Modifikation der spektralen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls vor einer Oberfläche

Diplomarbeit
von
Carmen Schmitt

Universität Konstanz
Fachbereich Physik
Lehrstuhl Prof. Dr. J. Mlynek

Januar 2001

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**

2 Grundlagen **7**
2.1 Einzelmolekülspektroskopie 7
2.1.1 System: Terrylen in p-Terphenyl 7
2.1.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie 8
2.2 Externe Einflüsse auf die Linienposition 12
2.2.1 Hydrostatischer Druck 12
2.2.2 Statische elektrische Felder 12

3 Experimenteller Aufbau **15**
3.1 Lasersystem 15
3.2 Optik 16
3.3 Kryostat 20
3.3.1 Probenraum 21
3.3.2 Scherkraftdetektion 22
3.4 Sondenpräparation 24

4 Fabry-Perot Resonator **27**
4.1 Theoretischer Hintergrund 27
4.2 Aufbau und Charakterisierung 29
4.2.1 Konstruktion 29
4.2.2 Charakterisierung 31

5 Experimente **35**
5.1 Experimente mit der Einzelmolekülsonde 40
5.2 Erste Experimente mit Nanokristallen 50
5.2.1 Stark-Effekt 51
5.2.2 Mikroskopie 53

6 Zusammenfassung und Ausblick **57**

1 Einleitung

Zu Beginn dieser Diplomarbeit feierte die Einzelmolekülspektroskopie ihr zehnjähriges Jubiläum. 1989 wendeten Moerner und Kador eine ausgefeilte Doppelmodulationstechnik an, um das Signal eines einzelnen Moleküls vom Hintergrund zu trennen ([32]). Der Durchbruch gelang ein Jahr später, als Orrit und Bernard Einzelmolekülsignale im Fluoreszenzanregungsspektrum eines mit Pentacen dotierten p-Terphenyl-Kristalls nachweisen konnten ([36]). Sie hatten die Intensität des Fluoreszenzlichts eines einzelnen Moleküls in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz beobachtet. Diese vergleichsweise einfache Technik hat sich inzwischen durchgesetzt. Sie nutzt aus, daß das von den Farbstoffmolekülen emittierte Fluoreszenzlicht gegen das Anregungslicht rotverschoben ist, so daß eine Trennung durch Filter möglich wird.

Bis heute hat sich das Gebiet der Einzelmolekülspektroskopie stark ausgeweitet. Einen Überblick über die bisherigen Aktivitäten geben beispielsweise das sehr lesenswerte Buch von Basché et al. ([3]) oder eine Ausgabe der Zeitschrift *Science* mit dem Schwerpunkt *Single Molecules* ([1]).

Andere Untersuchungen von einzelnen Quantensystemen umfassen Experimente an Atomen in Atomstrahlen ([22],[39]), an Ionen in elektromagnetischen Fallen ([4]), sowie an Quantenpunkten ([6]). Im Vergleich zu den beiden erstgenannten Beispielen bietet die Spektroskopie an einzelnen Farbstoffmolekülen in einer Festkörpermatrix den Vorteil, daß das zu untersuchende Quantensystem im Prinzip beliebig positionierbar ist. Das gilt auch für einzelne Quantenpunkte, wobei jedoch die Einzelmolekülspektroskopie eine höhere spektrale Auflösung ermöglicht. Die Kombination der Positionierbarkeit mit der hohen spektralen Auflösung soll in Zukunft ermöglichen, die Wechselwirkung eines einzelnen Moleküls mit einem anderen physikalischen System zu untersuchen. Aus der Kenntnis dieser Wechselwirkung könnten dann zum Beispiel Informationen über das andere System gewonnen werden.

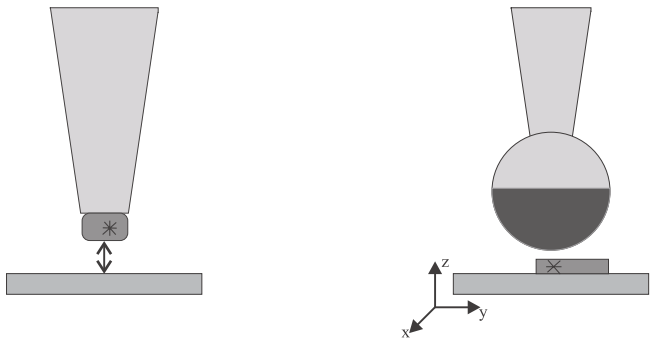
In den letzten fünf Jahren wurde in der Nanooptik-Gruppe ein Tieftemperatur-Konfokalmikroskop entwickelt, das mit einem Rastersondenmikroskop kombiniert ist ([29]). Als Molekül/Matrix-System wurde Terrylen in p-Terphenyl ([26]) gewählt. In einem ersten Experiment wurde gezeigt, daß ein einzelnes Molekül als Sensor für das elektromagnetische Feld verwendet werden kann. Dabei wurde die Intensitätsverteilung einer stehenden Welle abgebildet, indem die Fluoreszenzintensität eines einzelnen Moleküls in Abhängigkeit von dessen Position in der stehenden Welle gemessen wurde ([31]). Es folgte die Entwicklung einer "Einzelmolekülsonde", die aus einem an einer Glasfaserspitze befestigten dotierten Mikrokristall besteht. Mit dieser Sonde war es erstmals möglich, ein einzelnes Molekül als Lichtquelle für die optische Nahfeldmikroskopie

(*Scanning Near Field Optical Microscopy*, SNOM, siehe z. B. [38]) zu verwenden ([30]). Die Auflösung, die in der Nahfeldmikroskopie von der Größe der Lichtquelle und vom Abstand zwischen Lichtquelle und Probe abhängt, war in diesem Experiment durch den Abstand des als Lichtquelle verwendeten Moleküls von der Oberfläche des Kristalls, in dem es eingebettet war, begrenzt.

Im nächsten Schritt soll die van der Waals Wechselwirkung eines einzelnen Moleküls mit einer Oberfläche untersucht werden. Dabei ist zum einen die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung von Interesse, zum anderen soll die Abhängigkeit vom Material der Oberfläche untersucht werden. Theoretische Überlegungen dazu werden z. B. in [19] vorgestellt. Sobald die Wechselwirkung eines einzelnen Moleküls mit einer Oberfläche verstanden ist, ist der Weg frei für eine völlig neue Art der optischen Mikroskopie, in der nicht die zu untersuchende Probe beleuchtet wird, sondern ein einzelnes Molekül, das in Wechselwirkung mit der Probe steht. Aus den Veränderungen im Spektrum dieses Moleküls können dann Informationen über die Probe gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl mechanische Einflüsse auf die Spektrallinie eines einzelnen Moleküls als auch der Einfluß elektrischer Felder untersucht. Beide Effekte müssen eliminiert bzw. berücksichtigt werden, wenn letztendlich die van der Waals Wechselwirkung eines einzelnen Moleküls mit einer Oberfläche beobachtet werden soll.

Für die Experimente wurden zwei verschiedene Anordnungen verwendet:



Einmal befindet sich der Kristall mit dem betrachteten Molekül an der Spitze einer Glasfaser und der Abstand zwischen dieser Sonde und einer Probe wird variiert. Im zweiten Fall befindet sich der Kristall auf einem Deckgläschen und als Sonde wird eine Glasfaser mit einem silberbedampften Kolloid an der Spitze verwendet. In den Experimenten mit der Einzelmolekülsonde wurde durch mechanische Einflüsse eine abstandsabhängige Linienverschiebung sowie eine Verbreiterung der Spektrallinie eines einzelnen Moleküls induziert. Im Rahmen der Untersuchung des Einflusses externer elektrischer Felder auf ein einzelnes Molekül konnte demonstriert werden, daß eine stark abstandsabhängige Linienverschiebung zur Mikroskopie genutzt werden kann.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Zuerst werden die Grundlagen der Einzelmolekülspektroskopie zusammengefaßt und es wird erläutert, wie sich Druckänderungen und externe elektrische Felder auf die Linienposition eines einzelnen Moleküls auswirken. Dann wird der experimentelle Aufbau beschrieben, wobei einem Referenzresonator,

der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, um die genaue Messung von Linienverschiebungen zu ermöglichen, ein eigenes Kapitel gewidmet ist. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente werden in Kapitel 5 diskutiert. Zum Schluß werden die Ergebnisse zusammengefaßt und es wird ein Ausblick auf weitere mögliche Experimente gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Einzelmolekülspektroskopie

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Spektroskopie an einzelnen in einer Festkörpermatrix eingelagerten Farbstoffmolekülen. Die Detektion und spektrale Auflösung einzelner Moleküle stellt hohe Anforderungen an das Molekül/Wirt-System und an den experimentellen Aufbau. Auf der experimentellen Seite hat sich die Methode der Fluoreszenzanregung ([36]) dank des damit erreichbaren hohen Signal/Rausch-Verhältnisses durchgesetzt ([33], [44]). Somit ist eine hohe Fluoreszenzausbeute des betrachteten Übergangs eine essentielle Forderung an das Farbstoff/Matrix-System. Außerdem erfordert die Spektroskopie eine hohe Photostabilität, eine schmale homogene Linienbreite und geringe spektrale Diffusion.

2.1.1 System: Terrylen in p-Terphenyl

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das in [26] vorgestellte und in [25] ausführlich diskutierte System Terrylen in p-Terphenyl untersucht, das alle oben genannten Anforderungen erfüllt. Daß dies auch noch für kleine Mikrokristalle gilt, wurde in [29] gezeigt.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Struktur der beiden aromatischen Kohlenwasserstoffe Terrylen und p-Terphenyl.

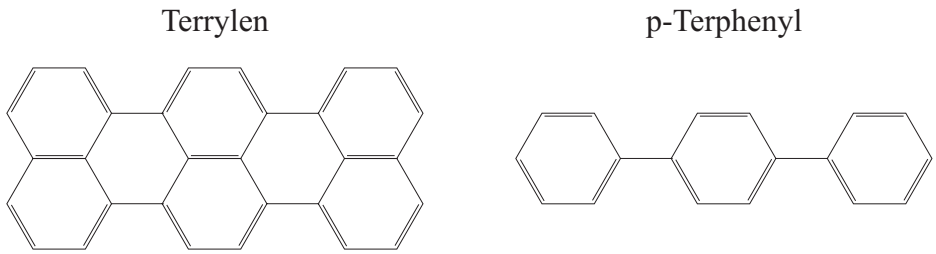


Abbildung 2.1: *Schematische Darstellung der Struktur von Terrylen ($C_{30}H_{16}$) und p-Terphenyl ($C_{18}H_{14}$).*

Termschema Aromatische Moleküle können bezüglich ihrer photochemischen Eigenschaften als effektive Dreiniveausysteme betrachtet werden ([7]). Der elektronische Grundzustand S_0 ist ebenso wie der erste angeregte Zustand S_1 ein Singulettzustand.

Außerdem kann das Molekül mit einer geringen Wahrscheinlichkeit aus S_1 in den metastabilen Triplettzustand T_1 übergehen.[1] Abbildung 2.2 zeigt schematisch das entsprechende Termschema für Terrylen in p-Terphenyl.

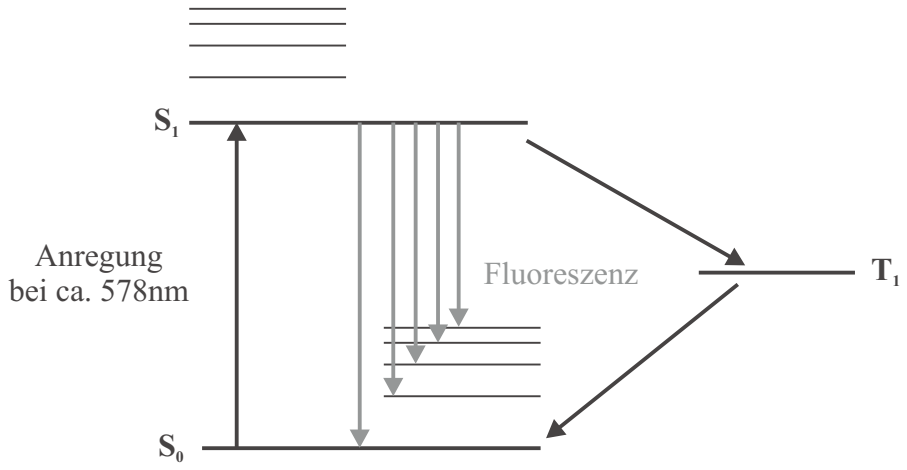


Abbildung 2.2: *Vereinfachtes Termschema für Terrylen in p-Terphenyl. Zusätzlich zu den elektronischen Zuständen S_0 und S_1 sind schematisch einige Schwingungsniveaus eingezeichnet. Der rein elektronische Übergang zwischen S_0 und S_1 wird als Nullphononenlinie bezeichnet.*

Linienform Jeder angeregte Zustand eines Moleküls hat aufgrund verschiedener Prozesse wie Fluoreszenz und Vibrationsrelaxation eine endliche Lebensdauer τ, die invers zu der Rate ist, mit der der Zustand zerfällt. Das Frequenzspektrum des Zerfalls erhält man durch Fouriertransformation der zeitlichen Funktion. Unter der Annahme, daß der Zerfall exponentiell verläuft, ergibt sich somit für die Linienform eine Lorentzkurve ([42])

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu/2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2} \tag{2.1}$$

mit der Zentralfrequenz ν_0=(Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand)/h und der Linienbreite (FWHM) $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$. Diese natürliche Linienbreite kann allerdings nur beobachtet werden, wenn die Linie nicht durch externe Einflüsse, wie beispielsweise die Ankopplung an Gitterschwingungen des Wirtskristalls, verbreitert wird.

2.1.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie

In einem idealen Kristall hätten alle Farbstoffmoleküle identische Umgebungen und damit auch identische Resonanzfrequenzen. In einem realen Kristall gibt es jedoch Ver-

[1] Im Zusammenhang mit diesem Zustand beobachtet man das sogenannte "Blinken". Damit ist gemeint, daß ein Molekül "dunkel" ist, also keine Fluoreszenzphotonen aussendet, während es sich im metastabilen Triplettzustand befindet. Die Übergangsrate in den Triplettzustand ist jedoch für Terrylen in p-Terphenyl vernachlässigbar gering ([26]).

setzungen, Fehlstellen, Verspannungen und lokale Felder, so daß sich die Umgebungen der einzelnen Dotierungsmoleküle unterscheiden. Das führt zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen der einzelnen Moleküle (inhomogene Verbreiterung). Diese Tatsache läßt sich zur Untersuchung einzelner Moleküle nutzen, wie im folgenden erläutert wird. Unterhalb von 2.5 K ist die Linienbreite der Nullphononenlinie im wesentlichen durch die Lebensdauer des angeregten Zustands bestimmt ([27]). Die natürliche Linienbreite liegt für Terrylen in p-Terphenyl bei ca. 48 MHz ([27]), während sich die Resonanzfrequenzen der einzelnen Moleküle um einige hundert MHz bis zu einigen GHz unterscheiden. Das bedeutet, daß einzelne Moleküle detektiert werden können, indem der Anregungslaser in der Frequenz durchgestimmt und das Fluoreszenzlicht detektiert wird (Fluoreszenzanregungsspektroskopie, [36]), sofern der Kristall so schwach dotiert ist, daß sich nicht mehrere Moleküle innerhalb einer Linienbreite an derselben spektralen Position befinden.[2]

Abbildung 2.3 zeigt das Anregungsspektrum des Kristalls, der für die in Kapitel 5 beschriebenen Experimente mit der Einzelmolekülsonde verwendet wurde. Im Spektrum sind drei Banden zu erkennen. An sich sind vier Banden, die in der Literatur mit X_1 bis X_4 bezeichnet werden, zu erwarten. Diese stehen wahrscheinlich mit vier unterschiedlichen Einbaulagen von Terrylen in p-Terphenyl in Zusammenhang ([25]). Daß die erwartete Bandenstruktur hier nicht klar erkennbar ist, ist vermutlich auf Verspannungen im Kristall zurückzuführen ([29]).

In Abbildung 2.4 sind zwei Ausschnitte aus dem Spektrum von Abbildung 2.3 gezeigt. Auf dem unteren Bild kann man gut die lorentzförmigen Linien der einzelnen Moleküle erkennen.

[2] In stärker dotierten Kristallen können nur einzelne Moleküle beobachtet werden, wenn ihre Resonanzfrequenzen durch inhomogene Effekte stark verschoben sind. Es ist jedoch anzunehmen, daß diese Moleküle nicht repräsentativ für das Molekül/Matrix-System sind.

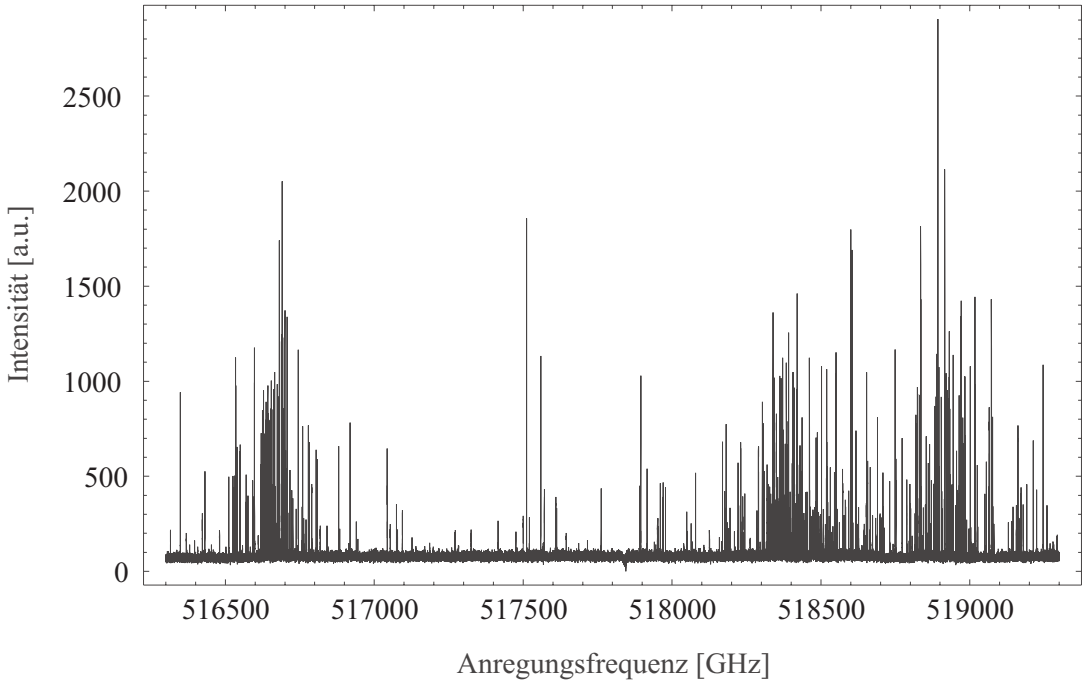
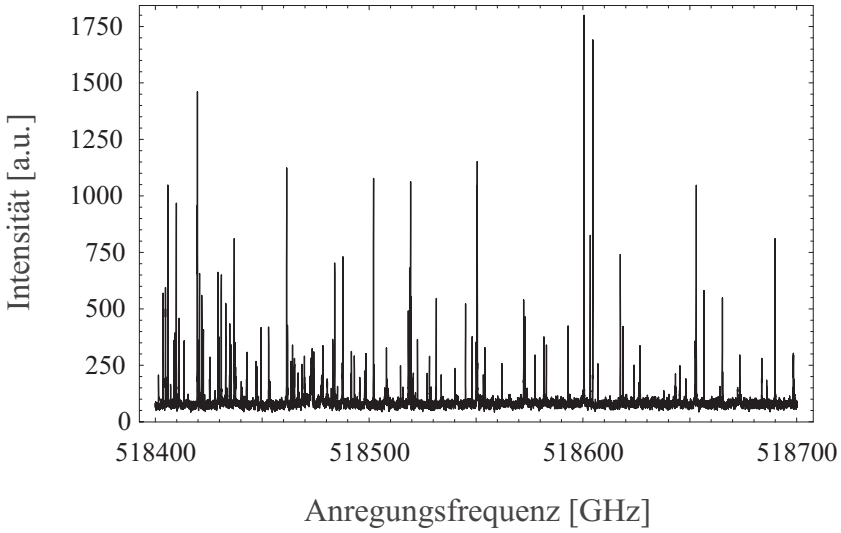


Abbildung 2.3: *Anregungsspektrum des für die Experimente mit der Einzelmolekülsonde verwendeten Mikrokristalls.*



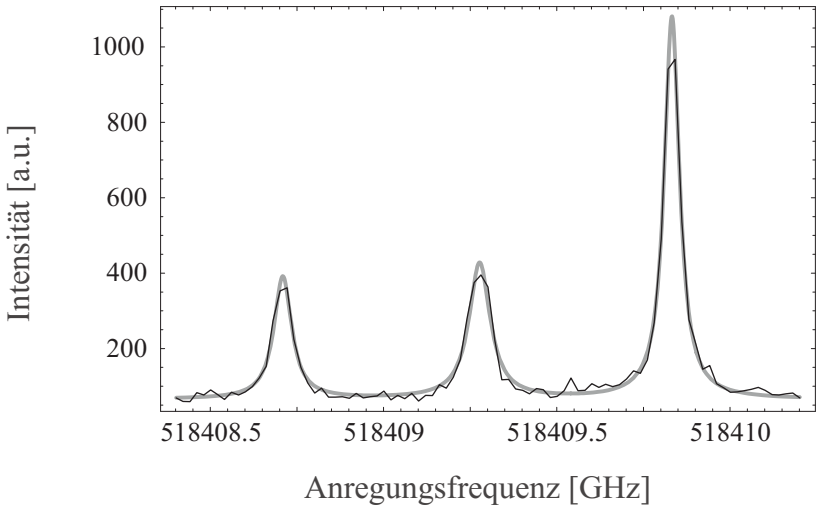


Abbildung 2.4: *Ausschnitte aus dem Spektrum von Abbildung 2.3. Die graue Linie im unteren Bild ist eine an die Meßdaten angepaßte Summe von drei Lorentzkurven mit einer Breite von 62 MHz, 73 MHz bzw. 53 MHz.*

2.2 Externe Einflüsse auf die Linienposition

Einzelne Moleküle in Festkörpermatrizen sind extrem empfindliche Sonden für kleine externe Störungen, wie z. B. Druck und elektrische Felder. Das erlaubt die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Molekül und Matrix sowie Rückschlüsse auf intrinsische Matrixeigenschaften wie beispielsweise die Kompressibilität, ohne daß sich das System wesentlich vom Gleichgewichtszustand entfernt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden externe Einflüsse auf die Linienposition studiert, damit diese später vermieden bzw. berücksichtigt werden können, wenn es darum geht, die van der Waals Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Molekül und einer Oberfläche zu untersuchen.

2.2.1 Hydrostatischer Druck

Eine kleine Druckerhöhung hat hauptsächlich zur Folge, daß die Matrixmoleküle näher zueinander gebracht werden, was die Wechselwirkung zwischen den Molekülen beeinflußt ([3]). Sesselmann et al. haben in [43] ein Modell vorgestellt, in dem die Linienverschiebung $\Delta\nu_{\text{Druck}}$ linear mit der Lösungsmittelverschiebung[3] $\Delta\nu_{\text{S}}$, der Kompressibilität κ der Matrix und der Druckdifferenz Δp verläuft:

$$\Delta\nu_{\text{Druck}}(\Delta p) = 2 \cdot \kappa \cdot \Delta\nu_{\text{S}} \cdot \Delta p \quad . \tag{2.2}$$

Experimente zur Druckverschiebung wurden für die Systeme Pentacen in p-Terphenyl und Terrylen in p-Terphenyl durchgeführt ([12] bzw. [35],[34], für eine Übersicht [3]). In beiden Systemen zeigten die Moleküle bei Druckerhöhung eine lineare und reversible Rotverschiebung, die im Fall von Terrylen in p-Terphenyl im Mittel -1.21 MHz/mbar beträgt. Für Pentacen war die Lösungsmittelverschiebung bekannt, so daß aus den gemessenen Druckverschiebungen nach Gleichung (2.2) die Kompressibilität von p-Terphenyl bestimmt werden konnte. Mit Hilfe dieses Wertes konnte wiederum die bisher nicht gemessene Vakuumwellenlänge von Terrylen zu 509 ± 11 nm abgeschätzt werden ([35]).

2.2.2 Statische elektrische Felder

In elektrischen Feldern werden die molekularen Energieniveaus verschoben, wodurch sich auch die Resonanzfrequenz eines Übergangs ändert (Stark-Effekt). Die Energie $W(\vec{E})$ eines Niveaus im elektrischen Feld $\vec{E}$ kann in eine Taylorreihe entwickelt werden, wobei im Fall von schwachen elektrischen Feldern nur die niedrigsten Ordnungen berücksichtigt werden müssen ([3]):

$$W(\vec{E}) = W(0) - \vec{\mu} \cdot \vec{E} - \frac{1}{2}((\vec{E} \cdot \hat{\alpha}) \cdot \vec{E}) + \text{ höhere Ordnungen.} \tag{2.3}$$

[3] Die Lösungsmittelverschiebung (*Solvent Shift*) ist die Differenz zwischen der Absorptionsfrequenz des Moleküls in der Matrix und im Vakuum. Einen wesentlichen Beitrag dazu liefert die Wechselwirkung zwischen permanenten und induzierten Dipolmomenten der eingelagerten und der Matrixmoleküle ([28]).

$\vec{\mu}$ ist dabei das permanente Dipolmoment und $\hat{\alpha}$ die Polarisierbarkeit. Die Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{\vec{E}}$ des Übergangs zwischen dem ersten angeregten Zustand S_1 und dem Grundzustand S_0 ergibt sich aus der Differenz der Energieverschiebungen der einzelnen Zustände:

$$h\Delta\nu_{\vec{E}} = [W_{S_1}(\vec{E}) - W_{S_1}(0)] - [W_{S_0}(\vec{E}) - W_{S_0}(0)] = \Delta W_{S_1}(\vec{E}) - \Delta W_{S_0}(\vec{E}) \quad , \tag{2.4}$$

also

$$h\Delta\nu_{\vec{E}} = -\Delta\vec{\mu}\cdot\vec{E} - \frac{1}{2}\vec{E}\Delta\hat{\alpha}\vec{E} \quad . \tag{2.5}$$

Der lineare Stark-Effekt ist proportional zur Differenz der Dipolmomente im ersten angeregten und im Grundzustand und zum elektrischen Feld am Ort des Moleküls.[4] Die Stärke des quadratischen Stark-Effekts wird durch die Polarisierbarkeitsdifferenz bestimmt.

Pentacen und Terrylen sind unpolare Farbstoffe. Ob diese einen linearen oder quadratischen Stark-Effekt zeigen, hängt von der Matrix ab, in die sie eingebettet sind. Pentacen in p-Terphenyl war das erste System, an dem die Auswirkung von elektrischen Feldern auf das Spektrum einzelner Moleküle untersucht wurde ([46]). Die Moleküle Pentacen und p-Terphenyl sind vergleichbar groß und es wird angenommen, daß ein Pentacenmolekül in der Matrix ein p-Terphenylmolekül auf einem Gitterplatz ersetzt ([18]). In diesem System wurde ein quadratischer Stark-Effekt beobachtet; es wird also keine Dipolmomentdifferenz von der Matrix induziert. Im Fall von Terrylen in p-Terphenyl wurde in einem anderen Experiment für einen Teil der betrachteten Moleküle ein linearer Stark-Effekt beobachtet, ein anderer Teil zeigte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verschiebung ([34]). Es ist anzunehmen, daß die letztgenannten Moleküle einen quadratischen Stark-Effekt zeigen. Weiterhin wurde für Moleküle in der Einbaulage X_1, bei denen durch längere Einstrahlung von Licht ein Frequenzsprung von 843 GHz induziert werden kann, beobachtet, daß sie an ihrer normalen Frequenzposition einen quadratischen Stark-Effekt zeigen, während die Feldabhängigkeit nach einem Frequenzsprung linear ist ([24]). Das stark unterschiedliche Verhalten der Moleküle in diesem System kann durch verschiedene Einbaulagen und lokale Umgebungen erklärt werden. Terrylen in einer amorphen Matrix aus Polyethylen zeigt einen linearen Stark-Effekt, was bedeutet, daß die Molekülsymmetrie durch die Wechselwirkung mit der Matrix gebrochen wird ([37]).

[4] Im Festkörper können lokale elektrische Felder bestehen, deren Stärke zur Stärke des äußeren Feldes addiert werden muß.

3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau, der für die im folgenden beschriebenen Experimente benutzt wurde, besteht im wesentlichen aus einem durchstimmbaren, schmalbandigen Farbstofflaser zur Anregung eines einzelnen Moleküls, einem optischen Aufbau einschließlich eines Teils zur Detektion des Fluoreszenzlichts und einem Kryostaten, in dem die tiefen Temperaturen erreicht werden können, bei denen die einzelnen Moleküle spektral voneinander getrennt werden können. Außerdem enthält dieses Kapitel einen Abschnitt über die Herstellung einer Einzelmolekülsonde, die aus einem farbstoffdotierten Mikrokristall an der Spitze einer Glasfaser besteht.

3.1 Lasersystem

Im Bereich des Übergangs in Terrylen bei ca. 578 nm ist die Emission von Rhodamin 6G maximal, weshalb ein mit diesem Farbstoff betriebener Ringlaser (Coherent 899-29) verwendet wird. Dieser wird von einem Argon-Ionen Laser (Spectra Physics 2080-21-SA) bei 514.5 nm mit 6 W gepumpt. Der Farbstofflaser ist im zugehörigen Handbuch [11] beschrieben; hier soll nur auf einige Aspekte der Wellenlängenmessung eingegangen werden.

Der Ringlaser ist mit einer Einheit zur Wellenlängenmessung ausgestattet. Diese besteht aus zwei Etalons unterschiedlicher Länge und einem Quarzkristall. Über die Drehung der Polarisation eines linear polarisierten Strahls beim Durchgang durch den Quarzkristall wird die Wellenlänge grob bestimmt. Zusätzlich wird der Laser über einen Bereich, der das nächstliegende Transmissionsmaximum beider Etalons umfaßt, durchgestimmt. Mit Hilfe der dadurch gewonnenen Daten kann die Wellenlänge auf bis zu ± 200 MHz genau bestimmt werden. Die Reproduzierbarkeit einer solchen Wellenlängenmessung liegt bei ± 50 MHz.

Der Laser ist auf einen Referenzresonator stabilisiert. In der Mitte dieses Resonators befindet sich auf einem Galvanometer eine Brewsterplatte. Durch Drehen dieser Platte läßt sich die optische Weglänge im Resonator und damit die Resonanzfrequenz verändern. Der Ringlaser kann die Frequenz über bis zu 30 GHz kontinuierlich durchstimmen. Dazu benötigt er eine Spannungsrampe von -5 V bis +5 V. Die Laserfrequenz ist während des Durchstimmens durch die Verkippung der Brewsterplatte im Referenzresonator festgelegt. Da die Verkippung nicht linear von der angelegten Spannung abhängt, führt das zugehörige Programm *Autoscan* einen Linearisierungsprozeß durch, um eine Änderung der Laserfrequenz in gleichmäßigen Schritten zu erreichen. Dazu wird die

Transmission der beiden Etalons in der Einheit zur Wellenlängenmessung aufgezeichnet, während der Laser über 30 GHz durchgestimmt wird. Unter Ausnutzung der Tatsache, daß die Transmissionsmaxima der Etalons immer den gleichen Abstand voneinander haben, wird ein Polynom 3. Ordnung bestimmt, das angibt, wie die lineare Spannungsrampe intern verändert werden muß, um gleichmäßige Frequenzänderungen zu erhalten.

In unserem Experiment wird der Laser vom Meßcomputer aus gesteuert, so daß die von *Autoscan* durchgeführte Linearisierung nicht zur Verfügung steht. Zur Frequenzbestimmung wird das Laserlicht durch einen Fabry-Perot Resonator geschickt und die Transmission aufgezeichnet (siehe Kapitel 4 und 5).

3.2 Optik

Das Lasersystem steht auf einen eigenen optischen Tisch, um zu verhindern, daß z. B. Vibrationen durch das Kühlwasser auf den Rest des Experiments übertragen werden. Das Licht wird über eine Monomode-Glasfaser zum anderen Tisch geleitet. Das bietet zusätzlich den Vorteil, daß der Strahlverlauf auf dem zweiten Tisch unabhängig von Änderungen des Strahlverlaufs auf dem Lasertisch ist, so daß z. B. nachdem der Laser neu justiert wurde nur die Einkopplung in die Faser optimiert werden muß. Auf dem Lasertisch durchläuft der Strahl einen akustooptischen Modulator (AOM), der eine Aufspaltung in mehrere Beugungsordnungen bewirkt. Die Intensitätsverteilung hängt von einer am Treiber des AOM anliegenden Spannung ab, was zur Intensitätsstabilisierung genutzt wird (siehe unten). Der Strahlengang ist in Abbildung 3.1 skizziert. Ein Strahl 1.Ordnung durchläuft einen Bandpaß (Omega Optical 580DF10) und wird in die Faser eingekoppelt. Nach der Auskopplung auf dem anderen Tisch durchläuft er eine $\lambda/2$-Platte und einen Polarisator, bevor er auf den Polarisationsstrahlteilerwürfel PBS1 trifft. Durch die Stellung des Polarisators wird festgelegt, in welchem Verhältnis der Strahl durch PBS1 aufgeteilt wird; durch eine entsprechende Einstellung der $\lambda/2$-Platte wird erreicht, daß ein möglichst großer Anteil des aus der Faser ausgekoppelten Lichts genutzt werden kann. Der an PBS1 reflektierte Strahl dient als Referenzstrahl. Ein Teil davon fällt auf die Photodiode PD1, deren Signal zur Intensitätsstabilisierung verwendet wird. Der Rest des Referenzstrahls durchläuft den Fabry-Perot Resonator, der im nächsten Kapitel gesondert beschrieben wird. Die Photodiode PD2 detektiert die transmittierte Intensität. Das Signal dient zur Beobachtung der Laserfrequenz und wird vom Meßcomputer aufgezeichnet.

Zur Anregung eines Moleküls und zur Detektion des Fluoreszenzlichts bietet der Aufbau verschiedene Varianten, die sich durch die Positionierung der beiden herausnehmbaren Spiegel[1] S1 und S6 unterscheiden. Sowohl die Anregung als auch die Sammlung des Fluoreszenzlichts kann durch die Faser oder durch das Mikroskopobjektiv erfolgen. Wie der Weg des Anregungslichts bei Beleuchtung durch die Faser verläuft, hängt davon ab, ob das Fluoreszenzlicht durch das Mikroskopobjektiv oder durch die Faser gesammelt werden soll. Im ersten Fall wird das Licht über die Spiegel S1 und S2 in die Faser, die in den Kryostat führt, eingekoppelt. Soll das Fluoreszenzlicht über die Faser gesammelt

[1] Die entsprechenden Spiegelhalter sind auf *Kinematic Base Plates* (Thorlabs, KB75/M) befestigt.

werden, so werden S1 und S6 aus dem Strahlengang genommen. Das Anregungslicht trifft dann auf S5, wird größtenteils vom Notchfilter NF1 reflektiert, trifft auf S4 und wird über S3 und S2 in die Faser eingekoppelt. Das aus der Faser ausgekoppelte Fluoreszenzlicht läuft über S2, S3 und S4, bevor es durch die Notchfilter NF1 und NF2 in den Detektionsbereich gelangt. Zur Beleuchtung durch das Mikroskopobjektiv wird S6 benötigt, weshalb es nicht möglich ist, durch das Mikroskopobjektiv zu beleuchten und das Fluoreszenzlicht durch die Faser zu sammeln. Der Anregungsstrahl trifft in diesem Fall nach Reflexion an S5 und NF1 auf S6 und gelangt über S7 in das Mikroskopobjektiv. Der Spiegel S7 und die Linsen L1 und L2 bilden zusammen mit dem Mikroskopobjektiv ein Lichtrastermikroskop (*Laser Scanning Microscope*, LSM), mit dessen Hilfe der Strahl auf der Probe verschoben werden kann. Allerdings konnte dies zum Zeitpunkt der später beschriebenen Experimente nur manuell geschehen, da noch keine Schrittmotorsteuerung für den Spiegel vorhanden war. Die Funktionsweise des Mikroskops wird in Abbildung 3.2 genauer erläutert. Ein Teil des Lichts, das über das Mikroskopobjektiv aus dem Kryostat zurückkommt, wird auf eine CCD-Kamera gelenkt, mit der z. B. die Probe abgebildet werden kann. Der Rest gelangt über S7 und S6 zu NF1 und NF2. Das rotverschobene Fluoreszenzlicht wird von den Notchfiltern transmittiert[2]. Seine Polarisation kann über eine $\lambda/2$-Platte gedreht werden, bevor der Polarisationsstrahlteilerwürfel PBS2 den Strahl in zueinander senkrechte Polarisationen zerlegt und diese jeweils von einer Avalanche Photodiode (APD1 bzw. APD2) im Einzelphotonenzählmodus detektiert werden. Die Signale des Avalanche Photodioden werden in Spannungen umgewandelt und vom Meßcomputer aufgezeichnet.

[2]Die Kombination aus dem Bandpaß auf dem Lasertisch und den beiden Notchfiltern ist so gewählt, daß kein Laserlicht direkt in den Detektionsbereich, also vor allem auf die sehr empfindlichen Avalanche Photodioden, gelangen kann.

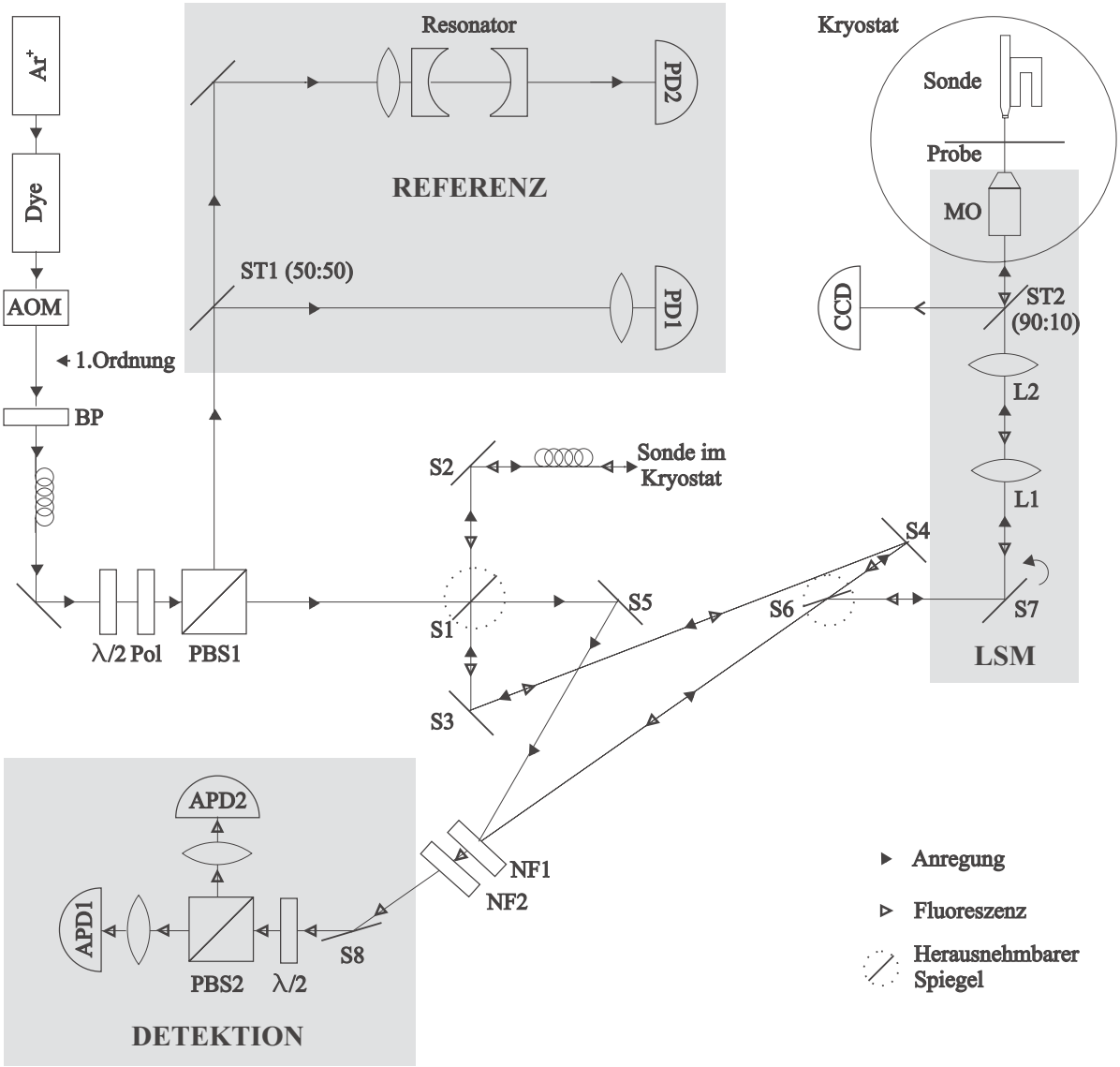


Abbildung 3.1: *Schematische Skizze des Strahlengangs. Bei Beleuchtung durch die Faser und Sammlung des Fluoreszenzlichts durch das Mikroskopobjektiv (MO) wird der vom Polarisationsstrahlteilerwürfel PBS1 transmittierte Strahl über die Spiegel S1 und S2 in die Faser, die in den Kryostat führt, eingekoppelt. Die Sammlung des Fluoreszenzlichts durch das Mikroskopobjektiv erfolgt über L2, L1, S7, S6, NF1, NF2 (in Transmission), S8, die λ/2-Platte und PBS2 zu den Avalanche Photodioden APD1 und APD2. Bei Beleuchtung durch das Mikroskopobjektiv führt der Weg des Strahls über S5, den Notchfilter NF1 (der den größten Teil des Anregungslichts reflektiert), S6, S7, die Linsen L1 und L2 und das Mikroskopobjektiv. Wird das Fluoreszenzlicht bei Beleuchtung durch die Faser über S5, NF1, S4, S3 und S2 auch durch die Faser gesammelt, läuft es über S2, S3 und S4 zu den Notchfiltern.*

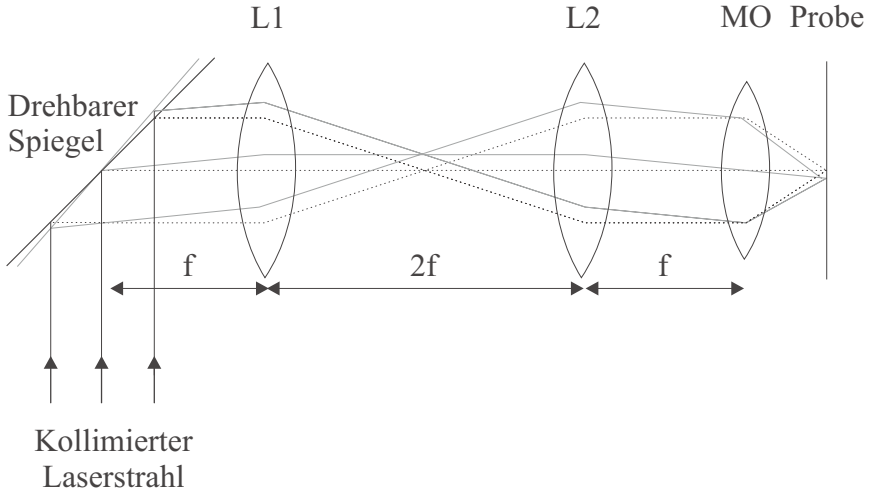


Abbildung 3.2: *Funktionsprinzip des Lichtrastermikroskops (LSM). Die beiden Linsen L1 und L2 mit Brennweite f stehen im Abstand 2f voneinander. Der um seinen Mittelpunkt drehbare Spiegel befindet sich in der Brennebene von L1, das Mikroskopobjektiv (MO) steht in der Brennebene von L2. Eine Drehung des Spiegels bewirkt eine Änderung des Winkels, unter dem der Strahl auf das Mikroskopobjektiv fällt, wobei aber immer der gleiche Teil des Objektivs ausgeleuchtet wird. So kann durch Drehen des Spiegels der Strahl über die Probe gerastert werden.*

3.3 Kryostat

Der Kryostat ist ausführlich in [29] beschrieben, weshalb dieser Abschnitt nur einen kurzen Überblick geben soll. Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Skizze des Kryostaten.

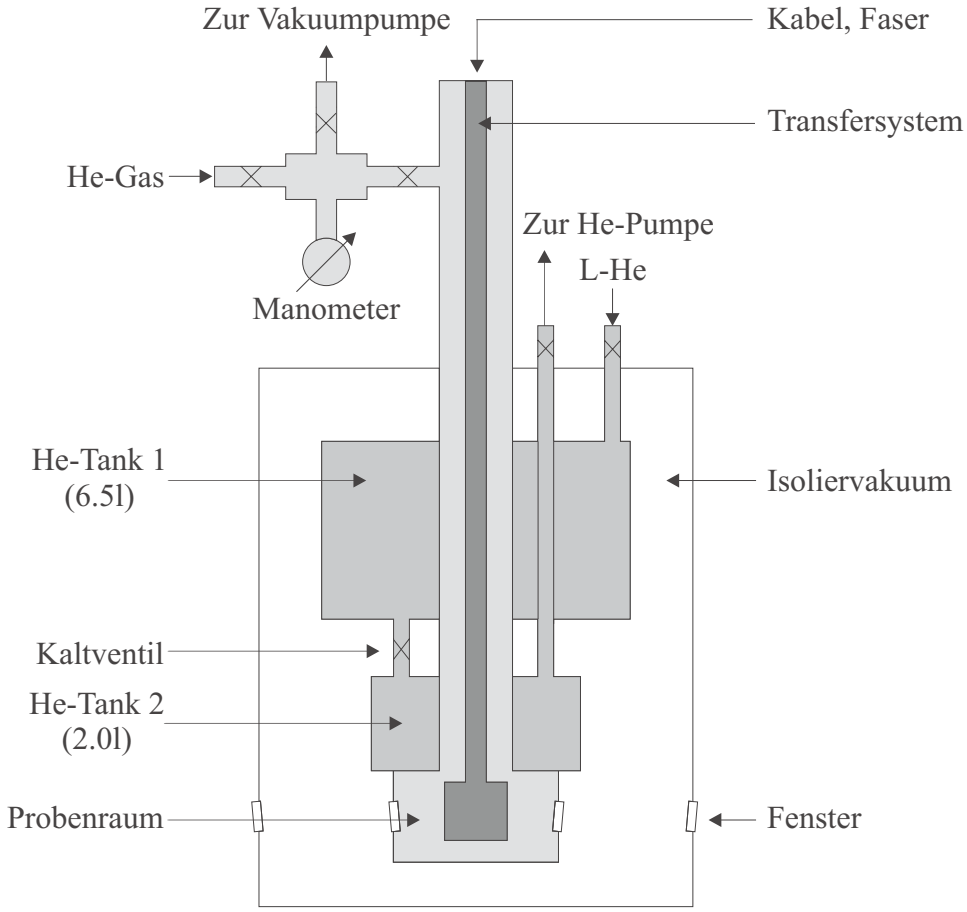


Abbildung 3.3: *Schematische Skizze des Kryostaten (nicht maßstabsgerecht).*

Der Badkryostat hat zwei Heliumtanks, die durch ein Kaltventil verbunden sind. Im unteren Tank kann mit einer Drehschieberpumpe der Druck erniedrigt werden, wodurch der Dampfdruckkurve folgend auch die Temperatur sinkt. So kann der Tank bis auf ca. 1.4 K abgekühlt werden. An den 1.4 K-Tank schließt sich der Probenraum an. Die Temperaturankopplung des Probenraums erfolgt über He-Austauschgas. Nachdem klar wurde, daß der genaue Austauschgasdruck einen Einfluß auf das Experiment haben könnte, wurde ein Nadelventil eingebaut, durch das das Gas zuerst in ein kleines Volumen (V) eingelassen wird, wo der Druck gemessen werden kann, bevor es über das zentrale Rohr in den Probenraum gelangt. Die Druckmessung im kleinen Volumen ist wichtig, da unsere Piezoröhre (Balzers APR 250) im Bereich von bis zu 100 mbar nach Spezifikation des Herstellers nur auf 10 mbar genau messen kann. Über das Verhältnis des kleinen Volumens zum gesamten Volumen der Probenkammer, des Transfersystem-

rohrs und des kleinen Volumens von 1:204 kann man so den Druck im Probenraum genauer bestimmen. Eine Besonderheit des Kryostaten ist, daß sich ein Teil des Aufbaus in einem Transfersystem befindet, das aus- und eingebaut werden kann, ohne daß der Rest des Kryostaten aufgewärmt werden muß.

3.3.1 Probenraum

Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Aufbau in der Probenkammer. Fest eingebaut sind

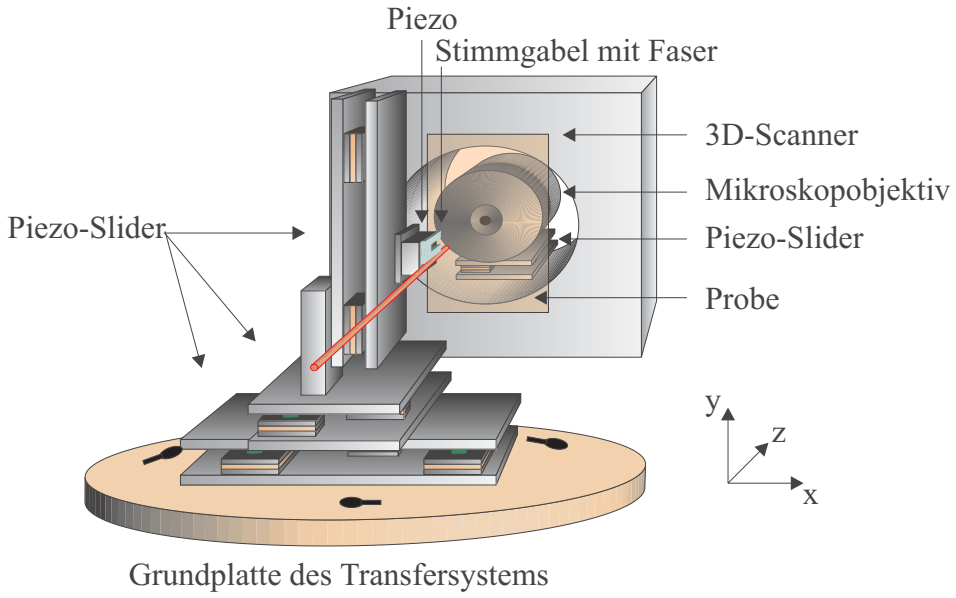


Abbildung 3.4: *Aufbau im Probenraum. Der vordere Teil mit der Stimmgabel sitzt auf dem Transfersystem, der Scanner und das Mikroskopobjektiv sind fest eingebaut. Die Abbildung ist im wesentlichen [15] entnommen.*

ein dreidimensionaler Scanner mit einem Loch in der Mitte und ein Mikroskopobjektiv (60×, NA 0.8), das in diesem Loch sitzt. Das Mikroskopobjektiv befindet sich auf einem Grobverschiebesystem (Piezo-Slider, Beschreibung siehe [29]), so daß der Fokus in z-Richtung verschoben werden kann. Der Scanner hat bei Raumtemperatur einen Hub von 100 μm in jede Richtung, bei tiefen Temperaturen bleiben jedoch nur ca. 5 μm, was aus der unten beschriebenen Eichung hervorgeht. Auf dem Scanner kann mit Hilfe kleiner Magnete eine Probe befestigt werden.

Auf der Grundplatte des Transfersystems befindet sich ein dreidimensionales Positioniersystem aus weiteren drei Piezo-Slidern. Daran kann, wie im Bild gezeigt, eine Stimmgabel angebracht werden, die in einem Halter sitzt, der wiederum an einem Piezokristall befestigt ist. So kann die Stimmgabel mit der angeklebten Faser über ca. 600 nm fein positioniert werden, was z.B. zur Abstandsregelung über Scherkraftdetektion (siehe Abschnitt 3.3.2) genutzt wird. Statt des Stimmgabelhalters kann auch ein Probenhalter eingebaut werden, was vor allem dann sinnvoll ist, wenn mehrere Proben innerhalb kurzer Zeit untersucht werden sollen.

Eichung des Scanners Zur Bestimmung der Beziehung zwischen der am Scanner anliegenden Spannung und der Bewegung in z-Richtung bei 1.4 K wurde ein Interferometer aufgebaut. Eine Faser mit flachem Ende wird am Stimmgabelhalter auf dem Transfersystem so befestigt, daß das Ende möglichst parallel steht zu einer metallischen Probe, die am Scanner angebracht ist. Das Licht des Farbstofflasers wird in die Faser eingekoppelt. Vier Prozent des Lichts werden am flachen Faserende reflektiert, ein weiterer Teil wird von der Probe reflektiert und gelangt wieder in die Faser. Die beiden überlagerten Strahlen interferieren miteinander. Wird nun der Scanner in z-Richtung bewegt, so ändert sich der Gangunterschied zwischen beiden Strahlen. Die Spannung zur Steuerung des Scanners wird von 0 bis 10 V durchgefahren[3] und ebenso wie das von einer Photodiode detektierte Interferenzsignal vom Meßcomputer aufgezeichnet. Zu der so erhaltenen Meßkurve wird eine Näherungsfunktion der Form

$$\text{Offset} + \text{Amplitude} \cdot \cos\left[2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \underbrace{(aU + bU^2)}_{z(U)-z(0)} + \text{Phase}\right] \tag{3.1}$$

bestimmt. Dabei ist U die Spannung am Scanner in Volt und λ die Wellenlänge des Laserlichts. Die Näherungsfunktion erhält man, wenn man die Überlagerung zweier ebener Wellen betrachtet. Abbildung 3.5 zeigt die Meßkurve und die Näherungsfunktion mit $z(U) = z(0) + 553.82U + 1.23U^2$. Es wird klar, daß das Verhalten des Scanners bei Spannungen oberhalb von ca. 8.2 V stark nichtlinear wird. In diesem Bereich wird die Näherungsfunktion unbrauchbar.

Analog zum hier beschriebenen Vorgehen beim Scanner wurde auch der Piezo, auf dem die Stimmgabel sitzt, geeicht.

3.3.2 Scherkraftdetektion

Zur Beobachtung und Regelung des Abstands zwischen Sonde und Probe wird der sogenannte Scherkraft-Mechanismus ([5]) verwendet. Dabei wird die Faser zu einer lateralen Schwingung angeregt, die in der Nähe der Probe gedämpft wird. Zur Anregung und Detektion der Schwingung wurden im Rahmen dieser Arbeit Quarzstimmgabeln benutzt ([21]).

Abbildung 3.6 zeigt eine vereinfachte Skizze des verwendeten Aufbaus, der in [29] genauer beschrieben ist.

Auf die eine Elektrode der Stimmgabel wird eine vom Funktionsgenerator erzeugte Wechselspannung gegeben, über die andere wird der dadurch erzeugte Spannungsabfall gemessen. Dieses Signal wird an den Eingang eines Lock-In Verstärkers gegeben. Die x- und die y-Komponente des Signals bei der vom Funktionsgenerator als Referenz gelieferten Anregungsfrequenz werden vom Meßcomputer eingelesen. Zur Abstandsregelung wird ein selbstgebauter Regelkreis verwendet.

Die Schwingungsamplitude der Faser betrug bei den in Kapitel 5 vorgestellten Experimenten üblicherweise ca. 9 nm. Dieser Wert wurde bestimmt, indem die Stimmgabel

[3] Diese Spannung wird noch mit einem Faktor 15 verstärkt, so daß am Scanner zwischen 0 und 150 V anliegen.

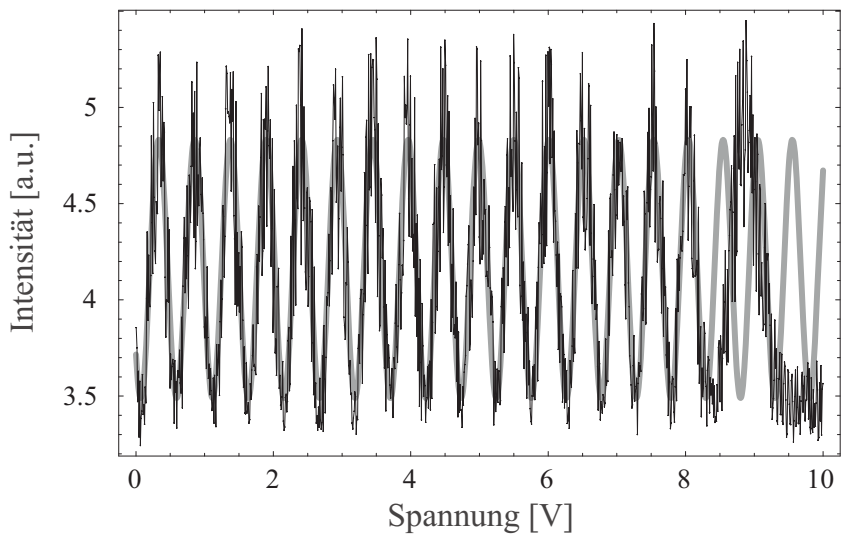


Abbildung 3.5: *Meßkurve (schwarz) und Näherungsfunktion (grau) zur Eichung des Scanners.*

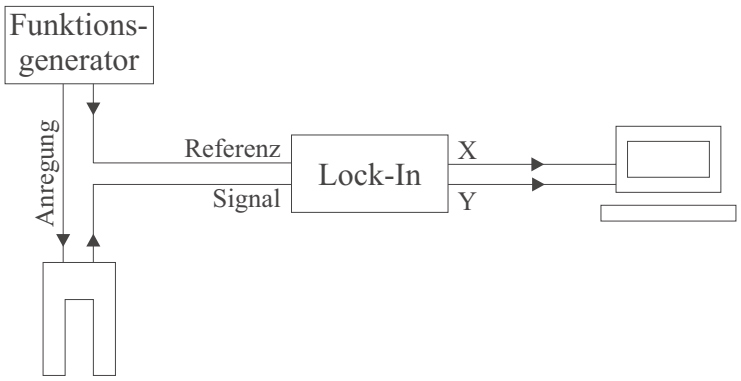


Abbildung 3.6: *Vereinfachte Skizze der Scherkraftdetektion.*

mit hohen Spannungen angeregt wurde, so daß die maximale Auslenkung der Faser mit Hilfe des Mikroskopobjektivs und der CCD-Kamera gemessen werden konnte. Die maximale Auslenkung zeigte eine lineare Abhängigkeit von der angelegten Spannung, so daß die Schwingungsamplitude für schwache Anregungen durch Extrapolation bestimmt werden konnte.

3.4 Sondenpräparation

Zur Präparation einer Einzelmolekülsonde wird ein Mikrokristall aus mit Terrylen dotiertem p-Terphenyl an die Spitze einer Glasfaser geklebt, die wiederum auf einer Stimmgabel sitzt. In Abbildung 3.7 sind die dazu notwendigen Schritte skizziert.

Die Stimmgabeln werden in einem Gehäuse geliefert, aus dem sie entfernt werden müssen. Nachdem die Stimmgabel unter dem Mikroskop auf Schäden untersucht wurde, wird sie in einen Diodenstecker eingelötet. Dabei wird sie so ausgerichtet, daß die Faser gut auf eine Kante aufgeklebt werden kann.

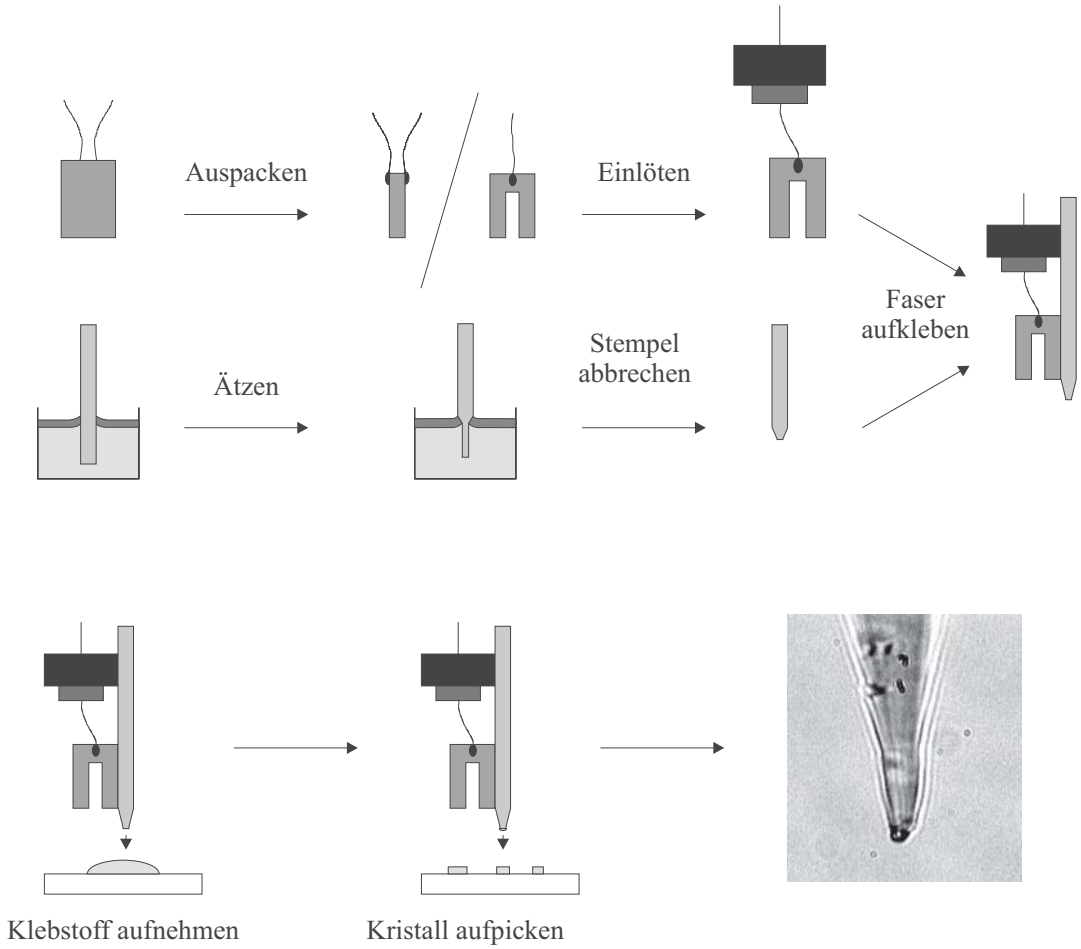


Abbildung 3.7: *Präparation einer Einzelmolekülsonde. Rechts unten ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der Glasfaserspitze mit aufgeklebtem Kristall zu sehen, die als Einzelmolekülsonde für die in Abschnitt 5.1 beschriebenen Experimente verwendet wurde.*

Damit ein Mikrokristall an das Glasfaserende geklebt werden kann, muß diese vorne ein Plateau von einigen Mikrometern Durchmesser aufweisen[4]. Dazu wird sie in 40%-

[4]Das Plateau ist nötig, weil beobachtet wurde, daß ansonsten der Kleber die Faser nach oben hin benetzt, so daß sich am Faserende kein Tropfen bildet.

iger Flußsäure mit einer organischen Deckschicht geätzt ([45], [15]). Der Durchmesser des verbleibenden Stempels hängt dabei stark von der Ätzzeit und der Umgebungstemperatur ab. In Abbildung 3.8 ist ein Diagramm dargestellt, das zeigt, bei welchen Kombinationen von Umgebungstemperatur und Ätzzeit bei der von uns verwendeten Faser (Kerndurchmesser 80 μm) ein Stempeldurchmesser zwischen 2 μm und 5 μm erreicht wurde (bei Verwendung einer Deckschicht aus Iso-Octan). Die Beziehung zwischen Umgebungstemperatur und Ätzzeit ist näherungsweise linear.

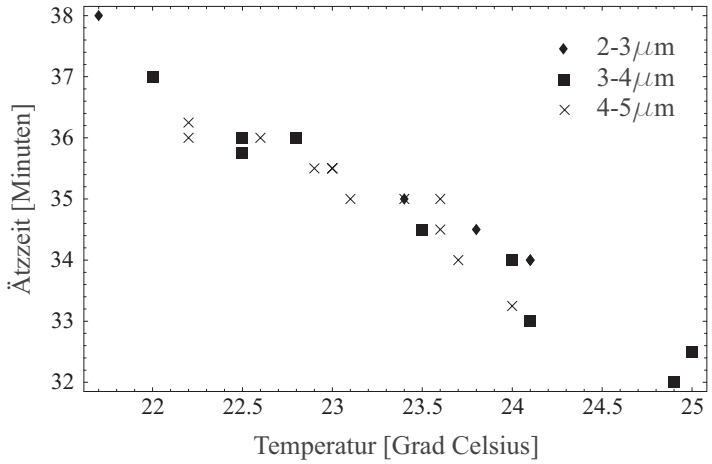


Abbildung 3.8: *Kombinationen von Temperatur und Ätzzeit, die einen Stempeldurchmesser zwischen 2 μm und 5 μm ergaben.*

Die geätzte Faser wird anschließend am Stempelansatz kurz erhitzt und der Stempel wird unter dem Mikroskop mit Hilfe eines flachen Gegenstands abgebrochen. Wenn die Endfläche der Faser eben ist, wird diese auf eine Kante der Stimmgabel geklebt.

Die letzten beiden Schritte der Sondenpräparation (das Aufnehmen von Klebstoff und das Aufpicken des Kristalls) werden an einem Raumtemperaturaufbau durchgeführt, der im wesentlichen aus einem invertierten Mikroskop mit einem darauf montierten dreidimensionalen Scanner und einem Rastersondenkopf besteht (siehe [29], [23]). Zur Aufnahme des Klebstoffs (UV-Kleber oder Epoxy) wird die Stimmgabel bei ihrer Resonanzfrequenz angeregt. Die Faser wird vorsichtig an einen Klebstofftropfen angenähert, bis ein Abfall des Scherkraftsignals zu sehen ist. Daraufhin wird die Faser sofort zurückgezogen, da so erfahrungsgemäß eine geeignete Menge an Klebstoff aufgenommen wird. Beim Aufpicken des Kristalls wird im Prinzip ebenso verfahren. Die Kristalle befinden sich auf einem Deckgläschen auf dem Scanner. Die Faser wird über dem ausgewählten[5] Kristall positioniert und vorsichtig bis auf wenige Mikrometer angenähert. Zur Beobachtung des Annäherungsprozesses wird das Licht eines He-Ne-Lasers in die Faser eingekoppelt. Dann wird mit Hilfe des Scanners die Probe an die Faser angenähert, bis

[5] Die Auswahl der Kristalle erfolgt aufgrund ihrer Größe und Fluoreszenzeigenschaften. Die Fluoreszenz kann in dem Aufbau gemessen werden, der auch zum Aufpicken verwendet wird. Einige geeignete Kristalle werden dann zuerst mit einer spitzen Glasfaser auf der Probe verschoben, um eine möglichst geringe Haftung zu erreichen.

eine Dämpfung der Stimmgabelschwingung beobachtet wird, worauf die Probe und die Faser (im Erfolgsfall mit dem Kristall) wieder zurückgezogen werden. Wenn UV-Kleber verwendet wurde, wird dieser anschließend im Licht eines UV-Lasers ausgehärtet.

Genauere Beschreibungen der Sondenpräparation findet man in [29] und [15]; die Herstellung der Kristalle wird außerdem in [23] behandelt.

4 Fabry-Perot Resonator

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, wird zur Beobachtung der Laserfrequenz während eines Scans das Transmissionssignal eines Fabry-Perot Resonators verwendet, so daß es möglich wird, kleine Linienverschiebungen zu messen. Der Resonator wird im folgenden beschrieben. Bei der Konstruktion wurde besonderen Wert auf eine hohe Stabilität gelegt, was sich vor allem im Aufbau und bei der Wahl der Materialien bemerkbar macht. Außerdem befindet sich der Resonator in einer Vakuumkammer, um Druck- und Temperaturschwankungen zu minimieren. Da der Referenzresonator möglichst ohne regelmäßige Justage zu nutzen sein sollte, wurde eine konfokale Anordnung gewählt, welche in dieser Hinsicht sehr geeignet ist ([20]).

4.1 Theoretischer Hintergrund

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Zugänge, um die Transmission eines konfokalen Resonators zu bestimmen. Im einen arbeitet man im Rahmen der geometrischen Optik mit Vielstrahlinterferenzen, im anderen betrachtet man Gaußsche Strahlen, die Eigenmoden des konfokalen Resonators sind ([42]). Hier soll aus Gründen der Anschaulichkeit der geometrische Zugang gewählt werden.

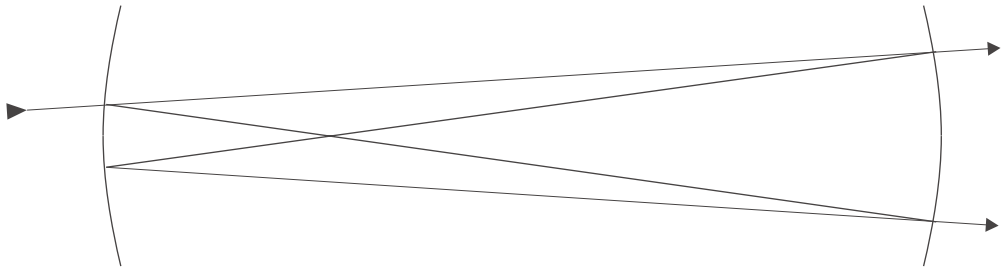


Abbildung 4.1: *Strahlengang in einem konfokalen Fabry-Perot Resonator (paraxiale Näherung, Aberrationen vernachlässigt).*

Abbildung 4.1 zeigt den Strahlengang in einem konfokalen[1] Fabry-Perot Resonator in der paraxialen Näherung. Jeweils nach vier Durchgängen durch den Resonator fällt ein Strahl, der nicht genau auf der optischen Achse läuft, in sich selbst zurück. Zu jedem einfallenden Strahl gibt es zwei Arten von transmittierten Strahlen: Diejenigen, die $4m$-mal

[1] In einem konfokalen Resonator entspricht der Spiegelabstand dem Krümmungsradius der Spiegel.

($m \in \mathbf{N}$) reflektiert wurden (im Bild oben), und diejenigen, die nach $(4m+2)$ Reflexionen austreten (im Bild unten). Wenn die Reflektivität R der Resonatorspiegel nahe an 1 ist und alle Verluste im Resonator außer den Reflexionsverlusten vernachlässigt werden können, dann gilt für die Transmission beider Strahlbündel nach den Airy-Formeln (Herleitung siehe z. B. [14])

$$I_{\mathrm{T}} = I_0 \frac{1}{1 + \frac{4R}{1-R^2} \sin^2(\frac{\Delta\phi}{2})} \quad . \tag{4.1}$$

I_0 ist dabei die Intensität des einfallenden Strahls und $\Delta\phi = \frac{2\pi \cdot 4nL}{\lambda}$ ist der Phasenunterschied, der bei vier Umläufen im Resonator der Länge L in einem Medium mit Brechungsindex n entsteht. Die Bedingung für maximale Transmission ist folglich

$$\lambda_m = \frac{4nL}{m} \quad \text{bzw.} \quad \nu_m = m \cdot \frac{c}{4nL} \tag{4.2}$$

mit λ : Wellenlänge, ν : Frequenz, c : Lichtgeschwindigkeit, $m \in \mathbf{N}$.

Der freie Spektralbereich (FSR, von *free spectral range*) ist definiert als der Frequenzabstand zweier benachbarter Transmissionsmaxima. Für den konfokalen Resonator gilt

$$\mathrm{FSR} = \frac{c}{4nL} \quad . \tag{4.3}$$

Zur Untersuchung der Form der Transmissionsmaxima kann man $\Delta\phi \approx 0$ und damit in Gleichung (4.1) $\sin\frac{\Delta\phi}{2} \approx \frac{\Delta\phi}{2}$ setzen. Mit $\Delta\phi = 2\pi \cdot \frac{4nL\nu}{c}$ erhält man eine Lorentzkurve mit der Linienbreite (FWHM)

$$\Delta\nu = \frac{c}{4nL} \frac{(1-R)}{\pi\sqrt{R}} \quad . \tag{4.4}$$

Das Verhältnis des freien Spektralbereichs zur Breite des Transmissionsmaximums des Resonators definiert die Finesse

$$F = \frac{\mathrm{FSR}}{\Delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{(1-R)} \quad . \tag{4.5}$$

Eine Analyse des einfallenden Strahlungsfeldes bezüglich der Eigenmoden des Resonators (Gaußsche Moden) zeigt, daß in einem konfokalen Resonator die geraden und die ungeraden transversalen Moden bezüglich der Resonanzfrequenzen jeweils entartet sind [20]. Das führt dazu, daß man mit wenig Aufwand bei der Justage des einfallenden Strahls ein klares Spektrum erhält. Die ungeraden Transversalmoden liegen im Frequenzraum immer genau in der Mitte zwischen den geraden Transversalmoden, wodurch der freie Spektralbereich von $\frac{c}{4L}$ statt $\frac{c}{2L}$ wie beim ebenen Resonator entsteht. Im Fall von Modenanpassung, d. h. ,wenn nur eine Mode im Resonator anschwingt, verdoppeln sich der freie Spektralbereich und die Finesse.

Stabilität des Resonators Will man mit Hilfe des Resonators Frequenzänderungen messen, so interessiert man sich dafür, wie stabil die Position der Transmissionsmaxima im Frequenzraum ist. Dabei sind nach Gleichung (4.2) Änderungen der Resonatorlänge und des Brechungsindex relevant:

$$\Delta\nu_m = -m\frac{c}{4n^2L}\Delta n - m\frac{c}{4nL^2}\Delta L = -\nu_m\left(\frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta L}{L}\right) \quad . \tag{4.6}$$

Der Brechungsindex von Luft hängt wiederum über

$$n_{\text{Luft}}(p) = 1 + \Delta n_{\text{Luft}}(p) \quad \text{mit} \quad \Delta n_{\text{Luft}}(p) = p \cdot 2.7 \cdot 10^{-7}\frac{1}{\text{mbar}} \quad [13] \tag{4.7}$$

vom Druck p ab, während die Resonatorlänge L über

$$\Delta L = \alpha\Delta T \tag{4.8}$$

von der Temperatur T abhängt (α : linearer Ausdehnungskoeffizient für die verwendeten Materialien) .

Wenn sich also beispielsweise bei Atmosphärendruck der Luftdruck um 1 mbar ändert, so verschiebt sich die Transmission bei einer Laserfrequenz von $5 \cdot 10^{14}$ Hz um 135 MHz.

Aus den Formeln für die Transmissionsfrequenzen und für den freien Spektralbereich wird klar, daß Änderungen der optischen Weglänge die gleiche relative Änderung in beiden Größen bewirken. Absolut gesehen ist jedoch der Einfluß auf den freien Spektralbereich vernachlässigbar gering.

4.2 Aufbau und Charakterisierung

4.2.1 Konstruktion

Um eine hohe mechanische Stabilität zu gewährleisten, wurden zum Bau des Resonators Materialien mit sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gewählt (Invar, Zerodur).[2]

Die Konstruktion wurde im wesentlichen aus [16] übernommen. Dort findet man u. a. näheres zu den verwendeten Materialien und zu mechanischen Details.

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen schematische Skizzen unseres Resonators von vorne bzw. von der Seite.

Als Abstandhalter dienen drei runde Zerodurstangen mit Durchmesser 12 mm, die in Form eines gleichseitigen Dreiecks angeordnet sind und auf beiden Seiten in einer Invarplatte befestigt werden. Diese Invarplatten tragen auch die hochreflektierenden Resonatorspiegel (Laser Components PR590/99/AR SM05-0.20C, ca. 99.2% Reflexion bei 579 nm), wobei ein Spiegel direkt in die Platte geklebt ist und der andere sich

[2] Invar ist eine Eisen-Nickel Legierung mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $2 \cdot 10^{-6}$/ K, Zerodur eine Glaskeramik mit $\alpha = 1 \cdot 10^{-7}$/ K. Zum Vergleich: Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Aluminium liegt bei $2 \cdot 10^{-5}$/ K.

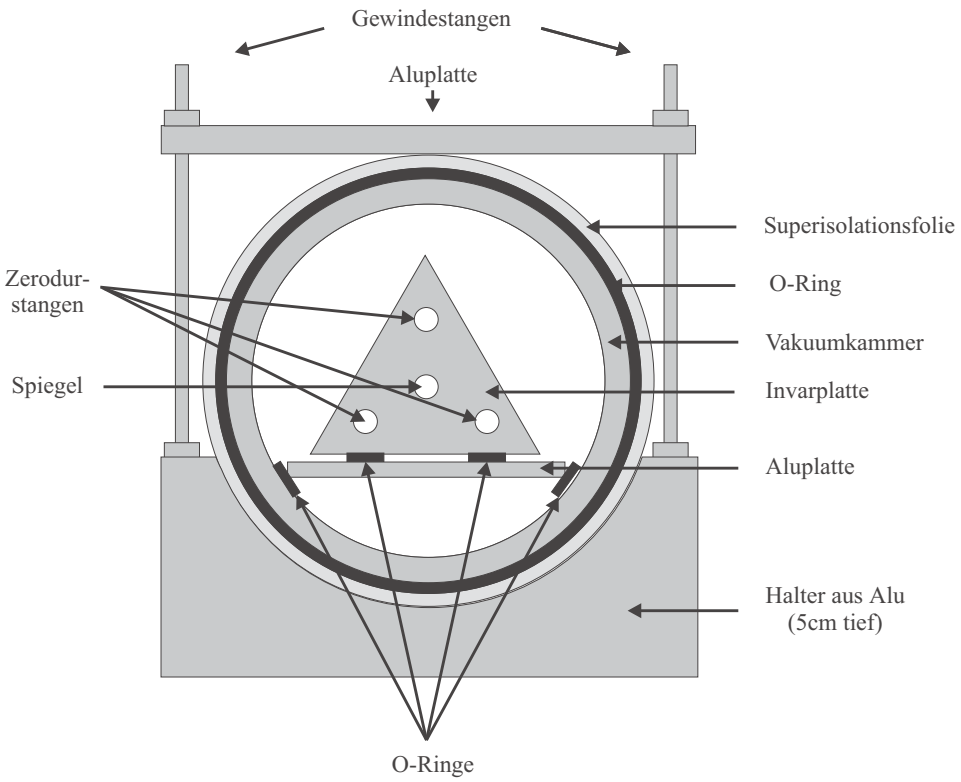


Abbildung 4.2: *Schematische Skizze des Aufbaus des Fabry-Perot Resonators: Ansicht von vorne.*

zusätzlich in einem Halter aus Invar befindet, der über ein Feingewinde in die Platte geschraubt wird, so daß der Spiegelabstand über kleine Distanzen variiert werden kann. Der Abstand der Spiegel entspricht ihrem Krümmungsradius von 20 cm. Aus Stabilitätsgründen wurde darauf verzichtet, einen der Spiegel auf einen Piezokristall zu setzen, um die Resonatorlänge variabel zu halten.

Der Resonator liegt auf einer Aluminiumplatte in der Vakuumkammer. Diese ist in einem Halter (s. Abb. 4.2) auf dem optischen Tisch befestigt. Zur Schwingungs- und Temperaturisolation dienen dabei jeweils O-Ringe aus Viton. Zusätzlich ist die Vakuumkammer mit Superisolationsfolie umwickelt, um Temperaturschwankungen zu minimieren.

Vakuumkammer Die Vakuumkammer besteht aus einem T-Stück, das aus einem 400 mm langen Rohr mit Innendurchmesser 153 mm, das auf beiden Seiten blindgeflanscht ist, und einem KF-25 Rohrstück zusammengesetzt ist. In die Blindflansche wurden Glasfenster aus Suprasil 1 (Durchmesser 25 mm, Dicke 1 mm) zur Vermeidung von direkten Rückreflexen unter einem Winkel von 5 Grad eingebaut. Über das KF-25 Rohrstück kann die Vakuumkammer an die Turbopumpe angeschlossen werden, die auch am Isoliervakuum des Kryostaten pumpt.

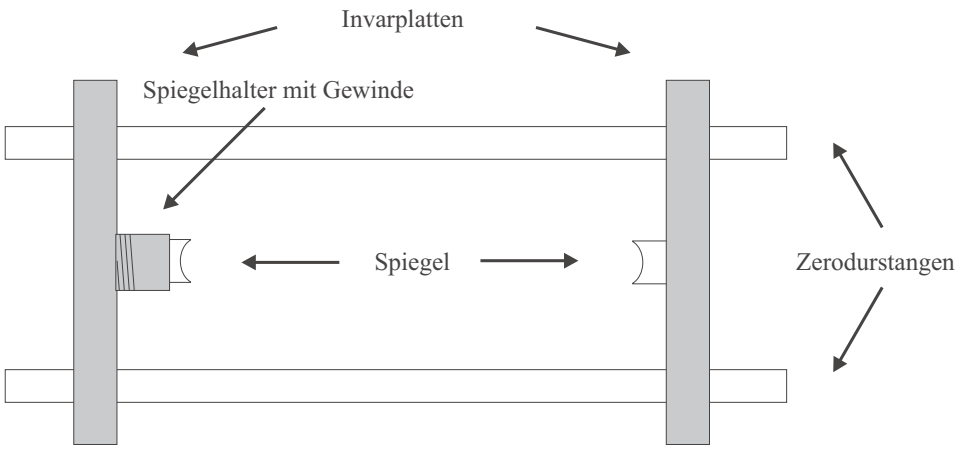


Abbildung 4.3: *Schematische Skizze des Aufbaus des Fabry-Perot Resonators: Ansicht von der Seite. Der linke Spiegel ist in einem Spiegelhalter aus Invar befestigt, der über ein Feingewinde in die dreieckige Platte geschraubt wird, während der rechte Spiegel direkt in die Platte geklebt ist.*

4.2.2 Charakterisierung

Freier Spektralbereich und Finesse Vor dem Einbau in die Vakuumkammer wurde der Spiegelabstand L so eingestellt, daß er möglichst gut dem Krümmungsradius der Spiegel entsprach. Dazu wurde der Farbstofflaser über mehrere freie Spektralbereiche (FSR) durchgestimmt und die Transmission des Resonators beobachtet. So konnte die Spiegelposition variiert werden, bis eine Entartung der transversalen Moden erreicht war.

Nach Gleichung (4.3) gilt für unseren Resonator (ohne Modenanpassung)

$$\mathrm{FSR} = \frac{c}{4L} \approx 375\,\mathrm{MHz}.$$

Zur Kontrolle des FSR wurde der Laser über 10 GHz durchgestimmt. Diese Messungen ergaben einen FSR von 377±7 MHz, so daß es gerechtfertigt ist, von einem freien Spektralbereich von 375 MHz auszugehen.

Abbildung 4.4 zeigt die Transmissionskurve des Resonators über etwas mehr als einen FSR. An die Transmissionsmaxima wurde eine Lorentzkurve mit der vollen Halbwertsbreite $\Delta\nu = (3.0 \pm 0.1)$ MHz angefittet. Damit ergibt sich eine Finesse von

$$F = \frac{\mathrm{FSR}}{\Delta\nu} = \frac{375\,\mathrm{MHz}}{3\,\mathrm{MHz}} = 125 \quad . \tag{4.9}$$

Der theoretisch zu erwartende Wert liegt, wenn man davon ausgeht, daß die Finesse nur durch die Transmission der Spiegel (R=0.992) begrenzt ist, nach Gleichung (4.5) bei 391. Da eine Finesse von 125 für die derzeitigen Experiment gut ausreicht, ist es in unserem Fall nicht wünschenswert, diesen Wert weiter zu erhöhen, weil bei einer geringeren Linienbreite der Transmissionsmaxima zur Detektion eines Maximums während des Durchstimmens der Laserfrequenz mehr Meßpunkte erforderlich wären.

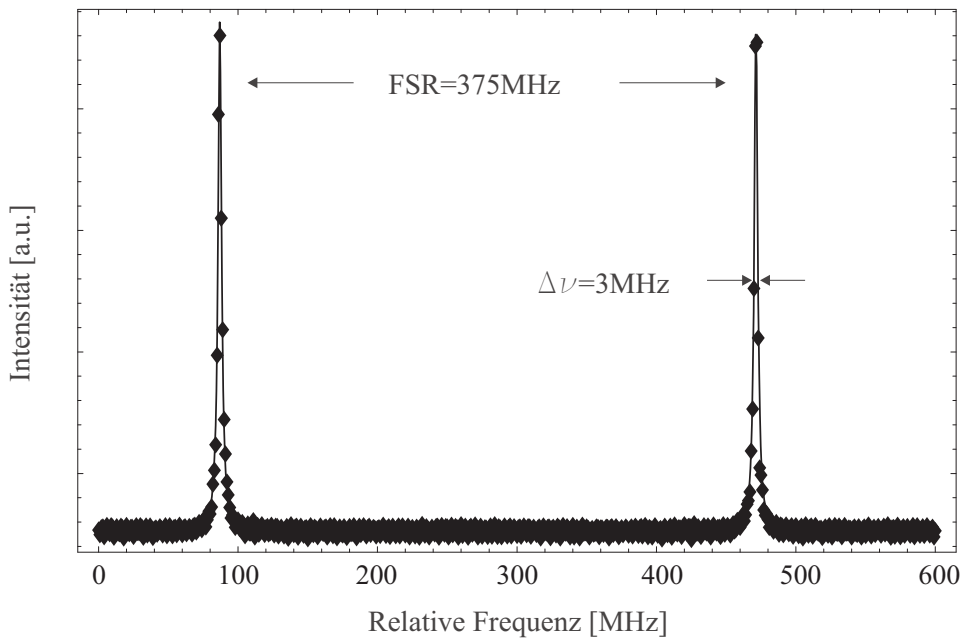


Abbildung 4.4: *Transmissionskurve des Resonators. Die durchgezogene Linie ist die Summe zweier Lorentzkurven mit der Halbwertsbreite $\Delta\nu = 3$ MHz, die an die Transmissionsmaxima angefittet wurden.*

Stabilität Zur Überprüfung der Stabilität des Resonators wird ein Frequenzstandard benötigt. Im sichtbaren Bereich des Spektrums bieten sich dazu Schwingungs-Rotations-Übergänge in molekularem Jod an. Deren Resonanzfrequenzen sind im Bereich von einigen kHz reproduzierbar ([8]). Allerdings sind in gasförmigen Medien alle Linien dopplerverbreitert, da sich die Resonanzfrequenz jedes einzelnen Moleküls abhängig von seiner Geschwindigkeit v_z relativ zum detektierenden Laserstrahl zu $\omega = \omega_0(1 + \frac{v_z}{c})$ verschiebt, wobei ω_0 die Resonanzfrequenz des ruhenden Moleküls bezeichnet. Einzelne Hyperfeinstrukturlinien von Jod können mit Hilfe der dopplerfreien Sättigungsspektroskopie aufgelöst werden. Dazu wird ein starker Pumpstrahl der Frequenz ω_{Laser} durch die Jodzelle geschickt, der mit den Molekülen, deren Resonanzfrequenz die Bedingung $|\omega_{\text{Laser}} - \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right)| < \Delta\omega_0$ erfüllt, wechselwirkt ($\Delta\omega_0$ ist die homogene Linienbreite des betrachteten Übergangs). Dadurch wird für diese Moleküle die Besetzungsdichte im unteren Zustand erniedrigt. Ein Teststrahl, der entgegengesetzt zum Pumpstrahl durch die Zelle geschickt wird, wechselwirkt mit den Molekülen, deren Resonanzfrequenz die Bedingung $|\omega_{\text{Laser}} - \omega_0 \left(1 - \frac{v_z}{c}\right)| < \Delta\omega_0$ erfüllt. Werden nun Pump- und Teststrahl gleichzeitig über das dopplerverbreiterte Profil einer Linie durchgestimmt, so gibt es eine Laserfrequenz, bei der beide Strahlen mit den Molekülen wechselwirken, deren Geschwindigkeitskomponente in z-Richtung fast null ist. Wenn die Strahlen gut überlagert sind, dann beobachtet man, daß bei dieser Laserfrequenz die Transmission der Jodzelle für den Teststrahl ansteigt, da durch den Pumpstrahl die Besetzungsdichte im unteren Zustand reduziert wurde, wodurch die Absorption sinkt. Auf diese Weise ist es möglich,

einzelne Linien ohne Dopplerverbreiterung zu detektieren. Eine ausführliche Behandlung der Spektroskopie an Jod findet man in [8].

Abbildung 4.6 zeigt schematisch den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbau. Während der Laser über 400 MHz durchgestimmt wurde, wurden gleichzeitig zwei Transmissionsmaxima des Fabry-Perot Resonators und eine starke Jodlinie aufgenommen. Die Frequenzdifferenz der Zentren der Jodlinie und eines Transmissionsmaximums des Resonators wurde dann über der Zeit aufgetragen.

Die Stabilitätsmessung wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Nachdem an der Vakuumkammer über mehrere Tage nicht gepumpt worden war, wurde eine Drift von ca. 15 MHz pro Stunde beobachtet. Während des Abpumpens auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar stieg die Drift auf ca. 20 MHz pro Stunde an. Wurde dann durch weiteres Pumpen an der Kammer der Druck ungefähr auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar gehalten, so beobachtete man lediglich eine Schwankung der Transmissionsfrequenz innerhalb von ca. 4 MHz während einer Stunde. Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung.

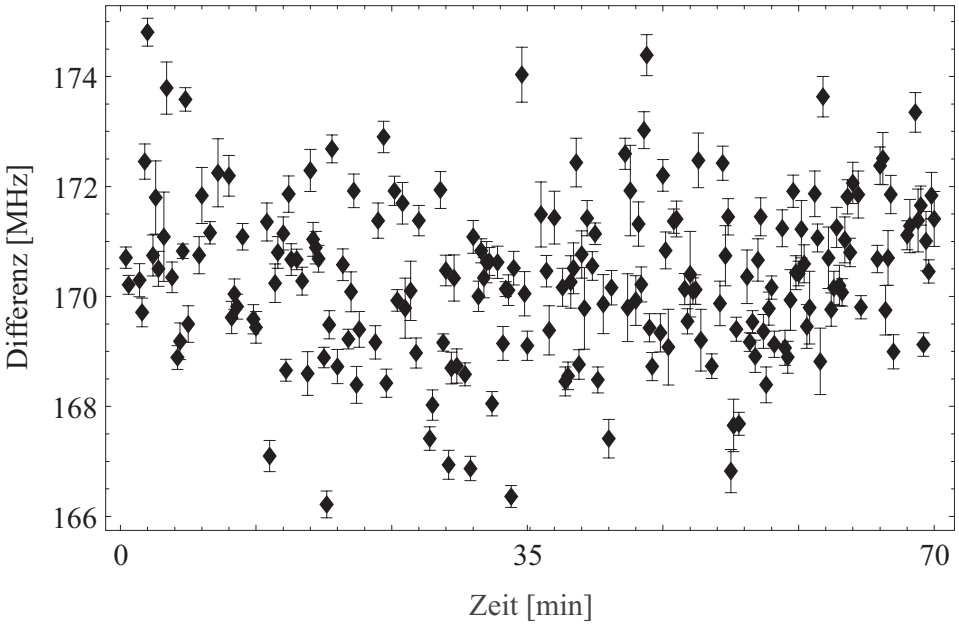


Abbildung 4.5: *Vergleich einer Transmissionsfrequenz des Resonators mit einer Hyperfeinstrukturlinie von molekularem Iod. Aufgetragen ist die Frequenzdifferenz zwischen beiden Linien. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung, die sich bei der Bestimmung des Linienzentrums durch Anfitten einer Lorentzkurve an die Jodlinie ergab. Die Messung wurde über 70 Minuten bei einem Druck von ca.* $1 \cdot 10^{-6}$ *mbar durchgeführt.*

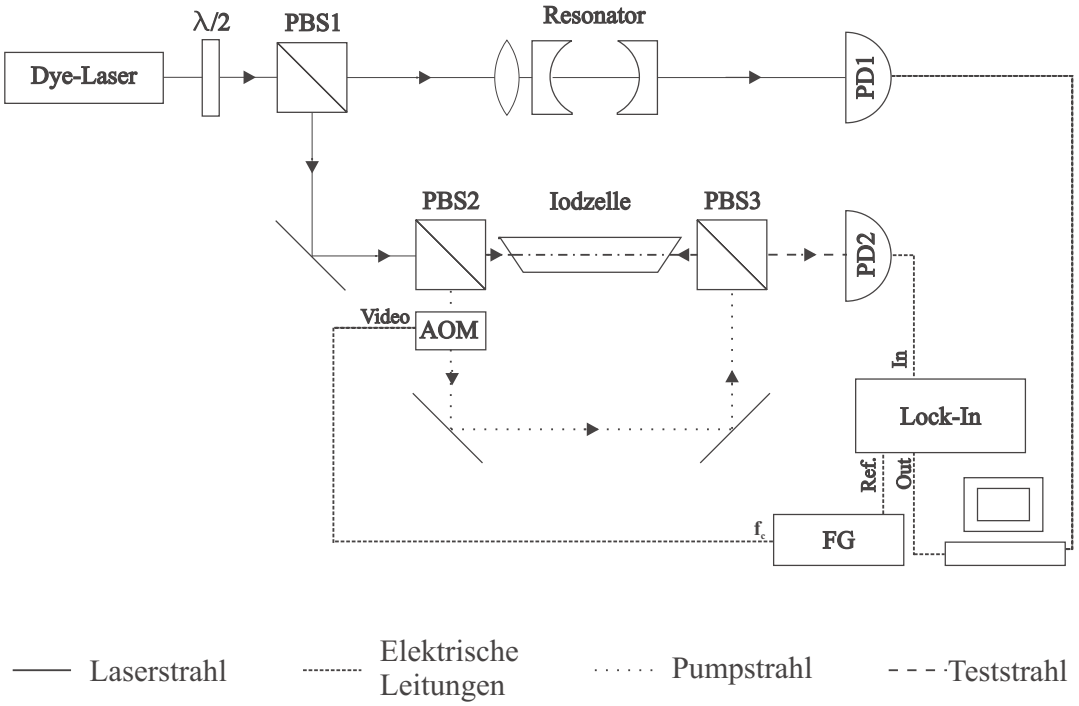


Abbildung 4.6: *Skizze des Aufbaus zur Messung der Frequenzdifferenz zwischen einem Transmissionsmaximum des Resonators und einer Hyperfeinstrukturlinie von molekularem Iod. Der Laserstrahl wird vom Polarisationsstrahlteilerwürfel PBS1 aufgeteilt in einen transmittierten Strahl, der den Resonator durchläuft und dann von der Photodiode PD1 detektiert wird, und einen reflektierten Strahl, mit dem die dopplerfreie Sättigungsspektroskopie an Jod durchgeführt wird. Die $\lambda/2$-Platte vor PBS1 dient dazu, maximale Intensität im reflektierten Strahl zu bekommen. Da der von PBS1 kommende Strahl linear polarisiert ist, werden ca. 99% am Polarisationsstrahlteilerwürfel PBS2 reflektiert. Der reflektierte Strahl wird als Pumpstrahl genutzt, mit dem möglichst eine Sättigung des betrachteten Übergangs erreicht werden soll. Der transmittierte Anteil bildet den Teststrahl. Der Pumpstrahl durchläuft einen akustooptischen Modulator (AOM), der über eine vom Funktionsgenerator (FG) ausgegebene Rechteckspannung mit der Frequenz $f_C = 10\,kHz$ moduliert wird. Dadurch wird der Pumpstrahl aufgeteilt in mehrere Ordnungen, die jeweils mit f_C in der Intensität moduliert sind. Die nullte Ordnung ist am stärksten, weshalb sie im weiteren benutzt wird. Der Pumpstrahl wird an PBS3 reflektiert und durchläuft die Iodzelle von links nach rechts. Entgegengesetzt dazu verläuft der Teststrahl, der von PBS2 transmittiert wird. Er wird auch von PBS3 transmittiert und dann von einer schnellen Photodiode PD2 detektiert. Das Signal bei 10 kHz wird von einem Lock-In Verstärker demoduliert und an den Computer gegeben.*

5 Experimente

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten war immer von Interesse, wie sich die spektralen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls ändern, wenn sein Abstand zu einer Oberfläche variiert wird. Aus diesem Grund soll hier zuerst das experimentelle Vorgehen beim kontrollierten Annähern einer Probe an eine Sonde unter Beobachtung des spektralen Verhaltens eines einzelnen Moleküls (was im folgenden mit "Annäherungsscan" bezeichnet wird) erläutert werden.

Justage der Optik Zu Beginn einer Messung wird der Kristall in den Fokus des Mikroskopobjektivs gebracht, so daß das Fluoreszenzlicht effektiv gesammelt werden kann. Dann wird der Laser mit Hilfe des *Autoscan*-Programms über einen Bereich von 300 GHz durchgestimmt und die Fluoreszenz wird aufgezeichnet.[1] Dabei wird die Startfrequenz üblicherweise so gewählt, daß der Laser über die X_2-Bande durchgestimmt wird, da dort im allgemeinen die meisten stabilen Moleküle zu finden sind. Zur weiteren Justage wird ein Molekül ausgewählt, über dessen Spektrallinie der Laser vom Meßcomputer gesteuert ständig sehr schnell (innerhalb von 100 ms) durchgestimmt wird. So ist es möglich, unter Beobachtung der über eine Periode integrierten Zählraten der Avalanche Photodioden durch Justage der entsprechenden Spiegel dafür zu sorgen, daß möglichst viel Fluoreszenzlicht von den Photodioden detektiert wird. Zusätzlich kann auch der Fokus des Mikroskopobjektivs optimiert werden. Zur Überprüfung der spektralen Stabilität eines Moleküls wird der Laser wieder langsam mehrmals über die entsprechende Linie durchgestimmt.

Erstes Annähern der Sonde Bevor ein kontrolliertes Annähern möglich ist, muß die Sonde mit Hilfe des Grobpositioniersystems bis zu einem Abstand von weniger als 5 μm (was dem Hub des Scanners entspricht) an die Probe herangebracht werden. Das geschieht im wesentlichen in 5 Schritten. Zuerst wird der Scanner in z-Richtung voll ausgefahren (von 0 auf 10 V Steuerspannung) und damit die Probe vom Mikroskopobjektiv entfernt. Dann wird das Mikroskopobjektiv auf die Probe scharfgestellt, worauf diese wieder in ihre alte Position gebracht wird. Im vierten Schritt wird Licht in die Faser eingekoppelt und die Faser wird so lange an die Probe angenähert, bis der Spot an ihrer Spitze scharf erscheint. Zum Schluß wird die Scherkraftregelung eingeschaltet und die Spannung am Scanner wird unter Beobachtung des Scherkraftsignals computergesteuert langsam erhöht, so daß die Probe an die Sonde angenähert wird. Fällt die

[1] Wenn ein bekanntes Molekül wiedergefunden werden kann, kann dieser Schritt natürlich wegfallen.

Scherkraftamplitude unter einen vorgegebenen Wert, so wird die Annäherung abgebrochen und die maximale Steuerspannung des Scanners ausgegeben. Wenn der Scanner voll ausgefahren ist, ohne daß die Scherkraftamplitude abgefallen ist oder wenn die Spannung, bei der die Abbruchbedingung erfüllt war, über 8 V, also im stark nichtlinearen Bereich des Scanners liegt (siehe Abschnitt 3.3.1), dann wird die Faser vorsichtig mit Hilfe des entsprechenden Piezo-Sliders näher an die Probe gebracht, bevor der letzte Schritt wiederholt wird.

Durchführung eines Annäherungsscans Vor jedem Annäherungsscan wird die Anregungsfrequenz der Stimmgabel über einen Bereich, der die komplette Resonanzkurve umfaßt, durchgestimmt, und das x- sowie das y-Signal, das der Lock-In-Verstärker liefert, wird mit einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet.

Das in der Gruppe selbstgeschriebene Scanprogramm erlaubt für Annäherungsscans unter anderem die Eingabe der folgenden Parameter:

- Spannung am Scanner für die Bewegung in z-Richtung zu Beginn des Scans
- Schrittgröße für die Änderung der Spannung am Scanner[2]
- Wert der Scherkraftamplitude (in Prozent bzgl. der vollen Amplitude), bei dessen Unterschreitung die Probe wieder von der Sonde entfernt werden soll
- Frequenzbereich, über den der Laser durchgestimmt werden soll (maximal 30 GHz)
- Schrittgröße für die Änderung der Frequenz
- Integrationszeit für die Fluoreszenzzählraten (typischerweise 10 ms)

Wie ein Annäherungsscan abläuft, ist schematisch in Abbildung 5.1 gezeigt. Während des Scans wird die Steuerspannung für die z-Bewegung des Scanners schrittweise um einen vorgegebenen Wert geändert. Nach jeder Änderung wird der Laser einmal über den eingestellten Bereich durchgestimmt[3]. Dabei werden zu jedem Meßpunkt in der Frequenz die Signale der beiden Avalanche Photodioden und das der Diode hinter dem Fabry-Perot Resonator sowie die x- und die y-Komponente des Scherkraftsignals, die Steuerspannungen für die z-Bewegung des Scanners und die des Piezos, auf dem die Stimmgabel sitzt, und die an den Laser gegebene Spannung eingelesen. Die Spannung am Scanner wird so lange erhöht, bis die Scherkraftamplitude unter den vorgegebenen Mindestwert fällt[4]; danach wird die Spannung erniedrigt und die Probe wird wieder von der Sonde wegbewegt.

[2] Die minimale Schrittgröße liegt aufgrund der 16-Bit Auflösung des Digital-Analog-Wandlers bei 0.3 mV, was ca. 0.17 nm entspricht.

[3] Genau genommen wird der Laser zweimal über den Bereich durchgestimmt: Zunächst wird die Frequenz schrittweise erhöht und dann wieder schrittweise erniedrigt.

[4] Die Annäherung kann auch manuell abgebrochen werden.

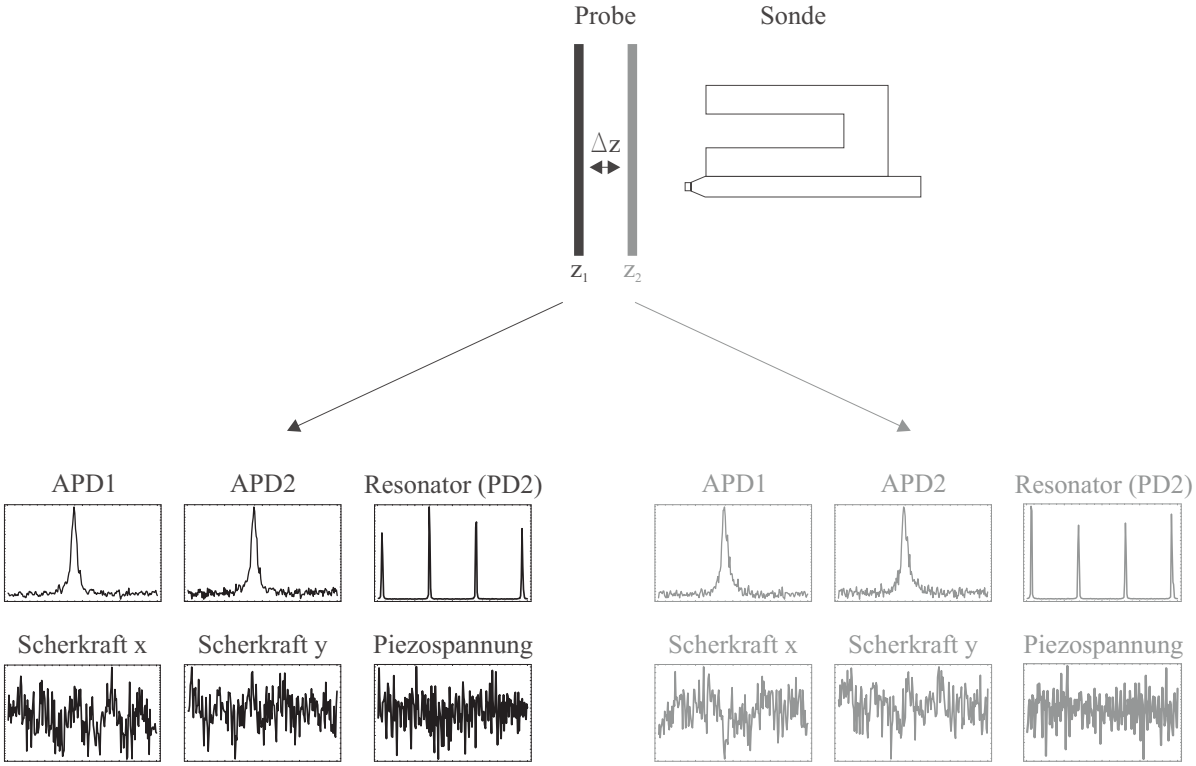
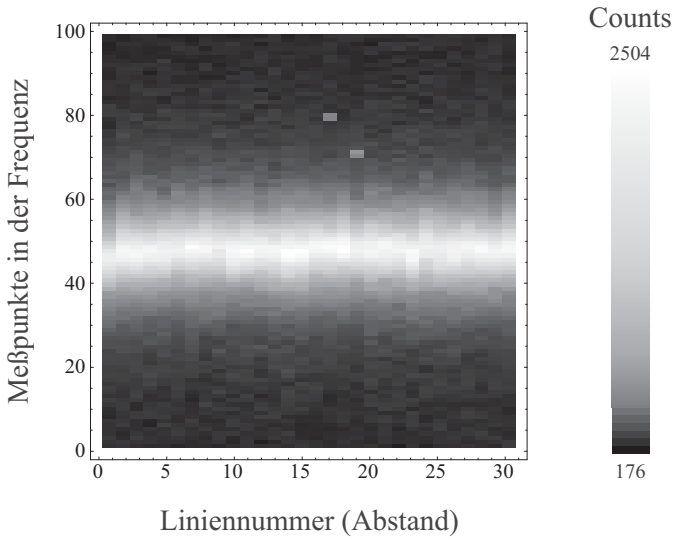


Abbildung 5.1: *Ablauf eines Annäherungsscans (schematisch). Bei jedem Abstand zwischen Probe und Sonde wird der Laser über die Fluoreszenzlinie des Moleküls durchgestimmt. Zu jedem Meßpunkt in der Frequenz werden die Signale der beiden Avalanche Photodioden und das der Diode hinter dem Referenzresonator sowie die x- und die y-Komponente des Scherkraftsignals und die Spannung an dem Piezo, auf dem die Stimmgabel sitzt, eingelesen.*

Auswertung Im folgenden wird kurz erläutert, wie die einzelnen Datensätze ausgewertet werden. Dabei soll, wie auch im Rest dieses Kapitels, die Gesamtheit der während eines Frequenzscans von einem Kanal aufgenommenen Meßpunkte als *Linie* bezeichnet werden.

- Signale der Avalanche Photodioden: Um einen ersten Überblick über das Verhalten eines Moleküls während eines Annäherungsscans zu bekommen, wird die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Liniennummer (die mit dem Abstand vom Umkehrpunkt des Scanners zusammenhängt) und von der Anregungsfrequenz aufgetragen. Unten ist ein Ausschnitt aus einem solchen Bild zu sehen. Der Ausschnitt zeigt den Beginn eines Annäherungsscans, wo sich weder die Resonanzfrequenz noch die Linienbreite des Moleküls ändert. An die einzelnen Fluores-



  zenzlinien werden Lorentzkurven angefittet, die die Bestimmung der Linienbreite, der Frequenzposition des Linienzentrums und der Intensität erlauben.

- Transmissionssignal des Referenzresonators: Anhand der Transmissionsmaxima des Fabry-Perot Resonators wird der Verlauf der Laserfrequenz beobachtet. Dazu wird die Position eines Transmissionsmaximums über alle Linien verfolgt.[5] Änderungen in der Position werden als Laserdrift interpretiert und bei der Bestimmung der Linienverschiebung des Moleküls berücksichtigt. Außerdem wird der Abstand zwischen zwei Transmissionsmaxima (in Meßpunkten) bestimmt. Mit der Information, daß der Resonator einen freien Spektralbereich von 375 MHz besitzt, wird so jedem Meßpunkt eine Frequenz zugeordnet. Dabei wird angenommen, daß der Laser über einen Bereich von 375 MHz näherungsweise linear durchgestimmt wird.[6]

[5] Dabei wird bestimmt, bei welchem Meßpunkt in der Linie sich das Maximum befindet.

[6] Da der gesamte Bereich, über den der Laser kontinuierlich durchgestimmt werden kann, 30 GHz beträgt, ist die Annahme, das das Durchstimmen über den wesentlich kleineren freien Spektralbereich des Resonators linear verläuft, durchaus gerechtfertigt.

- Scherkraft: Die beiden Scherkraftsignale (x und y) werden über eine Linie gemittelt. Von den Mittelwerten wird der jeweilige Offset in x und y abgezogen, der dadurch entsteht, daß die Spannung, die an der einen Stimmgabelelektrode angelegt wird, unabhängig von der Stimmgabelschwingung einen Spannungsabfall an der anderen Elektrode hervorruft. Dieser Offset wird aus den mit dem Speicheroszilloskop aufgenommenen Resonanzkurven unter der (sehr gut erfüllten) Annahme, daß sich die Stimmgabel wie ein harmonischer Oszillator verhält ([21]), berechnet. Die Wurzel aus der Summe der beiden quadrierten Mittelwerte ergibt die mittlere Amplitude für jede Linie. Diese wird über der Liniennummer oder über dem Abstand vom Umkehrpunkt[7] aufgetragen.

- Die Spannung an dem Piezo, auf dem die Stimmgabel sitzt, ist nur dann von Interesse, wenn das Scherkraftsignal so weit abgefallen ist, daß der Regelkreis dafür sorgt, daß die Sonde zurückgezogen wird.[8] In diesem Fall muß die Strecke, um die die Sonde von der Probe entfernt wurde, bei der Berechnung des Abstands vom Umkehrpunkt berücksichtigt werden.

[7] Der Abstand wird mit Hilfe der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Eichung des Scanners aus der Steuerspannung, die an den Scanner gegeben wird, berechnet.

[8] Ansonsten ist der Piezo immer voll ausgefahren.

5.1 Experimente mit der Einzelmolekülsonde

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Wechselwirkung eines einzelnen Moleküls mit einer Oberfläche. Dazu bot sich die Verwendung der in Kapitel 3 vorgestellten Einzelmolekülsonde an. So bestand gleichzeitig die Möglichkeit, das in [30] vorgestellte Mikroskopie-Experiment, bei dem ein einzelnes Molekül als Lichtquelle verwendet wurde, mit einer verbesserten Auflösung zu wiederholen, falls ein Molekül nahe der Kristalloberfläche gefunden werden konnte. Damit waren verschiedene Anforderungen an die Probe, an die die Sonde angenähert werden sollte, gegeben:

- Die aufgrund einer van der Waals Wechselwirkung eines Moleküls mit einer Oberfläche erwarteten spektralen Änderungen sind umso größer, je höher der Reflexionskoeffizient der Oberfläche ist ([9]), weshalb ein hochreflektierende Probe wünschenswert wäre.
- Das Fluoreszenzlicht soll durch das Mikroskopobjektiv gesammelt werden, so daß eine möglichst hohe Transmission günstig wäre.
- Für Mikroskopie-Experimente sollte sich eine Kante auf der Probe befinden, die abgebildet werden kann.

Schließlich wurde eine Probe mit einem Goldfilm, in dem sich 6.2 μm große Löcher befinden, hergestellt.

Dazu wurden zunächst Deckgläschen jeweils 15 Minuten in spektroskopischem Ethanol, Aceton und Methanol im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden sie für einige Stunden in eine "Piranha"-Lösung (50% Wasserstoffperoxid und 50% Schwefelsäure) gelegt und anschließend mit hochreinem Wasser (*Millipore*) gespült und mit Stickstoff abgeblasen.

Die Kolloidsuspension (Interfacial Dynamics Group, Portland, Oregon: Product No. 1-6000, Durchmesser 6.2 μm$\pm$10%) wurde im Verhältnis 1:40 mit hochreinem Wasser verdünnt und im Glasfläschchen einige Sekunden ins Ultraschallbad gehalten. Dann wurden ca. 50 μl der Suspension mit einer Pipette auf vier Deckgläser verteilt. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet war, wurden die Proben mit 2.3 nm Chrom[9] und 16.1 nm Gold bedampft. Um einen möglichst homogenen Film zu erhalten, wurde das Gold mit einer relativ hohen Rate von einigen Nanometern pro Sekunde aufgedampft. Zuletzt wurden die Kolloide in spektroskopischem Ethanol im Ultraschallbad abgelöst und die Probe wieder mit Stickstoff getrocknet. An den Stellen, an denen die Kolloide saßen, befinden sich jetzt Löcher im Goldfilm.

Die Konzentration der Kolloidsuspension ist so gewählt, daß die Löcher einen Abstand von einigen Mikrometern voneinander haben. Außerdem müssen sie über Flächen von einigen hundert Quadratmikrometern gleichmäßig verteilt sein, damit auch dann noch genügend Löcher im "Blickfeld" des Mikroskopobjektivs sind, wenn sich der gesamte Aufbau im Kryostat beim Abkühlen verschiebt.

Für die Transmission der Probe wurde ein Wert von 36% gemessen. Damit wurde ein Kompromiß zwischen den beiden oben zuerst genannten Punkten gewählt.

[9] Die Chromschicht wird aufgedampft, weil Gold auf Glas sehr schlecht haftet.

Die Einzelmolekülsonde wurde zuerst vor einem Loch im Goldfilm positioniert und an die Probe angenähert. Mehrere Annäherungsscans mit dem gleichen Molekül zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit keine Veränderung in der Linienposition. Lediglich in einem Fall wurde die Linie einige nm vor dem Umkehrpunkt geringfügig breiter. Die Scherkraftamplitude fiel innerhalb von 3 nm auf 70% ab. Daraufhin wurde die Sonde vor den Goldfilm bewegt, und es wurden weitere Annäherungsscans mit demselben Molekül durchgeführt. Diesmal fiel die Scherkraftamplitude über einen Bereich von 50 nm auf 70% ab und das Molekül zeigte eine Rotverschiebung um ca. 150 MHz. Die Linie wurde dabei so breit, daß sie sich nur noch schwach vom Hintergrund abhob.

Nach diesen ersten Erfahrungen wurden weitere Annäherungsscans mit verschiedenen Molekülen vor der Goldoberfläche durchgeführt. Beispielhaft sollen hier zwei Messungen, bei denen die beobachteten Moleküle[10] besonders starke abstandsabhängige spektrale Veränderungen gezeigt haben, vorgestellt werden.

In der ersten dieser beiden Messungen wurden gleichzeitig zwei Moleküle, deren Resonanzfrequenzen sich um ca. 900 MHz unterschieden, beobachtet. Die Sonde wurde von einem Abstand von ca. 2.3 μm an die Probe angenähert und nach dem Abfall des Scherkraftsignals unter 50% wieder zurückgezogen. Abbildung 5.2 zeigt oben die Linienverschiebung und in der Mitte die Linienbreite beider Moleküle in Abhängigkeit des Abstands vom Umkehrpunkt des Annäherungsscans, wie sie durch Anfitten von Lorentzkurven an die Fluoreszenzlinien erhalten wurden. Dabei sind nur die Punkte gezeigt, bei denen die errechnete Lorentzkurve gut mit den Meßdaten übereinstimmte. Auffällig ist, daß beide Moleküle sowohl in der Linienverschiebung als auch in der Linienbreite quantitativ das gleiche Verhalten zeigen. Man erkennt lediglich, daß Molekül 2 während des Zurückziehens zeitweise eine um ca. 50 MHz höhere Blauverschiebung zeigt als Molekül 1. Bei der Analyse der Bilder fallen einige Punkte auf, die mit einer Ausnahme (siehe unten) bei allen Annäherungsscans beobachtet wurden:

- Bei einem kleinen Abstand zwischen Molekül und Probe ist die Fluoreszenz rotverschoben.

- Etwas später als die Rotverschiebung setzt eine Verbreiterung der Linie ein.

- Beim Zurückziehen der Probe wird nicht nur die Rotverschiebung rückgängig gemacht, sondern die Fluoreszenz ist in einem Bereich von ca. 500 nm blauverschoben. Im besonderen Fall dieser beiden Moleküle ist deren Frequenz am Ende des Scans um ca. 100 MHz höher als am Anfang. Das bedeutet, daß die Matrix eine (semi-)permanente Änderung erfahren hat.

- Der Frequenzverlauf ist nicht symmetrisch zum Umkehrpunkt, sondern der Gradient der Linienverschiebung ist beim Zurückziehen der Probe betragsmäßig größer als beim Annähern.

[10] Die Resonanzfrequenzen der Moleküle lagen alle zwischen 518300 und 518600 GHz.

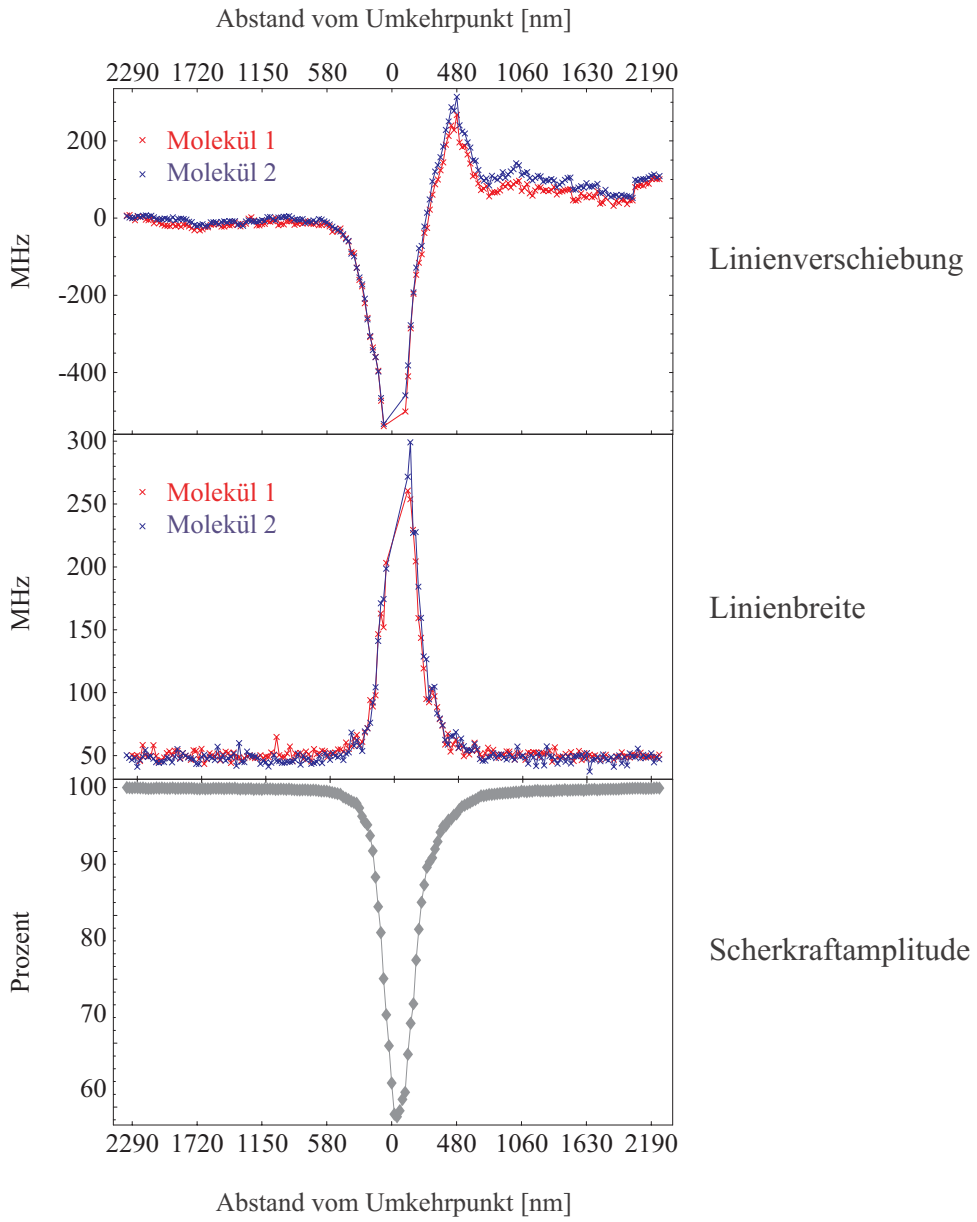


Abbildung 5.2: *Oben ist die Linienverschiebung zweier Moleküle, die gleichzeitig während eines Annäherungsscans beobachtet wurden, gezeigt. Die Werte wurden bestimmt, indem Lorentzkurven an die Fluoreszenzlinien angefittet wurden. Dabei wurden nur diejenigen Punkte in das Diagramm aufgenommen, für die die Lorentzkurve eine gute Näherung für die Fluoreszenzlinie darstellte. In der Mitte ist entsprechend die Linienbreite dargestellt. Das untere Diagramm zeigt den Verlauf der Scherkraftamplitude.*

Das untere Diagramm in Abbildung 5.2 zeigt den Verlauf der Scherkraftamplitude. Diese fällt auf einer Strecke von ca. 600 nm auf 50% ihres Anfangswerts ab. Der Abfall setzt dabei ungefähr gleichzeitig mit der Rotverschiebung der Fluoreszenzlinien ein. Außerdem zeigt sich in der Scherkraftamplitude ein Hysterese-Effekt: Die Amplitude nimmt beim Zurückziehen der Probe nicht so schnell (in Bezug auf den Abstand vom Umkehrpunkt) zu, wie sie beim Annähern abgenommen hat.

Zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Verhaltens sowohl der Linienverschiebung als auch der Scherkraftamplitude beim Annähern und beim Zurückziehen der Probe sind in Abbildung 5.3 die Linienverschiebung und die Linienbreite von Molekül 1 sowie die Scherkraftamplitude über dem Abstand vom Umkehrpunkt aufgetragen. Die schwarze Linie ist dabei immer das Signal beim Zurückziehen der Probe.

Ein Vergleich der Diagramme zur Linienverschiebung und zur Linienbreite zeigt, daß die Blauverschiebung der Fluoreszenzlinie in einem Bereich erfolgt, in dem die Linienbreite schon fast wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurückgegangen ist.

Um zu sehen, ob die Scherkraftanregung einen Einfluß auf das spektrale Verhalten der betrachteten Moleküle hat, wurde der Annäherungsscan ohne Stimmgabelanregung wiederholt. In Abbildung 5.4 sind die Linienverschiebung und die Linienbreite von Molekül 1 während beider Annäherungsscans aufgetragen.

Die Diagramme zeigen, daß sich das Molekül während des Scans ohne Scherkraftanregung im wesentlichen gleich verhält wie während des Scans, bei dem die Faser zu Schwingungen angeregt wurde. Der einzige erkennbare Unterschied (mit Ausnahme des reversiblen Frequenzsprungs, den das Molekül während des Scans ohne Scherkraftanregung ausführt) ist im Bereich der Blauverschiebung der Fluoreszenzlinie zu sehen: Die grüne Linie verläuft dort flacher als die rote.

Die Erklärung dieser experimentellen Befunde gestaltet sich schwierig. Zum einen muß begründet werden, warum die Stimmgabelschwingung schon im Abstand von 50 bis zu einigen hundert Nanometern von dem Punkt, an dem die Amplitude auf 50% absinkt, gedämpft wird, zum anderen muß das spektrale Verhalten des Moleküls erklärt werden.

Die Dämpfung der Stimmgabelschwingung läßt darauf schließen, daß zumindest ein Teil des Effekts, den die Annäherung auf die spektralen Eigenschaften des Moleküls hat, eine mechanische Ursache besitzt. Eine Hypothese ist, daß die Dämpfung dann eintritt, wenn die Sondenspitze in einen Heliumfilm eintaucht, der sich auf der Probe befindet. Dieser Heliumfilm entsteht durch Adsorption des He-Austauschgases in der Probenkammer. Die Filmdicke läßt sich darüber abschätzen, daß im thermodynamischen Gleichgewicht das chemische Potential μ_{Film} des Films und das des Gases μ_{Gas} übereinstimmen müssen. Das chemische Potential des Films ist dabei dadurch gegeben, daß ein Heliumatom von einem Substrat durch van der Waals-Kräfte angezogen wird:

$$\mu_{\text{Film}} = -\frac{\alpha}{d^n} \quad , \tag{5.1}$$

wobei d die Filmdicke bezeichnet, α eine materialabhängige Konstante ist und $n = 3$ für

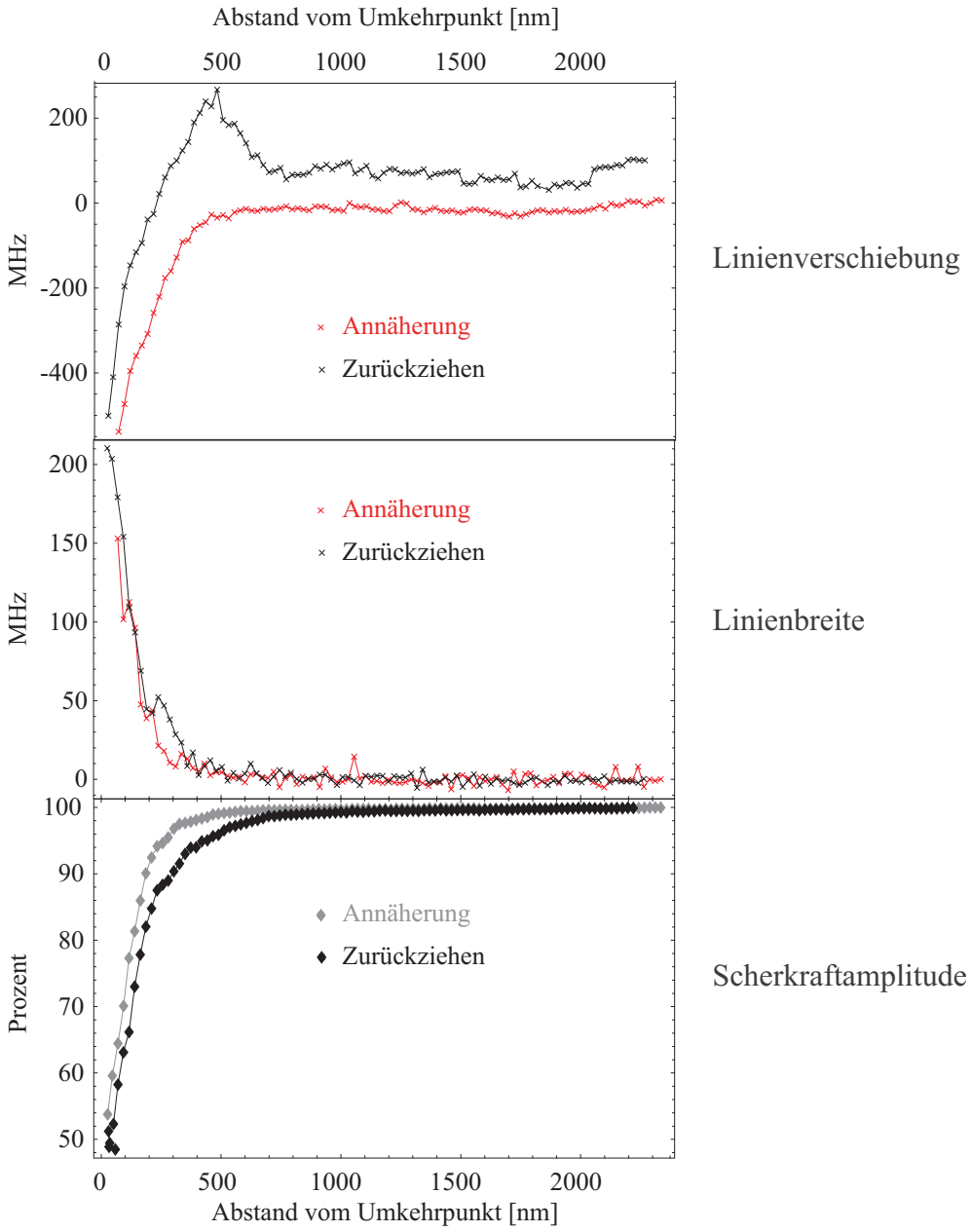


Abbildung 5.3: *Linienverschiebung und Linienbreite von Molekül 1 aus Abbildung 5.2 und Scherkraftamplitude aufgetragen über dem Abstand vom Umkehrpunkt. Die schwarze Linie ist das Signal beim Zurückziehen der Probe. Die Asymmetrie im Frequenzverlauf und in der Scherkraftamplitude ist deutlich zu erkennen.*

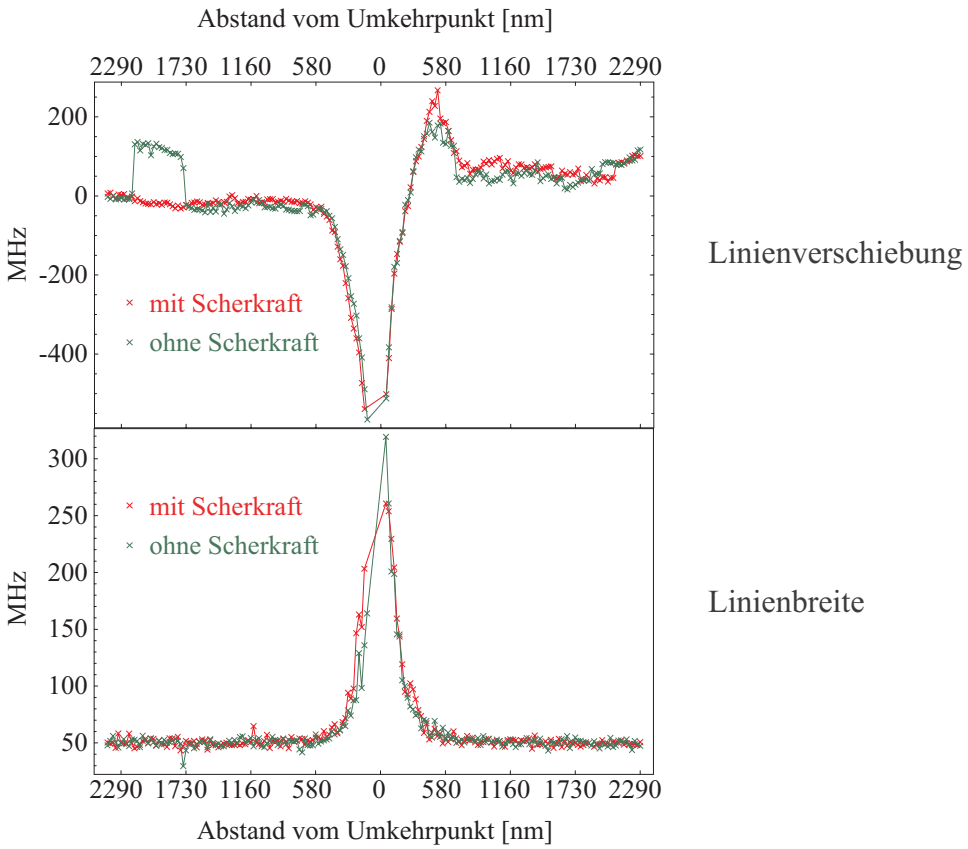


Abbildung 5.4: *Linienverschiebung und Linienbreite von Molekül 1 aus Abbildung 5.2 während des Scans mit Scherkraftanregung (rot) und ohne Scherkraftanregung (grün). Der Frequenzsprung am Anfang des Scans ohne Scherkraft ist auf eine Änderung in der Matrix zurückzuführen.*

$d \leq 5\,\mathrm{nm}$ sowie $n = 4$ für $d > 10\,\mathrm{nm}$ gilt[11] ([40]). Mit dem chemischen Potential eines idealen Gases erhält man dann

$$-\frac{\alpha}{d^n} = k_B T \cdot \ln \frac{p}{p_0} \tag{5.2}$$

beziehungsweise

$$d = \left(\frac{-\alpha}{k_B T \cdot \ln(p/p_0)} \right)^{\frac{1}{n}} \quad , \tag{5.3}$$

wobei p der Gasdruck und p_0 der Sättigungsdampfdruck von Helium bei der Temperatur T ist. Ein typischer Wert für die Filmdicke bei Sättigungsdampfdruck ist 30 nm ([40]), allerdings wurden bei rauen Substraten auch deutlich dickere Filme gemessen ([17]). Der Sättigungsdampfdruck von Helium bei 1.4 K beträgt 2.9 mbar. Das Druckmeßgerät zeigte bei den Messungen mit der Einzelmolekülsonde einen Druck von wenigen mbar in der Probenkammer an. Da in diesem Druckbereich jedoch laut Hersteller nur auf 10 mbar genau gemessen werden kann, kann keine genaue Aussage über den im Probenraum herrschenden Helium-Gasdruck gemacht werden. Selbst bei Sättigungsdampfdruck sind allerdings Schichtdicken von 600 nm, wie sie nötig wären, um den langsamen Abfall der Scherkraftamplitude in der oben vorgestellten Messung zu erklären, höchst unwahrscheinlich.

Bisher wurde jedoch vernachlässigt, daß sich auch auf der Sonde ein Heliumfilm befinden sollte, so daß eine Situation, wie sie in Abbildung 5.5 skizziert ist, vorliegt. Durch diesen weiteren Heliumfilm wird die Situation deutlich komplexer, weil nicht

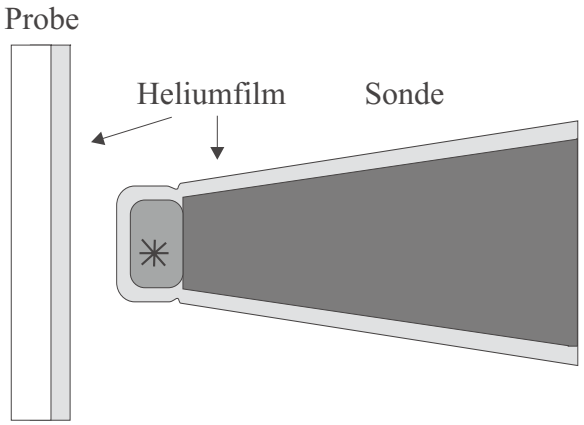


Abbildung 5.5: *Skizze der Konfiguration von Einzelmolekülsonde und Probe mit Heliumfilm.*

offensichtlich ist, was mit den beiden Filmen geschieht, wenn die Probe an die Sonde angenähert wird. Vermutlich spielen in diesem Fall Kapillarkräfte eine wichtige Rolle. Denkbar wäre jedenfalls, daß sich beim Zurückziehen der Probe ein Meniskus bildet.

[11] Die unterschiedlichen Exponenten für die verschiedenen Filmdicken kommen daher, daß bei größeren Filmdicken Retardierungseffekte berücksichtigt werden müssen.

Das würde das unterschiedliche Verhalten des Scherkraftsignals beim Annähern und Zurückziehen der Probe erklären.

Der Zusammenhang zwischen einem Heliumfilm und der Änderung der Resonanzfrequenz eines Moleküls könnte darüber hergestellt werden, daß durch den Film ein Druck auf den Kristall wirkt. Danach würde der Druck auf den Kristall während des "Eintauchens" in den Film ansteigen. Ein isotroper Druck bewirkt nach [35] eine Linienverschiebung von -1.21 MHz/mbar. Bei einer Rotverschiebung von 700 MHz müßte also ein Druck von 580 mbar herrschen. In Heliumfilmen herrschen zwar so hohe Drücke, daß die ersten ein bis zwei Monolagen auf dem Substrat fest sind ([10]), aber der Druck fällt mit der inversen dritten Potenz des Abstands vom Substrat ab ([2]), so daß es unwahrscheinlich erscheint, daß die Rotverschiebung der Fluoreszenz allein durch den Druck im Heliumfilm hervorgerufen wird. Wenn man annimmt, daß sich beim Zurückziehen der Probe ein Meniskus zwischen Probe und Sonde bildet, der effektiv am Kristall "zieht", so läßt sich aber wenigstens qualitativ die Hysterese in der Fluoreszenz und vor allem die "zusätzliche" Blauverschiebung beim Zurückziehen erklären.

Ein anderes Modell beruht auf der Annahme, daß sich der Kristall schon im Kontakt mit der Probe befindet, bevor die Scherkraftamplitude auf 50% abgefallen ist. Das würde bedeuten, daß die Stimmgabel weiterhin schwingt, obwohl der Kristall die Probe berührt, was durchaus realistisch ist. In diesem Fall wird dadurch eine Kraft auf den Kristall ausgeübt, daß die Probe immer stärker auf den Kristall gedrückt wird. Eine sehr grobe Abschätzung der Kraft, die auf den Kristall wirkt, ergibt einen Wert in der Größenordnung von 200 nN, wenn man annimmt, daß auf eine Kristallfläche von $2 \times 2\,\mu\text{m}^2$ ein Druck von 580 mbar, der aus der Linienverschiebung für *isotropen* Druck berechnet wurde, ausgeübt wird. Die zusätzliche Blauverschiebung beim Zurückziehen der Probe könnte weiterhin mit einem Helium-Meniskus erklärt werden.

Die Verbreiterung der Fluoreszenzlinien kann nicht durch einen isotropen Druck erklärt werden. Bei einer stark abstandsabhängigen Linienverschiebung können jedoch kleine, schnelle Vibrationen zu einer Verbreiterung führen.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll eine Messung vorgestellt werden, bei der das beobachtete Molekül bezüglich der Linienverschiebung genau das umgekehrte Verhalten zeigte wie alle anderen Moleküle, die während eines Annäherungsscans beobachtet wurden. Abbildung 5.6 zeigt die Linienverschiebung und die Linienbreite für dieses Molekül, das während des Annäherns der Probe an die Sonde eine Blauverschiebung zeigt.

Auffallend ist zum einen, daß bei diesem Molekül die Verbreiterung einsetzt, bevor eine starke Verschiebung der Linie zu beobachten ist, und zum anderen, daß das Molekül beim Zurückziehen der Probe mehrmals in der Frequenz springt.

Auf den ersten Blick scheint diese Messung alle Modelle, in denen die Linienverschiebung mit einem Druck begründet wird, auszuschließen. Es muß jedoch beachtet werden, daß bisher nur über das Verhalten einzelner Moleküle bei einem isotropen externen Druck quantitative Aussagen gemacht werden können. Im Fall des hier beschriebenen Experi-

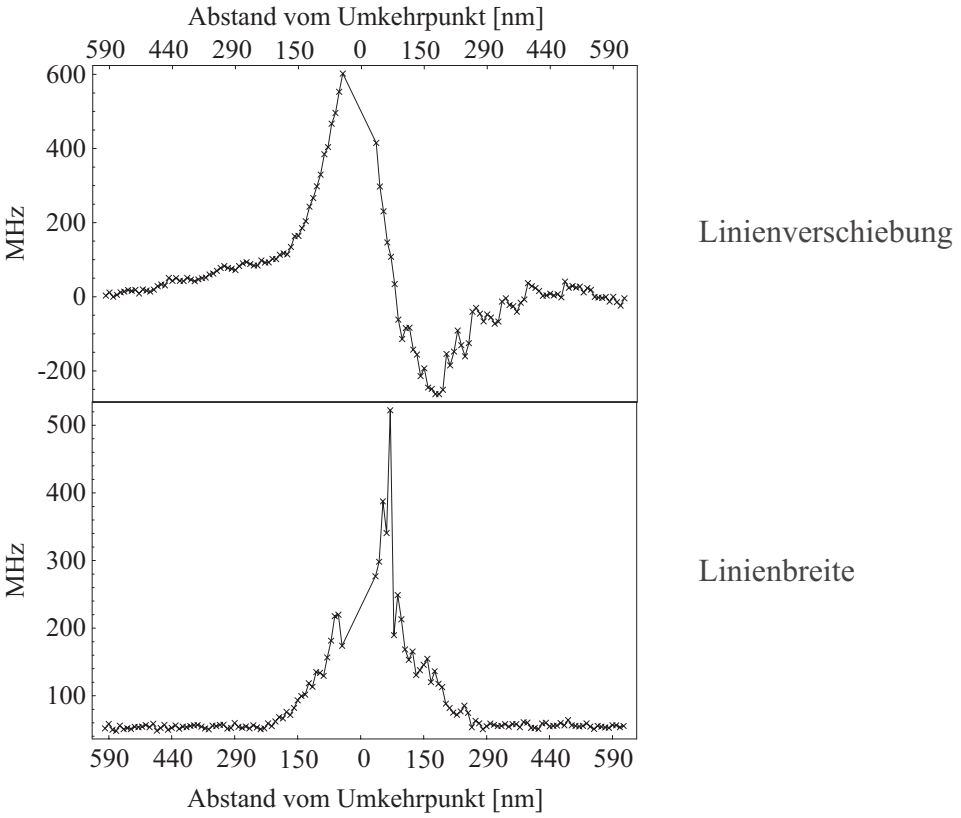


Abbildung 5.6: *Linienverschiebung und Linienbreite eines Moleküls im Verlauf eines Annäherungsscans. Im Gegensatz zu allen anderen Annäherungsscans wurde in diesem Fall während der Annäherung der Probe an die Sonde eine Blauverschiebung beobachtet. (Aufgetragen sind wieder nur diejenigen Punkte, für die die angefittete Lorentzkurve eine gute Näherung an die Fluoreszenzlinie darstellt.)*

mentes liegt aber sicher kein isotroper Druck vor. Bei uniaxialem Druck könnte z. B. die Einbaulage eines Moleküls darüber entscheiden, ob es eine Linienverschiebung zu höheren oder zu niedrigeren Frequenzen erfährt. In einem Experiment, in dem der Effekt von uniaxialem Druck auf die Resonanzfrequenz von Farbstoffmolekülen in Polymeren mit Hilfe von spektralem Lochbrennen untersucht wurde, wurden sowohl Farbstoffmoleküle beobachtet, deren Resonanzfrequenzen bei Druckerhöhung zu niedrigeren Frequenzen verschoben wurden, als auch solche, die eine Blauverschiebung erfahren haben ([41]).

5.2 Erste Experimente mit Nanokristallen

Im Rahmen einer anderen Diplomarbeit in der Nanooptik-Gruppe wurden mit Hilfe von *Spin Coating* Terrylen-dotierte Nanokristalle aus p-Terphenyl hergestellt ([23]). Die lateralen Abmessungen dieser Kristalle liegen im Bereich zwischen einigen hundert Nanometern und wenigen Mikrometern und die Kristalle auf der Probe, die für die folgenden Experimente benutzt wurde, sind ca. 100 nm hoch. Die geringe Dicke der Kristalle läßt einen sehr kleinen Abstand zwischen einer Sonde und einem einzelnen Molekül zu, so daß die Wechselwirkung zwischen beiden in einem Bereich untersucht werden kann, wo deutliche Effekte zu erwarten sind.

Erste Tests haben gezeigt, daß sich in manchen der untersuchten Nanokristalle einige wenige spektral stabile Moleküle befanden. Daraufhin wurde der Kryostat geöffnet und es wurde eine Probe mit Nanokristallen auf dem Scanner befestigt.[12] Die Anordnung, in der sich die Kristalle auf der Probe befinden, wurde aus mehreren Gründen gewählt:

- Bei den ersten Tests wurde festgestellt, daß nicht in allen Kristallen stabile Moleküle waren. Daher ist es wichtig, in der Auswahl der Kristalle flexibel zu sein.
- Wenn sich die Kristalle auf der Probe befinden, kann ein Scherkraftbild aufgenommen werden, um ihre Form zu bestimmen.
- Die Sonde, deren Wechselwirkung mit einem einzelnen Molekül untersucht werden soll, kann in dieser Konfiguration schnell ausgetauscht werden, so daß die Wechselwirkung eines bestimmten Moleküls mit Oberflächen aus verschiedenen Materialien untersucht werden kann.

Um ein geometrisch möglichst gut definiertes System zu haben, wurde als Sonde eine Kugel gewählt, die mit Metall bedampft wurde. Dazu wurde analog zur in Kapitel 3 beschriebenen Präparation einer Einzelmolekülsonde ein 6.2 μm großes Latex-Kolloid an einer Glasfaser mit spitzem Ende befestigt. Abbildung 5.7 zeigt eine Glasfaser mit Kolloid an der Spitze. Anschließend wurde das Kolloid von unten mit einer ca. 50 nm

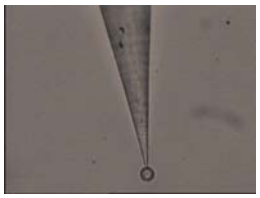


Abbildung 5.7: *Faser mit aufgepicktem Kolloid.*

dicken Silberschicht bedampft.[13]

[12] Da die Nanokristalle im Vakuum innerhalb weniger Stunden verdampfen, wurden zwei kleine mit p-Terphenyl-Staub gefüllte Fläschchen in die Probenkammer gestellt. Außerdem wurde bis zum Beginn des Einkühlens in der Probenkammer ein Luftdruck von ca. 1 bar gehalten.

[13] Dabei mußte darauf geachtet werden, daß die beiden Stimmgabelelektroden nicht leitend verbunden werden.

5.2.1 Stark-Effekt

In der oben beschriebenen Anordnung von Probe und Sonde konnte der Einfluß eines externen elektrischen Feldes auf ein einzelnes Molekül untersucht werden.

Dazu wurde die Sonde zusätzlich von einer Seite mit einer einige 100 Nanometer dicken Silberschicht bedampft und kontaktiert, so daß eine Spannung an die Sonde angelegt werden konnte.

Der Abstand zwischen Probe und Sonde wurde auf $d \approx 127\,\mathrm{nm}$ eingestellt und die Spannung an der Sonde wurde von 0 V auf 17 V in Schritten von 1 V erhöht. Dabei wurde für jede Spannung fünfmal die Fluoreszenzlinie des beobachteten Moleküls aufgenommen. Abbildung 5.8 zeigt den Mittelwert der Linienverschiebung $\Delta\nu$ relativ zur Position der Linie bei einer Spannung von 0 V in Abhängigkeit von der an der Sonde angelegten Spannung U. Man erkennt deutlich, daß das betrachtete Molekül einen quadratischen

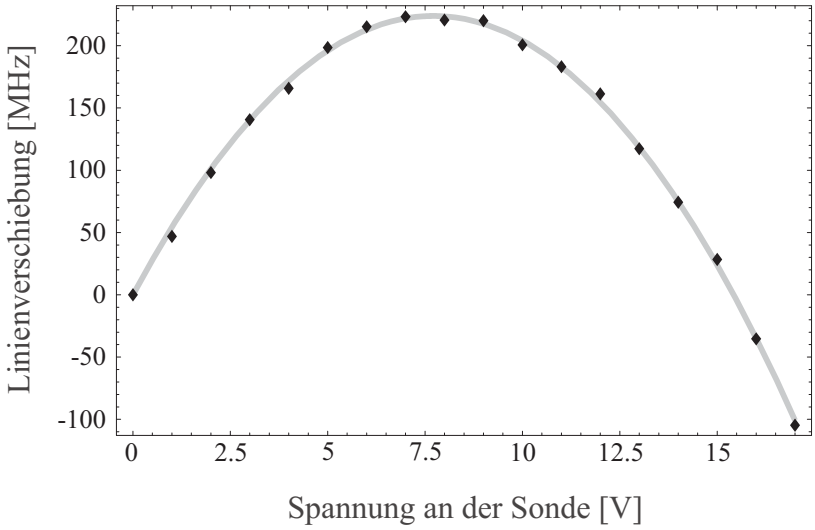


Abbildung 5.8: *Linienverschiebung in Abhängigkeit von der an der Sonde angelegten Spannung. Die schwarzen Symbole kennzeichnen die Meßpunkte, die graue Linie stellt eine quadratische Näherungsfunktion dar.*

Stark-Effekt zeigt.

Zur Auswertung dieser Messung wurde eine quadratische Funktion der Form

$$\Delta\nu = a \cdot U + b \cdot U^2 \tag{5.4}$$

mit $a = 58.06\,\mathrm{MHz/V}$ und $b = -3.76\,\mathrm{MHz/V^2}$ an die Meßdaten angepaßt.

Aus dem Parameter b kann nach Gleichung (2.5) die Projektion der Polarisierbarkeitsdifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand des Moleküls auf die Richtung des angelegten elektrischen Feldes[14] abgeschätzt werden, wie im folgenden

[14] Wenn man die Projektion des Dipolmoments und der Polarisierbarkeitsdifferenz auf die Feldrichtung betrachtet, wird Gleichung (2.5) skalar.

erläutert wird.[15]

Betrachtet man das Kolloid an der Faserspitze als leitende Hohlkugel,[16] so entspricht das von ihm ausgehende elektrische Feld E dem Feld einer Punktladung Q im Kolloidmittelpunkt:

$$E(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon r^2} \quad . \tag{5.5}$$

Das Potential $U(r)$ im Abstand r von einer Punktladung Q ist durch

$$U(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon r} \tag{5.6}$$

gegeben. Setzt man für r in Gleichung (5.6) den Kolloidradius r_K und in Gleichung (5.5) den Abstand ($R = r_K + d + 50\,\mathrm{nm}$) zwischen dem Kolloidmittelpunkt und dem Molekül[17] ein, so kann die am Kolloid anliegende Spannung in Abhängigkeit von der Feldstärke am Ort des Moleküls ausgedrückt werden[18]:

$$U(r_K) = \frac{R^2}{r_K} \cdot E(R) \quad . \tag{5.7}$$

$E(R)$ liegt damit in der Größenordnung von einigen kV/cm.

Durch Vergleich von

$$\Delta\nu = a \cdot U(r_K) + b \cdot U^2(r_K) = a \cdot \frac{R^2}{r_K} E(R) + b \cdot \frac{R^4}{r_K^2} E^2(R) \tag{5.8}$$

mit Gleichung (2.5) in skalarer Form,

$$h\Delta\nu = \Delta\mu \cdot E(R) + \Delta\alpha \cdot E^2(R) \quad , \tag{5.9}$$

erhält man mit $R = r_K + d + (50 \pm 50)\,\mathrm{nm}$ und $r_k = (3100 \pm 300)\,\mathrm{nm}$ für die Differenz der Dipolmomente $\Delta\mu = -(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-31}\,\mathrm{Cm}$ und für die Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha = (5.9 \pm 1.4) \cdot 10^{-38}\,\mathrm{Fm}^2$.

Kulzer et al. haben für die Polarisierbarkeitsdifferenz einen Wert von $\Delta\alpha = (7.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-38}\,\mathrm{Fm}^2$ gemessen, der innerhalb des Fehlerbereichs der obigen Abschätzung liegt. Die Annahmen, die bezüglich des elektrischen Feldes gemacht wurden, sind also offensichtlich gerechtfertigt. Zur genaueren Definition des Feldes könnte für weitere Messungen die Rückseite der Probe geerdet und das Kolloid vollständig mit einer leitenden Schicht bedampft werden. Außerdem könnte die Unsicherheit in der Bestimmung des elektrischen Feldes verkleinert werden, indem ein Kolloid verwendet wird, dessen Größe genauer bekannt ist.

[15] Aus dieser Abschätzung erhält man auch einen Wert für die Differenz der Dipolmomente $\Delta\mu$. Da dieser aber von der Richtung und Stärke der lokalen Felder im Kristall abhängt, variiert er stark von Molekül zu Molekül.

[16] Dabei wird vernachlässigt, daß das Kolloid nur zu 75% mit Silber bedampft ist.

[17] Für diesen Wert wurde angenommen, daß das Molekül in der Mitte eines ca. 100 nm dicken Kristalls sitzt.

[18] Hierbei wird vernachlässigt, daß das externe Feld am Ort des Moleküls durch die Matrix verändert wird.

5.2.2 Mikroskopie

Abschließend soll hier gezeigt werden, wie eine abstandsabhängige Linienverschiebung, die einen starken Gradienten aufweist, zur Mikroskopie genutzt werden kann. Die dazu verwendete Konstellation von Probe und Sonde ist schematisch in Abbildung 5.9 dargestellt.

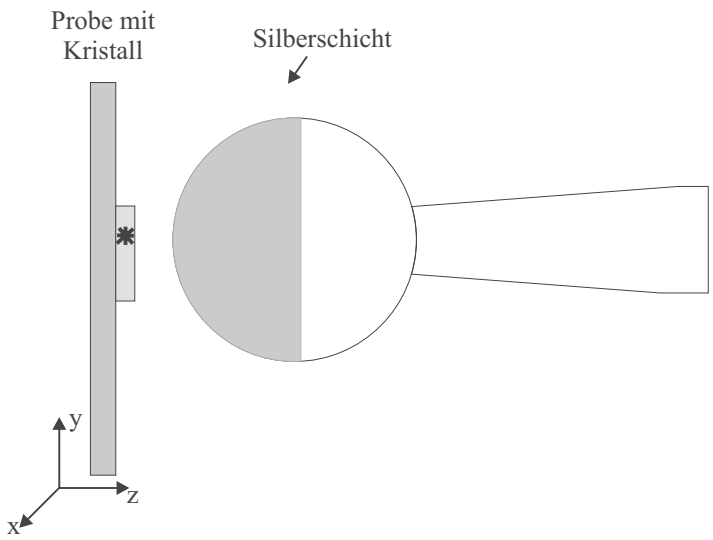


Abbildung 5.9: *Konstellation von Probe und Sonde für die im folgenden beschriebenen Messungen (schematisch, nicht maßstabsgerecht).*

Abbildung 5.10 zeigt das von APD2 detektierte Signal während eines Annäherungsscans. Die Probe wurde dabei 2 μm auf die Sonde zubewegt und dann wieder 2.5 μm zurückgezogen. Der gesamte dargestellte Frequenzbereich beträgt ca. 9 GHz.[19] Die Annäherung wurde abgebrochen, als das Scherkraftsignal um 10% abgefallen war.[20]

Man erkennt, daß sowohl die Linienposition als auch die Linienbreite während der Annäherung bis ca. 1 μm vor dem Umkehrpunkt nahezu konstant sind. Danach verschiebt sich die Linie um 6 GHz. Diese Verschiebung ist vollkommen reversibel und ab einem Abstand von ca. einem Mikrometer vom Umkehrpunkt ist die Linienposition wieder konstant. In der Nähe des Umkehrpunktes beobachtet man auch eine Verbreiterung der Linie, die allerdings wesentlich später einsetzt als die Verschiebung.

An die Fluoreszenzlinien wurden Lorentzkurven angefittet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, daß die Linienverschiebung keine Hysterese aufweist. Außerdem kann man ablesen, daß die Linienverbreiterung ca. 800 nm später einsetzt als die Verschiebung. Der Abfall im Scherkraftsignal, der zum Umkehren führte, fand innerhalb einer Linie statt, wobei vorher und nachher keine signifikante

[19] Der Laser wurde dabei in jeder Linie nur über 900 MHz durchgestimmt. Um dem Molekül zu folgen, wurde immer wieder der Startpunkt des Frequenzscans verschoben.

[20] Der Wert der Scherkraftamplitude, bei der die Annäherung abgebrochen werden sollte, wurde dabei deshalb so hoch gewählt, weil die Nanokristalle vermutlich sehr leicht zerstört werden können.

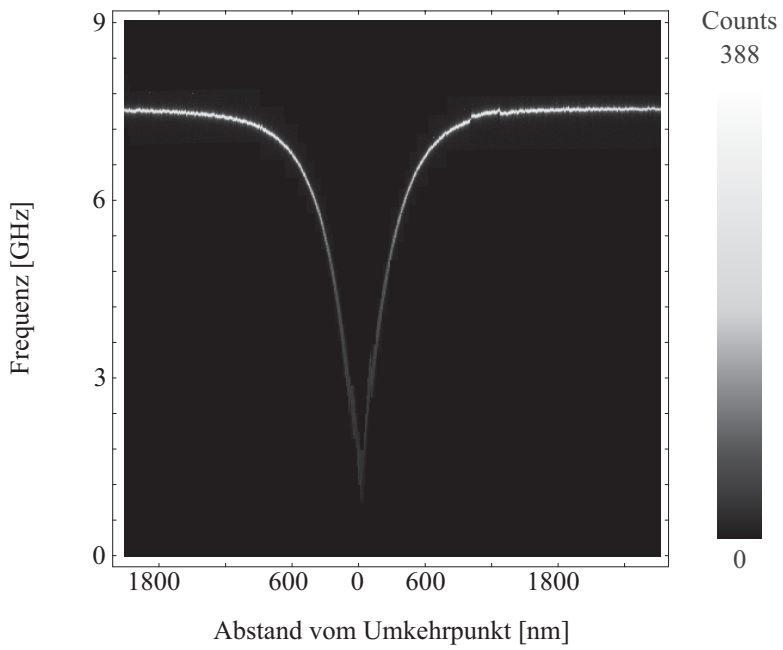


Abbildung 5.10: *Annäherungsscan mit der silberbedampften Kugelsonde.*

Änderung der Scherkraftamplitude zu beobachten war. Dadurch läßt sich eine mechanische Ursache für die beobachteten spektralen Änderungen ausschließen.

Die starke Abhängigkeit der Linienposition vom Abstand zwischen Probe und Sonde wurde ausgenutzt, um einen Teil des bedampften Kolloids abzubilden. Dazu wurde bei einem Abstand von 618 nm vom Umkehrpunkt des oben beschriebenen Annäherungsscans die Probe lateral gerastert, wobei nach jedem Schritt die Fluoreszenzlinie aufgenommen wurde. Es wurden jeweils 15 Schritte in x- und in y-Richtung gemacht. Wenn man davon ausgeht, daß der Scanner in der x- und y-Richtung wie in der z-Richtung ungefähr 5 μm Hub hat, beträgt die Schrittweite ca. 30 nm.

Auch hier wurden an die Fluoreszenzlinien Lorentzkurven angefittet. In Abbildung 5.12 sind die daraus erhaltenen relativen Linienpositionen über den zugehörigen x- und y-Koordinaten (in Schritten) aufgetragen. Man erkennt deutlich die Symmetrie der Kugel. Wenn man versucht, die Position des einzelnen Moleküls relativ zur Kugel zu bestimmen, dann ist die Auflösung in dieser Messung durch die Größe der Schritte, die beim Rastern gemacht wurden, begrenzt.

Die Sonde war während der Messung ca. 620 nm von der Kristalloberfläche entfernt. Der Gradient der Linienverschiebung in z-Richtung war hier 1 MHz/nm; bei einem Abstand von 200 nm ist dieser Gradient 10 mal so groß, so daß die Auflösung noch deutlich verbessert werden könnte.

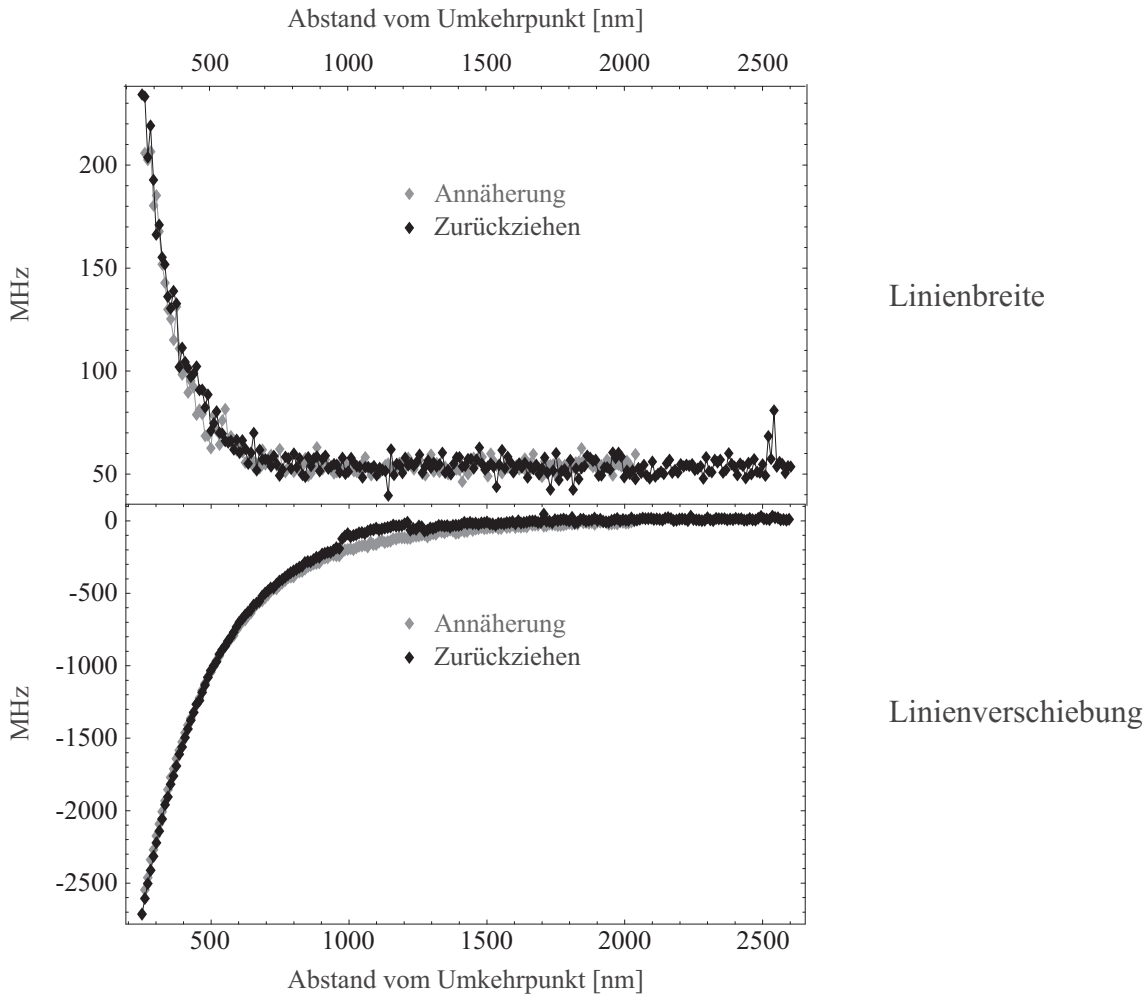


Abbildung 5.11: *Ergebnisse der Lorentzfits an die Fluoreszenzlinien des Moleküls von Abbildung 5.10. Die Linienbreite und die Linienverschiebung sind über dem Abstand vom Umkehrpunkt aufgetragen. An die Fluoreszenzlinien, für die hier keine Werte gezeigt sind, konnte kein Lorentzprofil angefittet werden.*

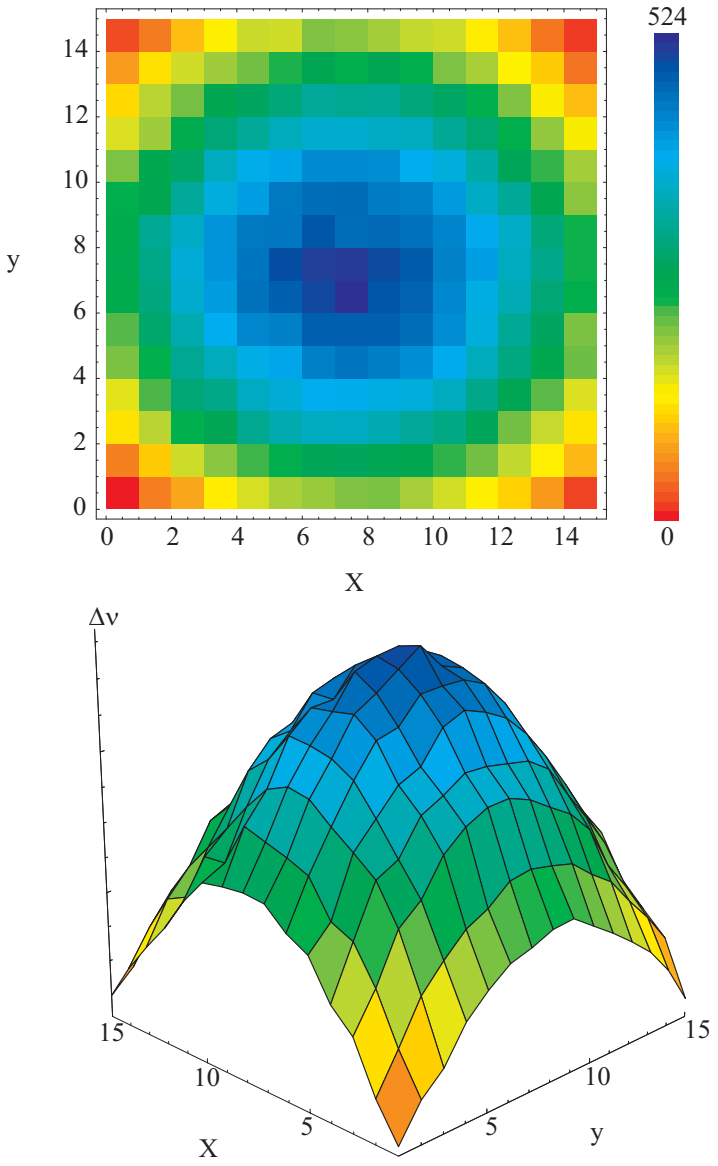


Abbildung 5.12: *Linienverschiebung in Abhängigkeit von der lateralen Position der Probe. Die Skala ist so gewählt, daß die Verschiebung in MHz relativ zur minimalen Verschiebung gezeigt wird.*

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Diplomarbeit war die Vorbereitung von hochempfindlichen Messungen zur Untersuchung der van der Waals Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Molekül und einer Oberfläche. Dazu wurde zuerst ein Referenzresonator aufgebaut, mit dessen Hilfe die Laserfrequenz beobachtet werden kann, so daß eine genaue Messung von Linienverschiebungen möglich wird. Ein Vergleich einer Transmissionsfrequenz des Resonators mit einer Hyperfeinstrukturlinie von molekularem Jod ergab, daß die Transmissionsfrequenz innerhalb einer Stunde um weniger als 4 MHz schwankt. Damit ist die für die geplanten Experimente benötigte Stabilität erreicht.

Desweiteren steht inzwischen ein in der Gruppe selbstgeschriebenes Scanprogramm zur Verfügung, das die kontrollierte Durchführung eines Experiments ermöglicht, in dem die spektralen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls in Abhängigkeit vom Abstand zwischen einer Sonde und einer Probe untersucht werden. Das einzelne Molekül kann sich dabei sowohl auf der Sonde als auch auf der Probe befinden. Die erste Auswertung der aufgenommenen Daten kann so schnell erfolgen, daß die Ergebnisse unmittelbar nach einer Messung zur Verfügung stehen.

Erste Experimente, in denen ein an einem Glasfaserende befestigter Mikrokristall an eine Goldoberfläche angenähert wurde, haben ein Gefühl dafür vermittelt, welche Auswirkungen mechanische Effekte auf die Spektrallinie eines einzelnen Moleküls haben können. Dabei zeigte sich, daß das zur Beobachtung des Abstands zwischen Probe und Sonde benutzte Scherkraftsignal über einen Bereich von mehreren hundert Nanometern gedämpft wurde, was auf eine mechanische Wechselwirkung in diesem Bereich schließen läßt. Parallel dazu zeigten die Spektrallinien einzelner Moleküle Rotverschiebungen bis zu einigen hundert Megahertz beim Annähern an die Probe, wobei bei einem Molekül eine Blauverschiebung beobachtet wurde. Kurz nach der Linienverschiebung setzte eine Verbreiterung der Linie ein. Beim Annähern und Zurückziehen der Probe war der Frequenzverlauf nicht symmetrisch, sondern bei den Molekülen, die beim Annähern eine Rotverschiebung zeigten, kam es auf dem Rückweg zu einer Blauverschiebung.

Dieses Verhalten gibt Anlaß zu der Vermutung, daß ein Heliumfilm auf der Probe und auf der Sonde, der beim Zurückziehen einen Meniskus bildet, zumindest für einen Teil der beobachteten Effekte verantwortlich ist. Auch wenn nicht klar ist, was die genauen Ursachen für die beobachteten spektralen Veränderungen sind, so wurde doch einerseits gezeigt, daß solche Experimente kontrolliert durchgeführt werden können, und andererseits hat man aus diesen Experimenten gelernt, daß es wichtig ist, den Druck des He-Austauschgases in der Probenkammer besser kontrollieren zu können. Daraufhin wurde der Aufbau entspreched geändert.

Für die zweite Serie von Experimenten wurden zum ersten Mal ca. 100 nm dicke Nanokristalle verwendet, die im Rahmen einer anderen Diplomarbeit in der Gruppe hergestellt wurden ([23]). Damit ist der erste Schritt in Richtung noch empfindlicherer Messungen getan, da die Farbstoffmoleküle in den Nanokristallen naturgemäß in der Nähe der Kristalloberfläche sitzen, so daß ein einzelnes Molekül näher an eine weitere Oberfläche gebracht werden kann als bei der Verwendung von Mikrokristallen. Die Nanokristalle befanden sich auf einem Deckgläschen und als Sonde wurde ein silberbedampftes Kolloid an der Spitze einer Glasfaser verwendet. Die Sonde wurde kontaktiert und es wurde eine erste Messung zum Stark-Effekt durchgeführt. Diese ergab einen Wert für die Polarisierbarkeitsdifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand, der mit dem in [24] gemessenen Wert vergleichbar ist. Wenn in weiteren Experimenten das elektrische Feld noch besser definiert werden kann, indem die Probe geerdet und das Kolloid vollständig mit einer leitenden Schicht bedampft wird, so sollte es möglich sein, den Einfluß des Stark-Effekts von anderen Wechselwirkungsmechanismen zwischen dem einzelnen Molekül und der Sonde zu trennen.

Am Schluß der Arbeit wurde demonstriert, daß eine stark abstandsabhängige Linienverschiebung eines einzelnen Moleküls genutzt werden kann, um eine Oberfläche abzubilden. Umgekehrt kann die Abbildung beispielsweise auch dazu verwendet werden, die Position eines einzelnen Moleküls relativ zu einer Kugel zu bestimmen.

Nachdem jetzt alle Voraussetzungen zur Messung kleiner abstandsabhängiger Linienverschiebungen gegeben sind, sollte es in der Zukunft möglich sein, mechanische Effekte sowie die Einflüsse externer elektrischer Felder zu kontrollieren und die van der Waals Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Molekül und einer Oberfläche zu studieren. Wenn diese Wechselwirkung verstanden ist, könnten z. B. auch die Positionen zweier einzelner Moleküle im Ortsraum relativ zueinander mit einer ähnlichen Methode, wie sie im Rahmen dieser Arbeit demonstriert wurde, gemessen werden.

Mit einem an einer Glasfaser befestigten Nanokristall kann die Auflösung in der optischen Nahfeldmikroskopie mit einem einzelnen Molekül als Lichtquelle verbessert werden. Diese Sonde eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit der ortsaufgelösten Abbildung des Wechselwirkungspotentials eines einzelnen Moleküls mit einer Probe auf der Nanometer-Skala und ermöglicht eine völlig neue Art der Mikroskopie.

Literaturverzeichnis

[1] *Science*, 283, 1999.

[2] K. R. Atkins. Some comments on helium films. *Canadian Journal of Physics*, 32:347–355, 1954.

[3] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and U. P. Wild, editors. *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy.* VCH, 1997.

[4] J. C. Bergquist, R. G. Hulet, W. M. Itano, and D. J. Wineland. Observation of quantum jumps in a single atom. *Physical Review Letters*, 57(14):1699–1702, 1986.

[5] E. Betzig, P. L. Finn, and J. S. Weiner. Combined shear force and near-field scanning optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 60(20):2484–2486, 1992.

[6] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures.* Wiley, 1999.

[7] J. B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules.* Wiley, 1970.

[8] C. Braxmeier. *Frequenzstabilisierung eines Nd:YAG-Lasers auf Hyperfeinübergänge von molekularem Jod.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1997.

[9] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey. Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces. In I. Prigogine and S. A. Rice, editors, *Advances in Chemical Physics*, volume 37. Wiley, 1978.

[10] E. Cheng, M. W. Cole, W. F. Saam, and J. Treiner. Phase transitions in multilayer helium films. *Physical Review B*, 46(21):13967–13982, 1992.

[11] Coherent, Inc. *Operator's Manual - The Coherent 899-21 Dye Ring Laser und Autoscan - PC Version.*

[12] M. Croci, H. J. Müschenborn, F. Güttler, A. Renn, and U. P. Wild. Single molecule spectroscopy: pressure effect on pentacene in p-terphenyl. *Chemical Physics Letters*, 212:71–77, 1993.

[13] W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken.* Springer, 1991.

[14] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik.* Springer, 1995.

[15] B. Eiermann. *Spektroskopische Untersuchungen von einzelnen Terrylen-Molekülen in Mikrokristallen.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1999.

[16] U. Ernst. *Stabilisierung der Differenz zweier Laserfrequenzen mit Hilfe eines optischen Resonators.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1995.

[17] L. G. Grimes and L. C. Jackson. The thickness of the saturated helium film above and below the λ-point. *Philosophical Magazine*, 1959.

[18] E. Heinecke. *Hochauflösende Laserspektroskopie einzelner Pentacen-Moleküle in einer tiefkalten Festkörpermatrix in elektrischen Feldern (Single Molecule Spectroscopy).* Dissertation, Technische Universität Berlin / Mensch & Buch Verlag, 1999.

[19] C. Henkel and V. Sandoghdar. Single molecule spectroscopy near structured dielectrics. *Optics Communications*, 1998.

[20] M. Hercher. The spherical mirror Fabry-Perot interferometer. *Applied Optics*, 7(5):951–966, 1968.

[21] K. Karrai and R. D. Grober. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Applied Physics Letters*, 66(14):1842–1844, 1995.

[22] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Physical Review Letters*, 39(11):691–694, 1977.

[23] S. Kühn. Vorläufiger Titel: *Herstellung und Untersuchung von Sonden für die optische Nahfeldmikroskopie.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2001.

[24] F. Kulzer, R. Matzke, C. Bräuchle, and T. Basché. Nonphotochemical hole burning investigated at the single-molecule level: Stark effect measurements on the original and photoproduct state. *Journal of Physical Chemistry A*, 103:2408–2411, 1999.

[25] S. Kummer. *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle in kristallinen Festkörpern.* Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1996.

[26] S. Kummer, T. Basché, and C. Bräuchle. Terrylene in p-terphenyl: a novel single crystalline system for single molecule spectroscopy at low temperatures. *Chemical Physics Letters*, 229:309–316, 1994.

[27] S. Kummer, S. Mais, and T. Basché. Measurement of optical dephasing of a single terrylene molecule with nanosecond time resolution. *Journal of Physical Chemistry*, 99:17078–17081, 1995.

[28] E. G. McRae. Theory of solvent effects on molecular electronic spectra. frequency shifts. *Journal of Physical Chemistry*, 61:562–572, 1957.

[29] J. Michaelis. *Mikroskopie mit einem einzelnen Molekül als Lichtquelle.* Dissertation, Universität Konstanz, 2000.

[30] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, and V. Sandoghdar. Optical microscopy using a single-molecule light source. *Nature*, 405:325–328, 2000.

[31] J. Michaelis, C. Hettich, A. Zayats, B. Eiermann, J. Mlynek, and V. Sandoghdar. A single molecule as a probe of optical intensity distribution. *Optics Letters*, 24(9):581–583, 1999.

[32] W. E. Moerner and L. Kador. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Physical Review Letters*, 62:2535–2538, 1989.

[33] W. E. Moerner and M. Orrit. Illuminating single molecules in condensed matter. *Science*, 283:1670–1676, 1999.

[34] A. Müller. *Einzelmolekülspektroskopie an Terrylen in p-Terphenyl: Externe Feldeffekte.* Dissertation, Universität Bayreuth, 1997.

[35] A. Müller, W. Richter, and L. Kador. Pressure effects on single molecules of terrylene in p-terphenyl. *Chemical Physics Letters*, 241:547–554, 1995.

[36] M. Orrit and J. Bernard. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. *Physical Review Letters*, 65(21):2116–2119, 1990.

[37] M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch, and R. I. Personov. Stark effect on single molecules in a polymer matrix. *Chemical Physics Letters*, 196(6):595–600, 1992.

[38] M. A. Paesler and P. J. Moyer. *Near-Field Optics: Theory, Instrumentation, and Applications.* Wiley, 1996.

[39] P. W. H. Pinkse, T. Fischer, P. Maunz, and G. Rempe. Trapping an atom with single photons. *Nature*, 404:365–368, 2000.

[40] F. Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures.* Springer, 1996.

[41] W. Richter, G. Schulte, and D. Haarer. Pressure induced spectral diffusion as investigated by linewidth studies of polymers doped with dye molecules. *Optics Communications*, 51(6):412–416, 1984.

[42] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics.* Wiley, 1991.

[43] T. Sesselmann, W. Richter, and D. Haarer. Correlation between pressure-induced optical shifts and compressibilities of polymers doped with dye molecules. *Europhysics Letters*, 2(12):947–952, 1986.

[44] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit. Ten years of single molecule spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 104(1):1–16, 2000.

[45] S. Wegscheider. *Optische Strukturierung von Oberflächen ohne Beugungsbeschränkung.* Dissertation, Universität Konstanz, 1998.

[46] U. P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta, and A. Renn. Single molecule spectroscopy: Stark effect of pentacene in p-terphenyl. *Chemical Physics Letters*, 193(6):451–455, 1992.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen auf ganz unterschiedliche Weise beigetragen. Bei ihnen möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Mlynek, der in seiner Zeit in Konstanz einen Lehrstuhl aufgebaut hat, an dem hervorragende Arbeitsbedingungen herrschen.

Ich hatte das Glück, in der Nanooptik-Gruppe zu landen, mit der es wirklich Spaß gemacht hat, zu arbeiten. Das liegt sicher auch daran, daß Vahid Sandoghdar voll hinter unseren Experimenten steht und die Gruppe mit großem Enthusiasmus leitet.

Ein ganz besonderes Dankeschön geht an "meinen" Doktoranden Christian Hettich. Von ihm habe ich, obwohl - oder vielleicht auch gerade weil - unsere Arbeitsstile so unterschiedlich sind, sehr viel gelernt.

Bei meinen Laborkollegen Sergei Kühn, Jens Michaelis und Jan Zitzmann, sowie besonders bei Thomas Kalkbrenner und Patrick Kramper möchte ich mich dafür bedanken, daß sie immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatten.

Claus Braxmeier hat mir wertvolle Tips zur Spektroskopie von Jod gegeben, und er und Holger Müller waren auch bei kryotechnischen Fragen immer eine gute Adresse.

Professor Leiderer verdanken wir einen Crash-Kurs in Sachen Helium, der es uns sehr erleichtert hat, ein wenig Einblick in dieses interessante Gebiet zu gewinnen.

Vielen Dank auch an Stephan Eggert und Stefan Hahn für ihre technische Unterstützung. Es ist schon sehr viel wert, wenn man weiß, wen man fragen kann, wenn bei einem Detektor die Verstärkung geändert werden soll oder wenn man an die Fräsmaschine muß, aber nicht so richtig weiß, wo man anfangen soll.

Hartmut Görig und Ralf Sieber haben uns immer zuverlässig mit Helium versorgt und ihre Hilfsbereitschaft hörte auch dann nicht auf, als ich am Pfingstsamstag eine neue Kanne brauchte.

Nicht vergessen möchte ich Frau Hahn und Ute Hentzen, auf deren Hilfe ich immer zählen konnte.

Zum Schluß möchte ich mich bei allen meinen Freunden, die mich durch das Studium begleitet haben, bedanken: Ohne sie wäre diese Zeit nicht so schön gewesen. Mein Dank gilt natürlich auch meinen Eltern, die mich während meines ganzen Studiums unterstützt haben, sowie der Studienstiftung des deutschen Volkes.