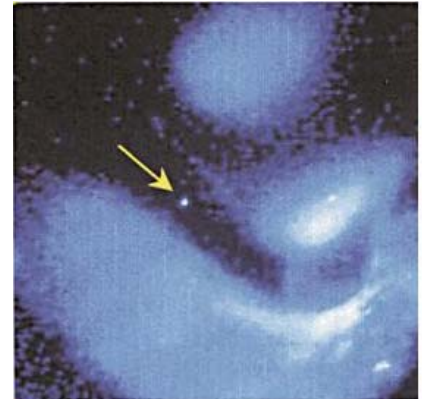


E. Spektroskopie einzelner Spins in Festkörpern

Während der Entwicklung der Quantenmechanik wurden immer wieder Gedankenexperimente an einzelnen Atomen vorgeschlagen, mit denen man versuchte, gewisse Sachverhalte (z.B. Quantensprünge) gedanklich zu klären, oft genug in dem Bewusstsein, dass man solche Experimente nie würde durchführen können (Schrödinger 1952). Diese Ansicht ist spätestens seit der Entwicklung von Atomfallen und der Spektroskopie einzelner Ionen obsolet (Dehmelt, Rev. Mod. Phys. **62**, 525, 1990, Wineland, Itano, Physics Today **40**, 34, 1987) Die Empfindlichkeit einzelne Quantenobjekte zu detektieren ist, dank vieler technischer Entwicklungen, kein Problem mehr. Man kann einzelne, mit einem intensiven Laser bestrahlte Ionen sogar mit dem bloßen Auge sehen. Der Pfeil zeigt hier auf *ein* Hg^+ Ion.



Das Ion befindet sich dabei im Vakuum. Ungleich viel schwieriger scheint es, ein einzelnes Atom, Molekül oder Defektzentrum in einem Festkörper nachzuweisen. Das Problem ist allerdings nach dem gerade gesagten nicht nur ein einziges Molekül zu sehen, sondern alle anderen nicht zu sehen.

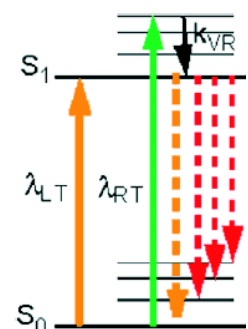
Prinzipiell funktioniert das so, dass man versucht nur ein einziges Farbstoffmolekül anzuregen. Dazu muss der Farbstoff sehr verdünnt vorliegen und der Laser spektral extrem schmalbandig und sehr gut stabilisiert sein sowie räumlich hervorragend fokussiert. Weiterhin dürfen die zu detektierenden Moleküle nicht aus dem Strahl laufen. Das lässt sich in Festkörpern (oder deren Oberflächen) am einfachsten realisieren.

Umgekehrt kann man bei Farbstoffmolekülen, die hochverdünnt in einer Flüssigkeit vorliegen, einfach warten, bis sich eines davon im Laserfokus verirrt.

Das Studium einzelner Moleküle ist sicherlich interessant, weil damit einige Gedankenexperimente endlich umgesetzt werden können. Die wichtigste Anwendung findet die Einzelmolekül-Spektroskopie jedoch in den Biowissenschaften, etwa bei der Untersuchung einzelner Proteine, die mit Farbstoffen markiert wurden.

E.1 Absorption und Fluoreszenz

In Festkörpern gibt es unterschiedliche Ursachen der Linienverbreiterung, wenn wir ein Farbstoffmolekül in einen Festkörper einbauen. Wir betrachten hier Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem (ersten) elektronisch angeregten Zustand S_1 . Die Übergangsfrequenz hängt von der elektronischen Struktur und damit von der Umgebung der Sonde im Festkörper ab.



Bei endlichen Temperaturen werden die Farbstoffe zu Schwingungen angeregt. Dies führt zu einer zunehmenden Besetzung der Vibrationsniveaus. Bei Zimmertemperatur regt man üblicherweise in ein solches Vibrationsniveau an. Diese Zustände zerfallen dann schnell (mit einer Rate k_{VR}) und strahlungslos nach S_1 . Von dort aus erfolgen nun Fluoreszenzübergänge in die Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustandes.

Dabei gilt das Franck-Condon-Prinzip: Weil die Elektronen wesentlich leichter als die Kerne sind, vollzieht sich ein elektronischer Übergang viel schneller, als sich die Kerne (und damit auch die Kernpotentiale) bewegen können. Das Franck-Condon-Prinzip bedeutet also, dass nur vertikale Übergänge erlaubt sind. Übergänge finden dabei zwischen zwei Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der beteiligten elektronischen Zustände statt.

Rechts sind die (statische) Potentialkurven $U(r)$ für den Grundzustand und einen elektronisch angeregten Zustand zu sehen. Der angeregte Zustand beinhaltet auch antibindende Orbitale und weist daher einen größeren Gleichgewichtsabstand auf. Bei endlichen Temperaturen wackeln die Potentiale in horizontaler Richtung, das führt zu einer Verbreiterung der Linien.

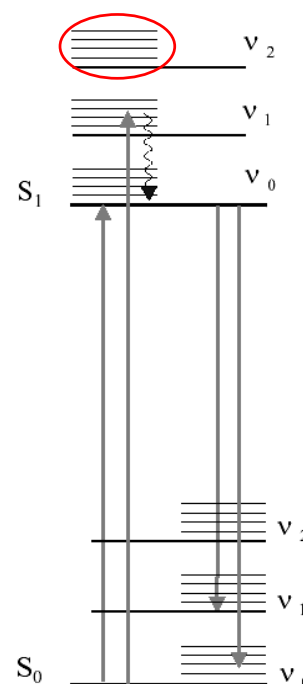
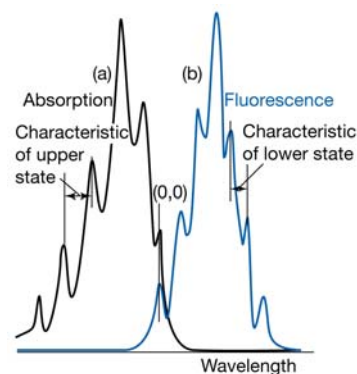
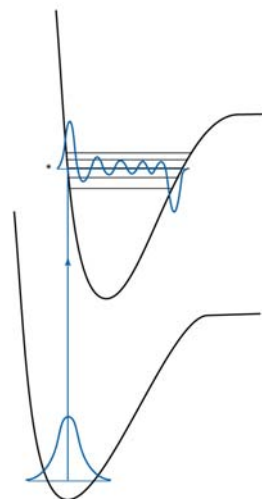
Die Übergangswahrscheinlichkeit für die elektrischen Dipolübergänge mit dem Hamiltonoperator $\hat{H} = -\hat{\mu}\vec{E}$ kann man mit Fermi's goldener Regel

$$P_{1\leftarrow 0} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \right|^2 \rho(E - E_1)$$

berechnen, Hier geht das Quadrat des Überlappintegrals der Schwingungswellenfunktionen beider Zustände Ψ ein und ρ bezeichnet die Dichte der Endzustände.

Bei der Anregung besteht der maximale Überlapp typischerweise mit einem vibronisch angeregten S_1 Zustand von dem aus das System strahlungslos in den vibronischen Grundzustand übergeht, also Energie abgibt. Von hier aus kann ein Übergang in einen vibronisch angeregten Zustand des elektronischen Grundzustandes mit maximaler Wahrscheinlichkeit stattfinden. Das Fluoreszenzphoton hat eine geringere Energie als das absorbierte Photon. Fluoreszenzfarbstoffe (z.B. grelles orange und grün) wandeln UV ins Sichtbare um. Sie leuchten also rotverschoben (Stokes-Verschiebung). Allerdings verteilen sich insgesamt die abgestrahlten Photonen auf verschiedene Frequenzen.

Neben den vibronischen Niveaus, die mit v_1, v_2, \dots bezeichnet werden, müssen im Festkörper noch die Gitterschwingungen (Phononen) berücksichtigt werden. Deren Effekt ist hier durch



die **dünnen Linien** oberhalb der vibronischen Niveaus symbolisiert und führt zu einer weiteren Linienverbreiterung.

Wie wir noch sehen werden, ist es auch bei der Einzelmolekülspektroskopie erforderlich mit spektral möglichst scharfen und sehr intensiven Linien zu arbeiten. Dies kann man oft erreichen, indem man die Schwingungen bei tiefen Temperaturen ausfriert. Im Grenzfall bleibt, dann für die Anregung nur noch die Null-Phononen-Linie, also der 0-0 Übergang zwischen den vibronischen Grundzuständen. Bei diesem Übergang werden dann weder Phononen erzeugt noch vernichtet.

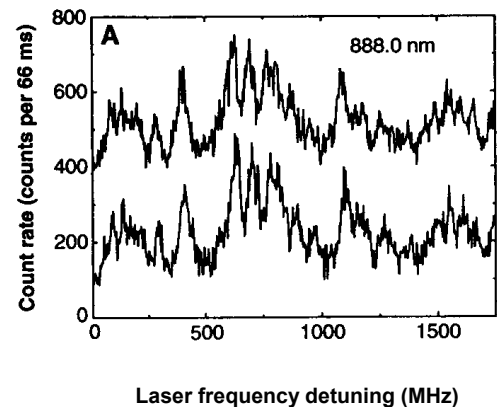
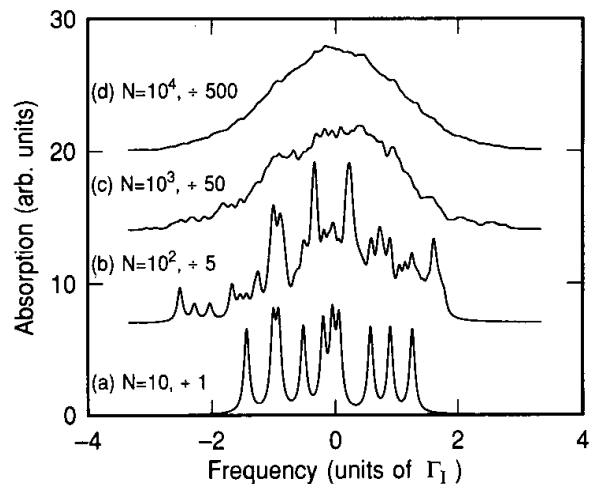
Tiefe Temperaturen sind für Einzelmoleküluntersuchungen meist wünschenswert, aber nicht zwingend notwendig. Und selbst bei Abwesenheit von Mikrobewegungen gibt es eine inhomogene Linienverbreiterung, da aufgrund von Kristalldefekten und statischen Gitterverzerrungen, die Übergangsfrequenzen der Farbstoffe von Platz zu Platz variieren.

Experimentiert man im Bandenflügel, dann hat man weniger Farbstoffe im Laserstrahl (\varnothing ca. $2 \mu\text{m}$ im Fokus, d.h. einige Wellenlängen).

Die Linienform für eine Ensemble aus N lorentzförmigen Linien die zufällig aus einer Gaußverteilung ausgewählt wurden, ist hier gezeigt. Die Abbildung zeigt ein Beispiel einer simulierten statistischen Feinstruktur. Das "Rauschen", besser gesagt die vielen Peaks sind im Experiment gut reproduzierbar.

Eine Selektion von Einzelmolekülen hat man erreicht durch eine Kombination von

- starker Verdünnung der Farbstoffmoleküle
 $\sim 0,01 \text{ ppm}$
- Betrachtung eines kleinen Anregungsvolumens
 $\sim 10\text{-}100 \mu\text{m}^3$
- Ausführung von Experimente im Bandenflügel



Welche Messtechnik ist nun empfindlich genug, um Einzelmoleküle nachzuweisen?

Der erste Nachweis gelang Moerner und Kador 1989. Sie ermittelten die Absorption mittels einer aufwändigen Doppelmodulationstechnik (Signal zu Rausch Verhältnis ≈ 2). Das Problem ist hier, dass nicht nur die Farbstoffmoleküle Laserlicht absorbieren, sondern auch alle anderen Moleküle, d.h. alle Wirtsmoleküle im Strahl. Selbst wenn ein einzelnes Wirtsmolekül nur extrem schwach beim Absorptionspeak des Farbstoffmoleküls absorbiert, so wird dies durch die erdrückende Überzahl der Wirtsmolekül kompensiert.

Diese Methode wurde nur selten verwendet, da bereits 1 Jahr später mit der Fluoreszenzspektroskopie eine relative einfache Methode entwickelt wurde, die auf Anhieb ein zehnfach größeres S/N-Verhältnis lieferte. Hier wird der 0-0 Übergang angeregt und die

rotverschobene Fluoreszenz detektiert. Diese Methode ist, anders als das Absorptionsverfahren, nicht (extrem stark) auf die Hintergrundmoleküle empfindlich.

E.2 Anforderungen an das Farbstoffmolekül

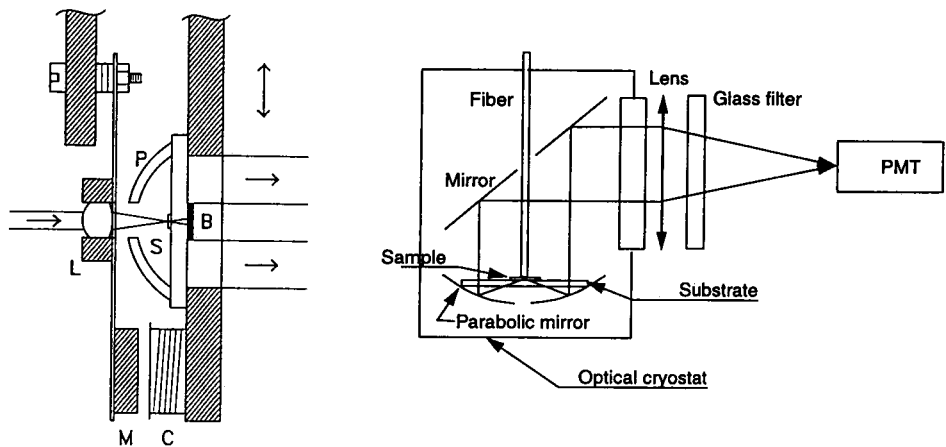
Damit sich ein einzelnes Molekül im Festkörper bemerkbar machen kann, muss es besonders stark optisch gepumpt werden. Das Produkt aus Absorptionsquerschnitt σ und nutzbarem Photonenfluss muss also möglichst groß sein. Dazu muss der Laserstrahl gut gebündelt sein.

Der Absorptionsquerschnitt für gute Farbstoffe (großes Übergangsdipolmoment, d.h. große Übergangswahrscheinlichkeit, kurze Lebensdauer des angeregten Zustands) liegt bei $\sigma = 10^{-11} \text{ cm}^2$. Das ist mehrere tausend mal größer als das Quadrat des van der Waals Radius. Eine Laserleistung von 1 mW/cm^2 entspricht einem Photonenfluss von $I = 3 \cdot 10^{15}$ Photonen pro Sekunde und cm^2 . Damit können pro Sekunde $\sigma I = 3 \cdot 10^{15} \cdot 10^{-11} = 3 \cdot 10^4$ Anregungen

stattfinden. Damit sollen möglichst viele Fluoreszenzphotonen generiert werden. Die strahlungslosen Übergänge sollen also möglichst selten sein und damit die Quantenausbeute möglichst nahe bei 100%. Z.B. bei Pentacen in para-Terphenyl beträgt diese 78%.

Welchen Bruchteil der emittierten Photonen kann man detektieren?

Zunächst ist klar, dass die Photonen in den gesamten Raumwinkelbereich abgestrahlt werden, davon jedoch nur ein Bruchteil durch ein Spiegel- und Linsensystem aufgefangen werden kann. An die-

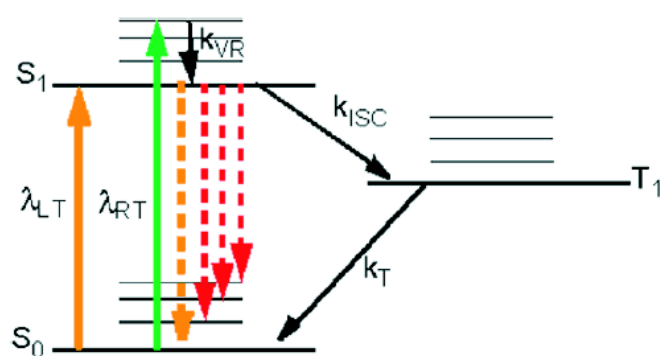


sem und den Filtern gibt es Reflexions- und Transmissionsverluste und schließlich hat das Nachweisgerät (Photovervielfacher) eine reduzierte Empfindlichkeit. Insgesamt wird bei guten Bedingungen etwa 1% der emittierten Photonen detektiert.

Von einem einzelnen Molekül sind daher pro Sekunde ca. 300 Photonen zu erwarten.

Damit man ein Molekül lange Zeit studieren kann, ohne es auszubleichen, muss es eine gute photochemische Stabilität aufweisen.

Das in obiger Abbildung gezeigte Term-schemata ist unvollständig. Neben den ge-

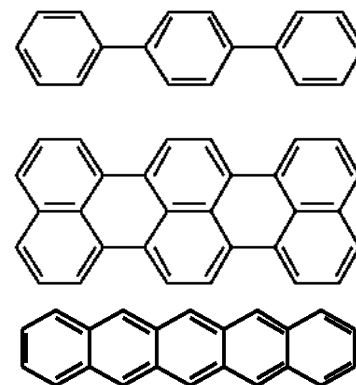


zeigten Singulettzuständen gibt es auch ein Triplettssystem. Hier ist nur der erste angeregte Zustand (T_1) gezeigt. Mit den Auswahlregeln $\Delta\ell = \pm 1$ und $\Delta S = 0$ sind optische Inter-System-Übergänge "verboten".

Die Spin-Bahnkopplung in Mehrelektronensystemen hebt die Regel $\Delta S = 0$ auf (S und L sind keine "guten" Quantenzahlen mehr). Dadurch kann es zu Singulett-Triplett-Übergängen, zu so genannten Interkombinationsübergängen kommen.

Die Lebensdauer von T_1 (oft im $\mu\text{s} \dots \text{ms}$ Bereich) ist daher um viele Größenordnungen länger als die von S_1 ($\approx 10 \text{ ns}$). Wäre die Rate k_{ISC} für das Inter-System-Crossing (ISC) sehr groß, dann würde das die Fluoreszenzausbeute stark herabsetzen. Der vibronische Triplett-Grundzustand ist hier der Einfachheit halber durch ein einziges Niveaus repräsentiert. Eine genauere Struktur des Triplett-Zustands werden wir in Kapitel 4.1.8 betrachten.

Als Farbstoffe wurden in den meisten hier beschriebenen Experimenten aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Pentacen, unten, oder Terrylen, Mitte) eingesetzt. Wirtssystem war häufig kristallines para-Terphenyl (oben) oder teilweise amorphes Polyethylen.



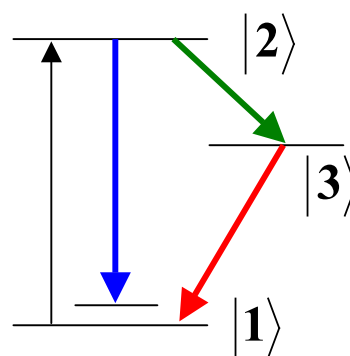
E.3 Photonenbündel

Wie weist man nach, dass man tatsächlich nur ein einziges Molekül detektiert?

Dazu müssen wir etwas ausholen:



Man beobachtet, dass die Fluoreszenzphotonen nicht gleichmäßig ausgesandt werden, sondern in zeitlichen "Bündeln". Solange der Fluoreszenzzyklus durchlaufen wird, werden Photonen emittiert. Bei einer Triplett-Ausbeute von 0,5% (Pentacen in para-Terphenyl) umfasst ein Photonenbündel ca. 200 Photonen. Dessen mittlere Zeitdauer (ON) wird durch $1/k_{\text{ISC}} = 1/k_{23}$ bestimmt. Die Dunkelzeit (OFF) hingegen wird durch die **Zerfallsrate** k_{31} festgelegt.



Nebenbemerkung

Mit Hilfe des Dichtematrix-Formalismus kann man eine Ratengleichung für dieses Drei-Niveau-System aufstellen. Man berücksichtigt

$\rho_{ii} = |i\rangle\langle i|$ die Populationen des Zustandes $|i\rangle$ und

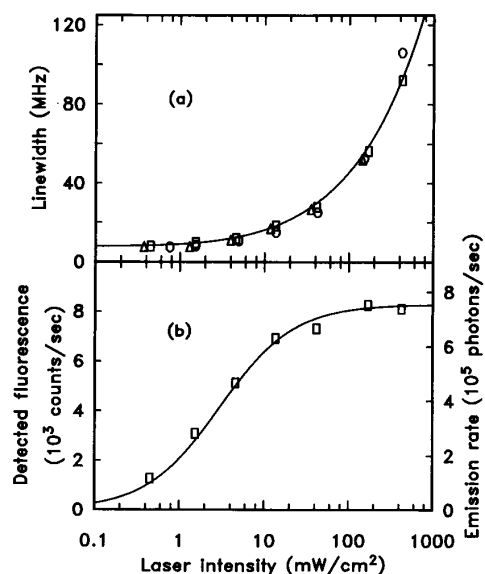
k_{ij} die Übergangsraten zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$.

Γ Dephasierungsraten für den Zerfall von kohärenten Superpositionen der Zustände

Im Dauerstrichbetrieb induziert das Laserlicht ständig Übergänge zwischen S_1 und S_2 , so dass die Population dauernd zwischen diesen beiden Zuständen oszilliert. Das geschieht mit der

$$\text{Rabi-Frequenz } \Omega = \vec{\mu}_{12} \vec{E}_0 / \hbar$$

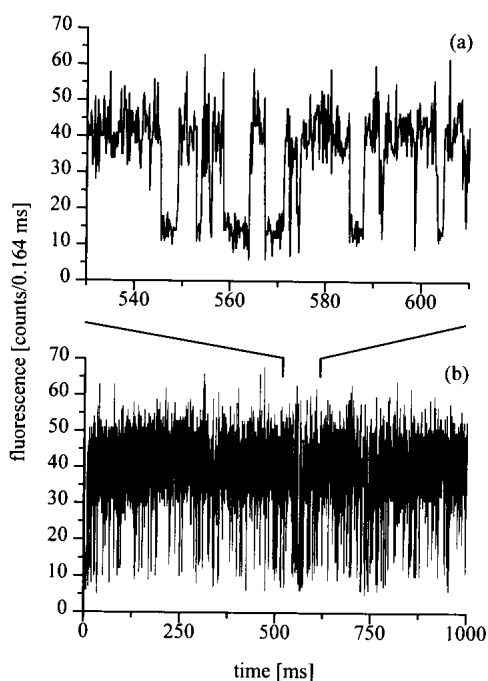
Hierbei kennzeichnet $\vec{\mu}_{12}$ das Übergangsdipolmoment und \vec{E}_0 die Amplitude des Laserfeldes. Für kleine Intensitäten, d.h. $I \propto E^2$, und somit Rabi-Frequenzen $\Omega \ll k_{12}$ erhält man die natürliche Lebensdauer. Andernfalls stimuliert man mehr und mehr die Abregung des Zustandes S_1 . Seine dadurch verkürzte Lebensdauer führt zu der so genannten Leistungsverbreiterung der Linie.



Die Linien sind das Ergebnis der hier nicht durchgeführten Rechnungen und liefern genaue Werte der Übergangsraten. Neben der Linienverbreiterung ist deutlich zu erkennen, dass die Anzahl der Fluoreszenzphotonen bei hohen Leistungen sättigt. Einfach deshalb weil auch das getriebene System ein minimale Zykluszeit hat, welche die maximale Zahl der Emissionsprozesse begrenzt.

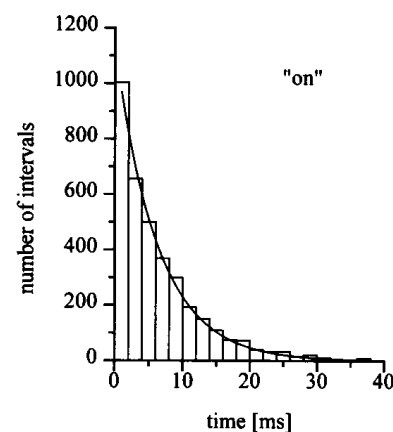
Quantensprünge

Dieser Begriff wurde bereits von Bohr (1913) benutzt, um den Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen eines Atoms zu beschreiben. Er war jedoch nicht immer unumstritten (Schrödinger, The British Journal for the Philosophy of Science 3, 239, 1952: "Are there quantum jumps?").



Quantensprünge wurden 1986 aber direkt an einzelnen Ionen nachgewiesen, die in RF-Fallen gespeichert waren und 10 Jahre später (Nature 373, 134, 1995) auch in Festkörpern. Wichtig war hier die Verwendung eines Systems mit einer extrem geringen Triplett-Ausbeute (von 10^{-5} von Terrylen in para-Terphenyl).

Immer wenn die Farbstoffmoleküle im Triplett-Zustand sind geht die Fluoreszenzintensität zurück (bis auf ein Hintergrundrauschen: Dunkelzählrate etc.), d.h. das Molekül schaltet auf "OFF". Die Lebensdauer des Triplett-Zustands kann man daher



einfach ausmessen, indem man in einem Histogramm aufrägt wie oft das Molekül für wie lange dunkel ist (Statistik aus 27 sec). Die Lebensdauer des S_2 Zustandes ergibt sich entsprechend aus dem Histogramm für die "ON" Zeiten. Die Kurve ist ein exponentieller Fit mit

$$\text{Häufigkeit } P(\tau_{\text{ON}}) \propto \exp(-k_{\text{ISC}} \tau_{\text{ON}})$$

E.4 Korrelationspektroskopie

Solche Experimente sind nur unter sehr günstigen Bedingungen durchführbar. Insbesondere muss die Fluoreszenzausbeute sehr hoch sein. Andernfalls kann man auf indirektere Verfahren zurückgreifen. Die Methode der Photonenkorrelationspektroskopie soll hier etwas genauer besprochen werden. (Orrit, Single Molecules **3**, 255, 2002)

Durch die Emission von Photonen fluktuiert die Lichtstärke und damit das elektrische Feld am Ort des Detektors. Der zeitliche Mittelwert verschwindet, $\langle E \rangle = 0$, aber die Autokorrelations-Funktion im allgemeinen nicht. Diese ist definiert über das zeitliche Mittel

$$\langle E(t + \tau)E(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t + \tau)E(t) dt$$

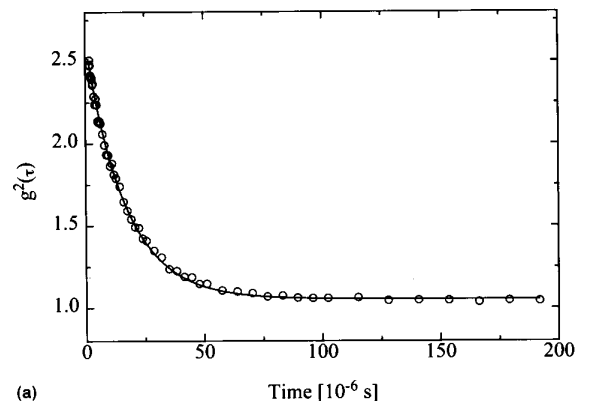
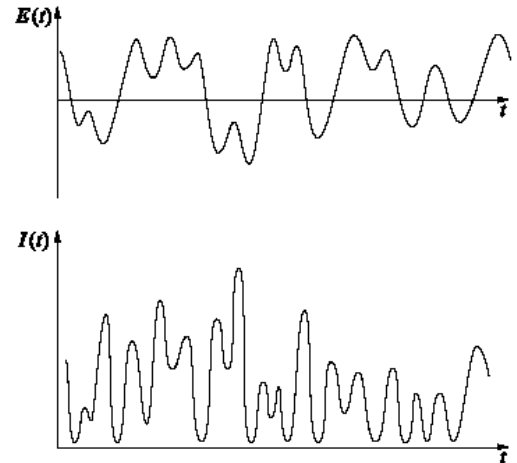
Man korreliert hier alle Felder einer Zeitreihe, die einen vorgegebenen Zeitabstand τ besitzen. Die Gesamtmessdauer T muss dabei wesentlich länger als die maximale Zeitverschiebung τ sein. Das Zeitargument t müssen wir für stationäre Prozesse nicht mit-schleppen. Die normierte Korrelationsfunktion

$$C_1(\tau) = \frac{\langle E(t + \tau)E(t) \rangle}{\langle E(t)E(t) \rangle} = \frac{\langle E(\tau)E(0) \rangle}{\langle E(0)E(0) \rangle},$$

ist für $\tau \rightarrow 0$ definitionsgemäß 1 (wobei das 2. Gleichheitszeichen Stationarität unterstellt). Sie fällt für völlig unkorrelierte Felder ($\tau \rightarrow \infty$, in einem ergodischen System) auf Null ab (d.h. Zeitmittel gleich Scharmittel). Nun detektiert man aber üblicherweise keine Felder, sondern Intensitäten, d.h. man betrachtet die Intensitäts-Autokorrelations-Funktion

$$C_2(\tau) = \frac{\langle I(t + \tau)I(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \propto p(t + \tau; t).$$

Offensichtlich ist $I(t)$ immer ≥ 0 , d.h. $\langle I(t) \rangle$, $\langle I(t)^2 \rangle$ und $\langle I(t) \rangle^2$ sind somit alle > 0 . Es gilt (hier ohne Beweis)



$$C_2(\tau) = 1 + C_1(\tau).$$

Die Korrelationsfunktion 2. Ordnung ist ein direktes Maß für die Wahrscheinlichkeit p , ein Paar von Photonen im Zeitabstand τ zu finden.

Diese Überlegungen gelten für völlig unkorrelierte, klassische Prozesse (chaotisches Licht).

Die Korrelationsfunktion C_2 kann dann nicht kleiner als 1 werden. Dies wird durch das hier gezeigte Experiment bestätigt. Im Grenzfall kleiner Zeiten gibt es gemäß der obigen Beziehung für ein klassisches statistisches Ensemble jedoch auch eine obere Schranke $C_2(\tau \rightarrow 0) = 2$.

Dieses Limit wird hier deutlich überschritten und zwar umso stärker, je höher die Laserleistung ist. Die Existenz vieler Anregungsprozesse sorgt offenbar dafür, dass das obere Niveau stärker besetzt ist als klassisch erwartet. Das gilt auch für die Wahrscheinlichkeit $p(t+\tau, t)$, dass zwei Photonen in einem kurzen Abstand τ emittiert werden und für die Besetzung des oberen Niveaus.

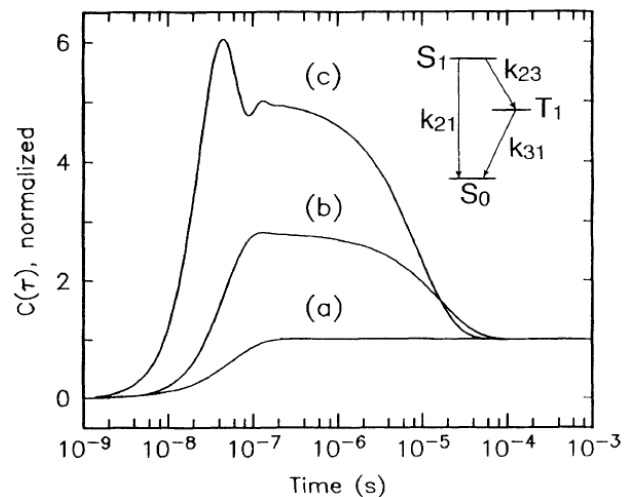
Die gezeigten Daten können für $\tau > 1 \mu\text{s}$ angepasst werden durch

$$C(\tau) = 1 + K \exp(-\lambda \tau)$$

Hier ist $\lambda = k_{31} (1 + f)$ die Rate, die angibt wie lange für kleine Intensitäten die Dunkelzeiten sind. Für hohe Intensitäten nimmt diese Rate ab. Der Faktor f hängt von $I \propto \Omega^2$ und allen Raten k_{ij} im System ab. Für $I \rightarrow 0$ geht $\lambda \rightarrow k_{31}$. $K = \lambda / k_{31} - k_{31}$ wird als Kontrast bezeichnet, hier also der Kontrast zwischen hell (Singulett) und dunkel (Triplet). Für $I \rightarrow 0$ geht $K \rightarrow 0$: Wenn nur sehr selten Photonen emittiert werden, d.h. der mittlere Abstand zwischen zwei Emissionsprozessen vergleichbar oder größer als die mittlere Dunkelzeit wird, ist eine wohldefinierte mittlere Dunkelzeit irgendwann nicht mehr erkennbar

All diese Beobachtungen werden durch die hier nicht durchgeführte Berechnung mit den Ratengleichungen bestätigt. Das Ergebnis für Rabi-Frequenzen (a) 3 MHz (b) 25,5 MHz und (c) 71,3 MHz, d.h. für verschiedene Laserleistungen zeigt aber noch mehr:

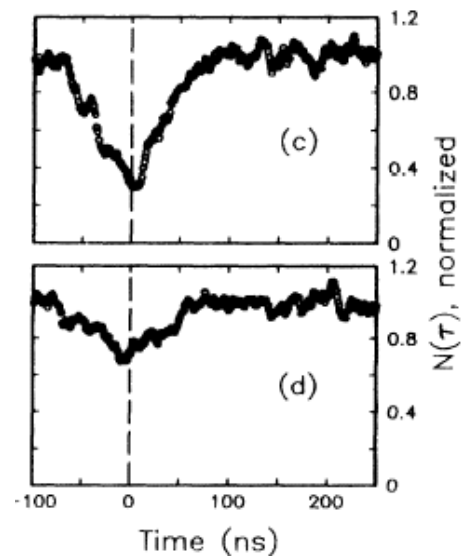
- (1) Für hohe Intensitäten kann man die Rabi-Frequenz direkt ablesen. Diese beschreibt die laserinduzierte Evolution. Durch inkohärente (Relaxations-) Prozesse werden diese Rabi-Oszillationen jedoch rasch gedämpft.
- (2) Für $\tau \rightarrow 0$ geht auch $C(\tau) \rightarrow 0$. Das bedeutet: die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Photonen in einem beliebig kurzen Zeitabstand aufeinander folgen, ist verschwindend gering. Klar: Nach der Emission eines Photons befindet sich das Molekül im Grundzustand und muss erst wieder in einen Zustand gebracht werden, von dem aus es emittieren kann. Dieser Effekt wird als Anti-Bunching bezeichnet.



Anti-Bunching

Im Experiment wird aufgrund der endlichen Dunkelzählrate der Grenzwert $C(\tau) \rightarrow 0$ nicht erreicht. Rechts ist das Ergebnis von Koinzidenzmessungen gezeigt, die Wahrscheinlichkeit zwei Photonen im Abstand τ zu detektieren. Klar ist zu erkennen: wenn $N = 2$ Moleküle statt nur eines angeregt wurden, dann ist die Größe des Effektes für $\tau \rightarrow 0$ nur noch halb (d.h. $1/N$) so groß. Für $N \rightarrow \infty$ verschwindet dieses Phänomen völlig. Basché und Moerner, PRL **69**, 1516 (1992).

Das Blink-Verhalten der Moleküle liefert also eine eindeutige Information darüber, wie viele Moleküle gerade detektiert werden.



E.5 Sonden im Festkörper

Bisher haben wir im wesentlichen darüber gesprochen wie man einzelne Moleküle in Festkörpern überhaupt erst einmal detektieren kann. Die erwähnten quantenoptischen Effekte waren aber nicht wirklich neu, sondern wurden einige Jahre zuvor bereits an einzelnen in Fallen gespeicherten Ionen beobachtet.

Das spezifische Neue an der Einzelmolekülspektroskopie ist, dass die einzelnen Moleküle als ultraempfindliche, nanoskopische Sonden eingesetzt werden können, um etwas über den Festkörper zu erfahren, in den sie eingebettet sind.

Zunächst kann man die Anisotropie der Fluoreszenz für unterschiedliche Kristallorientierungen aufzeichnen (Rotationsmuster) und so etwas über die Orientierung des Farbstoffs im Festkörper erfahren. So möchte man beispielsweise wissen in welcher Lage sie eingebaut sind und wie groß die Unterschiede an den verschiedenen Orten sind. Neben diesen statischen Information ist vor allem die Kenntnis dynamischer Eigenschaften von Interesse.

Bei manchen Experimenten hat man festgestellt, dass die Einzelmoleküle nicht immer bei einer festen Frequenzposition emittieren. Vielmehr kann sich die Frequenz im Laufe der Zeit ändern. Manche Moleküle springen dabei zwischen zwei (oder mehr) Frequenzen hin und her oder zeigen einen eher erratischen Verlauf. Man hat die Moleküle sogar in unterschiedliche "Typen" klassifiziert. Die Wanderung der Frequenzen wird als spektrale Diffusion bezeichnet.

Bei tiefen Temperaturen gibt es nur noch wenige niederenergetische Anregungen. In Gläsern und manchen ungeordneten Kristallen spielt sich die Dynamik durch Tunnelprozesse in so genannten Zwei-Niveau-Systemen (TLS) ab. In der Umgebung der Sonde können sich nun mehr oder weniger aktive TLS befinden. Das erklärt das Auftreten unterschiedlicher "Typen" von Farbstoffmolekülen.

E.6 Optische detektierte magnetische Resonanz einzelner Spins

wurde gleichzeitig von 2 Gruppen realisiert: Köhler et al., Nature **363**, 242 (1993) und Wrachtrup et al., Nature **363**, 244 (1993). Übersichtsartikel: Köhler, Physics Reports **310**, 261 (1999)

Übersicht zur Nachweisempfindlichkeit der Magnetresonanz

magnetische Detektion	NMR	10^{17}	1946
	ESR	10^{11}	1944
mechanische Detektion	NMR	10^{13}	1994
	ESR	1	2004
optische Detektion	ODMR	10^6	1980
	SMS (T = 2 K)	1 !!!	1993
	Defekt (300K)	1	1997

Elektronenspinresonanz

Der Triplettzustand (mit $S = 1$) ist in 3 Unterniveaus aufgespalten, die mit $|X\rangle$, $|Y\rangle$ und $|Z\rangle$ bezeichnet werden. Für Pentacen in para-Terphenyl sind die relativen Populationen und die Zerfallsraten der einzelnen Niveaus wie folgt.

$$n_x = 1 \quad k_x = 2.13 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

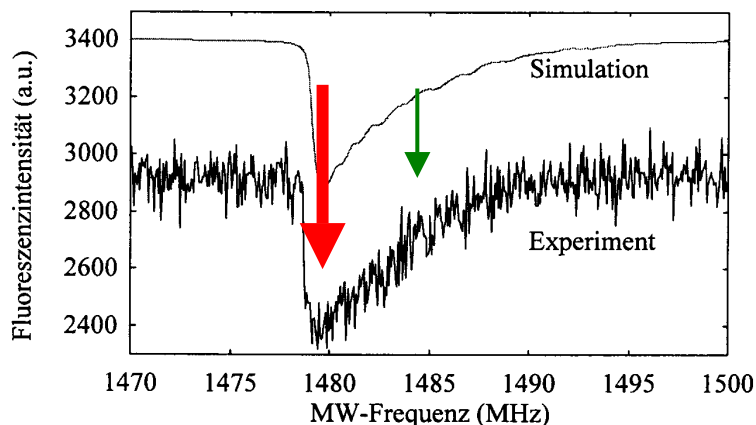
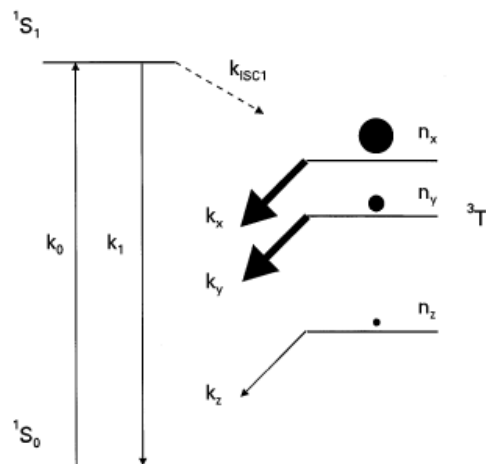
$$n_y = 0.44 \quad k_y = 2.13 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$n_z = 0.075 \quad k_z = 0.12 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Das bedeutet, dass der Intersystem-Übergang nach $|Z\rangle$ ca. 200 mal unwahrscheinlicher ist als nach $|X\rangle$. Zudem ist die Lebensdauer von $|Z\rangle$ mit ≈ 1 ms ungefähr 20 mal länger als die von $|X\rangle$.

Strahlt man mit einer Mikrowellen-Frequenz ein, die der Energie der XZ-Aufspaltung entspricht, dann kann man einen Teil der Population von $|X\rangle$ nach $|Z\rangle$ transferieren, d.h. sozusagen die Spins flippen. Die Dunkelphasen werden also länger und gemittelt über einen längeren Zeitraum erhält man weniger Fluoreszenzphotonen.

Bei den hier gezeigten Messungen



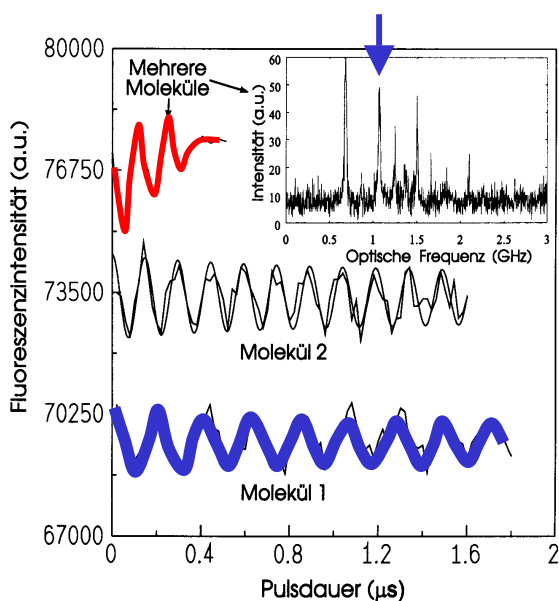
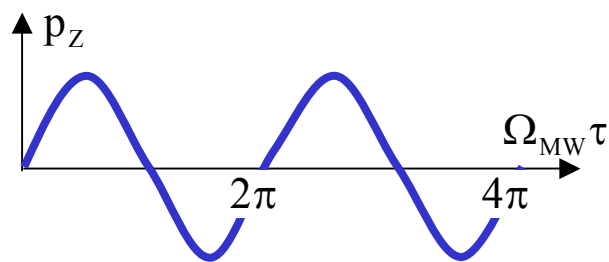
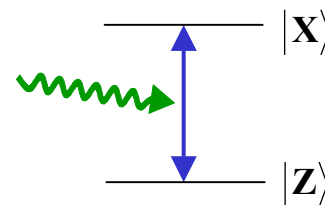
(Wrachtrup et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 3565, 1993; Brown et al., JCP **100**, 7182, 1994) beträgt die Reduktion der Photonenzahl im Minimum etwa 25%. Für diese Messungen wurde die Fluoreszenz über ca. 10 min gemittelt.

Rabi-Oszillationen im Mikrowellenfeld

Durch kontinuierliche Einstrahlung eines Mikrowellenfeldes wird die Magnetisierung vom Zustand $|X\rangle$ in den Zustand $|Z\rangle$ überführt und zurück nach $|X\rangle$ usw. Die Frequenz

$$\Omega_{\text{MW}} = \gamma B_1 = \phi_{\text{Flip}} / \tau_{\text{Puls}}$$

die diese Nutation beschreibt, ist durch das Produkt von gyromagnetischem Verhältnis γ des Spins und Mikrowellenfeldstärke B_1 gegeben. Die Wahrscheinlichkeit p_Z den Zustand $|Z\rangle$ anzutreffen oszilliert mit Ω . Strahlt man den Puls nur für eine endliche Zeitdauer ein, dann sollte auch die Änderung der Fluoreszenzintensität mit Ω oszillieren.



Das Bild zeigt eine Messung, bei der direkt nach Abschalten der MW-Strahlung die Fluoreszenzintensität gemessen wurde.

Einige Punkte sind bemerkenswert:

In einem Ensemble nutieren die Spins mit unterschiedlichen Frequenzen. Dies führt dazu, dass die ursprünglich vorhandene feste Phasenbeziehung verloren geht. Die Magnetisierung dephasiert.

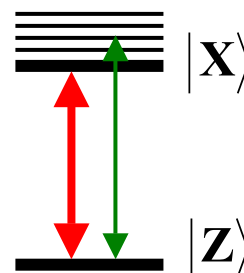
Das Signal springt nicht zwischen den Werten, die zu $|X\rangle$ und zu $|Z\rangle$ korrespondieren hin und her. Das liegt daran, dass hier wieder über eine längere Zeit gemittelt werden muss und daher ein Mittelwert gebildet wird.

Auch die Einzelmolekül-Signale sind gedämpft. Das liegt daran, dass das B_1 Feld in der Probe nicht homogen ist.

Auch ein Hahn-Echo-Experiment wurde für Einzelmoleküle durchgeführt (Wrachtrup et al., CPL **245**, 262, 1995) und erlaubt die Bestimmung der homogenen Breite der magnetischen Linie. Mit der bereits mehrfach bemühten Gleichheit von Scharmittel und Zeitmittel erwartet man natürlich das Gleiche wie bei einem Ensemble-Experiment. Es gibt nun aber doch einen bemerkenswerten Unterschied. Während beim Ensemble-Experiment die Phase als Phasendifferenz verschiedener Isochromate definiert werden kann, ist dies bei den Einzelspins nicht möglich. Hier wird die Phasenreferenz offensichtlich durch den Rephasierungspuls zur Verfügung gestellt.

Spindiffusion in protonierten Farbstoffen

Die asymmetrische Form der ESR-Fluoreszenz-Spektren ist eine Folge der Hyperfein-Wechselwirkung der Triplettspins mit den Kernspins in Terrylen, $C_{22}H_{14}$. Die Protonenspins haben in einer langen Messphase die Möglichkeit ihre 2^{14} Zustände zu durchlaufen. Das produziert eine Frequenzverschiebung des elektronischen Systems. In 2. Ordnung Störungstheorie findet man einen Ausdruck der Form



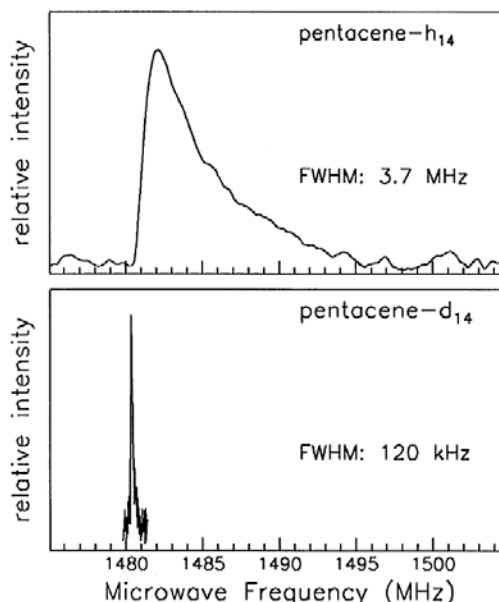
$$\Delta\omega \propto \left| \sum_{i=1}^{14} \pm \rho_i A_i \right|^2 / |E_X - E_Z|.$$

Hier ist ρ_i die Tripletts-Spindichte am Proton i und $\pm A_i$ die transferierten Hyperfeinfelder (Tensor-Hauptwert). Das \pm -Vorzeichen deutet an, dass die Protonen- und Triplettspins parallel oder antiparallel zueinander stehen können. Der wichtige Punkt ist, dass das Quadrat die symmetrische Feldverteilung asymmetrisch auf die Frequenzen abbildet.

Wenn man die Hyperfeinfelder reduziert, indem man die Protonen durch Deuteronen ersetzt, die ein 6 mal kleineres magnetisches Moment aufweisen, dann sollten die Linien um einen Faktor

$$(\gamma_H / \gamma_D)^2 \approx 36$$

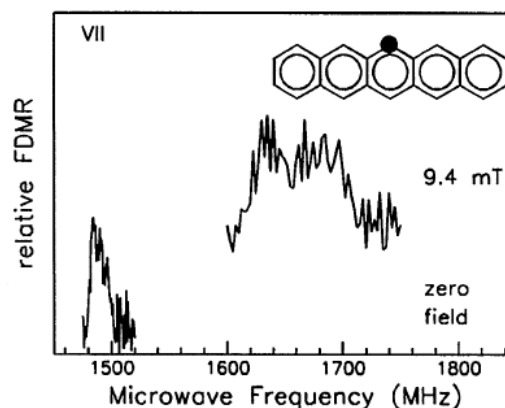
schmäler werden. Das ist auch der Fall. In der Abbildung ist die Abnahme der Fluoreszenz nach oben aufgetragen.



Protonenspinresonanz

Wenn sich lediglich ein Proton in einem ansonsten deuterierten Molekül befindet, dann sind nur noch zwei Fälle möglich, und zwar nur die spin-up und die spin-down Einstellung relativ zum Triplettspin. Die resultierende Aufspaltung kann im Nullfeld allerdings nicht aufgelöst werden. Wenn man jedoch ein Feld anlegt, dann kann man rechts mit etwas gutem Willen eine Dublett-Struktur erkennen.

Schönere Ergebnisse wurden mit einem 1H -Spin-Paar erzielt in einem externen Feld von 8 mT erzielt (Wrachtrup et al., CPL **228**, 47, 1994). Hier spalten die Tripletts-Niveaus aufgrund der Hyperfein-Wechselwirkung mit den Kernen auf. Fährt man die Mikrowellenstrahlung durch die Resonanz, dann kann man unter Beachtung der Auswahlregeln ($\Delta m_e = \pm 1$ für

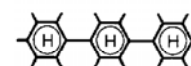
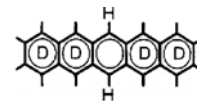


die Elektronen und ($\Delta m_H = 0$ für die Kerne) die 3 Übergänge beobachten. Von den 4 möglichen Spineinstellungen sind $\uparrow\downarrow$ und $\downarrow\uparrow$ energetisch entartet. Daher ist die Abnahme der Fluoreszenzintensität bei der Hauptlinie doppelt so stark wie für $\uparrow\uparrow$ und $\downarrow\downarrow$ Nebenlinien, die jeweils nur ein Mal vorkommen.

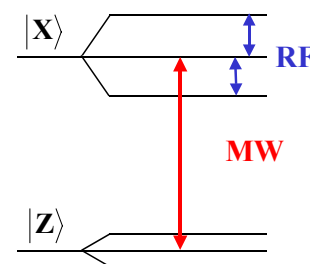
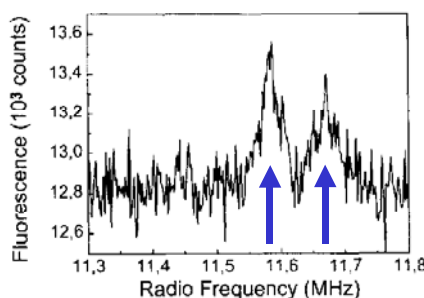
ENDOR

Eine andere Möglichkeit die Hyperfein-Übergänge zu beobachten, bietet die Radiofrequenzspektroskopie. Hier werden zusätzlich zu den resonanten Laser- und MW-Einstrahlungen Übergänge mit einer Radiofrequenz induziert. Man beobachtet zwei Resonanzen. (Diese sind wegen der endlichen Nullfeldaufspaltung nicht entartet.) Dieses Experiment läuft unter dem Stichwort Elektron-Kern-Doppelresonanz, obwohl es sich eigentlich um ein Dreifachresonanzexperiment handelt. Die gezeigten Experimente wurden nicht mit einer kontinuierlichen, sondern mit einer gepulsten HF-Einstrahlung durchgeführt.

Electron-
Nuclear
DOuble
Resonance

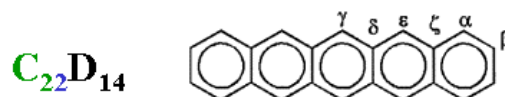


$B_0 = 8 \text{ mT}$



^{13}C -NMR

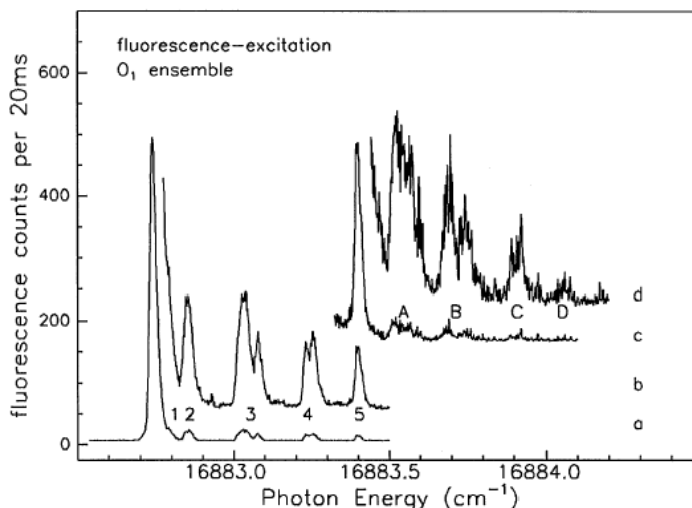
Wenn man perdeuterierte Farbstoffe verwendet, kann man sogar einzelne Kohlenstoff-Kernspins nachweisen. ^{12}C ist jedoch unmagnetisch. Das gyromagnetische Verhältnis des ^{13}C -Isotops ist deutlich kleiner als das von Protonen ($\gamma_H / \gamma_{^{13}\text{C}} \approx 4$). Dass ^{13}C nur mit einer natürlichen Häufigkeit von 1,1% vorkommt ist weniger störend. Man will ja ohnehin Moleküle mit nur einem ^{13}C -Kern detektieren.



Häufigkeit: 4:4:4:4:4:2
C in Lage: $\beta \alpha \zeta \epsilon \delta \gamma$

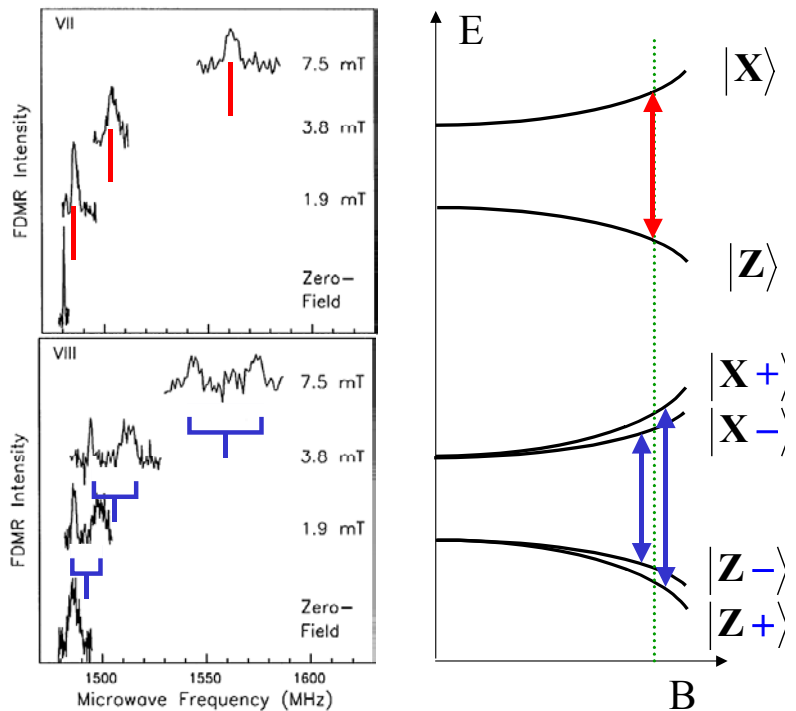
Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül ein ^{13}C trägt ist immerhin 19,3% (klarerweise etwas kleiner als $22 \times 1,1\%$), diejenige dass 2 dieser Isotope auf einem Molekül sitzen, ist deutlich geringer. Wegen der D_{2h} Symmetrie des Moleküls verteilen sich die Kerne auf 6 inäquivalente Positionen, wie in der Figur angegeben.

Das Ensemblespektrum bei ca. 593 nm zeigt eine Reihe von Banden, die Mole-

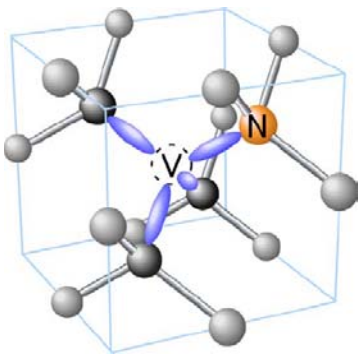


können ohne ^{13}C , mit einem ^{13}C (Kurve b) und zwei ^{13}C (Kurve d) zugeordnet werden können. Die relativen Stärken der ^{13}C -Banden stimmen mit den Erwartungen überein. Ihre integrierte Intensität beträgt ca. 20% der Gesamtintensität. Für die weitergehenden Kernspin-Untersuchungen wurden Moleküle mit ^{13}C in γ -Position verwendet (Linie 5).

Die Abbildung zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensität für ein Molekül **ohne** und **mit** einem ^{13}C -Kernspin. Die Hyperfeinaufspaltung ist deutlich erkennbar (Köhler et al., Science **268**, 1457, 1995).



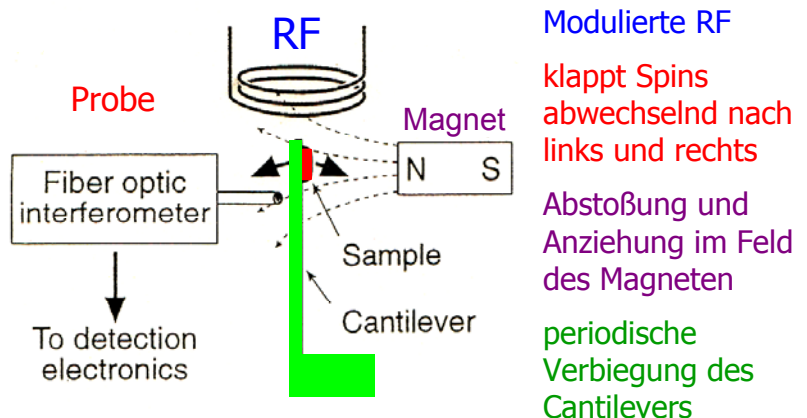
Das Stickstoff-Leerstellen-Zentrum in Diamant



Alle bisher beschriebenen Spin-Resonanz-Experimente wurden bei Temperaturen $T \leq 4 \text{ K}$ durchgeführt. Es wurden sogar einzelne Spins bei Zimmertemperatur nachgewiesen. Allerdings saß hier der Spin nicht auf einem Molekül, sondern war in der Nähe eines Defektzentrums (Stickstoff-Leerstellen-Zentrum oder N-V-Zentrum) in Diamant lokalisiert (Gruber et al., Science **276**, 2012, 1997). Ein Überblick über neuere Entwicklungen findet sich in: Single defect centres in diamond: A review; F. Jelezko, J. Wrachtrup, phys. stat. sol. (a) **203**, 3207 (2006).

E.7 Mechanische Detektion

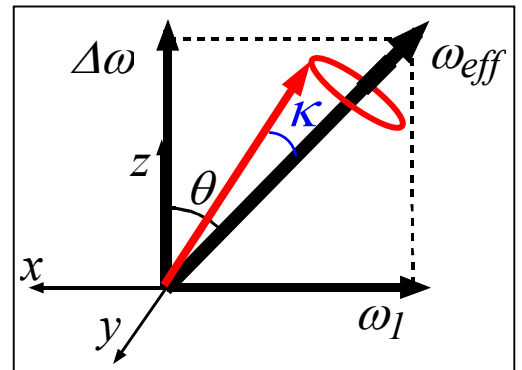
Das Prinzip der mechanisch detektierten magnetischen Resonanz ist in der Abbildung rechts skizziert. Die Spins in der Probe werden mittels der Methode des 'adiabatischen Durchgangs' invertiert. Eine Beschreibung der mechanischen Detektion der magnetischen Resonanz geben D. Rugar, O. Zueger, S. Hoen,



C.S. Yannoni, H.-M. Vieth and R. Kendrick, Science **264**, 1560 (1994).

Adiabatischer Durchgang

Durch langsames Verstimmen der Trägefrequenz, kann man Magnetisierung invertieren. Für $\Delta\omega \gg \omega_1$ zeigt das effektive Feld fast in z-Richtung und die Magnetisierung präzediert auf einem Kegel mit einem sehr kleinen Öffnungswinkel 2κ . Fährt man nun die Frequenz von $\Delta\omega$ nach $-\Delta\omega$ (unter Beachtung des Vorzeichens des gyromagnetischen Verhältnisses γ) durch, dann dreht man die Richtung des effektiven Feldes in guter Näherung von $+\vec{B}_0$ nach $-\vec{B}_0$. Hält man die Bedingung $\Delta\omega \gg \omega_1$ ein, was für $\Delta\omega \approx 0$ nur angenähert realisierbar ist, folgt für genügend langsame Frequenzänderungen die Magnetisierung \vec{M} derjenigen des effektiven Feldes $\vec{\omega}_{\text{eff}}$.

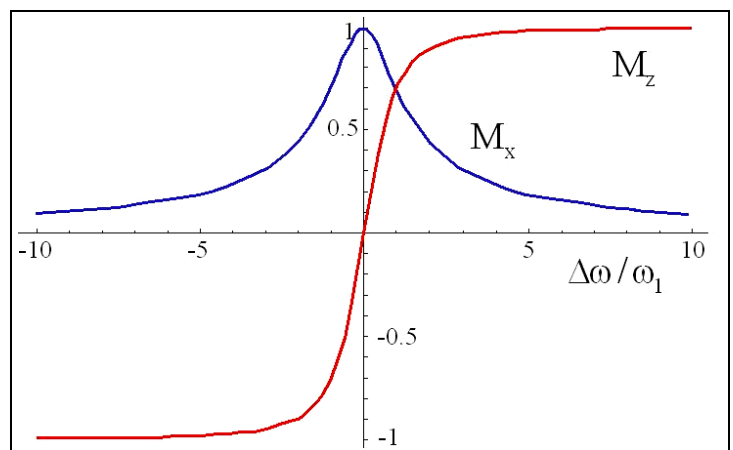


Dies gilt bis auf eine kleine Abweichung von der Größenordnung des halben Kegelöffnungswinkels κ . Im Grenzfall $\kappa \rightarrow 0$ findet man damit für die x- und z-Komponenten der Magnetisierung

$$\frac{M_x}{M_0} = \sin \theta = \frac{\omega_1}{\omega_{\text{eff}}} = \frac{\omega_1}{\sqrt{\omega_1^2 + \Delta\omega^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\Delta\omega/\omega_1)^2}}$$

$$\frac{M_z}{M_0} = \cos \theta = \frac{\Delta\omega}{\omega_{\text{eff}}} = \frac{\Delta\omega \omega_1}{\omega_1 \omega_{\text{eff}}} = \frac{\Delta\omega/\omega_1}{\sqrt{1 + (\Delta\omega/\omega_1)^2}}$$

Hier bezeichnet M_0 die Magnetisierung zu Beginn des Frequenzdurchgangs. In der Abbildung ist der Verlauf der beiden Komponenten als Funktion der relativen Verstimmung $\delta = \Delta\omega/\omega_1$ aufgetragen. Bei der experimentellen Umsetzung der Inversion der longitudinalen Magnetisierung wird in diesem Bild im Laufe der Zeit von rechts nach links durchlaufen. Damit die Magnetisierung in jedem Moment der zeitlichen Änderung des effektiven Feldes folgen kann, muss dies hinreichend langsam geschehen. Die relevante Zeitskala wird dabei durch Relaxationsprozesse gesetzt, die wir nun behandeln werden.



Mittlerweile ist es gelungen einzelne Elektronenspins mechanische nachzuweisen, siehe: Single spin detection by magnetic resonance force microscopy, D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin und B. W. Chui, Nature **430**, 329 (2004).

Literatur

Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy, edited by Basché, Moerner, Orrit, Wild, VCH, Weinheim, 1996.

Sonderhefte "Single Molecules":

Acc. Chem. Res. 29, 561 (1996); Science, Vol. 283, 12. März 1999.

Single Molecule Spectroscopy (Nobel Conference Lectures), edited by Rigler, Orrit, Basché, Springer, Berlin, 2001.

Single Molecule Detection in Solution: Methods and Applications, edited by Zander, Enderlein, Keller, Wiley-VCH, Berlin, 2002. UB P 10298

Mehrere Artikel in: Annual Review of Physical Chemistry, **55**, 2004 BC140 Annu

Atkins, Physical Chemistry 7e, Oxford, 2002

Theorie: I. Osad'ko, Selective Spectroscopy of Single Molecules, Springer, Berlin, 2003

Links zu Gruppen, die Einzelmolekülspektroskopie betreiben:

www.monos.leidenuniv.nl/smo/index.html?links.htm