

## Hochauflösende optische Spektroskopie an Farbstoffmolekülen

Alois Renn, Stephan E. Bucher, Alfred J. Meixner und Urs P. Wild\*

Professor Tino Gäumann zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Am Beispiel des Farbstoffes «Oxazin 4 Perchlorat» (des Iminium-perchlorats **1** von 3,7-Bisethylamino-2,8-dimethylphenoxazin; CAS Registry Number 41830-81-3) wird gezeigt, welche Information einem optischen Absorptionsspektrum bei sukzessiver Steigerung der spektralen Auflösung über fünf Größenordnungen entnommen werden kann. Sind bei geringer Auflösung vor allem Elektronenübergänge und Vibrationsstruktur von Interesse, so kann bei der hohen Auflösung, wie sie unter Anwendung der Methode des spektralen Lochbrennens mit Lasern erreichbar ist, auch Information über elektrische Dipolmomente der gelösten Moleküle und über Relaxationsvorgänge in der Matrix erhalten werden. Weiterhin bietet die hohe Wellenlängenauflösung Möglichkeiten zur optischen Datenspeicherung mit extrem hoher Packungsdichte.

Die Absorptionsspektren organischer Moleküle in amorphen Matrices sind im sichtbaren und im ultravioletten Spektralbereich auch bei tiefen Temperaturen breitbandig und unstrukturiert. Die spektroskopische Information, die sich aus diesen Spektren gewinnen lässt, ist gering im Vergleich zu der aus Gasphasenspektren oder aus Shpolskii-Spektren in kristallinen Matrices. Besonders beim ersten elektronischen Übergang  $S_1 \leftarrow S_0$  ist diese Verbreiterung überwiegend inhomogener Natur und wird durch die sehr verschiedenen lokalen Felder verursacht, welche auf die Moleküle in einer amorphen Matrix einwirken. Bei tiefen Temperaturen bestehen die spektralen Linienprofile einzelner Moleküle aus sehr schmalen Nullphononenlinien (Zero-Phonon Line, ZPL), die von rein elektronischen Übergängen herrühren, und breiten Phononenflügeln (Phonon Wing, PW), die durch Kopplung von Vibrationen der Matrix an den elektronischen Übergang des Moleküls entstehen. Die Nullphononenlinien eröffnen so Mög-

lichkeiten einer hochaufgelösten optischen Spektroskopie.

Die inhomogene Verbreiterung der Spektren kann nun mit modernen spektroskopischen Methoden wie Energieselektions-Experimenten vermieden werden. Zu dieser Klasse von Experimenten gehört die Lumineszenzspektroskopie mit schmalbandiger Anregung sowie die Methode des spektralen Lochbrennens. Beiden Techniken gemeinsam ist die Erzeugung von schmalbandigen spektralen Strukturen durch Einstrahlung von monochromatischem Licht.

Im ersten Fall werden die schmalen Strukturen im Fluoreszenzspektrum (Fluorescence Line Narrowing, FLN) oder im Phosphoreszenzspektrum (Phosphorescence Line Narrowing, PLN) beobachtet. Durch Einstrahlung in eine inhomogen verbreiterte  $S_1 \leftarrow S_0$ -Bande mit einer schmalbandigen Lichtquelle werden nur Moleküle angeregt, deren Übergangsfrequenz mit derjenigen des anregenden Lichtes übereinstimmt. Im Idealfall regt man nur den 0-0-Übergang an, und im Fluoreszenzspektrum erscheint eine spektral gut aufgelöste Schwingungsprogression. Bedingt durch die grosse inhomogene Linienbreite werden jedoch in der Regel auch andere (höhere) vibronische Niveaus ange-

regt, und die Lumineszenzspektren werden daher relativ kompliziert. Die somit erreichbare spektrale Auflösung ist von der Bandbreite der verwendeten Spektrometer abhängig und liegt bei  $1 \text{ cm}^{-1}$ , während die inhomogene Linienbreite oft  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  und mehr beträgt.

In ähnlicher Weise werden beim spektralen Lochbrennen schmalbandige Strukturen im Absorptionsspektrum erzeugt. Das Prinzip des spektralen Lochbrennens ist aus Fig. 1 ersichtlich. Mit einer schmalbandigen Lichtquelle wird in das inhomogen verbreiterte Absorptionsprofil (A) eingestrahlt. Aus der breiten Verteilung der homogenen Linienprofile (B) absorbieren nur diejenigen Moleküle (C), deren Zentralfrequenz in der Umgebung der Lichtfrequenz liegt. Abhängig von der Quantenausbeute ändert ein Teil der angeregten Moleküle seine Absorptionsfrequenz.

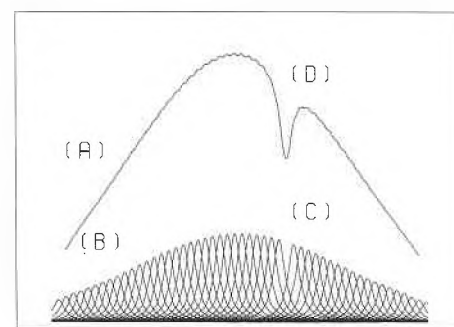


Fig. 1. Prinzip des spektralen Lochbrennens. Das inhomogene Absorptionsprofil (A) ist zusammengesetzt aus den einzelnen homogenen Beiträgen (B), der Einfachheit halber sind nur die Nullphononenlinien gezeichnet. Entfernt man durch schmalbandiges Bestrahlen eine ganz bestimmte Gruppe (C) von Molekülen aus dem Absorptionsspektrum, so entsteht ein spektrales Loch (D). Aus<sup>[8]</sup>.

Diese Moleküle fehlen in der inhomogenen spektralen Verteilung, es entsteht ein schmales Loch (D) im breiten Absorptionsprofil. Die spektrale Breite dieses Lochs ist im wesentlichen durch die Breite der homogenen Linien bestimmt, die bei organischen Substanzen in Gläsern etwa  $10^4$ mal kleiner als die inhomogene Linienbreite sein kann. Die Bildung von spektralen Löchern kann allgemein auf einen der drei hier genannten Mechanismen zurückgeführt werden:

- durch Ansammlung der Moleküle in einem metastabilen Zustand, z. B. im tiefsten Triplett-Zustand (Transiente Löcher);
- durch Veränderung der Orientierung des Moleküls oder Umwandlung seiner Umgebung in der Matrix (photophysikalisches Lochbrennen);
- durch photochemische Umwandlung der angeregten Moleküle (photochemisches Lochbrennen).

\* Korrespondenz: Prof. Dr. U. P. Wild  
Laboratorium für Physikalische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 22  
CH-8092 Zürich

Die Lebensdauer der «transienten Löcher» ist mit der Lebenszeit des metastabilen Niveaus verknüpft und liegt somit oft im Bereich von Millisekunden bis Sekunden. Löcher, die durch photophysikalische oder photochemische Prozesse verursacht worden sind, bleiben bei tiefen Temperaturen über sehr lange Zeit erhalten. Für die Detektion spektraler Löcher können schmalbandige Laserlichtquellen verwendet werden. Die apparativ erreichbare Auflösung liegt mit den heute kommerziell verfügbaren Lasern bei  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  und ist damit um Größenordnungen besser als die mit Absorptionsspektrometern herkömmlicher Bauart erreichbare Auflösung.

Die experimentelle Technik des spektralen Lochbrennens hat sich in den letzten Jahren zu einem wertvollen Instrument der optischen Matrix-Spektroskopie entwickelt<sup>[1]</sup>. Eine Reihe von Untersuchungen beschäftigte sich mit optischen Relaxationsvorgängen in organischen Gläsern<sup>[2,3]</sup>. Aus der Wechselwirkung mit äusseren Feldern konnten elektronische Eigenschaften der Gastmoleküle wie deren elektrische Dipolmomente<sup>[4,5]</sup> und magnetische Suszeptibilitäten<sup>[6]</sup> bestimmt werden. Das grosse Verhältnis von inhomogener zu homogener Linienbreite legt die Verwendung des spektralen Lochbrennens zur frequenzselektiven optischen Datenspeicherung nahe<sup>[7,8]</sup>. Die technische Realisation, an der intensiv gearbeitet wird, würde bisher erreichte Speicherdichten um mehrere Größenordnungen übertreffen<sup>[9]</sup>.

Bedingt durch dieses grosse wissenschaftliche und technische Interesse wurden empfindliche Nachweismethoden für Absorptionslöcher entwickelt. Neben den klassischen Methoden, Detektion der spektralen Löcher im Fluoreszenzanregungsspektrum oder im Transmissionspektrum, wurden hochempfindliche untergrundfreie Nachweistechiken wie Frequenzmodulation<sup>[10]</sup>, akustooptische Modulation<sup>[11]</sup> und Holographie<sup>[12]</sup> verwendet.

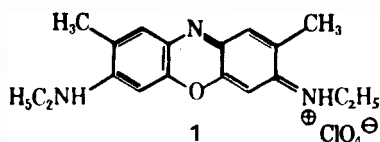
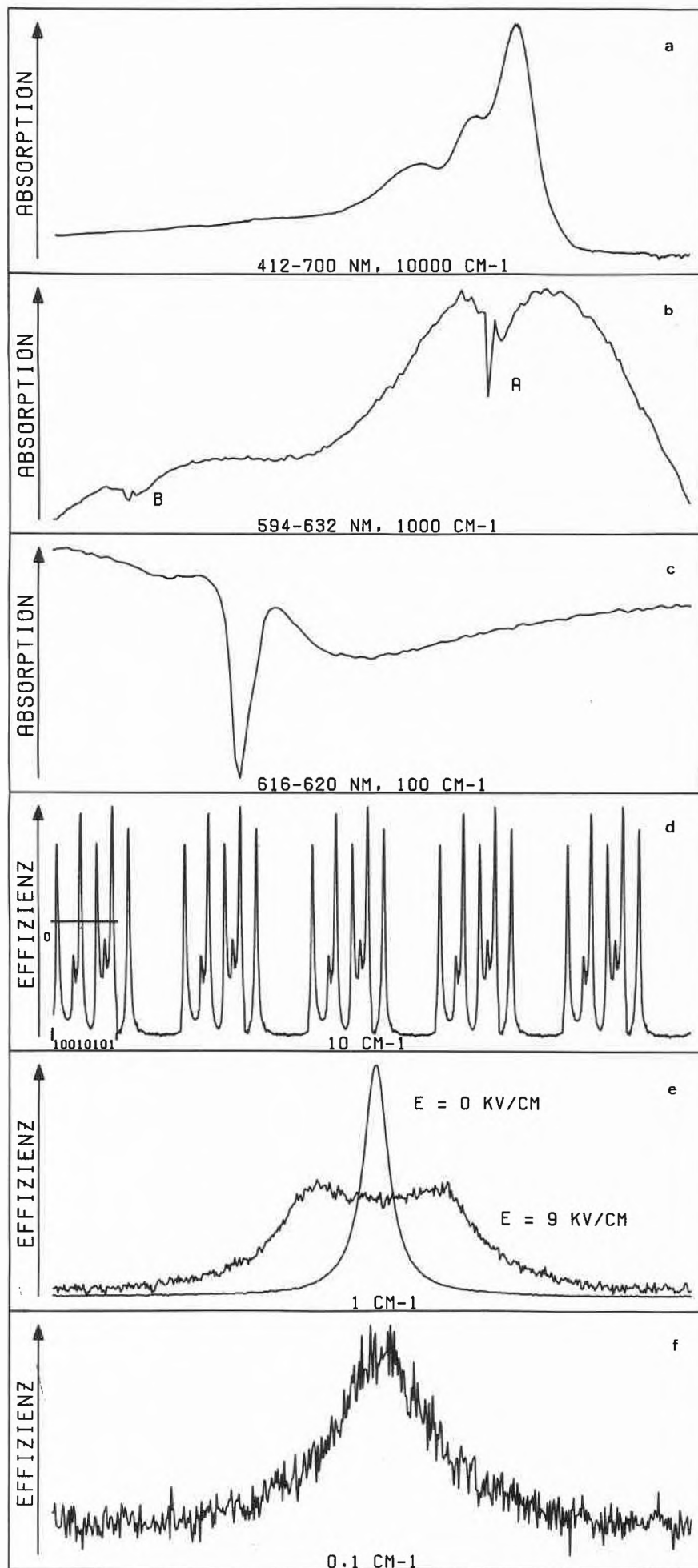


Fig. 2. Ausgehend vom Übersichtsspektrum (ganz oben), welches einen Bereich von  $10000 \text{ cm}^{-1}$  erfasst, wird in jedem folgenden Ausschnitt die Wellenzahlachse um einen Faktor 10 gestreckt: a) Übersichtsspektrum von 1 in Polyvinylbutanal; b) Ausschnitt von  $1000 \text{ cm}^{-1}$  mit spektralem Loch in der 0-0-Bande (A) und Schwingungssatellit (B); c) Feinstruktur des Absorptionsloches mit Nullphononenlinie und Phononenflügeln; d) Anwendung für frequenzselektive Datenspeicherung (Speicherung von 80 Bit in einem spektralen Bereich von  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Ein Absorptionsloch entspricht einem binären «1», kein Loch einem binären «0»); e) Effekt eines elektrischen Feldes auf ein Absorptionsloch; f) homogenes Linienprofil in einem Spektralbereich von  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Anwendungsmöglichkeiten des spektralen Lochbrennens sind in Fig. 2 dargestellt. Die Abbildung zeigt in stufenweiser Vergrößerung der Auflösung einen Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum des Farbstoffs «Oxazin 4 Perchlorat» 1 in einer Polymermatrix (Polyvinylbutanal) bei der Temperatur 1.7 K. Für die zwei Spektralbereiche von  $10^3$  (b) und  $10^2$  (c) Wellenzahlen wurden die Löcher mit einem Farbstofflaser (Bandbreite  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ ) während 30 s bei typischen Brennintensitäten von einigen  $\text{mW/cm}^2$  gebrannt und mit einem klassischen Absorptionsspektrometer (Bandbreite  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen. Die weiteren – hochaufgelösten – Spektren wurden mit einem aktiv stabilisierten abstimmbaren Farbstofflaser (Bandbreite  $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen. Die Löcher wurden während ca. 10 s mit sehr kleinen Brennintensitäten von einigen  $\mu\text{W/cm}^2$  erzeugt und anschließend holographisch nachgewiesen.

In Fig. 2a ist ein Teil des sichtbaren optischen Absorptionsspektrum von 412–700 nm dargestellt. Das entspricht  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum ist die 0–0-Bande des elektronischen  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs mit zwei Schwingungssatelliten zu sehen. Spektren dieser Art ermöglichen die Zuordnung elektronischer Übergänge durch Vergleich mit theoretischen Daten für Übergangsenergien. Solche Spektren können auch zur Identifizierung von Molekülen und zur quantitativen Bestimmung von Konzentrationen verwendet werden.

Ein Ausschnitt aus diesem Spektrum von  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  (b) zeigt den 0–0-Übergang mit einer inhomogenen Bandenbreite von etwa  $500 \text{ cm}^{-1}$  und einen vibronischen Satelliten. In den 0–0-Übergang wurde mit einem schmalbandigen Laser (Bandbreite  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ ) ein spektrales Loch gebrannt. Das Spektrum wurde anschließend mit einem Absorptionsspektrometer aufgenommen (Bandbreite etwa  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). Das spektrale Loch (A) und sein um  $536 \text{ cm}^{-1}$  verschobener vibronischer Satellit (B) sind deutlich erkennbar, mit ihnen gelingt die exakte Bestimmung der Schwingungsfrequenz. Die Methode des spektralen Lochbrennens ermöglicht somit in diesem Spektralbereich eine verbesserte Untersuchung der Vibrationsstruktur organischer Moleküle<sup>[13]</sup>.

Die weitere Erhöhung der Auflösung um einen Faktor 10 lässt die Feinstruktur des Absorptionslochs erkennen (c). Die relativ schmale Nullphononenlinie im Zentrum wird von einem breiten Phononenflügel auf der kurzwelligen Seite und dem wesentlich intensiveren Pseudophononenflü-

gel auf der langwelligen Seite flankiert. Der Phononenflügel entsteht durch den Beitrag von Gastmolekülen, deren Nullphononenlinie beim Brennen angeregt wurde, und ist blauverschoben. Der intensivere Pseudophononenflügel wird durch Moleküle, deren Phononenflügel beim Brennen angeregt wurde, verursacht. Aus derartigen Spektren lassen sich Informationen über die Elektron-Phonon-Kopplung, das heisst die Wechselwirkung der Elektronenzustände des Moleküls mit den Schwingungsmoden der Matrix, gewinnen<sup>[14]</sup>.

In Bild (d) ist die Anwendung des spektralen Lochbrennens für die optische Datenspeicherung gezeigt. Der dargestellte Spektralbereich von  $10 \text{ cm}^{-1}$  ist in 10 Intervalle von je  $1 \text{ cm}^{-1}$  aufgeteilt, in die jeweils ein Bitmuster gespeichert wurde. Im ersten Intervall ist die binäre Information 10010101 (= 149), im zweiten Intervall 01000000 (= 64) gespeichert. Diese Folge ist noch 4mal wiederholt. Positionen, bei denen die Effizienz einen bestimmten Wert übersteigt (spektrale Löcher) werden mit «1», anderenfalls (keine Löcher) mit «0» bewertet. Unter Verwendung der hohen spektralen Auflösung lassen sich auf einer Fläche von  $1.0 (\mu\text{m})^2$  acht Bit pro Wellenzahl speichern, das sind etwa 4000 Bit über die ganze inhomogene Linie. Damit werden Speicherdichten von mehr als  $10^{11}$  Bit/ $\text{cm}^2$  ermöglicht<sup>[8]</sup>.

Eine weitere Verkleinerung des Spektralbereichs – dargestellt ist nunmehr  $1 \text{ cm}^{-1}$  – erlaubt die Untersuchung von Moleküleigenschaften sowie von statischen Gast-Wirt-Wechselwirkungen, zum Beispiel mittels elektrischen Feldern, die an die Probe angelegt werden. In Bild (e) ist das Spektrum eines schmalen Lochs, welches ohne elektrisches Feld gebrannt wurde ( $E = 0 \text{ kV/cm}$ ), gezeigt. Aus der Form des Lochspektrums im elektrischen Feld ( $E = 9 \text{ kV/cm}$ ) lassen sich die Differenz der Dipolmomente  $\Delta\bar{\mu}$  von Grundzustand und angeregtem Zustand des Moleküls, der Winkel zwischen  $\bar{\mu}$  und dem Übergangsmomentvektor sowie matrixinduzierte Beiträge zum Dipolmoment bestimmen. Für den Farbstoff 1 wurde  $|\Delta\bar{\mu}| = 1.1$  Debye und ein matrixinduzierter Anteil von  $|\Delta\bar{\mu}_{\text{ind}}| = 0.4$  Debye gemessen. Der hohe matrixinduzierte Beitrag weist auf eine starke Polarisierbarkeit des Moleküls hin.

Bild (f) zeigt schliesslich einen Spektralbereich von  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , dieser ist  $10^5$ mal kleiner als der in Fig. 2a dargestellte. Das holographisch detektierte Signal eines sehr schwachen Absorptionsloches hat eine Breite von  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist die schmalst-

bandige spektrale Struktur von 1, die in einer Polyvinylbutanal-Matrix bei einer Temperatur von 1.7 K beobachtbar ist. Daraus lässt sich eine homogene Linienbreite von  $0.015 \text{ cm}^{-1}$  ableiten. Zwei Faktoren bestimmen die optische Linienbreite eines matrixisolierten Gastmoleküls: Zum einen ist das die natürliche Lebensdauer ( $T_1$ ) des angeregten Zustandes, sie ist in fester Matrix wenig temperaturabhängig. Zum anderen ist das die Phasenerfallszeit ( $T_2$ ); der Phasenerfall entsteht durch temperaturabhängige Fluktuationen der Absorptionsfrequenz, welche von der Wechselwirkung des Moleküls mit der Matrix verursacht wird.

Zusammenfassend weisen wir darauf hin, dass mittels spektralen Lochbrennens eine Reihe von Informationen ausgehend von molekularen Eigenschaften wie Schwingungsfrequenzen bis zu feinen Details von Gast-Wirt-Wechselwirkungen dem optischen Spektrum eines Moleküls entnommen werden können. Darüber hinaus bietet das spektrale Lochbrennen technisch interessante Anwendungsmöglichkeiten wie zum Beispiel die frequenzselektive optische Datenspeicherung.

Eingegangen am 1. November 1985 [FC 45]

- [1] R. I. Personov, in V. H. Agranovich, R. H. Hochstrasser: *Spectroscopy and Excitation of Condensed Molecular Systems*, North Holland, Amsterdam (1983).
- [2] H. P. H. Thijssen, R. van den Berg, S. Völker, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 295.
- [3] W. Breinl, J. Friedrich, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3915.
- [4] A. P. Marchetti, M. Scozzafava, R. H. Young, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 424.
- [5] A. J. Meixner, A. Renn, S. E. Bucher, U. P. Wild, unpublished results.
- [6] A. I. M. Dicker, M. Noort, H. P. H. Thijssen, S. Völker, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 212.
- [7] G. Castro, D. Haarer, R. M. Macfarlane, H. P. Trommsdorff, US-Pat. 4 101 976 (1976).
- [8] U. P. Wild, S. E. Bucher, F. A. Burkhalter, *Appl. Opt.* 24 (1985) 1526.
- [9] W. E. Moerner, M. D. Levenson, *J. Opt. Soc. Am. B* 2 (1985) 915.
- [10] M. Romagnoli, W. E. Moerner, F. M. Schellenberg, M. D. Levenson, G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* 1 (1984) 341.
- [11] A. L. Huston, W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B* 1 (1984) 349.
- [12] A. Renn, A. J. Meixner, U. P. Wild, F. A. Burkhalter, *Chem. Phys.* 93 (1985) 157.
- [13] B. M. Kharlamov, L. A. Bykovskaya, R. I. Personov, *Chem. Phys. Lett.* 50 (1977) 407.
- [14] J. Friedrich, J. D. Swalen, D. Haarer, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 705.