustical properties of Na doped  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Physique*, 41:1193, 1980.
- [68] S. Hunklinger and M. Schmidt. An explanation of anomalous temperature dependence of optical linewidths in glasses. *Z. Phys. B*, 54:93, 1984.
- [69] Werner Köhler. Untersuchung von Relaxationsprozessen in Gläsern, Polymeren und Proteinen mit spektralem Lochbrennen. Dissertation, Universität Bayreuth, 1988.
- [70] R. Brown, J. Wachtrup, M. Orrit, J. Bernard, and C. von Borczyskowski. Kinetics of optically detected magnetic resonance of single molecules. *J. Chem. Phys.*, 100(10):7182, 1994.
- [71] A.-M. Boiron, B. Lounis, and M. Orrit. Single molecules of dibenzanthanthrene in *n*-hexadecane. *J. Chem. Phys.*, 105(10):3969, 1996.
- [72] W. Breinl, J. Friedrich, and D. Haarer. Linewidth study of the dye molecule quinizarin in solid alcohol glasses. *Phys. Rev. B*, 34(10):7271, 1986.
- [73] Josef Friedrich and Dietrich Haarer. Photochemisches Lochbrennen und optische Relaxationsspektroskopie in Polymeren und Gläsern. *Angew. Chem.*, 96:96, 1984.
- [74] W. E. Moerner. *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Application*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [75] M. Vacha, Y. Liu, H. Nakatsuka, and T. Tani. Inhomogeneous and single molecule line broadening of terrylene in a series of crystalline *n*-alkanes. *J. Chem. Phys.*, 106(20):8324, 1997.
- [76] S. Völker. Hole-burning spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 40:499, 1989.
- [77] S. Völker, R. Macfarlane, A. Z. Genack, H. P. Trommsdorff, and J. H. van der Waals. Homogeneous linewidth of the S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> transition of freebase porphyrin in an *n*-octane crystal as studied by photochemical hole-burning. *J. Chem. Phys.*, 67(4):1759, 1977.
- [78] C. Hofmann and M. Orrit. Four-level optical line shape of a single molecule coupled to a single tunneling two-level system. *J. Phys. Chem. B*, 110:18925, 2006.
- [79] H. Talon, L. Fleury, J. Bernard, and M. Orrit. Fluorescence excitation of single molecules. *J. Opt. Soc. Am. B*, 9(5):825, 1992.
- [80] A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli, and L. A. Rebane. Hole burning in the contour of a pure electronic line in a Shpol'skiĭ system. *JETP Lett.*, 20(7):216, 1974.

- [81] B. M. Kharlamov, R. I. Personov, and L. A. Bykovskaya. Stable ‘gap’ in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation. *Opt. Comm.*, 12(2):191, 1974.
- [82] M. Pinsker and J. Friedrich. Methyl group rotational tunneling splittings and spin conversion dynamics: *p*-chlorotoluene in cyclohexane. *J. Chem. Phys.*, 117(10):4639, 2002.
- [83] G. Gradl, A. Feis, and J. Friedrich. Lorentzian antihole formation through optically induced spin conversion in doped *n*-octane crystals. *J. Phys. Chem.*, 96:2080, 1992.
- [84] Werner Köhler and Josef Friedrich. Distribution of barrier heights in amorphous organic materials. *Phys. Rev. Lett.*, 59(19):2199, 1987.
- [85] Th. Basché and W. E. Moerner. Optical modification of a single impurity molecule in a solid. *Nature*, 355:335, 1992.
- [86] M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch, and R. Personov. Stark effect on single molecules in a polymer matrix. *Chem. Phys. Lett.*, 196(6):595, 1992.
- [87] M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch, and R. Personov. Erratum. *Chem. Phys. Lett.*, 199(3,4):408, 1992.
- [88] R. Kettner, J. Tittel, Th. Basché, and C. Bräuchle. Optical spectroscopy and spectral diffusion of single dye molecules in amorphous spin-coated polymer films. *J. Phys. Chem.*, 98:6671, 1994.
- [89] T. Plakhotnik, D. Walser, M. Pirotta, and A. Renn. Nonlinear spectroscopy on a single quantum system: two-photon absorption of a single molecule. *Science*, 271:1703, 1996.
- [90] Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit. Ten years of single-molecule spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 104(1):1, 2000.
- [91] F. Jelezko, B. Lounis, and M. Orrit. Pump-probe spectroscopy and photophysical properties of single di-benzanthanthrene molecules in a naphthalene crystal. *J. Chem. Phys.*, 107(6):1692, 1997.
- [92] M. Vacha and T. Tani. Single-molecule spectroscopy of benzodiphenanthro-bisanthene in a Shpol’skiĭ matrix. *J. Phys. Chem. A*, 101(28):5027, 1997.
- [93] S. Mais, J. Tittel, Th. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, and K. Müllen. Terrylenediimide: A novel fluorophore for single-molecule spectroscopy and microscopy from 1.4 K to room temperature. *J. Phys. Chem. A*, 101:8435, 1997.
- [94] J. Schlichter. Strukturdaten von Proteinen bei tiefen Temperaturen – anormale Diffusion im Konformationsraum. Dissertation, Technische Universität München, 2001.

- [95] M. Pinsker. Quantenrotation von Methylgruppen: UV-Lochbrenn-Experimente an *p*-Chlortoluol in Cyclohexan. Dissertation, Technische Universität München, 2003.
- [96] L. Fleury, Ph. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, and M. Orrit. Fluorescence spectra of single pentacene molecules in *p*-terphenyl at 1.7 K. *Chem. Phys. Lett.*, 236:87, 1995.
- [97] N. Norman and H. Mathisen. The crystal structure of lower paraffins. *Acta Chem. Scand.*, 26:3913 – 3916, 1972.
- [98] A. Bohnen, K.-H. Koch, W. Lüttke, and K. Müllen. Oligorylene as a model for "poly(perinaphthalene)". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29(5):525, 1990.
- [99] W. E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irgartinger, M. Croci, V. Palm, and U. P. Wild. Optical probing of single molecules of terrylene in a Shpol'skiĭ matrix: A two-state single-molecule switch. *J. Phys. Chem.*, 98:7382, 1994.
- [100] E. Clar. *Polycyclic Hydrocarbons*, volume 2. Academic Press, London, 1964. p. 227.
- [101] G. S. Harms, Th. Irgartinger, D. Rais, A. Renn, and U. P. Wild. Fluorescence lifetimes of terrylene in solid matrices. *Chem. Phys. Lett.*, 313:533, 1999.
- [102] T. Plakhotnik, W. E. Moerner, V. Palm, and U. P. Wild. Single molecule spectroscopy: maximum emission rate and saturation intensity. *Opt. Comm.*, 114:83, 1995.
- [103] T. Plakhotnik, W. E. Moener, Th. Irgartinger, and U. P. Wild. Single molecule spectroscopy in Shpol'skiĭ matrices. *Chimia*, 48:31, 1994.
- [104] B. Kozankiewicz, J. Bernard, and M. Orrit. Single molecule lines and spectral hole burning of terrylene in different matrices. *J. Chem. Phys.*, 101(11):9377, 1994.
- [105] Th. Basché, S. Kummer, and C. Brächle. Direct spectroscopic observation of quantum jumps of single molecule. *Nature*, 373:132, 1995.
- [106] Ph. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, and M. Orrit. Pump-probe experiments with a single molecule: ac-Stark effect and nonlinear optical response. *Phys. Rev. Lett.*, 75(8):1514, 1995.
- [107] M. Vogel, A. Gruber, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. Determination of intersystem crossing parameters via observation of quantum jumps on single molecules. *J. Phys. Chem.*, 99:14915, 1995.
- [108] V. Palm, M. Pärs, and J. Kikas. Hole burning and single-molecule spectroscopy of terrylene in incommensurate biphenyl. *J. Lum.*, 107:57, 2004.



- [109] Th. Irngartinger, A. Renn, and U. P. Wild. Fluorescence microscopy: Spectral jumps of single molecules. *J. Lum.*, 66 & 67:232, 1996.
- [110] T. Iwamoto, A. Kurita, and T. Kushida. Pressure effects on single-molecule spectra of terrylene in hexadecane. *Chem. Phys. Lett.*, 284:147, 1998.
- [111] Th. Irngartinger, A. Renn, G. Zumofen, and U. P. Wild. Temperature dependence of single-molecule line widths: Terrylene in *n*-alkane matrices. *J. Lum.*, 76 & 77:279, 1998.
- [112] V. Palm and K. Rebane. On the role of spectral diffusion in single-molecule spectroscopy. *J. Lum.*, 86:207, 2000.
- [113] L. Kador, T. Lатычевскаиа, A. Renn, and U. P. Wild. Radio-frequency Stark effect modulation of single-molecule lines. *J. Lum.*, 86:189, 2000.
- [114] Y. Durand, A. Bloëß, J. Köhler, E. J. J. Groenen, and J. Schmidt. Spectral diffusion of individual pentacene, terrylene, and dibenzanthanthrene molecules in *n*-tetradecane. *J. Chem. Phys.*, 114(15):6843, 2001.
- [115] M. Bauer and L. Kador. Stark spectroscopy of single molecules in the Shpol'skiĭ matrix *n*-hexadecane. *J. Lum.*, 98:75, 2002.
- [116] S. Kummer and S. Mais. Measurement of optical dephasing of a single terrylene molecule with nanosecond time resolution. *J. Phys. Chem.*, 99:17078, 1995.
- [117] F. Kulzer, S. Kummer, Th. Basché, and C. Bräuchle. Quantum jumps of single molecules: A method to measure triplet kinetics. *J. Inf. Recording*, 22:567, 1996.
- [118] A. C. J. Brouwer, E. J. J. Groenen, and J. Schmidt. Detecting magnetic resonance through quantum jumps of single molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 80(18):3944, 1998.
- [119] K. Palewska, J. Lipiński, J. Sworakowski, J. Sepiol, H. Gygax, E. C. Meister, and U. P. Wild. Total luminescence spectroscopy of terrylene in low-temperature Shpol'skiĭ matrixes. *J. Phys. Chem.*, 99:16835, 1995.
- [120] G. W. Suter, A. J. Kallir, and U. P. Wild. Total Luminescence Spectroscopy. *Chimia*, 37:413, 1983.
- [121] A. J. Kallir, G. W. Suter, and U. P. Wild. Total Luminescence Spectroscopy. *Acta Phys. Polon.*, 71, 1987.
- [122] K. Palewska, E. C. Meister, and U. P. Wild. Total luminescence spectra of aromatic hydrocarbons in *n*-alkanes: Molecules in Shpol'skiĭ-sites and in glass-like regions. *J. Lum.*, 50:47, 1991.

- [123] Christina Scharnagel. persönliche Mitteilung. Lehrstuhl für Physik E14, Technische Universität München.
- [124] Mark A. Thompson. QM/MMpol: A consistent model for solute/solvent polarization. application to the aqueous solvation and spectroscopy of formaldehyde, acetaldehyde, and acetone. *J. Chem. Phys.*, 100:14492, 1996.
- [125] S. E. Feller and Jr. A. D. MacKerell. An improved empirical potential energy function for molecular simulations of phospholipids. *J. Phys. Chem. B*, 104:7510, 2000.
- [126] J. B. Klauda, B. R. Brooks, Jr. A. D. MacKerell, R. M. Venable, and R. W. Pastor. An *ab initio* study on the torsional surface of alkanes and its effect on molecular simulations of alkanes and a DPPC bilayer. *J. Phys. Chem. B*, 109:5300, 2005.
- [127] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. CHARMM: a program for macromolecular energy, minimization and dynamics calculations. *J. Comput. Chem.*, 4:187, 1987.
- [128] Mark. A. Thompson. Arguslab 4.0. Planaria Software LLC, Seattle, WA.
- [129] Michael. C. Zerner. *Reviews in Computational Chemistry II*. VCS Publishers Inc., 1991. Cpt. 8.
- [130] W. Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distribution. *Phys. Rev. A*, 72:1695, 1985.
- [131] S. Nöse. An unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81:511, 1984.
- [132] S. E. Feller, Y. H. Zhang, R. W. Pastor, and B. R. Brooks. Constant pressure molecular dynamics simulation: the Langevin piston method. *J. Chem. Phys.*, 103:4613, 1995.
- [133] T. Reinot and G. Small. Non-lorentzian zero-phonon holes and new insights on nonphotochemical hole burning: Al-phthalocyanine in hyperquenched glassy water. 114(20):9105, 2001.

# Anhang A

## Anhang Simulation

### A.1 Terrylen in *n*-Hexadekan

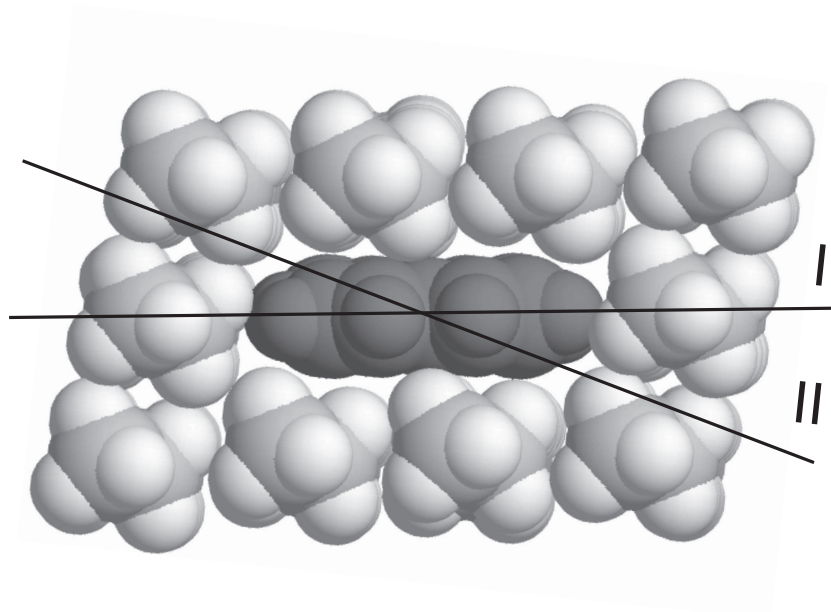


Abb. A.1: Einbaulage 1 von Terrylen in *n*-Hexadekan. Ansicht auf die *a*-*b*-Ebene.  
I) berechnete Einbaulage, II) möglicher instabiler Zwischenzustand

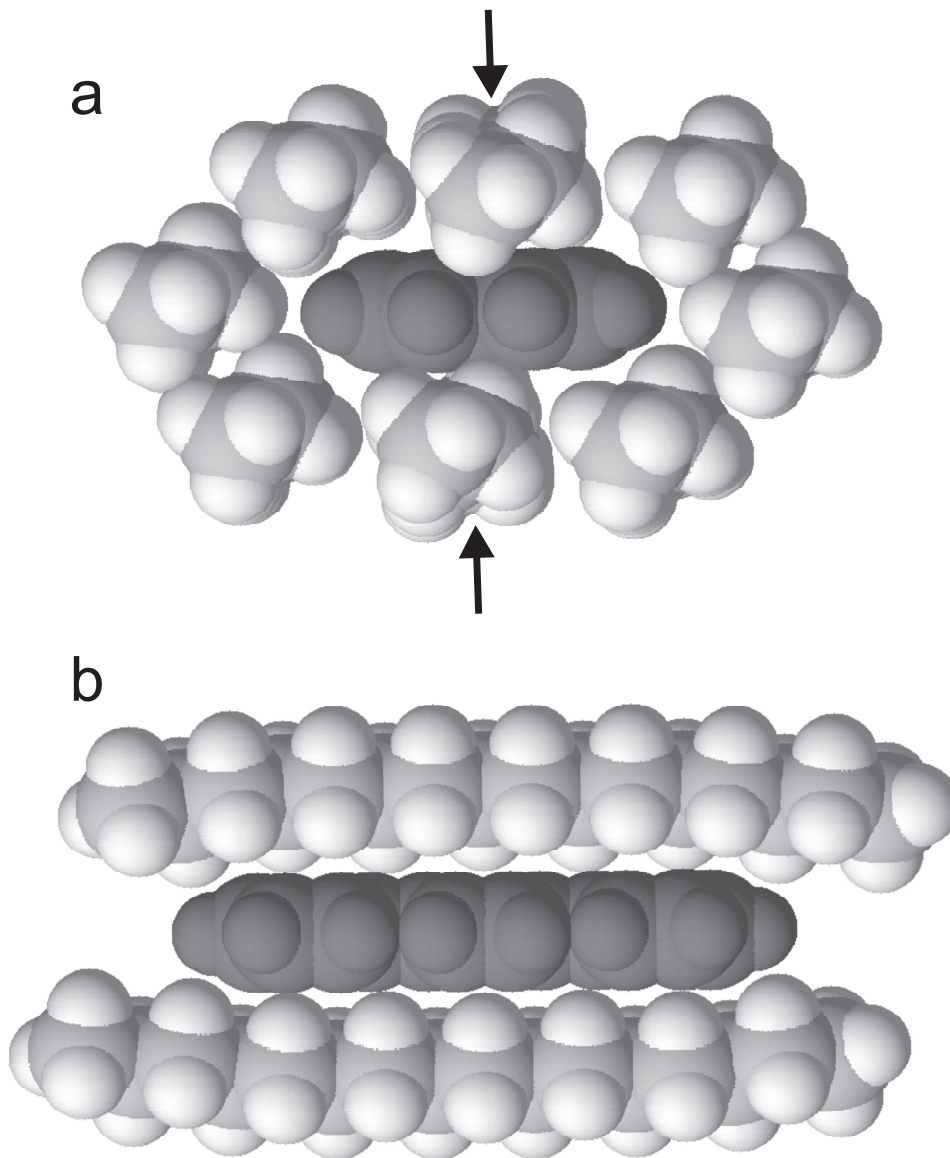


Abb. A.2: Einbaulage 2 von Terrylen in *n*-Hexadekan. Der Abstand zwischen den Hexadekanen wird durch den Einbau des Terrylen um  $0.6 \text{ \AA}$  vergrößert. Dadurch verbiegen sich die Hexadekane. a) Ansicht auf die *a*-*b*-Ebene, b) Ansicht auf das Terrylen und die zwei in a) markierten Hexadekane

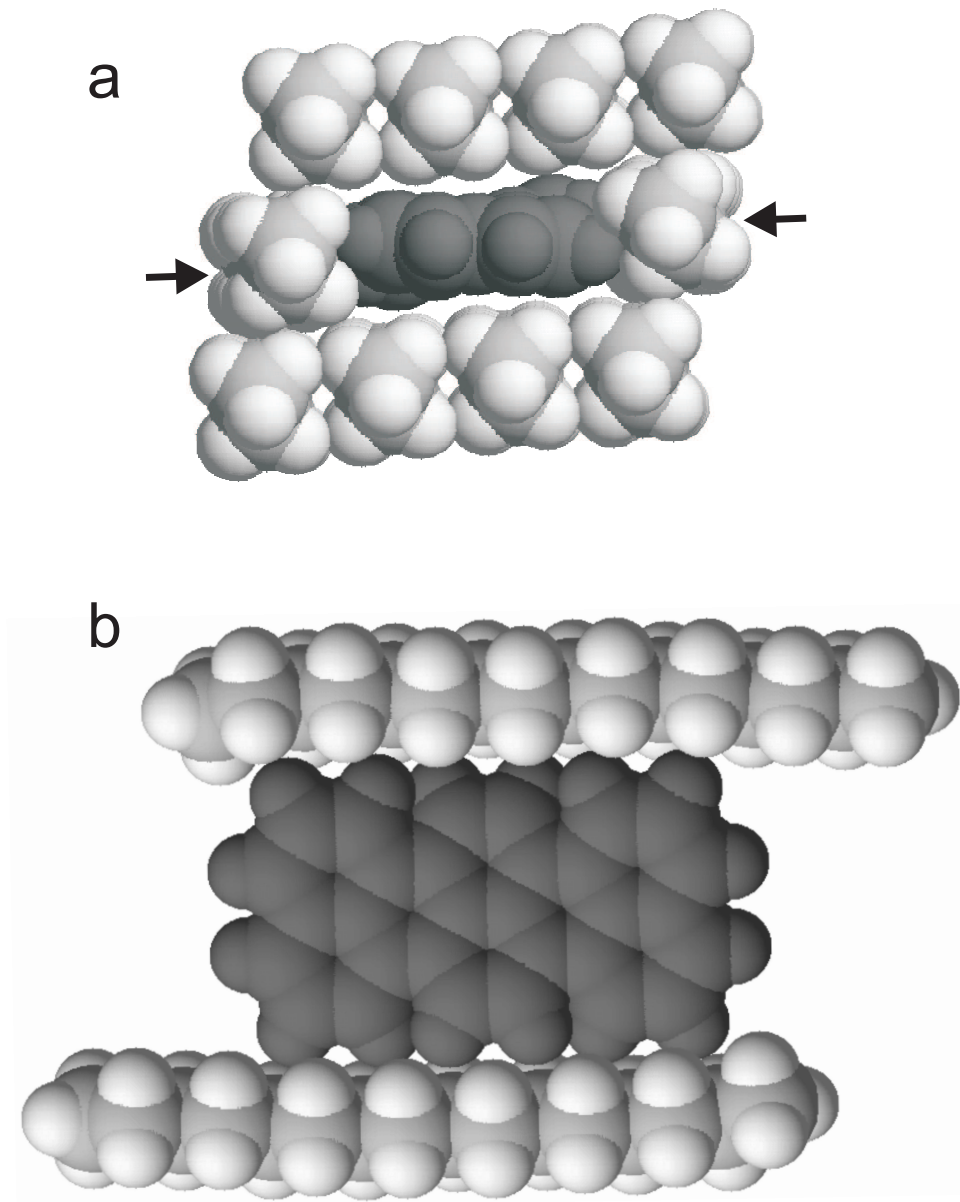


Abb. A.3: Einbaulage 3 von Terrylen in *n*-Hexadekan. Die mittlere Naphthaleneinheit biegt sich um  $12.5^\circ$  aus der Molekülebene. a) Ansicht auf die *a*-*b*-Ebene, b) Ansicht auf das Terrylenmolekül mit den zwei in a) markierten Hexadekanen

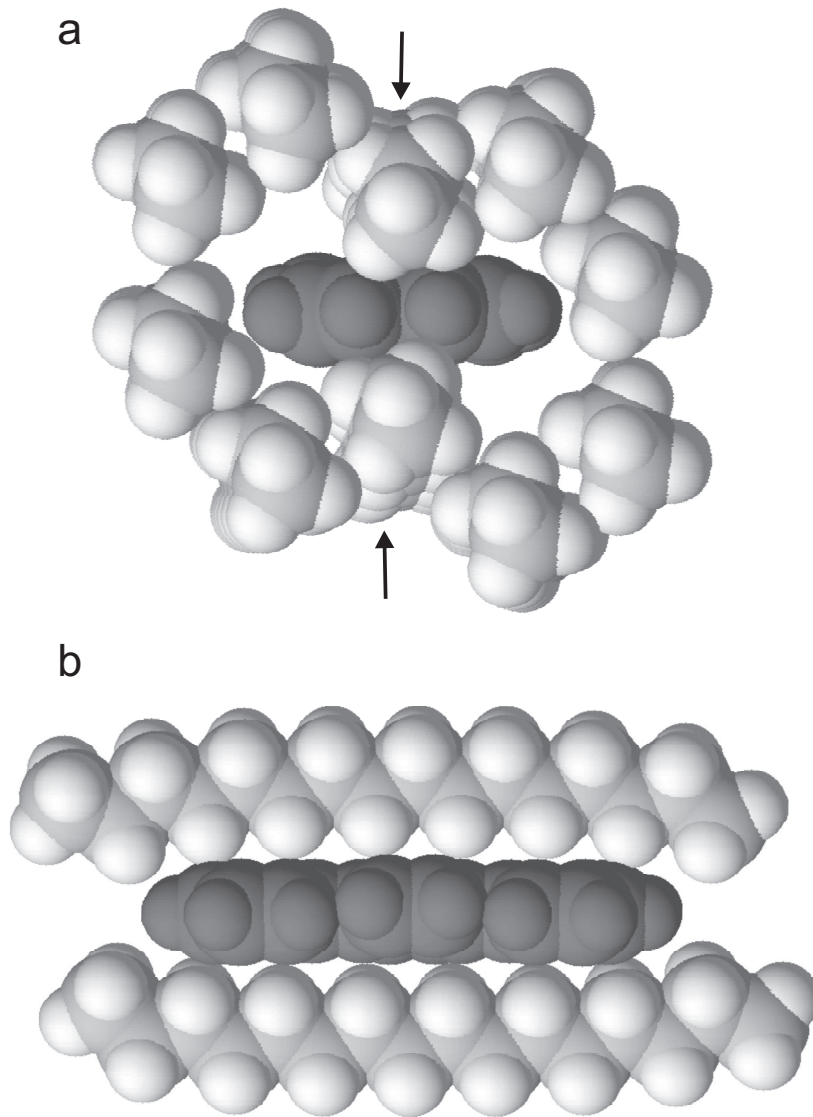


Abb. A.4: Einbaulage 4 von Terrylen in *n*-Hexadekan. a) Ansicht auf die *a*-*b*-Ebene, b) Ansicht auf das Terrylenmolekül mit den zwei in a) markierten Hexadekanen

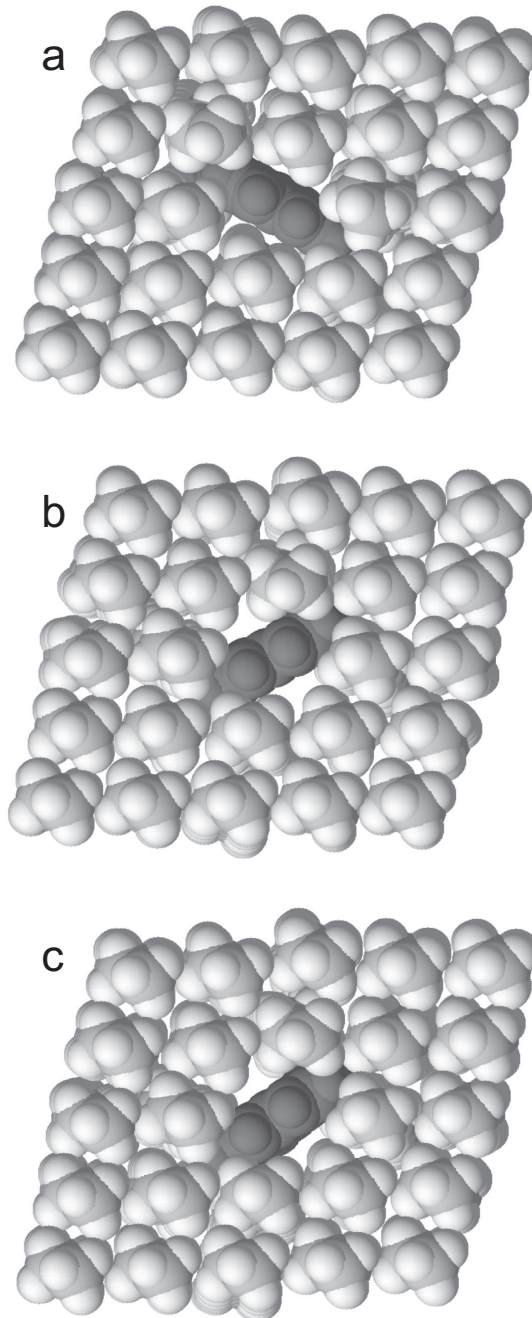


Abb. A.5: Einbaulage 5 von Terrylen in *n*-Hexadekan. Das Terrylenmolekül ersetzt nur ein Hexadekan und kann daher verschiedene Winkelausrichtungen einnehmen (a-c). Ansicht auf die a-b-Ebene.

Einbautage	1	2	3	4	5(0°)	5(45°)	5(90°)
mittlere quadratische Abweichung der Gittermoleküle / Å	0.22	0.39	0.17	0.85	0.77	0.69	0.68
Gesamtenergie Molekül / kcal mol <sup>-1</sup>	-77.72	-73.2	-75.08	-60.84	-58.99	-53.46	-50.08
Gesamtenergie Molekül + Gitter + Wechselwirkung Molekül mit Gitter / kcal mol <sup>-1</sup>	54.11	68.22	66.52	163.17	273.03	201.03	222.11
Winkel zwischen den Naphthaleneinheiten / °							
AB	2.5	0.8	13.5	3.4	1.7	3.5	1.3
BC	2.8	0.9	13.4	3.4	0.8	3.1	5.4
AC	0.3	0.2	0.9	0.8	1.0	0.7	6.3
Anregungswellenlänge / nm	495.1	493.9	489.9	496.9	491.7	490.5	487.6

Tab. A.1: Ein Ausschnitt der Daten der Simulation von Terrylen im *n*-Hexadecangitter. Nähere Erläuterungen im Text.



## A.2 Betamethylterrylen in *n*-Hexadekan

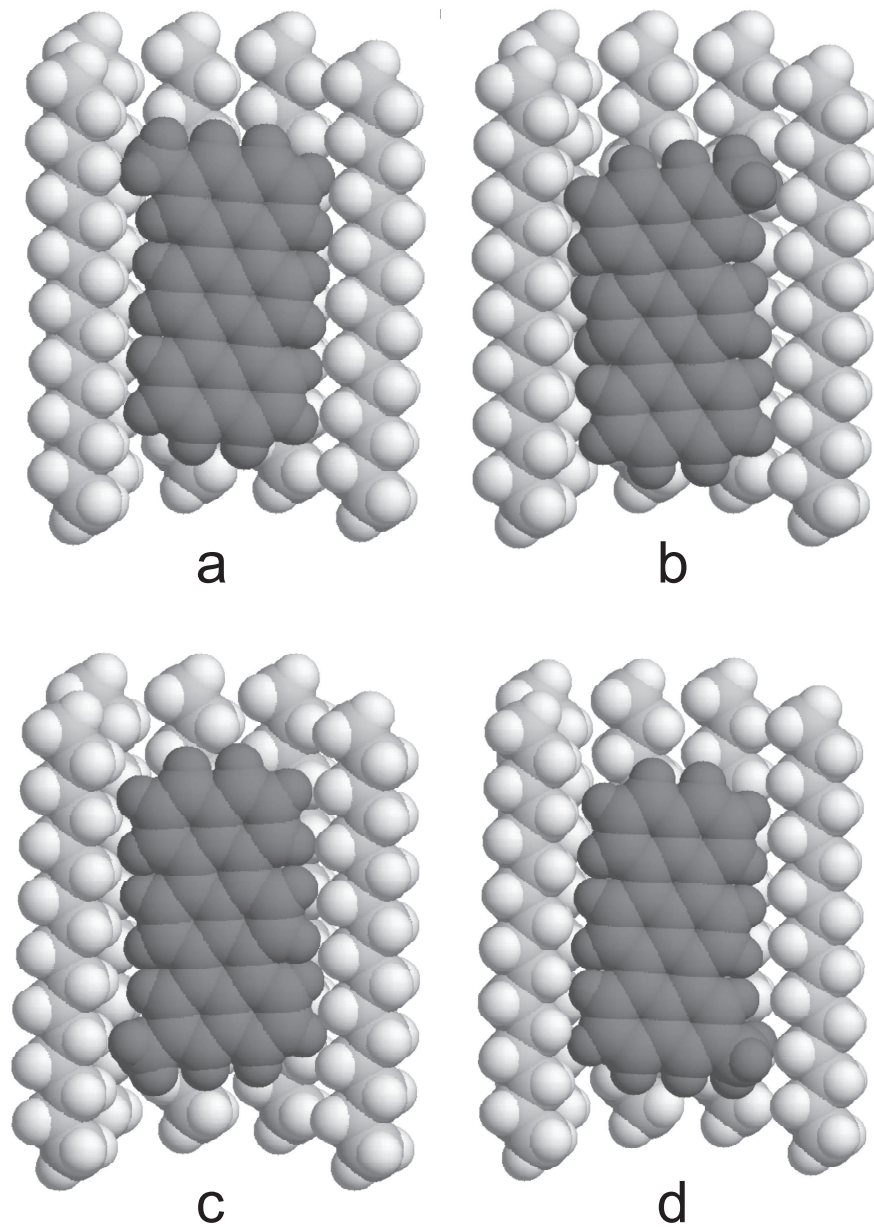


Abb. A.6: Die vier Orientierungen von Betamethylterrylen im *n*-Hexadekangitter, hier in der Einbaulage 1. BMT nimmt je nach Orientierung verschiedene Lagen in der Gittertasche ein (das Molekül dreht sich, Orientierung b) liegt weiter am unteren Rand).

Einbaulage	1				2				3			
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
mittlere quadratische Abweichung der Gittermoleküle / Å	0.22	0.22	0.22	0.23	0.44	0.40	0.43	0.44	0.22	0.22	0.22	0.21
Gesamtenergie Molekül / kcal mol <sup>-1</sup>	-79.65	-78.87	-79.45	-79.66	-76.58	-76.37	-76.40	-76.72	-76.92	-78.13	-77.93	-77.03
Winkel zwischen den Naphthaleneinheiten / °												
AB	2.6	6.0	3.5	3.2	1.8	0.7	1.2	3.0	12.9	7.9	7.3	5.1
BC	1.0	6.2	4.1	3.4	2.4	1.5	2.4	3.9	8.4	2.3	1.2	12.1
AC	0.6	1.3	1.0	0.4	0.9	1.0	1.5	1.3	4.5	5.6	6.6	17.0
Anregungswellenlänge / nm	491.6	490.7	492.1	491.9	493.2	493.2	492.5	493.1	488.4	489.8	490.6	489.5
Energiedifferenz des Gesamtsystems bei einer fixen Drehung der Methylgruppe um 5° / kcal mol <sup>-1</sup>												
nach links	0.6	0.65	0.66	0.51	0.07	0.07	0.58	0.58	0.56	0.36	0.54	0.56
nach rechts	0.51	0.68	0.67	0.6	0.58	0.58	0.2	0.06	0.56	0.52	0.11	0.56
Anzahl der H-Atome in einem Radius von 3 Å um die Methylgruppe	12	15	12	12	14	12	11	14	15	13	15	14
Minimaler Abstand der Methylgruppe zum nächsten H-Atom / Å	2.17	2.14	2.14	2.17	2.17	2.14	2.15	2.17	2.16	2.11	2.12	2.09

Tab. A.2: Ein Ausschnitt der Daten der Simulation von Betamethylterrylen im *n*-Hexadekangitter. Nähere Erläuterungen im Text.

# Danksagung

Der Weg ist das Ziel.

Dieser Weg war ein guter Weg und ich denke gerne an alles zurück. Jede Promotion hat ihre leichten, fruchtbaren und auch ihre schwierigen Phasen. Das wichtigste dabei ist, immer Menschen um sich zu haben die einem selbst helfen vorwärts zu kommen und eventuelle Schwierigkeiten zu überwinden. Menschen die letztlich zu Vertrauten und Freunden werden. Diese Menschen habe ich hier gefunden und ich möchte mich bei euch allen bedanken. Es ist wirklich schade, daß wir jetzt auseinandergehen werden.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Friedrich für das entgegengebrachte Vertrauen. Seine Begeisterung für Physik steckt jeden an und fasziniert. Er war nicht so sehr der Chef, der Weisungen gibt. Er ist vielmehr ein väterlicher Freund der immer ein offenes Ohr hat und mit gutem Rat zur Seite steht.

Möglich wurde diese Arbeit erst durch die Mitwirkung von Prof. Michel Orrit. Er aktivierte seine Beziehungen und so synthetisierte André Gourdon mir die wertvollen Proben für mein Experiment. Auch sein kurzer Aufenthalt im Einzelmoleküllabor brachte mich Lichtjahre vorwärts und es war eine Freude seinen Enthusiasmus beim praktischen Experimentieren zu sehen.

Ein toller Beitrag zu meiner Arbeit waren die Rechnungen von Christina Scharnagel. Sie haben interessante Einblicke ins System ergeben und so manches aufgeklärt.

An den vielen selbstgebaute Experimente gab es immer was zu reparieren oder umzubauen. Alles kein Problem für Ludwig Hütt. Meisterlich hat er unsere Wünsche erkannt und in kürzester Zeit gebaut.

Herzlichen Dank an die Frauen am Lehrstuhl. Erika Bischofs, Ellen Schneider und Helene Budjarek sorgen mit Freude für das Wohl aller. Indem sie sich um die "kleinen" Dinge kümmern ermöglichen sie erst den reibungslosen Betrieb am Lehrstuhl.

Vielen Dank an alle die am Lehrstuhl waren und mich unterstützt haben. Tom Zeizler für die Elektronik, Johannes Wiedersich für die Administration, Mark Somoza für erhellende wissenschaftliche Diskussionen, Vladimir Ponkratov, Christop Hecht und allen anderen die hier nicht erwähnt sind.

Ein besonderer Dank gilt auch den ehemaligen Doktoranden Jörg Schlichter und Martin Pinkser. Sie haben das Labor aufgebaut und bis heute funktioniert alles perfekt. Wir ernteten Früchte durch ihre Arbeit.

Unvergesslich werden mir auch die Stunden nach dem Labor bleiben, die wir, Harald Lesch, Jörg Schlichter, Christop Schnell und ich, so manchesmal bis tief in die Nacht in Freising verbracht haben, nicht ohne dabei auch ein Bier zu trinken.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Eltern und bei meinem Bruder, die mich immer unterstützt haben und dadurch dies hier erst möglich gemacht haben.

Ich bedanke mich bei euch allen als "der letzte Doktorand" und wünsche euch alles Gute auf eurem zukünftigen Weg.