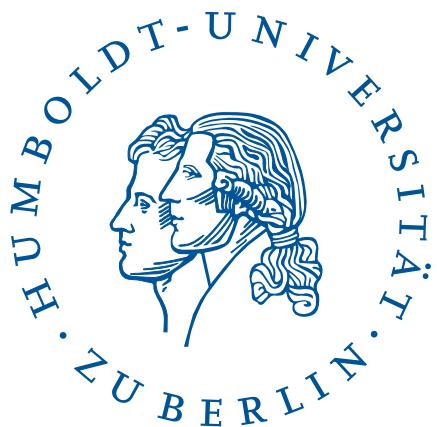


Optische Untersuchungen an einzelnen Dibenzoterrylen-Molekülen

BACHELORARBEIT

**zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science
(B. Sc.)
im Fach Physik**



**eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Institut für Physik
Humboldt-Universität zu Berlin**

von
Herr Tobias Kohl
geboren am 22.02.1993 in Altötting

Gutachter:

1. *Prof. Dr. O. Benson*
2. *Dr. S. Kirstein*

eingereicht am: *30. November 2014*

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Einführung	3
2.1 Molekülfluoreszenz	3
2.1.1 Das Drei-Niveau-System	4
2.1.2 Mathematische Beschreibung	5
2.2 Photonenstatistik	6
2.2.1 Autokorrelationsfunktion	6
2.2.2 $g^{(2)}$ -Funktion des Drei-Niveau-Systems	7
2.2.3 Messung der Korrelationsfunktion	8
2.2.4 Korrektur realer Messwerte	9
3 Experimentelle Umsetzung	10
3.1 Konfokalmikroskopie	10
3.1.1 Prinzipieller Aufbau	10
3.1.2 Airy-Scheibchen und Blendendurchmesser	11
3.2 Versuchsaufbau	13
3.3 Untersuchte Probe	15
3.3.1 Probenherstellung	15
4 Messdaten und Auswertung	17
4.1 Bestimmung der Mikroskopeigenschaften mit NV-Zentren	17
4.2 Untersuchung an Einzelmolekülen	19
4.2.1 Point-Spread-Function	20
4.3 Moleküle unter einer einfachen asphärischen Linse	22
4.3.1 Point-Spread-Function	24
5 Zusammenfassung und Weiterführende Experimente	26

Abbildungsverzeichnis

2.1	Jablonski-Diagramm	3
2.2	Franck-Condon-Effekt, Stokes-Shift und Blinkverhalten eines fluoreszierenden Emitters	4
2.3	Einfluss der Parameter auf die $g^{(2)}$ -Funktion	7
2.4	Schematischer HBT-Aufbau	8
2.5	Korrigierte und unkorrigierte $g^{(2)}$ -Funktion	9
3.1	Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops	10
3.2	Airy-Scheibchen	11
3.3	Airy-Funktion (Gleichung (3.1). bzw. (3.2)) im radialen, bzw. den axialen Verlauf (blau) und Gaußfunktion (grün)	12
3.4	Schema des Versuchsaufbaus	14
3.5	DBT- und Ac-Molekül	16
3.6	Aufnahme eines Ac-Kristalls	16
4.1	$g^{(2)}$ -Funktion des NV-Zentrums	17
4.2	NV-PSF	18
4.3	Charakterisierung des Moleküls unter dem Mikroskopobjektiv	20
4.4	Vergleichswerte	21
4.5	<i>Widefield</i> -Aufnahme einer Molekülprobe	21
4.6	PSF eines Moleküls unter Mikroskopobjektiv	22
4.7	Vergleich der Spektren eines Molekülensambles unter dem Mikroskopobjektiv und unter der Linse	23
4.8	Charakterisierung des Moleküls unter der einzelnen Linse	24
4.9	PSF eines Moleküls unter der Einzellinse	25

Tabellenverzeichnis

4.1	FWHM beim NV-Zentrum	19
4.2	FWHM beim Molekül im Mikroskopobjektiv	23
4.3	FWHM beim NV-Zentrum	24

Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
Ac	Anthracen
APD	Avalanche Photo Diode
DBT	7,8,15,16-Dibenzoterrylen
FWHM	Full Width at Half Maximum, Halbwertsbreite
HBT	Hanbury Brown Twiss Aufbau
NV(-Zentrum)	Nitrogen-Vacancy-Center, Stickstofffehlstellenzentrum
PSF	Point Spread Function
ZPL	Zero Phonon Line, Null-Phononen-Linie

1 Einleitung

Einzelphotonenquellen sind heute wichtige Bestandteile sowohl der quantenphysikalischen Grundlagenforschung als auch des Weges zu neuartigen Technologien im Bereich der Quantenkommunikation und -kryptographie. Doch das kontrollierte Erzeugen und Detektieren einzelner Photonen gestaltete sich äußerst schwierig. Eine Messtechnik, die empfindlich genug war, um überhaupt einzelne Photonen zu detektieren wurde erst in den späten 1930ern entwickelt [1] und erst 74 Jahre nach der Postulation einzelner Photonen durch Max Planck im Jahr 1900 [2] gelang John Clauser das Erzeugen einzelner Photonen mithilfe eines Übergangs in Kalzium-Atomen [3].

Heute werden Atome kaum mehr als Quellen von Einzelphotonen verwendet, da der dafür nötige experimentelle Aufwand enorm ist [4]. An ihre Stelle sind einfach zu handhabende und photostabile Quellen wie Stickstofffehlstellenzentren in Diamant oder halbleiterbasierte Quantenpunkte gerückt.

Die vierte Art von Einzelphotonenquellen sind einzelne Moleküle, denen erstmals 1999 das Aussenden nur einzelner Photonen nachgewiesen werden konnte [5]. Ein großes Problem der Arbeit mit Molekülen ist, dass diese photostabil sind und typischerweise bereits nach $\mathcal{O}(10^7)$ emittierten Photonen zerstört sind [6]. Dies kann man umgehen, indem man die Moleküle in eine kristalline Hostmatrix einbettet. In der Vergangenheit wurde vor allem mit Molekülen in Para-Terphenyl-Kristallen gearbeitet. Eine weitere Kombination, die die gewünschte Photostabilität bei Zimmertemperatur besitzt, ist Dibenzoterrylen (DBT) in einer Anthracen-Matrix [7].

Die Vorteile von molekularen Einzelphotonenquellen zeigen sich vor allem bei kryogenen Temperaturen: Die Emission besteht bei Zimmertemperatur aus einem spektral breitem Band (Phononen-Seitenband) und einem schwach oder gar nicht erkennbaren Peak, der Null-Phononen-Linie (Zero-Phonon-Line; ZPL). Bei tiefen Temperaturen reduziert sich das Spektrum im wesentlichen auf die ZPL, während das Seitenband aufgrund der geringen Atombewegung im Molekül stark unterdrückt ist. Das bedeutet, dass viele Photonen in dem schmalen Wellenlängenbereich der ZPL ausgestrahlt werden. Dies ist äußerst nützlich für Anwendungen, die ununterscheidbare Photonen benötigen, wie z.B. die Quantenkryptographie.

Fluoreszierende Moleküle werden auch in der Biologie und der Chemie z.B. zur Untersuchung von Transportprozessen in Zellen eingesetzt. 2014 wurden Eric Betzig, Stefan W. Hell und William E. Moerner mit dem Chemie-Nobelpreis für die Entwicklung der Methoden ausgezeichnet, die es heute ermöglichen, einzelne Moleküle zu sehen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Test und teilweisen Aufbau einer optischen Versuchsanordnung zur Erzeugung von Einzelphotonen aus Molekülsystemen. Dazu soll das Molekül in einem Kryostaten durch ein Konfokalmikroskop betrachtet werden. Dabei wird eine einzelne asphärische Linse als Objektiv verwendet, was weitere Schwierigkeiten im Vergleich zum normalerweise verwendeten Mikroskopobjektiv erzeugt. Als Photonenquelle soll ein DBT-Molekül in einer Anthracen-Matrix dienen. Um den Versuchsaufbau zu testen und Erfahrung mit dem Molekülsystem zu sammeln, werden die Moleküle bei Zimmertemperatur untersucht und mit anderen bekannten

Photonenquellen verglichen. Messungen bei kryogenen Temperaturen übersteigen den Rahmen dieser Arbeit, sind aber der nächste Schritt.

Speziell wurden folgende Einzelziele erreicht, so dass nun eine leistungsstarke molekulare Einzelphotonenquelle für den Einsatz bei kryogenen Temperaturen bereit steht:

- Das kontrollierte Herstellen von DBT/Anthracen-Proben, die detektierbare Einzelphotonen aussenden
- Die Integration eines Spetrometers in das Konfokalmikroskop
- Einbau eines Teleskops zur Korrektur der chromatischen Aberration der Einzellinse
- Test der Performance des Konfokalmikroskops

Diese Arbeit geht zunächst in einer theoretischen Einführung sowohl phänomenologisch als auch mathematisch anhand des Drei-Niveau-Modells auf die physikalischen Prozesse hinter der Fluoreszenz einer molekularen Lichtquelle ein.

Der zweite Teil der theoretischen Einführung beschäftigt sich mit der Autokorrelationsfunktion, mit deren Hilfe man bestimmen kann, ob die betrachtete Lichtquelle tatsächlich einzelne Photonen aussendet. Die Korrektur der Autokorrelationsfunktion aufgrund der typischerweise angewandten Messdaten wird ebenfalls beschrieben.

Im Abschnitt zur experimentellen Umsetzung wird die prinzipielle Funktionsweise eines Konfokalmikroskops dargelegt sowie dessen experimentelle Implementierung im verwendeten Versuchsaufbau. Auch ein kurzer Überblick über die Bestandteile der untersuchten Probe, DBT und Anthracen, ist in diesem Abschnitt enthalten.

In der Auswertungssektion werden die beim Testen des Aufbaus erhaltenen Daten vorgestellt und verglichen.

2 Theoretische Einführung

2.1 Molekülfluoreszenz

Ein Molekül ist ein Zusammenschluss mehrerer Atome. Dabei werden die Atomrümpfe (Kerne und voll besetzte Schalen) von den quantenmechanisch verschmierten Elektronenorbitalen der nur teilweise besetzten Schalen zusammengehalten. Das Molekül kann zur Beschreibung verschiedener Effekte als ein einziger Molekülrumpf angesehen werden, der analog zu Atomen von Elektronenorbitalen umgeben ist (Born-Oppenheimer-Näherung). Diese bestehen aus den bindenden Elektronen und sind über das ganze Molekül delokalisiert, d.h. sie lassen sich nicht mehr einem einzelnen Atom innerhalb des Moleküls zuordnen. Deshalb wird diese Betrachtungsweise Molekülorbitaltheorie genannt.

Im Gegensatz zu einfachen Atomen gibt es in Molekülen neben den diskreten elektronischen Energieniveaus mit Singulett- und Multiplett-Zuständen weitere mögliche Energiezustände: Schwingungszustände oder vibronische Zustände entstehen durch Bewegung der Atomrümpfe innerhalb des Moleküls. Der Energieunterschied zwischen zwei vibronischen Zuständen ist um Größenordnungen kleiner als der Unterschied zwischen zwei elektronischen Zuständen ($\mathcal{O}(100 \text{ meV})$ zu mehreren eV [8]). Nach Fermis Goldener Regel ist die Übergangswahrscheinlichkeit P von einem Zustand A in einen Zustand B umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Energiedifferenz der Zustände ($P_{A \rightarrow B} \propto |E_A - E_B|^{-3}$). Deshalb ist ein vibronischer Übergang viel

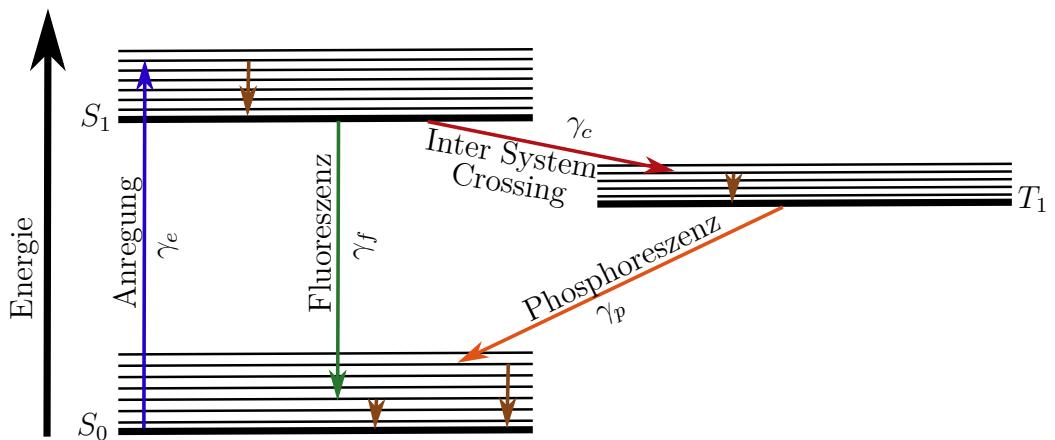


Abbildung 2.1: Jablonski-Diagramm eines typischen Moleküls. Die dicken horizontalen Linien stellen die elektronischen Zustände dar, die dünnen Linien darüber jeweils vibronische (Schwingungs-) Konfigurationen des darunterliegenden Energieniveaus. Die unbeschrifteten braunen Pfeile sind vibronische (strahlungsfreie) Übergänge von einem angeregten Schwingungszustand in den Schwingungszustand mit niedrigster Energie. Die Farben der beschrifteten Pfeile deuten auf die Energie (Farbe) des absorbierten, bzw. emittierten Lichts hin.

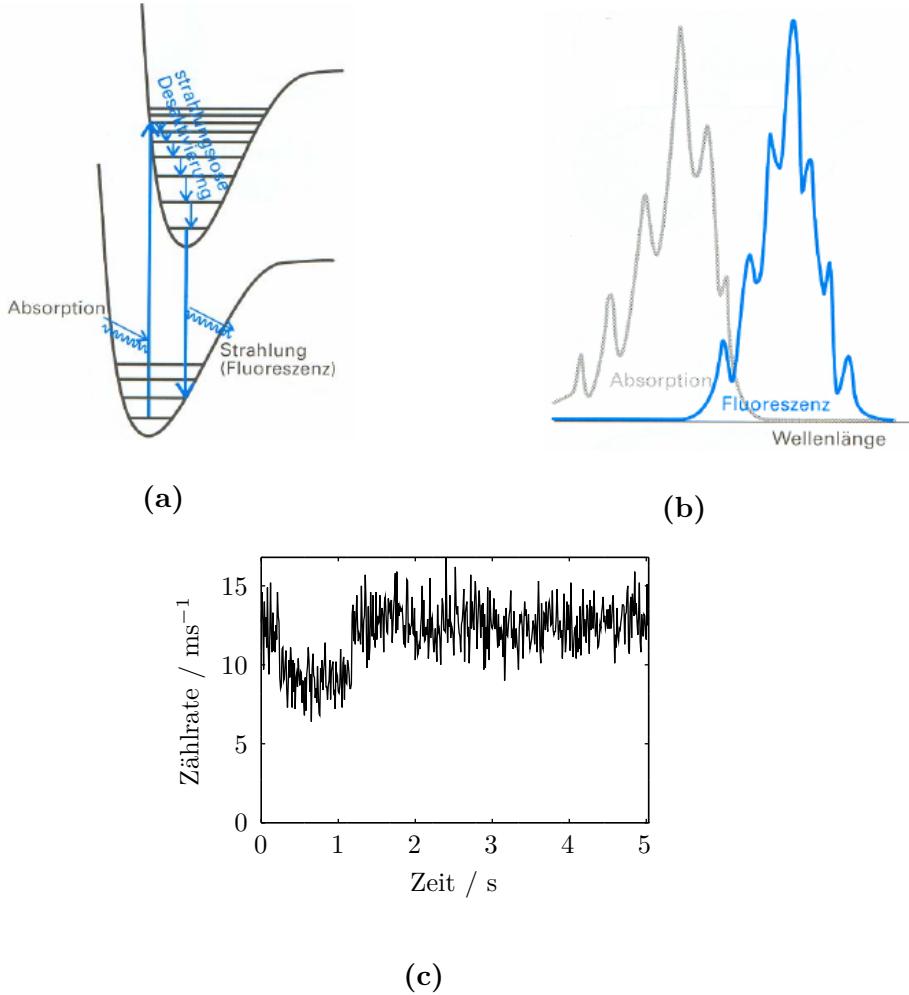


Abbildung 2.2: (a): Schematische Darstellung des Franck-Condon Effekts. (b): Aus dem Franck-Condon-Effekt folgender Stokes-Shift des Emissionsspektrums gegenüber dem Absorptionsspektrum. (c): Beobachtetes Blinkverhalten eines Moleküls. Bilder (a) und (b) entnommen aus [10]

wahrscheinlicher als ein elektrischer Übergang und die Lebensdauer des Zustands wesentlich kürzer ($< 1 \text{ ps}$ [9]) als die eines angeregten elektrischen Zustands. Abhängig vom vibronischen Zustand gibt es eine Reihe von Rotationszuständen mit geringer Energiedifferenz ($\mathcal{O}(10 \text{ meV}$ [8]). Diese werden im Folgenden vernachlässigt. Die Energieniveaus und Übergangsrraten werden oft in einem Jablonski-Diagramm (Abb. 2.1) dargestellt.

2.1.1 Das Drei-Niveau-System

Oft kann in einem einfachen Modell die Dynamik des Moleküls durch ein Drei-Niveau-System aus zwei Singulettzuständen und einem Triplettzustand beschrieben werden (vgl. Abb. 2.1). Um die Fluoreszenz zu verstehen, wird die Dynamik des Systems nach Absorption eines Photons im Folgenden beschrieben:

Ein Photon regt ein Elektron im Singulettzustand S_0 (Grundzustand) an, welches dadurch in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 angehoben wird. Es nimmt dort einen vibronisch angeregten Zustand ein. Dies geschieht aufgrund des Franck-Condon-

Effekts (Abb. 2.2 (a)). In jedem elektronischen Zustand wird die kleinstmögliche Schwingungsenergie durch eine andere räumliche Konfiguration der Kerne realisiert. Deshalb kann das Elektron nicht direkt in den niedrigsten S_1 -Zustand wechseln, sondern muss zunächst das Energieniveau mit einer Konfiguration besetzen, die der des Herkunftsenergieniveaus des Elektrons ähnelt. Je ähnlicher sich die Konfigurationen sind, desto höher ist bei Anregung die Übergangswahrscheinlichkeit. Da der Übergang zu verschiedenen nahe beieinander liegenden Energieniveaus möglich ist, verbreitert sich die aus atomaren Übergängen bekannte Absorptionslinie zu einem Absorptionsband (Abb. 2.2 (b)). Dessen Breite wird nicht mehr von der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustands bestimmt sondern von der Energiedifferenz zwischen erreichbaren vibronischen Zuständen.

Nach der Absorption finden Relaxationen (vibronische Übergänge) in den S_1 -Zustand mit minimaler Schwingungsenergie statt, d.h. die Kerne gehen in die nun günstigste Konfiguration über. Dabei wird kein Photon frei, die freiwerdende Energie wird von den benachbarten Molekülen als Wärme absorbiert [9].

Vom S_1 -Zustand kann das Elektron unter Abgabe eines Fluoreszenzphotons spontan in einen S_0 -Zustand übergehen. Auch hier greift das Franck-Condon-Prinzip, d.h. der Zielzustand ist i.A. nicht der S_0 -Zustand mit geringster Energie. Um diesen zu erreichen müssen erneut Relaxationen stattfinden.

Das abgegebene Photon hat eine geringere Energie (d.h. eine größere Wellenlänge) als das anfangs absorbierte Photon, da ein Teil der Energie als Wärme aus den vibronischen Übergängen verloren gegangen ist. Dieser Effekt wird Stokes-Shift genannt (Abb. 2.2 (b)).

Es ist möglich, dass das System im angeregten Zustand S_1 spontan seinen Gesamtspin ändert und dadurch in den Tripletzustand T_1 übergeht (Inter-System-Crossing). Dieser Übergang ist klassisch verboten und tritt deshalb nur mit geringer Wahrscheinlichkeit auf. Da der Grundzustand eine Singulettzustand ist, muss erneut Inter-System-Crossing stattfinden, bevor das Molekül durch einen strahlenden Übergang (Phosphoreszenz) in den Singulettzustand übergehen kann. Dieser Vorgang spielt sich typischerweise auf Zeitskalen von mehreren Mikrosekunden bis Sekunden ab und ist damit viel langsamer als die Fluoreszenz (wenige Nanosekunden) [11]. Während das Molekül im T_1 -Zustand verharrt, geschieht kein strahlender Übergang. In zeitaufgelösten Intensitätsmessungen entsteht so der Eindruck, das Molekül gehe an und aus, es blinke (Abb. 2.2 (c)).

2.1.2 Mathematische Beschreibung

Für die mathematische Beschreibung des Drei-Niveau-Systems unter Vernachlässigung der vibronischen Übergänge lässt sich folgendes Differentialgleichungssystem für die Übergangsraten, die in Abb. 2.1 dargestellt sind aufstellen:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} n_{S_0} \\ n_{S_1} \\ n_{T_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\gamma_e & \gamma_f & \gamma_p \\ \gamma_e & -\gamma_f - \gamma_c & 0 \\ 0 & \gamma_c & -\gamma_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{S_0} \\ n_{S_1} \\ n_{T_1} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Dabei sind die n_X die Anzahl der Elektronen im Niveau X und γ_x die in Abb. 2.1 dargestellten Übergangsraten. Wir nehmen an, dass sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten n_X für große Zeiten nicht mehr ändern und setzen deswegen zur Berechnung der Besetzungen der einzelnen Niveaus im stationären Zustand die linke Seite der Gleichung gleich Null. Weiterhin gilt die Randbedingung $\sum_X n_X(\tau) = 0 \forall \tau$, da sich das System in unserem Modell stets in genau einem der drei Zustände befindet.

Da nur der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ von uns detektierbare Photonen erzeugt, können wir die Rate R mit der Photonen emittiert werden beschreiben als:

$$R = \gamma_f n_{S_1} \quad (2.2)$$

Die Anregungsrate γ_e kann ermittelt werden, indem wir die durchschnittliche absorbierte Leistung $\langle P \rangle$ betrachten. Da immer genau ein Photon mit der Energie $\hbar\omega_e$ pro Anregung absorbiert wird, gilt:

$$\gamma_e = \frac{\langle P \rangle}{\hbar\omega_e} \quad (2.3)$$

Das Verhältnis zwischen $\langle P \rangle$ und der durch den Laser eingestrahlten Leistung I wird durch den Wirkungsquerschnitt σ beschrieben:

$$I = \sigma \langle P \rangle \quad (2.4)$$

Lösen wir nun die modifizierte Differentialgleichung für n_{S_1} erhalten wir für die Emissionsrate in Abhängigkeit der Laserintensität I , erhalten wir [12]:

$$R(I) = R_\infty \frac{I}{I_S + I} \quad (2.5)$$

$$R_\infty = \frac{\gamma_p \gamma_f}{\gamma_c + \gamma_p} \quad (2.6)$$

$$I_S = \frac{(\gamma_f + \gamma_c)\gamma_p \hbar\omega_e}{\gamma_c + \gamma_p} \frac{1}{\sigma} \quad (2.7)$$

Dabei ist R_∞ die maximale Emissionsrate und I_S die Sättigungsleistung der Anregung, d.h. die Leistung, bei der $R = R_\infty/2$ gilt.

2.2 Photonenstatistik

2.2.1 Autokorrelationsfunktion

Der zeitliche Verlauf der Intensität des von einer Photonenquelle ausgesandten Lichts wird mit der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung charakterisiert, die die Intensität zu einem Zeitpunkt t mit der zu einem anderen Zeitpunkt $t + \tau$ vergleicht:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle_t}{\langle I(t) \rangle_t^2} = \frac{\langle E^*(t)E^*(t + \tau)E(t + \tau)E(t) \rangle_t}{\langle E^*(t)E(t) \rangle_t^2} \quad (2.8)$$

Für $\tau \rightarrow \infty$ wird diese Funktion stets 1, da für große Zeitunterschiede keine Korrelation mehr zu erwarten ist [13].

In quantenmechanischer Betrachtung werden die Felder in Gleichung (2.8) zu Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t)\hat{a}^\dagger(t + \tau)\hat{a}(t + \tau)\hat{a}(t) \rangle_t}{\langle \hat{a}^\dagger(t)\hat{a}(t) \rangle_t^2} \quad (2.9)$$

Der Wert der Korrelationsfunktion bei $\tau = 0$ kann durch den Operator $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ ausgedrückt werden, der die Anzahl der Photonen im Lichtfeld beschreibt:

$$g^{(2)}(\tau = 0) = \frac{\langle \hat{n}(\hat{n} - 1) \rangle_t}{\langle \hat{n} \rangle_t^2} \quad (2.10)$$

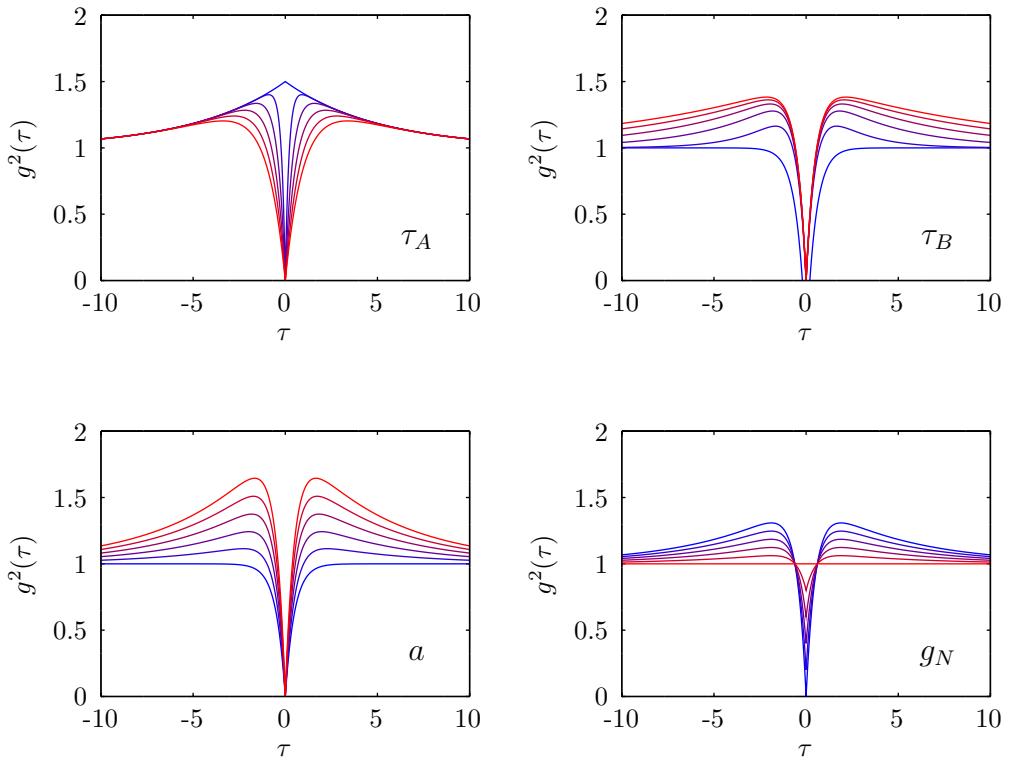


Abbildung 2.3: Einfluss der einzelnen Parameter der $g^{(2)}$ -Funktion aus Gleichung (2.13). Es wird jeweils ein Parameter von 0 (blau) bis 1 (rot) mit Schrittweite 0.2 variiert, bzw. von 0 bis 10 mit Schrittweite 2 für den Parameter τ_B . Die anderen drei Parameter sind auf ihre Standardwerte $\tau_A = 0.5$, $\tau_B = 5$, $a = 0.5$ und $g_N = 0$ gesetzt.

Befindet sich das detektierte Licht in einem Fockzustand mit n Teilchen $|n\rangle = \frac{1}{n!}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$ mit $|0\rangle$ als der Vakuumzustand, so gilt $\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$ und Gleichung (2.10) wird zu:

$$g^{(2)}(\tau = 0) = \frac{n - 1}{n} \quad (2.11)$$

Den Bereich um dieses Minimum nennt man Antibunching-Dip.

Handelt es sich dagegen um kohärentes Licht (z.B. Laserlicht), so ist $g^{(2)}(0) = 1$. Für thermisches Licht gilt $g^{(2)}(0) = 2$ (Bunching) [13].

2.2.2 $g^{(2)}$ -Funktion des Drei-Niveau-Systems

Um mehr den zeitlichen Verlauf $g^{(2)}$ -Funktion bestimmen zu können muss die volle Dynamik des Systems betrachtet werden. Im Falle des drei Niveau-Systems (vgl. Kapitel 2.1) gilt das Differentialgleichungssystem (2.1). Da das Molekül zu $\tau = 0$ ein Photon ausstrahlt, muss es sich zu diesem Zeitpunkt im Grundzustand befinden. Es gilt demnach $n_{S_0}(0) = 1$ und $n_{S_1}(0) = n_{T_1}(0) = 0$. Mit diesen Anfangsbedingungen lässt sich der zeitliche Verlauf der $g^{(2)}$ -Funktion zu

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (1 + a) e^{-|\tau|/\tau_A} + a e^{-|\tau|/\tau_B} \quad (2.12)$$

ermitteln [12]. τ_A bestimmt die Breite des Antibunching-Dips und damit die Lebensdauer des S_1 -Zustands, τ_B die Breite des Bunchings, bzw. die Lebensdauer des T_1 -Zustands und a gewichtet die beiden Terme (vgl. Abb. 2.3).

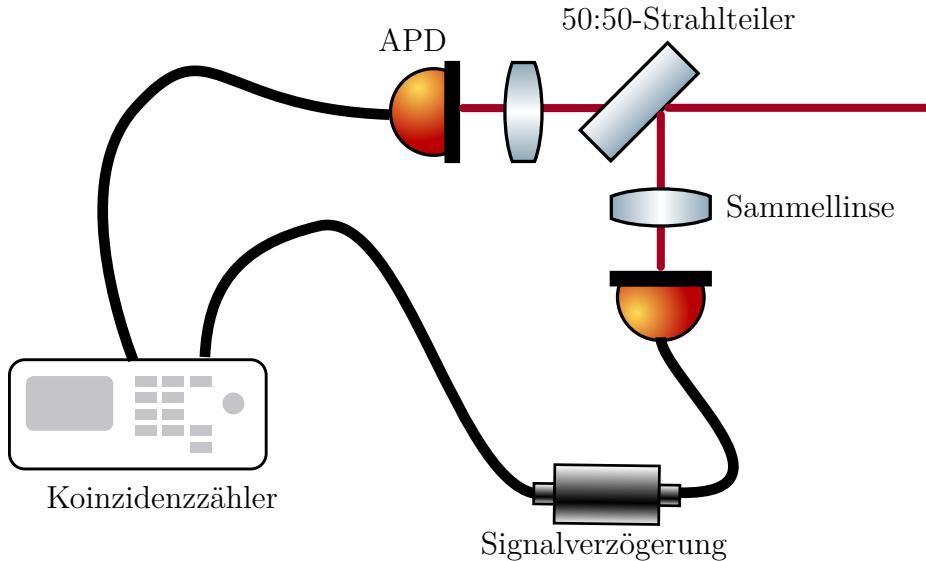


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines Hanbury Brown Twiss Interferometers (HBT) zur Bestimmung der $g^{(2)}$ -Funktion.

In realen Messungen gibt es neben den vom Emitter ausgestrahlten Photonen ein zusätzliches Rauschen durch z.B. Dunkelzählraten der Detektoren oder Photonen aus Streulicht. Insbesondere bedeutet dies, dass der Antibunching-Dip von Null abweicht, da durch das Rauschen unkorellierte Ereignisse detektiert werden. Zusätzlich wird der Wert bei $\tau = 0$ durch die endliche Zeitauflösung des Experiments verfälscht. Photonen, die zum Zeitpunkt $\tau = \epsilon \neq 0$ ($|\epsilon|$ kleiner als die Zeitauflösung) auf den Detektor treffen, werden in dem selben Zeitbin gespeichert wie Photonen bei $\tau = 0$. Um diese Effekte zu berücksichtigen wird ein additiver konstanter Untergrundterm g_N eingeführt. Unter Beachtung der Normierung für $g^2(\tau \rightarrow \infty)$ wird Gleichung (2.12) zu:

$$g^{(2)}(\tau) = g_N + (1 - g_N) \left[1 - (1 + a) e^{-|\tau|/\tau_A} + a e^{-|\tau|/\tau_B} \right] \quad (2.13)$$

2.2.3 Messung der Korrelationsfunktion

Naiverweise würde man zur Bestimmung der $g^{(2)}$ -Funktion die Ankunftszeiten von Photonen mit einem geeigneten Detektor messen und so direkt die zeitliche Photonenverteilung ermitteln. Die in den Experimenten meistens verwendete Avalanche Photo Dioden (APDs) haben typischerweise eine Totzeit von mindestens 50 ns nach Detektion eines Ereignis [14]. Die Breite des Antibunching-Dips der $g^{(2)}$ -Funktion entspricht der Lebensdauer des angeregten Zustands, also meist nur wenigen Nanosekunden. Deshalb ist die direkte Messmethode ungeeignet.

Stattdessen wird die $g^{(2)}$ -Funktion mit einem Hanbury Brown Twiss Interferometer gemessen (HBT; benannt nach den Erfindern Robert Hanbury Brown und Richard Twiss [15]; s. Abb. 2.4). Dabei wird der Lichtstrahl auf einen 50:50-Strahlteiler gelenkt. Beide möglichen Strahlengänge führen auf je eine APD. Diese sehr empfindlichen Photodioden verstärken das einkommende Signal mittels des inneren photoelektrischen Effekts um ein Vielfaches. Dadurch ist es möglich, einzelne Photonen zu detektieren.

Sobald eine der beiden APDs ein Ereignis detektiert wird eine Zeitmessung gestartet. sobald die andere APD ebenfalls ein Ereignis detektiert, wird die Zeitmessung beendet. Zusätzlich wird das Signal der zweiten APD künstlich verzögert um auch einen Teil der Kurve auf der negativen Zeitachse aufnehmen zu können.

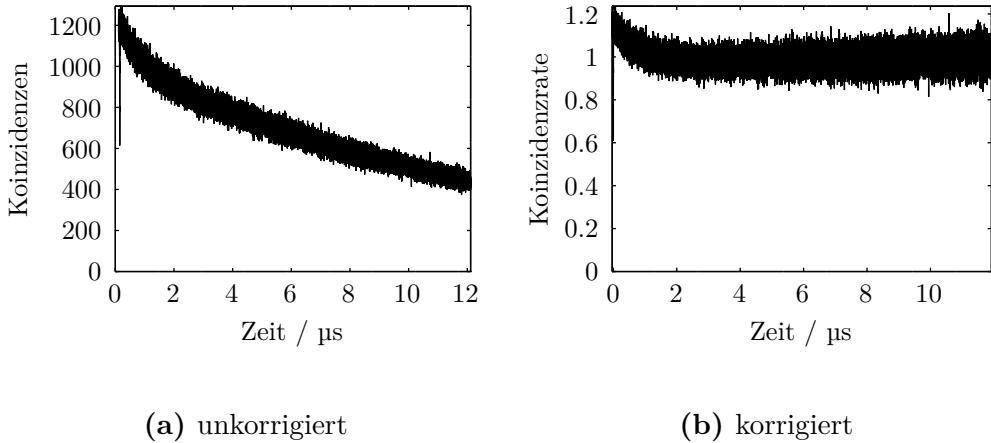


Abbildung 2.5: Korrigierte und unkorrigierte $g^{(2)}$ -Funktion im Vergleich. Zur Korrektur waren die Parameter in Gleichung (2.14) $\beta = 70$ und $\alpha = 1048$.

2.2.4 Korrektur realer Messwerte

Die durch diese Messung erhaltene Abhangigkeit der ankommenden Photonen von der Zeitdifferenz τ ist nicht die $g^{(2)}$ -Funktion wie in Gleichung (2.9) beschrieben. Da die Messung gestoppt wird, sobald ein Photon detektiert wird, strebt die Anzahl detekzierter Photonen fur $\tau \rightarrow \infty$ gegen Null, da die Wahrscheinlichkeit, dass im Zeitraum zuvor bereits mindestens ein weiteres Photon detektiert wurde gegen Eins strebt.

Um dem Abfall fur große Zeiten entgegenzuwirken, werden die Messwerte $h(\tau)$ wie folgt korrigiert [16]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\alpha h(\tau)}{1 - \beta \int_0^\tau h(t') dt'} \quad (2.14)$$

Der Faktor β wird dabei so gewählt, dass die Korrelationsfunktion für große Zeiten ($> 1 \mu\text{s}$) einen konstanten Wert annimmt. Anschließend kann dieser Wert mit der Konstante α zu 1 normiert werden. Ein Vergleich zwischen korrigierter und unkorrigierter $g^{(2)}$ -Funktion ist in Abb. 2.5 zu sehen.

3 Experimentelle Umsetzung

3.1 Konfokalmikroskopie

Um $g^{(2)}$ -Funktionen und andere optische Eigenschaften wie z.B. Spektren mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis messen zu können, verwenden wir ein Konfokalmikroskop. Bei diesem wird im Gegensatz zur klassischen Lichtmikroskopie Störlicht aus Ebenen, die nicht im Fokus liegen, stark unterdrückt. Licht, das in der Fokusebene des Objektivs erzeugt, bzw. reflektiert wird, ist nach dem Verlassen des Objektivs kollimiert. Dadurch hat alles Licht, das aus der Fokusebene des Objektivs stammt einen gemeinsamen Fokuspunkt nach einer Sammellinse im Strahlengang. Genau dort befindet sich eine Lochblende (Pinhole). Licht, das nicht aus der Fokusebene stammt hat den Fokuspunkt nach der Linse jedoch entweder vor oder hinter dem Pinhole. Der Durchmesser des Pinholes wird so gewählt, dass die Intensität des kollimierten Strahlengangs nur schwach beeinflusst wird (siehe Abschnitt 3.1.2). Der Strahldurchmesser des nicht kollimierten Strahls auf Höhe des Pinholes ist größer als die Öffnung und die Intensität wird abgeschwächt. Dieser Effekt ist umso stärker, je weiter der Ursprung des Lichts von der Fokusebene des Objektivs entfernt liegt.

3.1.1 Prinzipieller Aufbau

Im folgenden wird der Aufbau eines einfachen Konfokalmikroskops beschrieben (vgl. Abb. 3.1). Kollimiertes Laserlicht wird auf einen dichroischen Strahlteiler geleitet, dessen Reflektivität für die Laserwellenlänge nahe eins ist, für die Wellenlänge der Fluoreszenz jedoch sehr niedrig. Der reflektierte Laserstrahl wird auf der Probe

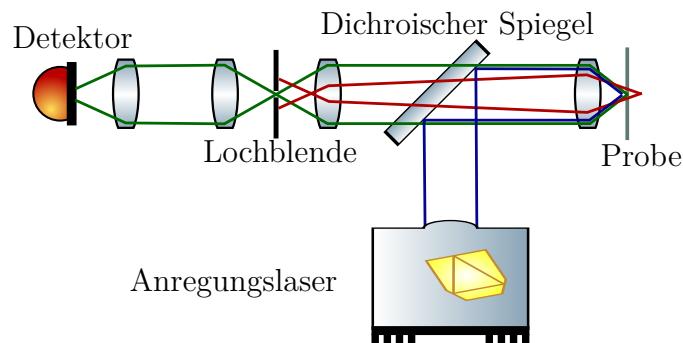


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops. Der Anregungslaser (blau) wird auf die Probe fokussiert. Licht, das in der Ebene durch Fluoreszenz erzeugt wird (grün), passiert den dichroischen Spiegel und die Lochblende und wird vom Detektor registriert. Licht aus Fluoreszenz außerhalb der Fokusebene (rot) passiert ebenfalls den dichroischen Spiegel, wird aber von der Lochblende stark abgeschwächt. Das reflektierte Laserlicht wird am dichroischen Spiegel reflektiert.

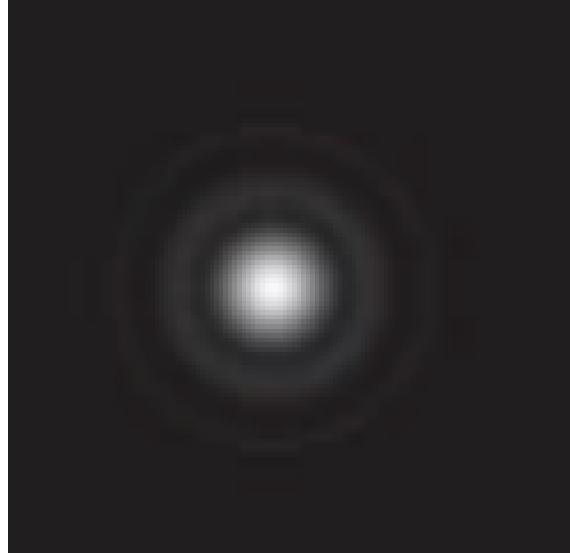


Abbildung 3.2: x-y-Schnitt durch die Abbildung einer Punktquelle nach einem Mikroskopaufbau (Airy-Scheibchen). Entnommen aus [17]

fokussiert, wo er zum Teil reflektiert wird aber auch die Probe anregt. Auf dem Rückweg wird das Laserlicht am Strahlteiler vom Fluoreszenzlicht getrennt. Letzteres wird nach passieren des Pinholes vom Detektor registriert.

Beim Fokussieren des Laserstrahls auf die Probe ist der wellenlängenabhängige Brechungsindex realer Materialien zu beachten. Der Fokuspunkt einer einzelnen Linse verändert sich mit der Wellenlänge. Im Fall eines Konfokalmikroskops ist somit die Fokusebene des Anregungslasers räumlich versetzt zu der des Emissionslichts. Dadurch wird die durch das Pinhole sichtbare Fluoreszenz nicht optimal vom Laser angeregt und es entwickelt sich mehr Störlicht aus stärker vom Laser angeregten Ebenen. Ein möglicher Lösungsansatz ist das Verwenden eines kommerziellen Mikroskopobjektivs. Dessen Linsensystem korrigiert chromatische Aberrationen in einem großen Wellenlängenbereich. Alternativ kann die Divergenz des Anregungslasers verändert werden, so dass dieser nicht mehr kollimiert auf die Linse fällt und seine Fokusebene mit der des Fluoreszenzlichts zusammenfällt.

3.1.2 Airy-Scheibchen und Blendendurchmesser

In einem idealen optischen Mikroskop wird ein punktförmiges Objekt in Form eines Airy-Scheibchens abgebildet (Abb. 3.2). Unter der Annahme einer konstanten Amplitude entlang der optischen Wellenfront lässt sich die 3D-Intensitätsverteilung (Point-Spread-Function; PSF) der Abbildung in Zylinderkoordinaten wie folgt beschreiben [9]:

$$I(0, r) \propto \left(\frac{2J_1\left(\frac{2\pi r}{\lambda} NA\right)}{\frac{2\pi r}{\lambda} NA} \right)^2 \quad (3.1)$$

$$I(z, 0) \propto \left(\frac{\sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda n} NA^2\right)}{\frac{2\pi z}{\lambda n} NA^2} \right)^2 \quad (3.2)$$

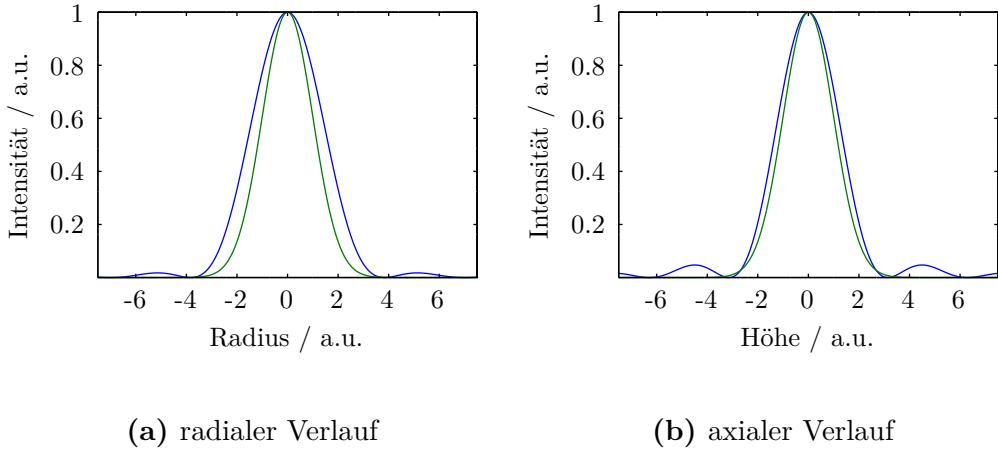


Abbildung 3.3: Airy-Funktion (Gleichung (3.1). bzw. (3.2)) im radialen, bzw. den axialen Verlauf (blau) und Gaußfunktion (grün)

Dabei ist J_1 die Bessel-Funktion erster Ordnung und NA die numerische Apertur. Diese ist definiert durch den Akzeptanzwinkel des Objektivs α und dem Brechungsindex n des Mediums zwischen Objektiv und Fokus:

$$\text{NA} = n \sin \alpha \quad (3.3)$$

Die z -Achse entspricht der Ausbreitungsrichtung des Lichts.

Aufgrund des Stokes-Shifts (vgl. Kap 2.1) unterscheidet sich die Anregungswellenlänge λ_e von der detektierten Wellenlänge λ_d . Da die Gleichungen (3.1) und (3.2) von der Wellenlänge abhängen, müssen wir eine Gesamt-Point-Spread-Function als Produkt der zwei Intensitätsverteilung verschiedener Wellenlängen definieren. Nähern wir zusätzlich den Bereich von der Mitte der Intensitätsfunktion bis zum ersten Minimum als Gaußkurve (vgl. Abb. 3.3), so erhalten wir für die Halbwertsbreite (FWHM - Full Width at Half Maximum) der PSF [9]:

$$\text{FWHM}_r = \frac{0.61 \lambda'}{\text{NA}} \quad (3.4)$$

$$\text{FWHM}_z = \frac{2n \lambda'}{\text{NA}^2} \quad (3.5)$$

$$\lambda' = \frac{\lambda_e \lambda_d}{\sqrt{\lambda_e^2 + \lambda_d^2}} \quad (3.6)$$

Sowohl axiale als auch laterale Auflösung des Konfokalmikroskops verbessern sich mit abnehmender Pinholegröße. In den meisten Anwendungsfällen ist die Photonenrate jedoch gering; man will nur wenig Signal verlieren. Da 97% der Intensität weiter innen als das erste Minimum konzentriert ist, verwendet man in der Praxis oft den Abstand des ersten Minimums zur Mitte des Airy-Scheibchens als Radius des Pinholes. Dabei ist zu beachten, dass das Airy-Scheibchen entlang eines optischen Weges mit der Gesamtvergrößerung M um ebendiesen Faktor vergrößert wird.

$$R_{\text{Pinhole}} = M \frac{0.61 \lambda'}{\text{NA}} \quad (3.7)$$

Man erhält dadurch immer noch eine axiale Auflösungsgrenze von ca. 120% des maximal erreichbaren Wertes (d.h. zwei punktförmige Objekte müssen 20% mehr

Abstand voneinander haben, um unterschieden werden zu können), während die laterale Auflösung nur unwesentlich besser ist als im Falle eines nicht konfokalen Mikroskops [9].

3.2 Versuchsaufbau

Das soeben besprochene Konfokalmikroskop wird in der Realität durch einige zusätzliche Elemente erweitert (auch in Abb. 3.4 dargestellt):

Die Beleuchtung der Probe geschieht entweder mit einem 767 nm ECDL Laser oder einem 532 nm Diodenlaser, zwischen denen je nach Bedarf mit einem Klappspiegel gewechselt werden kann. Beide Laser kommen kollimiert aus einer Faser und treffen auf ein herausnehmbares Teleskop. Durch dieses kann die Divergenz des Lichts für den Einsatz an einer einfachen Linse verändert werden (s. Abschnitt 3.1.1). Der rote Laser passiert zusätzlich noch einen Bandpass 760 – 780 nm, da das Laserspektrum sonst so breit wäre, dass ein Teil mit der Fluoreszenz den dichroischen Spiegel passiert und diese überdeckt.

Der Laserstrahl trifft dann auf ein Glasplättchen, an dem ca. 7% der Intensität reflektiert werden und mit einem Powermeter gemessen werden. Der transmittierte Anteil fällt auf einen dichroischen Spiegel (Semrock FF776-Di01-25x36 mit $R > 98\%$ bei 764 nm und $T > 93\%$ bei 789 nm für den roten Laser; AHF F38-M04 mit $R \approx 100\%$ bei 543 nm und $T > 95\%$ bei 561 nm für den grünen Laser) und wird dort großteils reflektiert.

Der darauffolgende Spiegel (Optics In Motion OIM101) ist elektronisch verstellbar. Der Winkel kann sowohl in x - als auch in y -Richtung (mit z als Propagationsrichtung des Lasers und y senkrecht auf der in Abb. 3.4 dargestellten Ebene) mithilfe einer Spule verstellt werden, ähnlich wie ein Lautsprecher. Dadurch wird der genauen Ort festgelegt, den wir auf der Probe betrachten. Die alternative Methode, den Ort zu ändern bestünde darin, die Probe unter einem unbeweglichen Laserstrahl zu bewegen.

Am darauffolgenden Klappspiegel wird entschieden, ob wir eine Probe unter einem kommerziellen Öl-Immersions-Mikroskopobjektiv (Nikon CFI-Plan-Apochromat-VC 100x mit einer NA von 1.4 [18]) oder hinter einer einfachen asphärischen Linse (NA von 0.77) untersuchen wollen. Unabhängig davon wird der Laserstrahl durch ein telezentrisches System ($4f$ -Aufbau) geschickt. Dieses hat den Vorteil, dass ein Lichtstrahl der unter einem bestimmten Winkel auf der einen Seite einfällt auf der anderen Seite unter dem selben Winkel austritt ohne jedoch den Abstand zur optischen Achse verändert zu haben. Dies erlaubt es uns, unter großen Winkeln zu scannen und dennoch etwas zentral durch die optischen Elemente zu kommen. Der mögliche Scanbereich vergrößert sich deshalb im Vergleich zu einem Aufbau ohne $4f$ -System.

Der Laser fällt fokussiert auf die Probe, wo Fluoreszenz anregt wird. Sowohl das Fluoreszenzlicht als auch der an der Probe reflektierte Teil des Lasers fallen wieder auf den bewegbaren Spiegel. Da der Laser bereits durch den Spiegel abgelenkt wurde und die Probe an einer davon abhängigen Stelle angeregt hat, sind Winkel und Position des Fluoreszenzlichts nach dem Spiegel für alle Spiegelpositionen identisch. Dies ist wichtig, damit die Fluoreszenz stets das Pinhole trifft.

Am dichroischen Spiegel wird die Fluoreszenz großteils transmittiert, der Laser großteils reflektiert. Dennoch ist der transmittierte Teil des Lasers viel heller als die Fluoreszenz. Deswegen wird der Laser mithilfe eines Langpass (Semrock 785 nm

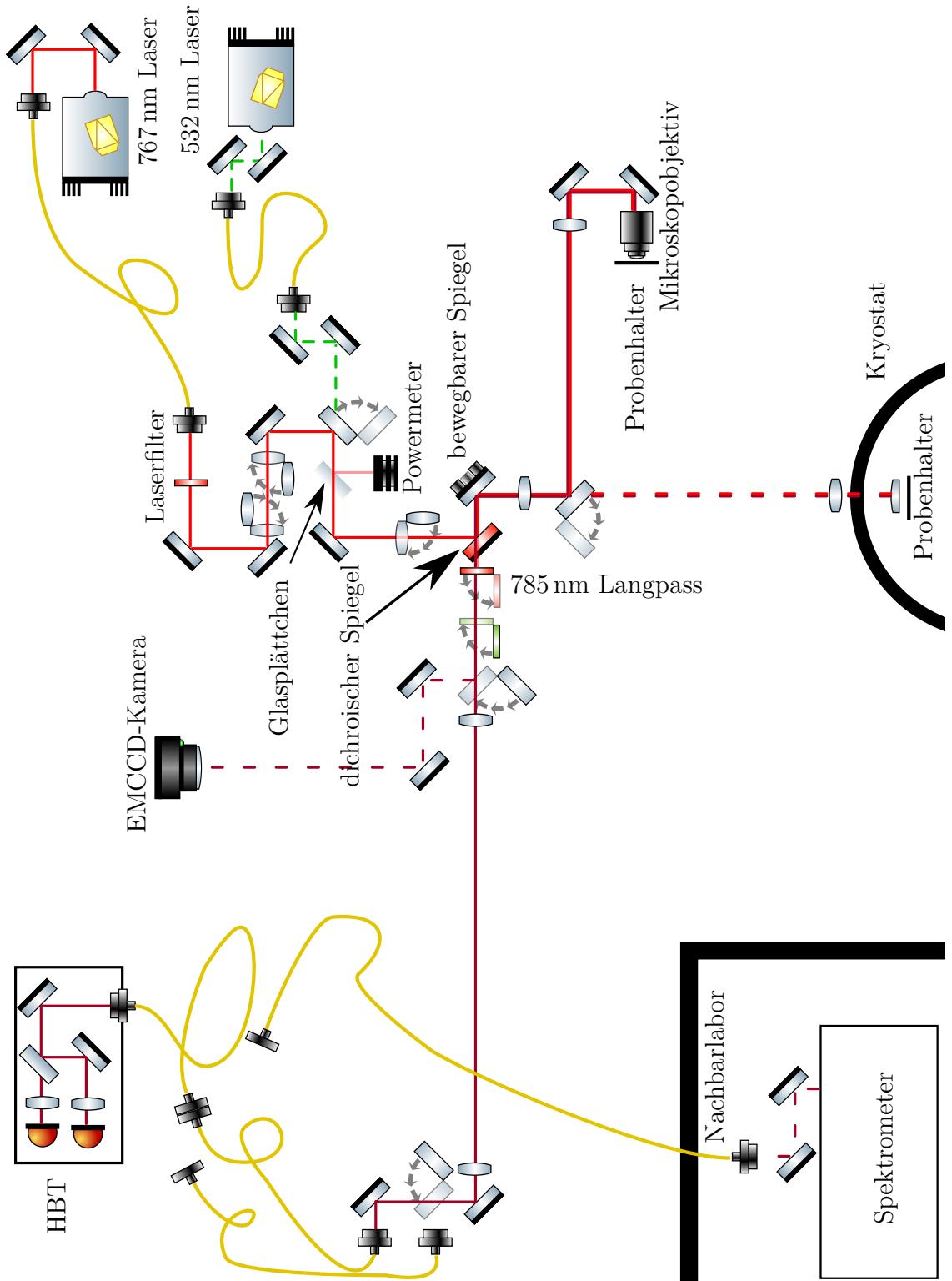


Abbildung 3.4: Schema des Versuchsaufbaus für einen Konfokalscan einer DBT-Probe. Eine ausführliche Erklärung zu den Elementen ist in Kapitel 3.2 gegeben.

RazorEdge ultrasteep long-pass edge filter) herausgefiltert. Dies ist möglich, weil der Laser aufgrund der Stokes-Verschiebung (2.1) kurzwelliger ist als das Fluoreszenzlicht.

Ist der darauffolgende Klappspiegel in den Strahlengang geklappt, wird das Bild auf eine EMCCD-Kamera (Andor iXon) abgebildet. Wenn nicht, folgt ein weiterer $4f$ -Aufbau zur Stabilisierung der Strahlposition bei kleinen Schwingungen im restlichen Aufbau.

Anschließend wird die Fluoreszenz fasergekoppelt. Der lichtleitende Kern der Faser (Radius: $4.5 \mu\text{m}$) dient dabei als Pinhole des Konfokalmikroskops. Im Fall eines Moleküls hinter der asphärischen Linse entspricht dies ungefähr dem Durchmesser, der aus Formel 3.7 hervorgeht. Die asphärische Linse ($f = 3.1 \text{ mm}$, NA= 0.77), die Linse des Faserkopplers ($f = 12 \text{ mm}$) und die beiden telezentrischen Systeme ergeben eine Gesamtvergrößerung von $M = 12.1$. Damit ergibt sich $R_{\text{Pinhole}} = 4.2 \mu\text{m}$. Für die rote Fluoreszenz der Moleküle und die grüne Fluoreszenz der NV-Zentren wurde je ein eigener Faserkoppler aufgebaut, da das genaue Verhalten an den Linsen wellenlängenabhängig ist und auch der Strahlversatz bei Transmission durch den dichroischen Spiegel und den Langpass nicht identisch sind.

Die Faser kann nun über ein Faser-Faser-Verbindungsstück entweder zu dem HBT oder zu einem Spektrometer im Nachbarlabor verbunden werden, um das Fluoreszenzlicht dort zu untersuchen.

Zusätzlich kann die Divergenz des Lasers noch bevor er das erste mal auf den dichroischen Spiegel trifft mittels einer Linse geändert werden. Das hat zur Folge, dass er defokussiert auf die Probe trifft und einen breiten Bereich ausleuchtet (wide field illumination). Dieser kann auf der Kamera abgebildet werden.

3.3 Untersuchte Probe

Wir untersuchen einzelne 7,8,15,16-Dibenzoterrylen-Moleküle (DBT) eingebettet in einen Anthracen Kristall (Ac).

Anthracen ist ein schwach in Ethern löslicher aromatischer Kohlenwasserstoff, der große, farblose und flache Kristalle bildet [19]. Das Absorptionsmaximum liegt zwischen 355 nm und 360 nm [20].

DBT ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff. Es hat, ähnlich wie Pentacen, Terrylen und einige weitere Moleküle Eigenschaften, die sie als gute Proben für Fluoreszenzexperimente auszeichnen [11]: hohe Absorptionsrate von S_0 zu S_1 , vergleichsweise schnelle Übergänge von T_1 zu S_0 und nur einen schwachen Franck-Gordon-Effekt.

DBT in Ac ist wie bereits in der Einleitung erwähnt eine der wenigen molekularen Einzelphotonenquellen, die bei Raumtemperatur stabil sind.

3.3.1 Probenherstellung

Das pulverförmige DBT wird in Toluol gelöst bis die Mischung eine blaue Farbe bekommt. Das ebenfalls pulverförmige Anthracen wird in Diethylether gelöst bis die Lösung leicht übersättigt ist (ca. 3 g/l).

Die beiden Lösungen können in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden. Bei hohen Konzentration (mehrere μmol DBT/Toluol pro Liter Ac/Diethylether) sind auf der fertigen Probe hell fluoreszierende Kristalle mit vielen nicht einzeln aufzulösenden Molekülen zu sehen. Am Rand dieser großen Kristallen befinden sich meist kleinere Anthracen-Kristalle mit nur wenigen, oft auch nur einem DBT-Molekül. Bei niedrigen Konzentration (fmol/l) sind in den großen Kristallen einzelne Emitter unterscheidbar.

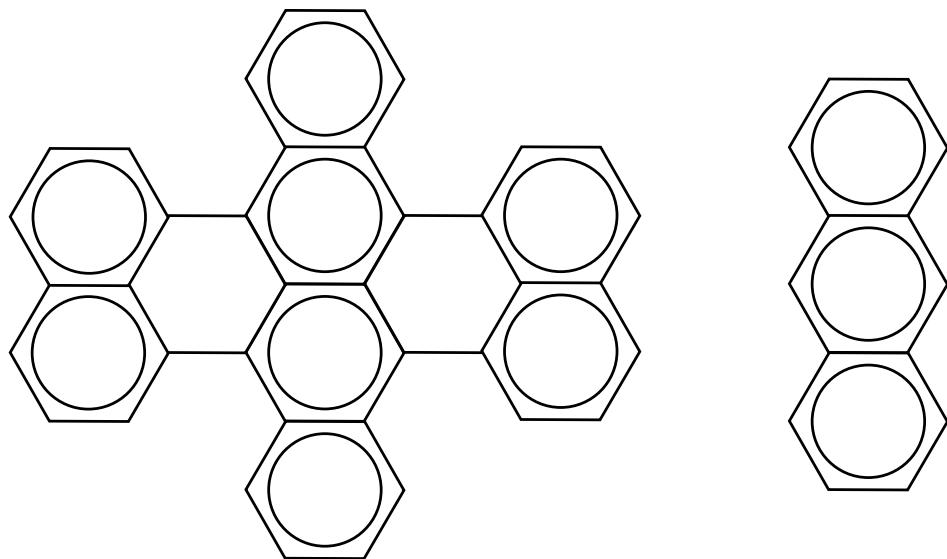


Abbildung 3.5: DBT-Molekül (links) und Ac-Molekül (rechts). Die geraden Striche stellen die Bindung zwischen je zwei Kohlenstoff-Atomen (nicht eingezeichnet) dar. Die Kreise stehen für die sechs delokalisierten Elektronen in den Ringen aus sechs Kohlenstoffatomen (Benzolringe)

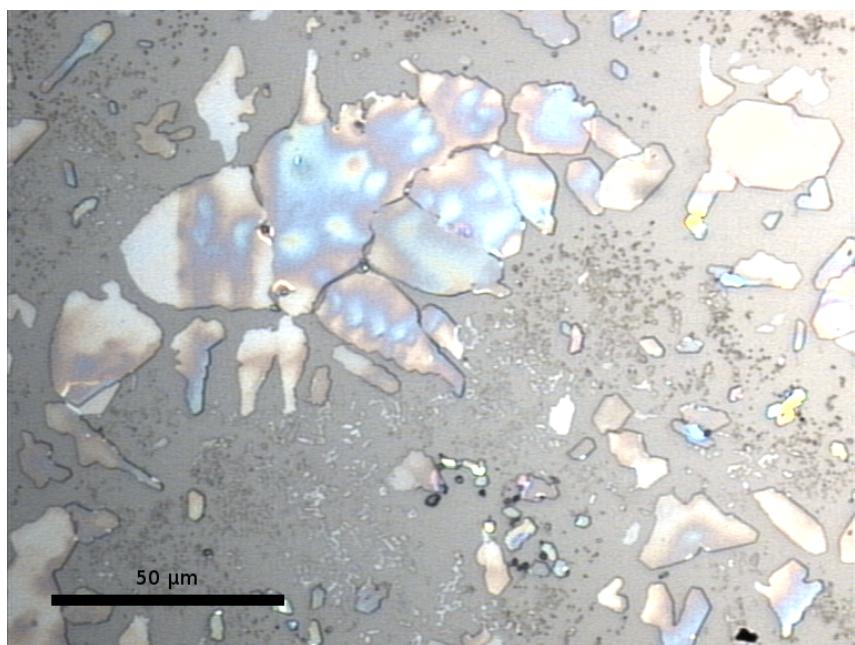


Abbildung 3.6: Anthracen-Kristalle auf einem Glasplättchen unter einem Lichtmikroskop bei 500-facher Vergrößerung

20 μl der gemischten Lösung werden mithilfe eines Spin-Coaters auf ein Glaspälttchen aufgetragen. Anfangs beträgt die Geschwindigkeit 3000 Umdrehungen pro Minute, wird aber nach einigen Sekunden auf 1500 Umdrehungen reduziert und dort noch für etwa eine Minute belassen. So verteilt sich die Lösung gleichmäßig über das Glasplättchen während Toluol und Diethylether verdampfen. Übrig bleiben großflächige Ac-Kristalle mit eingebetteten DBT-Molekülen. Eine Lichtmikroskopaufnahme eines solchen Kristalls ist in Abb. 3.6 zu sehen.

4 Messdaten und Auswertung

4.1 Bestimmung der Mikroskopeigenschaften mit NV-Zentren

Bevor mit dem Untersuchen einzelner Moleküle begonnen wurde, sollte überprüft werden, dass der Versuchsaufbau richtig funktioniert. Dazu wurde eine Probe untersuchen, deren Eigenschaften gut bekannt sind. Dadurch können Fehler bei der Probenherstellung ausgeschlossen werden. Hier wurde eine Diamantprobe mit Stickstofffehlstellenzentren (Nitrogen vacancy centers, NV-Zentren [21]) verwendet, die durch den 532 nm Laser angeregt wurde.

Nach einem großflächigen Scan der Probe auf dem Mikroskopobjektiv haben wurde ein Emitter ausgewählt und dessen $g^{(2)}$ -Funktion gemessen (Abb. 4.1), die darauf hindeutet, dass es sich tatsächlich um ein einzelnes NV-Zentrum handelt. Anschließend wurden mehrere kleinflächige Scans um diesen Emitter durchgeführt, wobei die x-y-Position des Scanbereichs konstant gehalten und die Fokusebene variiert wurde (Abb. 4.2 (a)).

Jeder x-y-Scan stellt die laterale 2D-Point-Spread-Function dar, da ein einzelnes NV-Zentrum im Rahmen der Auflösung als punktförmig angenommen werden kann.

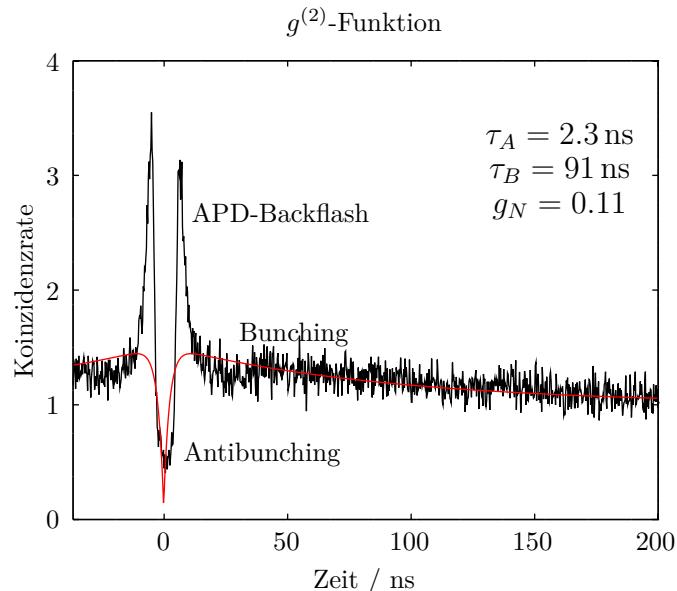


Abbildung 4.1: Korrigierte $g^{(2)}$ -Funktion des NV-Zentrums (schwarz) und Fit nach Formel (2.13) (rot). Das ausgeprägte Antibunching bei $\tau = 0$ deutet auf einen einzelnen Emitter hin. Die beiden scharfen Piks links und rechts der Null sind auf Rückreflexe an den APDs oder anderen Optiken des HBTs zurückzuführen. In später gemessenen $g^{(2)}$ -Funktion (z.B. Abb. 4.3 (b)) ist dieser Effekt durch ein zusätzliches Pinhole im HBT nicht mehr zu sehen.

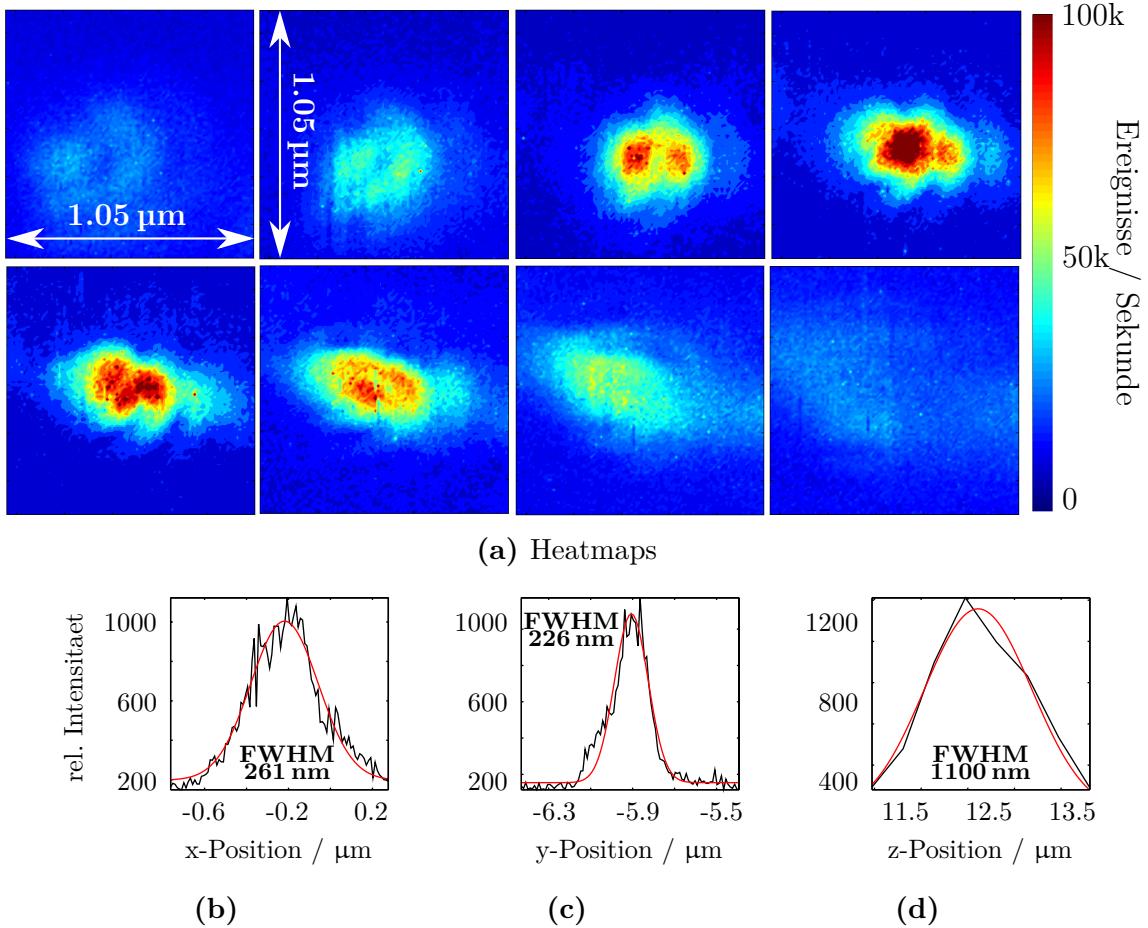


Abbildung 4.2: Point-Spread-Function eines NV-Zentrums unter dem Mikroskopobjektiv. **(a):** Aufnahmen eines NV-Emitters für verschiedene Fokusebenen. Der Scansbereich beträgt jeweils $(1.05 \times 1.05) \mu\text{m}$. Die Abstände in z-Richtung betragen $0.333 \mu\text{m}$. **(b)-(c):** Schwarz: x-, bzw. y-Verlauf durch das Maximum im vierten Scan von (a). Rot: Fit nach (4.1) an die Daten. **(d):** Schwarz: Intensität am Maximum der Scans in (a). Rot: Fit nach (4.1) an die Daten.

Wenn wir den Intensitätsverlauf durch das Maximum im Fokus (d.h. in der z-Ebene mit höchster Intensität) betrachten, können wir Rückschlüsse über die Qualität des Versuchsaufbaus ziehen. Um das Maximum zu ermitteln, haben wir ein Mittelungsverfahren durchgeführt. Idealerweise sollte die Point-Spread-Function Gleichung (3.1) folgen. Um dies zu überprüfen, wurde Gaußfit nach

$$I(x) = I_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x - x_c)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.1)$$

auf die gemessenen Intensitätsverläufe gelegt (Abb. 4.2 (b) und (c)). Der additive Faktor I_0 ist dabei durch die Dunkelzählrate der APDs und die schwache Fluoreszenz des Anthracens motiviert.

Die maximale Intensität in Abhängigkeit der z-Position des Emitters gibt Aufschluss über die axiale Point-Spread-Function. Auch an diese wurde ein Fit nach Formel (4.1) durchgeführt (Abb. 4.2 (d)).

Radiale und axiale Auflösung liegen nahe an den theoretischen Werten (Tab. 4.1). Das Setup ist gut ausgerichtet. Die theoretischen Werte können nur bei perfekter

Richtung	FWHM _{Rechnung} / nm	FWHM _{Gaußfit} / nm
x	183	261(10)
y	183	226(05)
z	641	1100(64)

Tabelle 4.1: Experimentelle Bestimmung der PSF mit Hilfe eines NV-Zentrums durch Gaußfit an die Messdaten (Abb. 4.2 (b)-(d)). Vergleich mit dem errechneten Werts für die Halbwertsbreite nach (3.4), bzw. (3.5). Zur Berechnung des theoretischen Wertes wurde eine monochromatische Emissionswellenlänge von $\lambda_d = 680$ nm angenommen, was etwa dem Maximum des Emissionsspektrums entspricht [21].

Ausrichtung aller optischen Elemente erreicht werden und unter der Annahme, dass die Elemente ideal sind.

4.2 Untersuchung an Einzelmolekülen

Nachdem wir uns davon überzeugt haben, dass der Versuchsaufbau prinzipiell funktioniert, wenden wir uns den Molekülen zu. Zunächst wollen wir die hergestellten Proben möglichst einfach charakterisieren und so Vergleichswerte für die spätere Messung unter der einzelnen Linse erlangen. Dazu verwenden wir wie schon bei den NV-Zentren den Pfad mit dem Öl-Immersions-Mikroskopobjektiv.

Ein Mikroskopobjektiv bietet gegenüber einer einzelnen Linse den Vorteil, dass chromatische Aberrationen ausgeglichen werden. Außerdem ist in der Regel der Sammelbereich so wie die Sammelleffizienz höher als bei einer einzelnen Linse. Das Öl als Immersionsmedium erlaubt zudem eine $NA > 1$, da das Immersionsöl einen Brechungsindex von ca. 1.5 hat.

Die zu charakterisierende Probe stammt aus einer DBT-Grundlösung unserer Kooperationspartner vom European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy (LENS) in Florenz. Wir haben sie auf $10 \mu\text{mol/l}$ verdünnt und nach dem Verfahren in Abschnitt 3.3.1 auf ein Glasplättchen aufgetragen. Es sind Region mit mehreren Einzelmittern entstanden (Abb. 4.3 (a)). Als zu untersuchenden Emitter wurde das hellste Molekül des Scans gewählt, welches in Abb. 4.3 (a) gekennzeichnet ist. Die Autokorrelationsfunktion (Abb. 4.3 (b)) zeigt einen deutlichen Antibunching-Dip, allerdings reicht dieser nicht bis 0.5. Es könnte sich auch um einen Anthracen-Kristall mit zwei DBT-Molekülen handeln.

Im zugehörigen Spektrum (Abb. 4.3 (d)) ist deutlich die Filterkante zu sehen. Diese ist entgegen der Erwartung nicht bei 785 nm sondern erst bei ca. 788 nm. Das Spektrometer wurde vor Beginn der Messungen mit einer Neon-Lampe kalibriert. Deren Emissionslinien liegen im Bereich um 600 nm. Es ist daher nicht auszuschließen, dass das Spektrometer im Bereich um 800 nm einen falschen Wert anzeigt. Dennoch weist das aufgenommene Spektrum starke Ähnlichkeit mit dem einer Untersuchung von Toninelli et al. [7] auf. Das Vergleichsspektrum (Abb. 4.4 (b)) hat bei ca. 790 nm das Maximum. Das von uns aufgenommene Spektrum wird genau dort mit dem 785 nm-Langpassfilter abgeschnitten, weshalb, in Abb. 4.3 (d) nur eine Abflachung zu sehen ist. Auch das lokale Minimum bei ca. 800 nm ist auf beiden Spektren zu sehen.

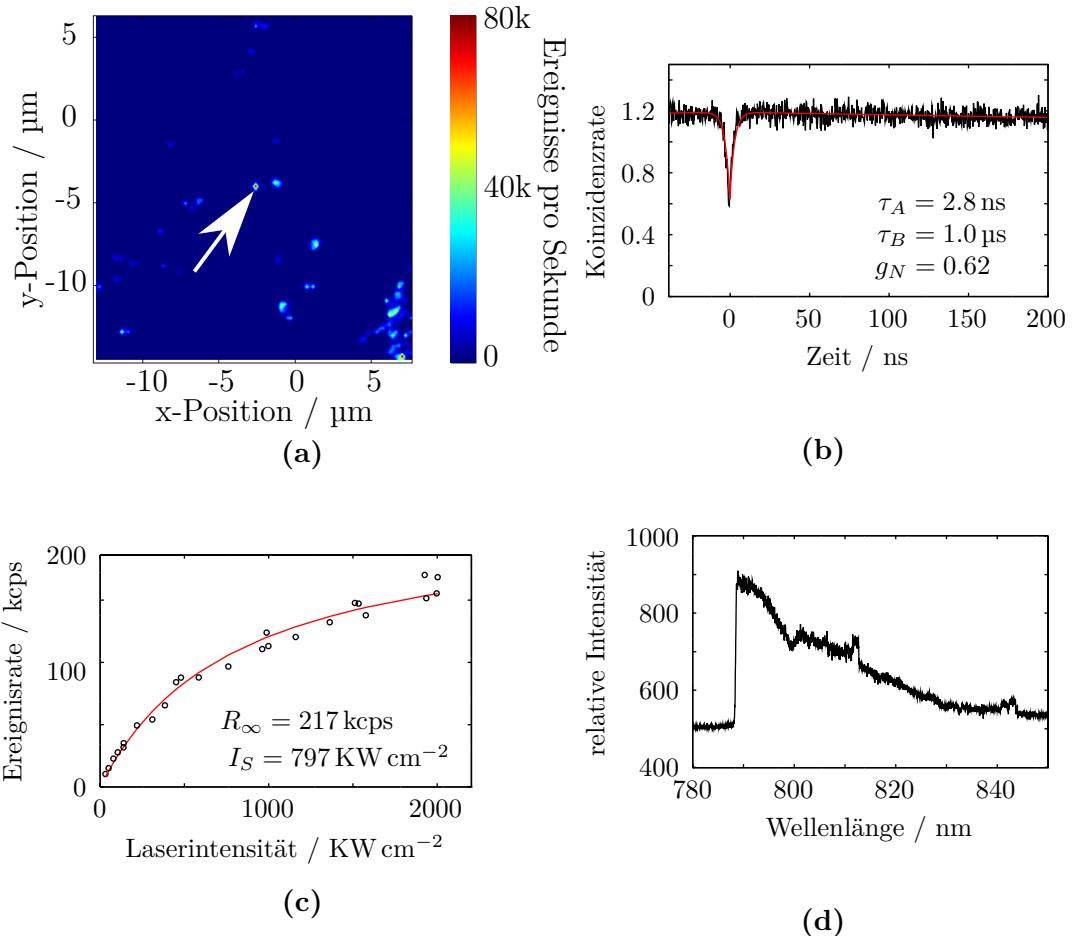


Abbildung 4.3: Charakterisierung eines Moleküls unter dem Mikroskopobjektiv. Alle Aufnahme stammen von demselben Molekül. (a) Großflächiger konfokaler Scan ($20.9 \times 20.9 \mu\text{m}$) um das untersuchte Molekül. (b) Korrigierte $g^{(2)}$ -Funktion des untersuchten Moleküls (schwarz) und Fit nach Formel (2.13) (rot). (c) Gemessene Sättigungskurve des Moleküls (schwarze Punkte) und Fit nach Formel (2.5) (rot). (d) Fluoreszenzspektrum des Moleküls. Bei 788 nm wurde das Spektrum durch einen Langpass abgeschnitten.

Eine Sättigungsmessung (Abb. 4.3 (c)) ergab eine Sättigungsleistung I_S von $797(66) \text{ KW cm}^{-2}$. Dieser Wert liegt in der selben Größenordnung wie der Vergleichswert (Abb. 4.4 (e)). Die Anregungsintensität während den Spektrum- und PSF-Messungen war im Bereich 1000 KW cm^{-2} . Die Laserintensität wurde anhand der Reflexion an einem Glasplättchen (Reflektivität $\approx 7\%$) und dem Strahlradius vor dem Objektiv ermittelt.

Eine *Widefield*-Aufnahme einer anderen Probe mit geringer Konzentration ist in Abb. 4.5 zu sehen.

4.2.1 Point-Spread-Function

Da wir beim Untersuchen von DBT mit anderen Wellenlängen arbeiten müssen als beim Untersuchen von NV-Zentren, sind Teile des Aufbaus nun anders, z.B. der dichroische Spiegel. Wir haben deshalb die Point-Spread-Function des im vorherigen Abschnitt untersuchten Moleküls aufgenommen (Abb. 4.6). Das Vorgehen ist analog

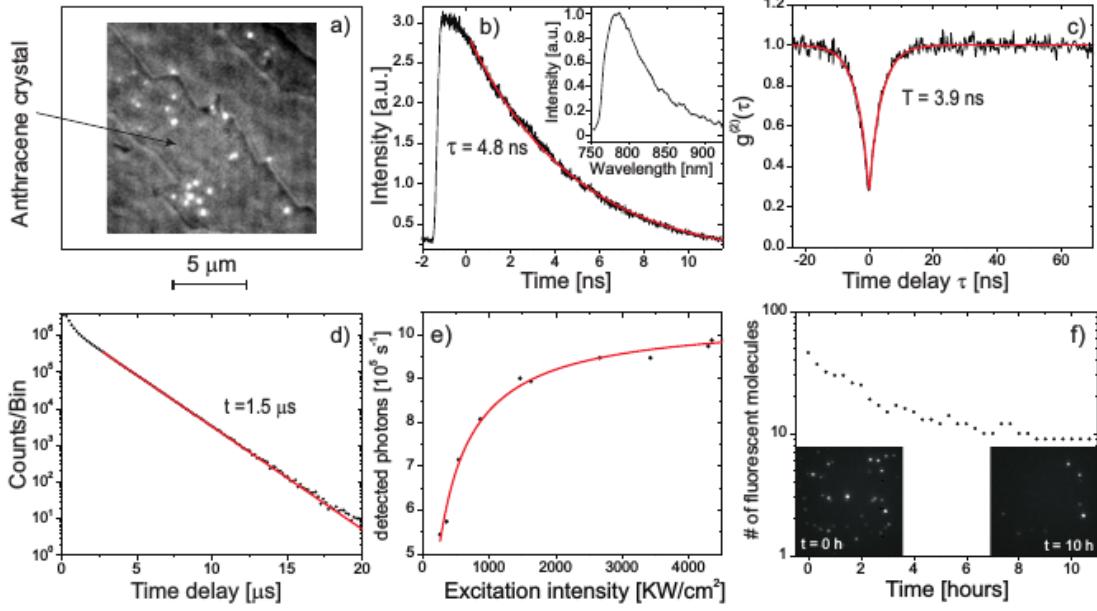


Abbildung 4.4: Vergleichswerte zu unseren Messungen aus [7] (a): *Widefield*-aufnahme mit sichtbaren Molekülen (b): Spektrum und Lebensdauer eines DBT-Moleküls (c): $g^{(2)}$ -Funktion eines Moleküls (d): Unkorrigierte $g^{(2)}$ -Funktion (e): Sättigungsmessung eines Moleküls (f): Anzahl der sichtbaren Moleküle im *Widefield*-Bild in Abhängigkeit der Zeit, die das Gebiet beleuchtet wurde

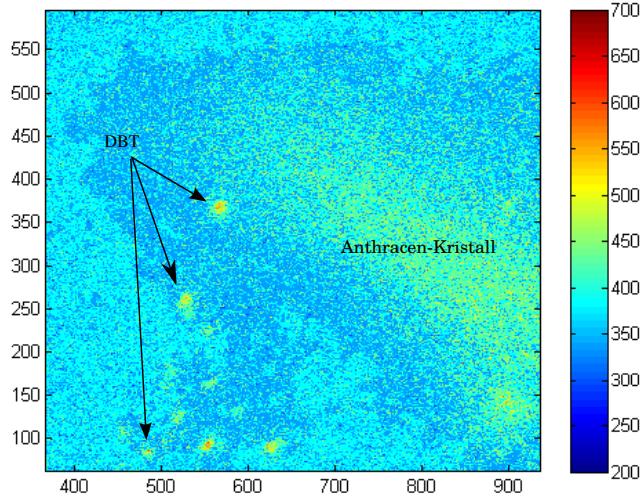


Abbildung 4.5: *Widefield*-Aufnahme einer anderen Molekülprobe unter dem Mikroskopobjektiv. Deutlich ist ein großer Anthracen-Kristall zu sehen, in dem mehrere helle Punkte, die DBT-Moleküle, eingebettet sind.

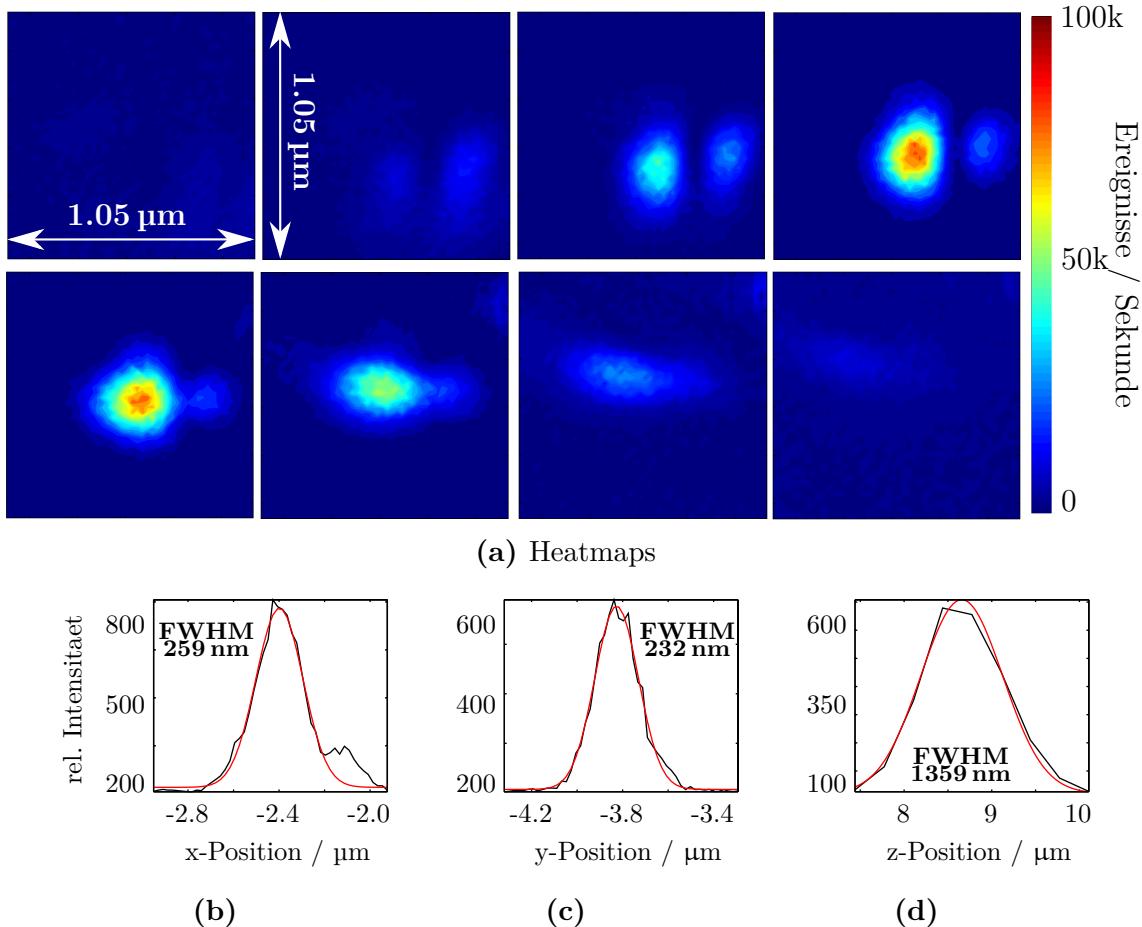


Abbildung 4.6: Point-Spread-Function eines Einzelmoleküls unter dem Mikroskopobjektiv. (a): Aufnahmen eines Moleküls für verschiedene Fokusebenen. Der Scanbereich beträgt jeweils $(1.05 \times 1.05) \mu\text{m}$. Die Abstände in z-Richtung betragen $0.333 \mu\text{m}$. (b)-(c): Schwarz: x-, bzw. y-Verlauf durch das Maximum im vierten Scan von (a). Rot: Fit nach (4.1) an die Daten. (d): Schwarz: Intensität am Maximum der Scans in (a). Rot: Fit nach (4.1) an die Daten.

zu den NV-Zentren. Unsere Ergebnisse für die Halbwertsbreiten (Tab. 4.2) stimmen besser mit den erwarteten Werten überein als bei den NV-Zentren. Diese Verbesserung wurde durch einen längeren Optimierungsprozess erreicht.

4.3 Moleküle unter einer einfachen asphärischen Linse

Für spätere Experimente (vgl. Kapitel 5) sollen die Moleküle in einem Kryostaten auf wenige Kelvin heruntergekühlt werden. Da herkömmliche Mikroskopobjektive nicht auf kryogene Temperaturen ausgelegt ist, verschieben sich die einzelnen Elemente innerhalb des Objektivs durch thermische Kontraktion. Dadurch geht die Eigenschaft Abbildungsfehler zu korrigieren weitgehend verloren. Um im Kryostaten Platz zu sparen, verwenden wir anstatt einem Objektiv eine einzelne asphärische Linse (Brennweite $f = 3.1 \text{ mm}$, NA=0.77). Dadurch tritt die in Kapitel 3.1.1 besprochene

Richtung	$\text{FWHM}_{\text{Rechnung}} / \text{nm}$	$\text{FWHM}_{\text{Gaußfit}} / \text{nm}$
x	241	259(05)
y	241	232(05)
z	847	1359(244)

Tabelle 4.2: Experimentelle Bestimmung der PSF mit Hilfe eines Einzelmoleküls unter dem Mikroskopobjektiv durch Gaußfit an die Messdaten (Abb. 4.6 (b)-(d)). Vergleich mit dem errechneten Werts für die Halbwertsbreite nach (3.4), bzw. (3.5). Zur Berechnung des theoretischen Wertes wurde eine monochromatische Emissionswellenlänge von $\lambda_d = 800 \text{ nm}$ angenommen.

chromatische Aberration auf, die wir mithilfe des ersten Teleskops (vgl. Kapitel 3.2) korrigieren.

Die Moleküle erscheinen hinter der einzelnen Linse wesentlich dunkler als mit dem Mikroskopobjektiv. Dies liegt daran, dass die Linse nur einen Teil des vom Molekül in alle Raumrichtungen ausgestrahlten Fluoreszenzlichts einsammelt. Dieser Bereich kann als Kreis angesehen werden, dessen Radius vom Sinus des maximalen Sammelwinkels α abhängt. Aus Gleichung (3.3) geht sofort hervor, dass die Fläche, in der Licht detektiert wird quadratisch von NA abhängt. Zusätzlich werden durch die chromatische Aberration Emissionswellenlängen, die nicht kollimiert aus der Linse kommen unterdrückt (Abb. 4.7).

Die Probe ist nicht identisch mit der, die wir beim Mikroskopobjektiv verwendet haben. Die Konzentration ist wesentlich geringer. Ein genauer Zahlenwert wird hier nicht angegeben, da diese Probe aus einer selbst erstellten Grundlösung hergestellt wurde, deren Konzentration wir nicht gemessen haben. Ein großflächiger Scan ist in Abb. 4.8 (a) dargestellt. Die Einzelemitter erzeugen etwa 10000 Zählereignisse pro

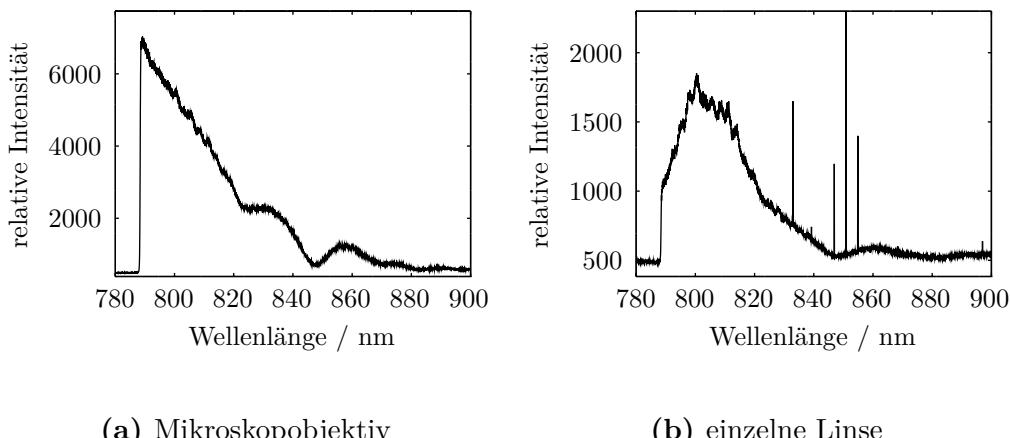


Abbildung 4.7: Spektrum eines Molekülensembles hinter dem Mikroskopobjektiv, bzw. hinter der einzelnen Linse. Die chromatische Aberration der Einzellinse ist gut dadurch zu erkennen, dass Wellenlängen, die nicht nahe 805 nm liegen unterdrückt werden. Bei den Ausreißern in (b) handelt es sich um hochenergetische kosmische Teilchen, die während der Messung eine Spur auf dem CCD-Chip der Spektrometer-Kamera hinterlassen haben.

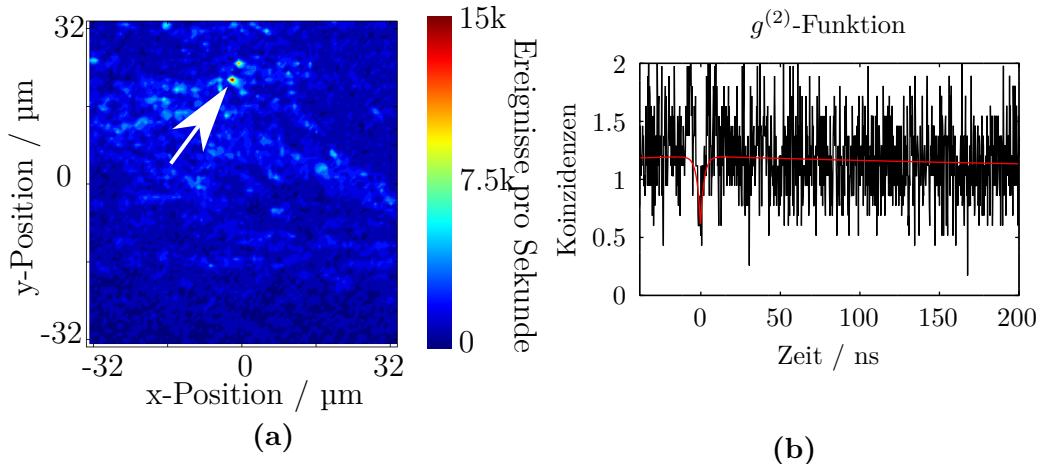


Abbildung 4.8: (a): Großflächiger konfokaler Scan ($32.5 \times 32.5 \mu\text{m}$) um das untersuchte Moleköl. (b): Korrigierte $g^{(2)}$ -Funktion des untersuchten Moleküls (schwarz) und Verlauf der Formel (2.13) mit den Parametern des Fits aus Abb. 4.6 (b) (rot)

Sekunde. Das Aufnehmen der $g^{(2)}$ -Funktion des markierten Emitters (Abb. 4.8 (b)) dauert aufgrund der geringen Ereignisrate sehr lange ($|g^{(2)}(\tau)| \propto I^2$) und das SNR wird sehr schlecht. Deswegen reicht der Antibunching-Dip nicht bis unter 0.5. Da auf der Probe jedoch mehrere Stellen mit ähnlichen Zählraten waren, und Blinkverhalten zu beobachten war, gehen wir davon aus, dass es sich dennoch um einen Einzelemitter handelt.

4.3.1 Point-Spread-Function

Auch für diesen Aufbau haben wir die Point-Spread-Function bestimmt (Abb. 4.9). Hierbei muss beachtet werden, dass die z-Abstände der Aufnahmen nicht äquidistant sind. Im Gegensatz zum Mikroskopaufbau, bei dem ein Piezo-Kristall allein durch seine Ausdehnung den Abstand der Probe zum Objektiv bestimmt hat, dehnt sich der Piezo hier aus und zieht sich rapide wieder zusammen, wodurch er ein Stück in eine bestimmte Richtung hüpfst. Beim nächsten Ausdehnprozess ist der Nullpunkt entsprechend verschoben. Da die genaue Länge des Sprungs nicht konstant ist, ist der z-Schritt zwischen den Scans ebenfalls nicht konstant. Der durchschnittlich Positionsunterschied pro Sprung wurde nachträglich auf $\Delta z = 0.790(55) \mu\text{m}$ bestimmt.

Richtung	$\text{FWHM}_{\text{Rechnung}} / \text{nm}$	$\text{FWHM}_{\text{Gaußfit}} / \text{nm}$
x	438	739(38)
y	438	414(11)
z	2801	5237(17)

Tabelle 4.3: Experimentelle Bestimmung der PSF mit Hilfe eines Moleküls unter der einzelnen asphärischen Linse durch Gaußfit an die Messdaten (Abb. 4.9 (b)-(d)). Vergleich mit dem errechneten Werts für die Halbwertsbreite nach (3.4), bzw. (3.5). Zur Berechnung des theoretischen Wertes wurde eine monochromatische Emissionswellenlänge von $\lambda_d = 800 \text{ nm}$ angenommen.

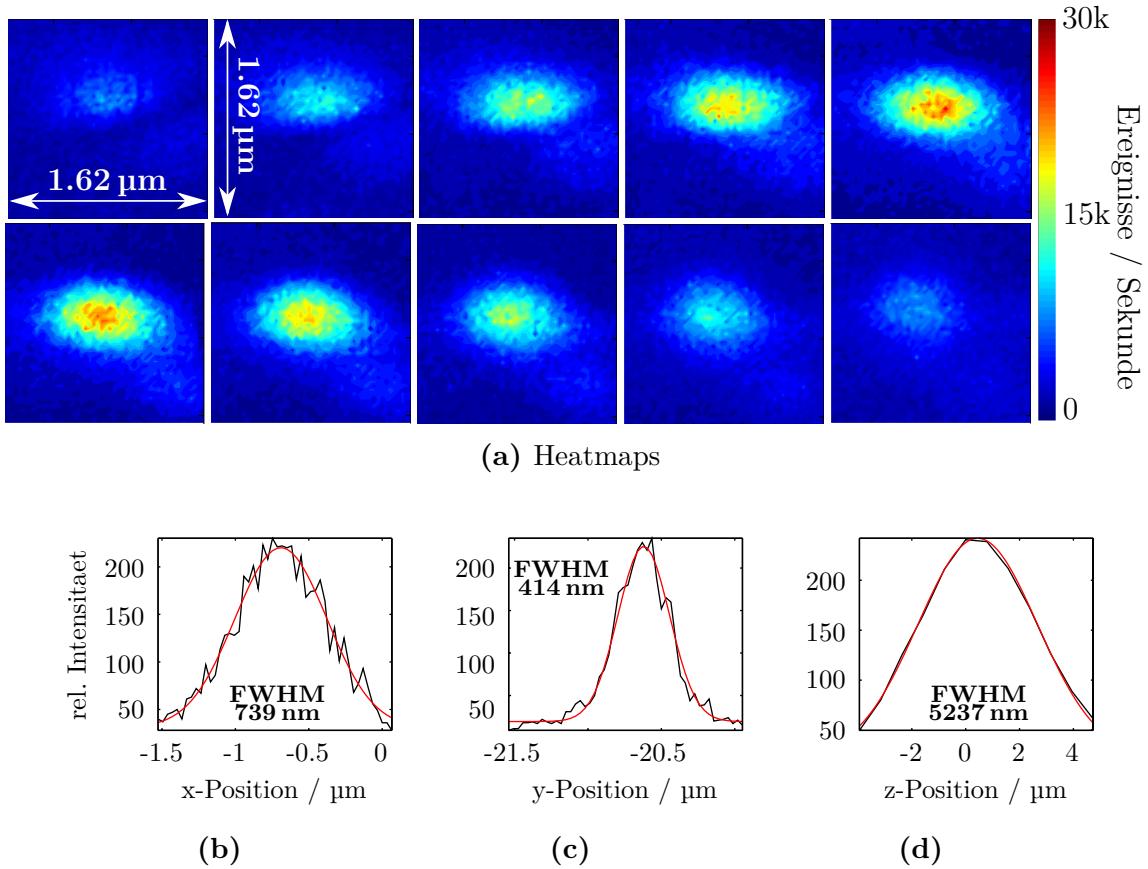


Abbildung 4.9: Point-Spread-Function eines Einzelmoleküls unter der asphärischen Linse. **(a):** Aufnahmen eines Moleküls für verschiedene Fokusebenen. Der Scansbereich beträgt jeweils $(1.62 \times 1.62) \mu\text{m}$. Die Abstände in z-Richtung betragen $0.333 \mu\text{m}$. **(b)-(c):** Schwarz: x-, bzw. y-Verlauf durch das Maximum im fünften Scan von (a). Rot: Fit nach (4.1) an die Daten. **(d):** Schwarz: Intensität am Maximum der Scans in (a). Rot: Fit nach (4.1) an die Daten.

Die Halbwertsbreite der PSF in y-Richtung (Tab. 4.3) entspricht fast perfekt den Erwartungen. In x-Richtung ist sie fast doppelt so breit. Das untersuchte Molekül befindet sich in y-Richtung fast am Rand des Scansbereichs, d.h. der Laserstrahl geht schräg und nicht zentral durch die asphärische Linse. Die schlechte x-Auflösung kann auf das schlechte Abbildungsverhalten der Linse in diesem Bereich zurückgeführt werden.

In z-Richtung weicht das System ähnlich stark ab wie in x-Richtung. Wie im vorherigen Absatz beschrieben ist der Abstand zwischen den einzelnen z-Ebenen nicht zwingend korrekt. Nicht gleichmäßig verteilte Messpunkte können die Halbwertsbreite ändern.

5 Zusammenfassung und Weiterführende Experimente

Mit dieser Arbeit sollten die vorbereitenden Schritte zur Untersuchung einzelner Moleküle bei kryogenen Temperaturen unternommen werden. Speziell wurde das kontrollierte Herstellen von Proben mit einzelnen molekularen Photonenquellen erlernt sowie ein konfokaler Mikroskopaufbau erweitert und auf seine Leistungsfähigkeit überprüft.

Eine DBT/Toluol-Lösung wurde in verschiedenen Verhältnissen mit einer Anthracen/Diethylether-Lösung vermischt. Damit konnten je nach Bedarf auf Glasplättchen Anthracen-Kristalle mit einzelnen oder sehr vielen eingeschlossenen DBT-Molekülen hergestellt werden.

Einzelne Moleküle waren unter einem Mikroskopobjektiv mit ca. 80 kcps sichtbar. Das Konfokalmikroskop arbeitete dabei nahe an der theoretischen optimalen Auflösung. Aufgenommene Spektren der DBT-Moleküle stimmen mit Spektren einer Vergleichsarbeit [7] überein.

Unter der einzelnen asphärischen Linse konnten ebenfalls einzelne Moleküle beobachtet werden. Erwartungsgemäß waren die Zählraten hier aufgrund der niedrigeren NA der Linse und der chromatischen Aberration nur bei ca. 15 kcps. Dadurch werden Untersuchungen an einzelnen Molekülen sehr langwierig und kontrastarm. Das Auflösungsvermögen liegt in der Nähe des theoretischen Optimums.

Der unmittelbar nächste Schritt ist das Betrachten von Molekülen unter der asphärischen Linse bei kryogenen Temperaturen. Dabei sollte das Seitenband der Emission verschwinden und der ZPL-Peak deutlich sichtbar sein. Mit einem Laser, dessen Wellenlänge auf der ZPL liegt, soll das Molekül resonant angeregt werden.

In einem nächsten Schritt soll das emittierte Licht an Nanostrukturen gekoppelt werden und deren Effekt auf die Emission bei kryogenen Temperaturen studiert werden. Während dieser Effekt bei Raumtemperatur schon untersucht wurde (z.B. in [22]), ist über das Verhalten bei tiefen Temperaturen bisher nur wenig bekannt.

Literaturverzeichnis

- [1] ALLEN, James S.: The Detection of Single Positive Ions, Electrons and Photons by a Secondary Electron Multiplier. In: *Phys. Rev.* 55 (1939), May, 966–971. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.55.966>. – DOI 10.1103/PhysRev.55.966
- [2] PLANCK, Max: Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 2 (1900), S. 202–204
- [3] CLAUSER, John F.: Experimental distinction between the quantum and classical field-theoretic predictions for the photoelectric effect. In: *Phys. Rev. D* 9 (1974), Feb, 853–860. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.9.853>. – DOI 10.1103/PhysRevD.9.853
- [4] EISAMAN, M. D. ; FAN, J. ; MIGDALL, A. ; POLYAKOV, S. V.: Invited Review Article: Single-photon sources and detectors. In: *Review of Scientific Instruments* 82 (2011), Nr. 7, 071101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3610677>. – DOI 10.1063/1.3610677
- [5] BRUNEL, Christian ; LOUNIS, Brahim ; TAMARAT, Philippe ; ORRIT, Michel: Triggered Source of Single Photons based on Controlled Single Molecule Fluorescence. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Oct, 2722–2725. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.2722>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.83.2722
- [6] MOERNER, W. E. ; FROMM, David P.: Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), Nr. 8, 3597–3619. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1589587>. – DOI 10.1063/1.1589587
- [7] TONINELLI, C. ; EARLY, K. ; BREMI, J. ; RENN, A. ; GÖTZINGER, S. ; SANDOGHDAR, V.: Near-infrared single-photons from aligned molecules in ultrathin crystalline films at room temperature. In: *Opt. Express* 18 (2010), Mar, Nr. 7, 6577–6582. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.18.006577>. – DOI 10.1364/OE.18.006577
- [8] HAKEN, Hermann ; WOLF, Hans C.: *Moleküophysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. – S. 157 – ISBN 3540435514
- [9] MÜLLER, M.: *Introduction to Confocal Fluorescence Microscopy*. Society of Photo Optical Instrumentation Engineers, 2006 (Tutorial Text Series). – ISBN 9780819460431
- [10] SCHIEMANN, Olav: *Handout zur Vorlesung ‘‘Spektroskopie und Molekülbau’’: Elektronenübergänge*. http://www.biopc.ch.tum.de/de/vorlesung/pc3/PC3_Elektronenuebergaenge.pdf. Version: 2005, Abruf: 29.10.2014

- [11] MOERNER, W.E. ; T.BASCHE ; ORRIT, M. ; WILD, U.P.: *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2007. – S. 25–39 <http://dx.doi.org/10.1002/9783527614714.ch1>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527614714>. – ISBN 9783527614714
- [12] SCHIETINGER, Stefan: *Investigation, Manipulation, and Coupling of Single Nanoscopic and Quantum Emitters*, Humboldt-Universität zu Berlin, Dissertation, 2012
- [13] Kapitel Grundzüge der Quantenoptik. In: MESCHEDE, Dieter: *Optik, Licht und Laser*. Vieweg+Teubner, 2008. – ISBN 978–3–8351–0143–2, 445–492
- [14] LASER COMPONENTS GMBH: *Single-Photon-Avalanche-Dioden*. http://www.lasercomponents.com/fileadmin/user_upload/home/Datasheets/1c/veroeffentlichung/single-photon-avalanche-dioden.pdf, Abruf: 29.09.2014
- [15] HANBURY BROWN, R. ; TWISS, R. Q.: A test of a new type of stellar interferometer on sirius. In: *Nature* 175 (1956), S. 1046–1048
- [16] SCHRÖDER, Tim: *Integrated photonic systems for single photon generation and quantum applications: Assembly of fluorescent diamond nanocrystals by novel nano-manipulation techniques*, Humboldt-Universität zu Berlin, Dissertation, 2012
- [17] WILHELM, Stefan ; GRÖBLER, Bernhard ; GLUCH, Martin ; HEINZ, Hartmut: *Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie*. http://www.cai.hhu.de/fileadmin/redaktion/Fakultaeten/Mathematisch-Naturwissenschaftliche_Fakultaet/CAI/Literatur/Die_konfokale_Laser_Scanning_Mikroskopie.pdf. Version: 2005
- [18] NIKON INSTRUMENTS: *CFI-Plan-APOCHROMAT-VC-Series*. http://www.nikoninstruments.com/en_DE/Products/Microscope-Objective-Lenses/APOCHROMAT-Objectives/CFI-Plan-APOCHROMAT-VC-Series, Abruf: 22.09.2014
- [19] ACHTEN, Christine: Anthracen. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-01-02675>, Abruf: 01.10.2014. In: *Thieme Römpf Online*
- [20] Kapitel Appendix: Characteristics of Fluorescent Organic Compounds. In: VALEUR, Bernard ; BERBERAN-SANTOS, Mario N.: *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2012. – ISBN 9783527650002, 521–550
- [21] JELEZKO, F. ; WRACHTRUP, J.: Single defect centres in diamond: A review. In: *physica status solidi (a)* 203 (2006), Nr. 13, 3207–3225. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200671403>. – DOI 10.1002/pssa.200671403. – ISSN 1862–6319
- [22] TAMINIAU, T H. ; STEFANI, F D. ; HULST, N F.: Single emitters coupled to plasmonic nano-antennas: angular emission and collection efficiency. In: *New Journal of Physics* 10 (2008), Nr. 10, 105005. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/10/10/105005>. – DOI 10.1088/1367-2630/10/10/105005

Lizenzrechtliches

Die Abbildungen 2.4, 3.1 und 3.4 enthalten Grafiken aus der ComponentLibrary von Alexander Franzen (<http://www.gwoptics.org/ComponentLibrary/>), veröffentlicht unter Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported-Lizenz.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe.

Berlin, den 12. Januar 2015

Tobias Kohl