

Untersuchungen zur spontanen Emission von organischen Farbstoffmolekülen in Schichtsystemen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der
Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Diplomphysiker Norbert Danz
geboren am 7. September 1972 in Jena

Gutachter

1. Prof. Dr. Richard Kowarschik, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Werner Blau, Trinity College Dublin
3. Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky, Technische Universität Braunschweig

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 10. Oktober 2003

Tag der öffentlichen Verteidigung: 23. Oktober 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Einordnung der Arbeit	3
1.2	Ziele und Gliederung der Arbeit	5
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Problemstellung	8
2.2	Greensche Funktion des Freiraums	9
2.3	Parallele Grenzflächen einseitig der Quelle	12
2.4	Lebensdauer der Dipolemission	15
2.5	Bemerkungen zur Integration	18
2.6	Beispiel eines einseitigen Dreischichtsystems	19
2.7	Zusammenhang mit der Quantentheorie	23
3	Theorie der spontanen Emission in allgemeinen Schichtsystemen	25
3.1	Feld eines Dipols im Vielschichtsystem	25
3.2	Strahlungsfeld von Quellen in Schichtsystemen	29
3.2.1	Fernfeldnäherung	29
3.2.2	Fluss der Strahlungsenergie	32
3.2.3	Spektrale Emission	34
3.3	Fluoreszenzlebensdauer in Resonatoren	35
3.3.1	Metallischer Resonator	36
3.3.2	Dielektrische Resonatoren	38
3.4	Zusammenfassung der theoretischen Beschreibung	42
4	Exakte Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer	44
4.1	Einführung	44
4.2	Experimentelle Anordnung	46
4.2.1	Aufbau für die Fluoreszenzanalyse	46

4.2.2	Vorbereitung der Proben	48
4.3	Korrektur der Lebensdaueremessung	48
4.3.1	Prinzip der Messung	48
4.3.2	Molekulares Modell	51
4.3.3	Anwendung auf die Box-Car-Integration	54
4.4	Ergebnisse und Diskussion	55
5	Molekulare Fluoreszenz in Schichtsystemen	61
5.1	Orientierungsabhängigkeit der Übergangsrate	62
5.2	Ionen als Quelle der Fluoreszenz	62
5.3	Fluoreszenz von organischen Farbstoffmolekülen an Grenzflächen	64
5.3.1	Einfluss der Emitterorientierung auf die Lebensdauer	64
5.3.2	Spektrale Eigenschaften	67
5.3.3	Beitrag von unterschiedlich orientierten Emittlern	70
5.4	Messung des Strahlungsfelds von Quellen in Schichtsystemen	71
5.4.1	Quelle der Fluoreszenz	71
5.4.2	Probenvorbereitung	72
5.4.3	Experimentelles System	73
5.4.4	Ergebnisse und Anwendungen	75
5.5	Messung der Fluoreszenzlebensdauer von molekularen Ensembles	78
5.5.1	Probenvorbereitung	78
5.5.2	Experimentelle Anordnung	79
5.5.3	Ergebnisse	81
5.6	Schlussfolgerungen	83
6	Zusammenfassung	87
6.1	Ergebnisse der Arbeit	87
6.2	Ausblick	89
	Literaturverzeichnis	90
	Symbolverzeichnis	100
	Ehrenwörtliche Erklärung	104
	Lebenslauf	105
	Veröffentlichungen	106

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einordnung der Arbeit

Die Phänomene, die bei der Wechselwirkung von Licht mit den Oberflächen von festen Körpern oder Flüssigkeiten entstehen, sind seit langer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. So wurde z. B. von Lord Rayleigh die Reflexion an ebenen Oberflächen [1] untersucht und von Fabry und Perot das berühmte spektroskopische Instrument vorgeschlagen [2]. Heute werden Vielschichtsysteme zur gezielten Beeinflussung der optischen Eigenschaften von Festkörperoberflächen in nahezu jedem optischen System eingesetzt. Sie sind damit zu einem unverzichtbaren Hilfsmittel in allen Bereichen der Physik geworden. Die analytische Beschreibung, welche beim Entwurf und der Analyse von optischen Systemen angewendet wird, geht auf Arbeiten aus der Mitte des 20. Jahrhunderts von Weinstein [3], Schuster [4] und Abeles [5] zurück.

Neben dieser Entwicklung wurden die Eigenschaften von Strahlungsquellen, welche in der Nähe von Grenzflächen angeordnet sind, zum Gegenstand des Interesses. Als Beispiel seien die Arbeiten von Sommerfeld [6, 7] vom Anfang des 20. Jahrhunderts genannt. In diesen wurde die Strahlungscharakteristik von verschiedenen Antennen auf der Erdoberfläche untersucht, um eine verbesserte Funkübertragung zu erreichen. Basierend auf der Quantenelektrodynamik [8] schlug Purcell 1946 den zu Sommerfelds Arbeiten alternativen Ansatz vor, die Emissionseigenschaften eines Emitters gezielt durch Strukturen in dessen Umgebung zu verändern [9].

Der Einfluss von Strukturen in der Nähe von einem angeregten Atom oder Molekül auf dessen Eigenschaften bei der spontanen Emission ist aktuell von großem Interesse. So treten in den Bereichen der physikalischen Optik und der physikalischen Chemie viele Beispiele und Anwendungen auf, bei denen diese Wechselwirkung beachtet werden

muss oder vorteilhaft genutzt werden kann. Letzteres beinhaltet die Optimierung von spontan emittierenden Lichtquellen wie anorganischen [10] oder organischen [11, 12, 13] LED (Abk. für “light emitting diode”). Bei der Fluoreszenzspektroskopie an dünnen Schichten und Vielschichtsystemen müssen die Interferenzeffekte an den Grenzflächen berücksichtigt werden [14, 15, 16, 17]. In der physikalischen Chemie haben in den letzten Jahren durch die angestrebte Miniaturisierung von biochemischen Nachweisen [18, 19] die in dieser Arbeit behandelten Oberflächen- und Nahfeldeffekte Interesse geweckt. Beispiele hierfür sind auf der Messung der Fluoreszenz von Farbstoffmolekülen als Markierung basierende Biosensoren [20, 21] oder hochdichte Arrays in der DNA-Analytik [22, 23].

Die Fluoreszenzlebensdauer ist eine experimentell zugängliche Emittereigenschaft bei der Problematik der spontanen Emission in einer nicht homogenen Umgebung. Die Änderung der Rate der Emission ist, neben den Strukturen selbst, von der Position des Emitters innerhalb des Systems abhängig. Dies gibt Anlass, die Lebensdauer für die Untersuchung des Nahfelds von einem Emitter, also ein Molekül als Sonde mit der Fluoreszenzlebensdauer als physikalischen Parameter, zu nutzen. Bei sensorischen Anwendungen hat dieses Verfahren den Vorteil, nur relative Intensitäten zu bestimmen und dadurch unabhängig von Störungen der absoluten Transmission des Systems zu arbeiten [24, 25, 26]. In der Lebensdauer-mikroskopie (engl.: fluorescence lifetime imaging microscopy, Abk. “FLIM”) [27, 28] kann eine Messung der Emissionslebensdauer von Farbstoffmolekülen als Markierung zur Steigerung des Kontrasts, der genaueren Quantifizierung der beobachteten Molekülanzahl oder der Unterscheidung verschiedener Bindungszustände dienen. Grenzflächeneffekte treten dabei, d. h. in biologischen Systemen, vor allem bei Beobachtungen an Membranen auf. Weitergehende Vorstellungen hinsichtlich einer auf der Lebensdauer basierenden Messung wurden ebenfalls für Verfahren in der Nahfeldmikroskopie [29, 30, 31] entwickelt.

Diese Beispiele veranschaulichen die Bedeutung und die Vielfalt der Anwendungen der in dieser Arbeit untersuchten Effekte. Obwohl die grundlegenden Prinzipien bereits seit Einführung der Quantenelektrodynamik bekannt sind, werden diese in letzter Zeit detailliert untersucht und angewendet, wie eine Bemerkung von S. Haroche belegt [32]:

“ Spontaneous emission, which has long been taken for an uncontrollable phenomenon, can now be ‘tailored’ more or less at will by placing the atom in a confined environment.”

1.2 Ziele und Gliederung der Arbeit

Schwerpunkte dieser Arbeit sind die theoretische Beschreibung und der experimentelle Nachweis von Effekten, die bei der Fluoreszenz von in Schichtsystemen angeordneten organischen Farbstoffmolekülen auftreten. Dabei wird insbesondere der Einfluss der Umgebung auf die Lebensdauer der spontanen Emission sowie die besonderen Eigenschaften organischer Moleküle im Vergleich zu ionischen Emittlern untersucht. Die zur Fluoreszenz eines Moleküls führenden molekularen Prozesse sind dabei eine wichtige Grundlage, jedoch nicht Gegenstand der Arbeit. Ausgehend von den Ergebnissen in der Literatur erfolgt deshalb die Diskussion von molekularen Abläufen im Text zusammenhängend mit – und bezogen auf – die Inhalte der Arbeit.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert: Zunächst wird in den Kapiteln 2 und 3 eine theoretische Beschreibung der Dipolemission in Schichtsystemen angegeben und beispielhaft der Einfluss von planaren Mikroresonatoren auf die Fluoreszenzlebensdauer diskutiert. Um die Effekte am Beispiel von organischen Farbstoffmolekülen nachzuweisen, wird in Kapitel 4 eine experimentelle Methode zur exakten Messung der Fluoreszenzlebensdauer vorgestellt. Mittels dieser Methode erfolgt in Kapitel 5 der experimentelle Nachweis der im theoretischen Teil beschriebenen Phänomene.

Die heute am meisten verwendete theoretische Beschreibung der Dipolemission in Schichtsystemen beruht auf dem rigorosen, elektrodynamischen Ansatz von Chance, Prock und Silbey (im folgenden Abk.: CPS) [33]. Dieser beschreibt mit der Methode der Greenschen Funktion das Feld eines Dipols, der sich nahe eines Systems aus planparallelen Schichten befindet. In Kapitel 2 wird diese Vorarbeit wiedergegeben. Da die Bestimmung der Reflexions- und Transmissionseigenschaften von Vielschichtsystemen sowie der Feldverteilungen in derartigen Anordnungen eine Standardaufgabe der Optik ist, soll in Anlehnung an diese Methoden ein Matrixformalismus zur Bestimmung der Feldverteilung im Schichtsystem entwickelt werden. Aus der Feldverteilung kann damit die Lebensdauer der spontanen Emission eines Dipolemitters bestimmt werden.

Die ebenfalls von CPS [33] vorgeschlagene Behandlung des Falles von einem Emitter innerhalb des Schichtsystems erfüllt nicht die aus den Maxwell-Gleichungen folgenden Forderungen hinsichtlich der Stetigkeit der Felder [34]. Weiterhin beinhalten z. B. die in [35, 36, 37, 38] behandelten Fälle nur Emitter, welche über einem Mehrschichtsystem oder in einer von zwei Halbräumen begrenzten Schicht angeordnet sind. Um das Feld des Emitters im gesamten Raum zu bestimmen, soll in Kapitel 3 der von CPS vorgeschlagene Ansatz auf den allgemeinen Fall von Mehrschichtsystemen erwei-

tert und auf die Bestimmung der Eigenschaften von spontan emittierenden Quellen im Schichtsystem angewendet werden. Beispielhaft wird die ortsabhängige Lebensdauer von Emittlern in unterschiedlichen Mikroresonatoren theoretisch untersucht.

Die Methode der Box-Car-Integration findet bei der Messung der Fluoreszenzlebensdauer Anwendung. In bildgebenden FLIM-Experimenten wird dieses Verfahren eingesetzt und dabei der Einfluss von beleuchtungsinduzierten Prozessen, die zur Deaktivierung der Farbstoffmoleküle führen, auf die Messung der Fluoreszenzlebensdauer beobachtet [39, 40]. Kapitel 4 enthält eine Demonstration dieses Effekts. Um eine reproduzierbare experimentelle Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer von organischen Farbstoffmolekülen zu erreichen, soll ein neues Schema der Messung entwickelt werden. Dieses muss eine von beleuchtungsinduzierten Prozessen unabhängige Messung der Fluoreszenzlebensdauer gewährleisten. Ziel ist dabei nicht die *Aufklärung* der molekularen Prozesse, die zu einer beleuchtungsinduzierten Deaktivierung der Farbstoffmoleküle führen. Vielmehr soll eine *Korrektur* des Einflusses von Bleicherscheinungen, ausgehend von einer phänomenologischen Beschreibung der experimentellen Werte aufgrund der Ergebnisse zur Fotozerstörung aus der Literatur, erfolgen.

Der experimentelle Nachweis der theoretisch in den Kapiteln 2 und 3 beschriebenen Effekte erfolgt in Kapitel 5. Experimente zur Bestimmung der ortsabhängigen Fluoreszenzlebensdauer wurden häufig mit den Ionen seltener Erden als Emitter [33, 41, 42, 43, 44] durchgeführt, welche hinsichtlich des Fluoreszenzspektrums und der Ensemblemittelung abweichende Eigenschaften von denen der Farbstoffmoleküle aufweisen [45]. Diese Unterschiede werden diskutiert und anschließend auf die Messung des Strahlungsfelds und der Fluoreszenzlebensdauer von Emitterensembles angewendet. Einerseits können dabei die Eigenschaften der Emitter vom experimentellen System verändert werden, wie am Beispiel des optischen Nahfeldmikroskops demonstriert wurde [46]. Andererseits sollen Änderungen dieser Eigenschaften für die Messung bei der Lebensdauer- [27, 28] oder der Nahfeldmikroskopie [29, 30, 47, 31] genutzt werden. Neue Arbeiten über die Fluoreszenzemission von molekularen Ensembles behandelten den Einfluss der Emitterumgebung auf dessen Eigenschaften [48, 49], jedoch nicht den Einfluss der experimentellen Apparatur und dabei insbesondere der Anregungs- und Nachweisbedingungen. Dem gegenüber wurde gezeigt, dass z. B. die numerische Apertur des optischen (Nachweis)Systems die spektralen Eigenschaften der Emission von Mikrokavitäten beeinflusst [50]. Ein ähnlicher Effekt sollte demzufolge ebenfalls bei der

Messung der Fluoreszenzlebensdauer in einer nicht homogenen Umgebung zu erwarten und zu beobachten sein. Gegenstand des 5. Kapitels ist damit einerseits die Anwendung der theoretischen Ergebnisse auf Ensembles von Farbstoffmolekülen, andererseits die daraus für die Lebensdauerermessung folgenden Konsequenzen.

In Kapitel 6 werden wichtige Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und Ansatzpunkte für weiterführende Untersuchungen angegeben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Problemstellung

Ein klassisches Modell für die spontane Lichtemission von angeregten Dipolemittern ist die gedämpfte harmonische Schwingung. In der elektrodynamischen Betrachtung wirkt durch Grenzflächen das Feld auf den Emitter zurück, so dass eine erzwungene gedämpfte harmonische Schwingung vorliegt. Dieser Fall wurde für die hier behandelten optischen Probleme durch Kuhn [51] skalar beschrieben. Demzufolge gehorcht die zeitliche Entwicklung des skalaren elektrischen Dipolmoments $p = |\vec{p}|$ der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}p(t) + b_0 \frac{\partial}{\partial t}p(t) + \omega_0^2 p(t) = \frac{e^2}{m} E_R(t) \quad , \quad (2.1)$$

wobei b_0 die Übergangsrate (bzw. Dämpfung), ω_0 die Kreisfrequenz, e die elektrische Ladung und m die Masse des oszillierenden Teilchens bezeichnen. Im homogenen Medium, d. h. ohne Gegenwart von Grenzflächen, verschwindet das reflektierte skalare elektrische Feld E_R am Ort des Dipols, und die Kreisfrequenz der Schwingung des Dipolmoments p beträgt $\tilde{\omega} = (\omega_0^2 - b_0^2/4)^{1/2}$. Da das oszillierende Dipolmoment die Quelle des elektrischen Felds ist, setzt man zur Lösung der inhomogenen Gleichung (2.1) im stationären Grenzfall die Größen gleicher Zeitabhängigkeit

$$p(t) = p_0 \exp(-i\omega t - \frac{b}{2}t) \quad ; \quad E_R(t) = E_0 \exp(-i\omega t - \frac{b}{2}t) \quad (2.2)$$

mit den Amplituden $p_0 \in \mathbb{R}$ und $E_0 \in \mathbb{C}$ an, so dass E_0 eine Phasenverschiebung gegenüber p beinhaltet. Dann folgt in der Näherung $\omega + \tilde{\omega} \approx 2\omega$ für die Rate und die

Kreisfrequenz der Emission

$$b = b_0 + \frac{e^2}{m\omega p_0} \text{Im}(E_0) \quad (2.3)$$

$$\omega - \tilde{\omega} \approx -\frac{e^2}{2m\omega p_0} \text{Re}(E_0) + \frac{1}{8\omega} (b - b_0)^2 \quad . \quad (2.4)$$

Aufgrund der Rückkopplung des Feldes auf den Emittor, beschrieben durch die rechte Seite der Gleichung (2.1), unterscheiden sich demzufolge die Rate (oder gleich bedeutend die Lebensdauer $\tau = 1/b$) und die Frequenz der spontanen Emission von der Emission im homogenen Dielektrikum. Die theoretische Beschreibung dieser Effekte erfordert die Kenntnis des reflektierten Feldes an der Position des Emittors.

Im allgemeinen Fall müssen sowohl das Dipolmoment \vec{p} als auch das elektrische Feld \vec{E} vektoriell beschrieben werden. Die vereinfachte Darstellung in Gleichung (2.1) soll den grundlegenden Effekt und die Notwendigkeit der folgenden theoretischen Überlegungen verdeutlichen. In diesem Kapitel werden dafür die Grundlagen aus der Literatur vorgestellt, welche die Eigenschaften eines strahlenden Dipols in der Nähe eines Schichtsystems beschreiben. Zunächst wird die Greensche Funktion für dieses Problem im homogenen Dielektrikum und anschließend für ein System aus planparallelen Schichten nahe des Emittors aufgestellt. Mit diesen Resultaten erfolgt in Abschnitt 2.4 die Bestimmung der Übergangsrates mit einem vektoriellen Ansatz. Dabei wird hier, als ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit, zur Beschreibung des elektrischen Felds im Schichtsystem eine Matrixformulierung auf dieses Problem angewendet [52]. Diese ist in Kapitel 3 auf Emittor, die innerhalb eines Schichtsystems angeordnet sind, zu erweitern.

2.2 Greensche Funktion des Freiraums

Chance, Prock und Silbey [33] schlugen eine rigorose, auf der klassischen Elektrodynamik [53] basierende Beschreibung des Dipolproblems an Grenzflächen vor. Dieser Ansatz soll hier als Einführung und als Grundlage für Kapitel 3 wiedergegeben werden.

Ausgangspunkt sind die Maxwell'schen Gleichungen im Zeitbereich für die elektrische Feldstärke \vec{E} , die dielektrische Verschiebung \vec{D} , die magnetische Feldstärke \vec{H} , die magnetische Induktion \vec{B} sowie die Ladungsdichte ρ und die Stromdichte \vec{j}

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

Die Felder werden mathematisch durch im allgemeinen komplexwertige Größen beschrieben. Der physikalisch messbare Wert wird dabei durch den Realteil der entsprechenden komplexen Größe repräsentiert. Für den Fall linearer, isotroper und nicht dispersiver Medien sind die Gleichungen (2.5) bis (2.8) über die Permeabilität μ und die Permittivität ε gemäß

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon(\vec{r})\varepsilon_0\vec{E}(\vec{r}, t) \quad ; \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu(\vec{r})\mu_0\vec{H}(\vec{r}, t) \quad (2.9)$$

verknüpft. Die Größen ε_0 und μ_0 sind die Permittivität bzw. die Permeabilität des Vakuums. Im folgenden sollen für die angestrebte Beschreibung von optischen Phänomenen nur nicht magnetische Medien mit $\mu(\vec{r}) \equiv 1$ behandelt werden. Als Materialparameter wird neben der Permittivität ε auch der Brechungsindex bzw. die Brechzahl $n(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r})^2$ verwendet.

Im homogenen Medium ($\varepsilon = \text{konst.}$) gehorcht das Feld einer zeitlich proportional zu $\exp(-i\omega t)$ oszillierenden Stromverteilung $\vec{j}(\vec{r}, t)$ der Gleichung

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) - k^2 \vec{E}(\vec{r}, t) = i\omega\mu_0 \vec{j}(\vec{r}, t) \quad , \quad (2.10)$$

wobei die Wellenzahl k durch $k^2 = \omega^2 \varepsilon \varepsilon_0 \mu_0$ definiert ist. Das elektrische Feld kann deshalb aus den Quellen, hier aus der Verteilung der Stromdichte $\vec{j}(\vec{r}, t)$, mit einer Greenschen Funktion $\bar{\bar{G}}$ nach

$$\vec{E}(\vec{r}) = i\omega\mu_0 \int \bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{j}(\vec{r}') d^3 r' \quad (2.11)$$

berechnet werden. Wegen Gleichung (2.10) muss dafür die Greensche Funktion $\bar{\bar{G}}$ der Differentialgleichung

$$\nabla \times \nabla \times \bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}') - k^2 \bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}') = \bar{\bar{I}} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.12)$$

genügen. $\bar{\bar{G}}$ ist ein Tensor zweiter Stufe und $\bar{\bar{I}}$ der Einheitstensor. Das Problem besteht zunächst in der Konstruktion von einer Greenschen Funktion entsprechend Gleichung (2.12). Die Gleichungen (2.10) und (2.12) sind inhomogene, vektorielle Wellengleichungen. Deshalb geht man von vektoriellen Wellenfunktionen \vec{N} aus, die der homogenen Gleichung

$$\nabla \times \nabla \times \vec{N}(\vec{r}) - k^2 \vec{N}(\vec{r}) = 0 \quad (2.13)$$

genügen. Derartige Funktionen können aus einer skalaren, “generierenden” Funktion $\xi(\vec{r})$ und einem konstanten Vektor \vec{c} durch die Operationen

$$\vec{M}(\vec{r}) = \nabla \times [\xi(\vec{r})\vec{c}] \quad ; \quad \vec{N}(\vec{r}) = \frac{1}{k} \nabla \times \nabla \times [\xi(\vec{r})\vec{c}] \quad (2.14)$$

konstruiert werden, wenn ξ die skalare Wellengleichung $\nabla^2 \xi(\vec{r}) - k^2 \xi(\vec{r}) = 0$ erfüllt [53]. Zwischen den Vektorwellenfunktionen \vec{N} und \vec{M} besteht aufgrund von (2.14) die Symmetrie

$$\vec{M}(\vec{r}) = \frac{1}{k} \nabla \times \vec{N}(\vec{r}) \quad ; \quad \vec{N}(\vec{r}) = \frac{1}{k} \nabla \times \vec{M}(\vec{r}) \quad . \quad (2.15)$$

Um im folgenden Systeme paralleler Grenzflächen zu beschreiben, wählt man als generierende Funktion die Lösung der skalaren Wellengleichung

$$\xi_{e/o}(\vec{r}) = J_l(\rho\nu) \frac{\cos(l\varphi)}{\sin(l\varphi)} \exp(ihz) \quad (2.16)$$

in Zylinderkoordinaten $\vec{r} = \rho\vec{e}_\rho + \varphi\vec{e}_\varphi + z\vec{e}_z$ mit den normierten Basisvektoren $\vec{e}_\rho, \vec{e}_\varphi, \vec{e}_z$ sowie $\vec{c} = \vec{e}_z$. J_l ist die Besselfunktion erster Gattung der Ordnung l ; e und o indizieren die bezüglich $\varphi = 0$ symmetrische (“even”) bzw. antisymmetrische Lösung (“odd”). Aufgrund der Tatsache, dass ξ der skalaren Wellengleichung genügt, sind die Parameter ν und h mit der Wellenzahl k verknüpft

$$k^2 = \nu^2 + h^2 \quad . \quad (2.17)$$

Einsetzen von (2.16) in die Gleichungen (2.14) liefert zwei Sätze von “zylindrischen” Vektorwellenfunktionen

$$\vec{M}_{e/o}(\vec{r}, h) = e^{ihz} \left[\mp \frac{lJ_l(\rho\nu)}{\rho} \frac{\sin(l\varphi)}{\cos(l\varphi)} \vec{e}_\rho - \frac{\partial J_l(\rho\nu)}{\partial \rho} \frac{\cos(l\varphi)}{\sin(l\varphi)} \vec{e}_\varphi \right] \quad (2.18)$$

$$\vec{N}_{e/o}(\vec{r}, h) = \frac{e^{ihz}}{k} \left[ih \frac{\partial J_l(\rho\nu)}{\partial \rho} \frac{\cos(l\varphi)}{\sin(l\varphi)} \vec{e}_\rho \mp \frac{ilh}{\rho} J_l(\rho\nu) \frac{\sin(l\varphi)}{\cos(l\varphi)} \vec{e}_\varphi \right. \\ \left. + \nu^2 J_l(\rho\nu) \frac{\cos(l\varphi)}{\sin(l\varphi)} \vec{e}_z \right] \quad . \quad (2.19)$$

Die Greensche Funktion des Freiraums kann nun mit diesen Funktionen und dem dyadischen Produkt¹

$$\vec{A}\vec{B} = \sum_n \sum_m \vec{e}_n A_n B_m \vec{e}_m \quad (2.20)$$

¹ $\vec{A}\vec{B}$ bezeichnet das dyadische bzw. Tensorprodukt der Vektoren \vec{A} und \vec{B} , im Gegensatz zum Skalarprodukt $\vec{A} \cdot \vec{B} = \sum_m A_m B_m$.

dargestellt werden. Mit der Notation $\vec{M}_e \vec{M}_e = \vec{M}_e \vec{M}_e + \vec{M}_o \vec{M}_o$ für die dyadischen Produkte der Wellenfunktionen und dem Kronecker-Symbol $\delta_{l,0}$ erhält man

$$\begin{aligned} \vec{G}_0(\vec{r}, \vec{r}') &= -\frac{1}{k^2} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \vec{e}_z \vec{e}_z + \frac{i}{4\pi} \int_0^\infty d\nu \sum_{l=0}^\infty \frac{2 - \delta_{l,0}}{\nu h} \\ &\times \begin{cases} \left[\vec{M}_{e_{l\nu}}(\vec{r}, h) \vec{M}_{e_{l\nu}}(\vec{r}', -h) + \vec{N}_{e_{l\nu}}(\vec{r}, h) \vec{N}_{e_{l\nu}}(\vec{r}', -h) \right]_{z \geq z'} \\ \left[\vec{M}_{e_{l\nu}}(\vec{r}, -h) \vec{M}_{e_{l\nu}}(\vec{r}', h) + \vec{N}_{e_{l\nu}}(\vec{r}, -h) \vec{N}_{e_{l\nu}}(\vec{r}', h) \right]_{z \leq z'} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.21)$$

zur Berechnung des Felds einer harmonisch oszillierenden Stromverteilung im homogenen Dielektrikum [54].²

2.3 Parallele Grenzflächen einseitig der Quelle

Im allgemeinen Fall ist die Permittivität ε , und damit auch die Wellenzahl k , ortsabhängig. Hier soll der spezielle Fall von stückweise konstanten Materialparametern ε behandelt werden. Dann folgen aus den Gleichungen (2.6) und (2.8) die Übergangsbedingungen an der Grenzfläche der zwei Medien 1 und 2

$$\vec{e}_{n_1} \times \vec{E}_1 + \vec{e}_{n_2} \times \vec{E}_2 = 0 \quad (2.22)$$

$$\vec{e}_{n_1} \times \vec{H}_1 + \vec{e}_{n_2} \times \vec{H}_2 = \vec{j}_s \quad (2.23)$$

mit den Oberflächennormalenvektoren \vec{e}_{n_i} und der Flächenstromdichte \vec{j}_s . Tritt keine Flächenstromdichte $\vec{j}_s = 0$ an der Grenzfläche auf, dann sind die Tangentialkomponenten von beiden Feldern stetig.

Im folgenden wird zur Beschreibung von planparallelen Schichten angenommen, dass die stückweise stetige Permittivität ε nur eine Funktion der Koordinate z ist³ $\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(z)$. Dieser Fall ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht und motiviert die Wahl von $\vec{c} = \vec{e}_z$ bei der Konstruktion der Greenschen Funktion in Abschnitt 2.2. Jetzt können ebenfalls die Parameter $\nu = k_{\parallel}$ und $h = k_{\perp}$ mit der zu den Grenzflächen parallelen bzw. senkrechten Komponente des Wellenvektors assoziiert werden. Weiterhin beinhaltet die Wellenfunktion \vec{M} nur zu den Grenzflächen parallele Anteile der elektrischen Feldstärke, so dass \vec{M} transversal elektrisch (“TE”) polarisierte Felder repräsentiert. Aufgrund der Orthogonalität beider Vektorwellenfunktionen nach Gleichung (2.15) kann analog \vec{N} mit dem elektrischen Feld von transversal magnetisch (“TM”) polarisierten Feldern assoziiert werden.

²Eine ausführlichere Darstellung ist den angegebenen Referenzen zu entnehmen.

³Diese Bedingung beinhaltet ebenfalls die Forderung nach ebenen Grenzflächen ohne Rauheit.

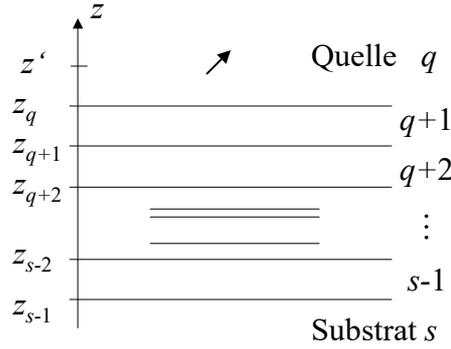


Abbildung 2.1. Koordinaten, Anordnung der Quelle und Notation im Fall eines Systems aus parallelen Schichten, die einseitig vom Emitter ($z = z'$) angeordnet sind. Die Schichten mit den entsprechenden transversalen Koordinaten sind mit steigenden Indizes $q \dots s$, beginnend mit dem Halbraum der Quelle, bezeichnet.

In diesem Kapitel wird der Fall eines Emitters über einem Vielschichtsystem aus Abbildung 2.1 behandelt. Das Medium mit dem Index q , welches die Quelle enthält, ist zunächst unendlich in den oberen Halbraum ausgedehnt. In diesem Halbraum wird das Feld der Quelle als Superposition des Felds im homogenen Dielektrikum, repräsentiert durch \bar{G}_0 , und das vom Schichtsystem reflektierte Feld \bar{G}_q^B dargestellt [53]. Damit erhält man den Ansatz

$$\bar{G}(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} \bar{G}_0(\vec{r}, \vec{r}') + \bar{G}_q^B(\vec{r}, \vec{r}') & z \geq z_q \\ \bar{G}_m^B(\vec{r}, \vec{r}') & z < z_q \end{cases} \quad (2.24)$$

für die Greensche Funktion einer Quelle über einem Schichtsystem. Um die Übergangsbedingungen (2.22) und (2.23) zu erfüllen, müssen die zusätzlichen Felder mit den Indizes $m \geq q$ von der Form

$$\bar{G}_m^B(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{4\pi} \int_0^\infty dk_\parallel \sum_{l=0}^\infty \frac{2 - \delta_{l,0}}{k_\parallel k_{q\perp}} \times \left\{ \begin{array}{l} [c_m \vec{M}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}, -k_{m\perp}) + c'_m \vec{M}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}, k_{m\perp})] \vec{M}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}', k_{q\perp}) \\ + [f_m \vec{N}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}, -k_{m\perp}) + f'_m \vec{N}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}, k_{m\perp})] \vec{N}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}', k_{q\perp}) \end{array} \right\}_{z \leq z'} \quad (2.25)$$

sein [33]. Der Index B ("Bottom") deutet den Geltungsbereich $z \leq z'$ der Greenschen Funktion an. Dabei ist k_\parallel die Tangential- und $k_{m\perp} = \sqrt{k_m^2 - k_\parallel^2}$ die Normalkomponente des Wellenvektors in dem Medium mit der Wellenzahl $|\vec{k}_m| = \omega \sqrt{\varepsilon_m \varepsilon_0 \mu_0}$. Aufgrund des Terms $\exp\{ik_{m\perp} z\}$ in den Vektorwellenfunktionen stellt Gleichung (2.25) eine Superposition von Wellen dar, die sich aufwärts ($+k_{m\perp}$) und abwärts ($-k_{m\perp}$) im Schichtsystem ausbreiten; das elektrische Feld setzt sich aus der Wirkung aller Feld-

komponenten mit der Integration über alle Wellenzahlen zusammen. Die Koeffizientenfunktionen c_m, c'_m, f_m und f'_m in den unterschiedlichen Schichten werden an der Grenzfläche $m \rightarrow m+1$, also bei $z = z_m$, aus den Übergangsbedingungen (2.22) und (2.23) der elektrischen und magnetischen Feldstärke bestimmt. Für die Greensche Funktion sind diese Forderungen gleichbedeutend mit

$$\vec{e}_z \times \vec{\bar{G}}_m(\vec{r}, \vec{r}') = \vec{e}_z \times \vec{\bar{G}}_{m+1}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.26)$$

$$\vec{e}_z \times \nabla_{\vec{r}} \times \vec{\bar{G}}_m(\vec{r}, \vec{r}') = \vec{e}_z \times \nabla_{\vec{r}} \times \vec{\bar{G}}_{m+1}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.27)$$

und verknüpfen damit die Koeffizienten der Schichten m und $m+1$. Der Index \vec{r} am Nabla-Operator soll die Differentiation nach der Koordinate \vec{r} andeuten. Da beide Vektorwellenfunktionen in den Gleichungen (2.18) und (2.19) linear unabhängig sind, folgen aus den Übergangsbedingungen (2.26) und (2.27) je zwei Gleichungssysteme für jede Vektorwellenfunktion \vec{N} bzw. \vec{M} . Diese Gleichungssysteme können, aufgrund der Linearität der Gleichungen (2.5) bis (2.8), in der Form

$$\begin{pmatrix} c_{m+1} \\ c'_{m+1} \end{pmatrix} = \hat{C}_m \begin{pmatrix} c_m \\ c'_m \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} f_{m+1} \\ f'_{m+1} \end{pmatrix} = \hat{F}_m \begin{pmatrix} f_m \\ f'_m \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

mit den Übergangsmatrizen

$$\begin{aligned} \hat{C}_m &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{k_{m\perp}}{k_{m+1\perp}}\right) e^{-i(k_{m\perp} - k_{m+1\perp})z_m} & \left(1 - \frac{k_{m\perp}}{k_{m+1\perp}}\right) e^{i(k_{m\perp} + k_{m+1\perp})z_m} \\ \left(1 - \frac{k_{m\perp}}{k_{m+1\perp}}\right) e^{-i(k_{m\perp} + k_{m+1\perp})z_m} & \left(1 + \frac{k_{m\perp}}{k_{m+1\perp}}\right) e^{i(k_{m\perp} - k_{m+1\perp})z_m} \end{pmatrix} \quad (2.29) \\ \hat{F}_m &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(\frac{k_m}{k_{m+1}} + \frac{k_{m\perp} k_{m+1}}{k_{m+1\perp} k_m}\right) e^{-i(k_{m\perp} - k_{m+1\perp})z_m} & \left(\frac{k_m}{k_{m+1}} - \frac{k_{m\perp} k_{m+1}}{k_{m+1\perp} k_m}\right) e^{i(k_{m\perp} + k_{m+1\perp})z_m} \\ \left(\frac{k_m}{k_{m+1}} - \frac{k_{m\perp} k_{m+1}}{k_{m+1\perp} k_m}\right) e^{-i(k_{m\perp} + k_{m+1\perp})z_m} & \left(\frac{k_m}{k_{m+1}} + \frac{k_{m\perp} k_{m+1}}{k_{m+1\perp} k_m}\right) e^{i(k_{m\perp} - k_{m+1\perp})z_m} \end{pmatrix} \quad (2.30) \end{aligned}$$

formuliert werden [52]. Die Wirkung des Schichtsystems kann man dann zu den Matrizen

$$\hat{C}^B = \hat{C}_q \hat{C}_{q+1} \dots \hat{C}_{s-1} \quad ; \quad \hat{F}^B = \hat{F}_q \hat{F}_{q+1} \dots \hat{F}_{s-1} \quad (2.31)$$

mit dem Index B (“Bottom”) für das unter der Quelle befindliche Schichtsystem zusammenfassen. Formal genügen die Felder im unteren Halbraum $z \leq z'$ den Beziehungen

$$\begin{pmatrix} c_s \\ c'_s \end{pmatrix} = \hat{C}^B \begin{pmatrix} 1 + c_q \\ c'_q \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} f_s \\ f'_s \end{pmatrix} = \hat{F}^B \begin{pmatrix} 1 + f_q \\ f'_q \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Dabei rührt der Summand 1 von der Greenschen Funktion des Freiraums $\vec{\bar{G}}_0$ her und repräsentiert in dieser Darstellung die Quellterme⁴ nach Gleichung (2.24). Der Term

⁴In $\vec{\bar{G}}_0$ ist der Term $\vec{M}_{\sigma 1 k_{\parallel}}(\vec{r}, -k_{q\perp}) \vec{M}_{\sigma 1 k_{\parallel}}(\vec{r}', k_{q\perp})$ ebenfalls enthalten. Dieser entspricht damit dem Quellterm der durch c_q repräsentierten Felder. Die analoge Aussage gilt für f_q .

$-k^{-2}\delta(\vec{r}-\vec{r}')\vec{e}_z\vec{e}_z$ aus \vec{G}_0 ist in (2.32) nicht inbegriffen. Er hat jedoch nur Auswirkungen auf das Feld am Ort des Emitters.

Neben der Quelle existieren keine aus dem Substrat oder Superstrat einlaufenden Wellen. Deshalb werden die Gleichungssysteme (2.32) mit den Randbedingungen $c'_s = f'_s = 0$ im Substrat und $c_q = f_q = 0$ im Superstrat gelöst. Diese Randbedingungen verhindern weiterhin die Existenz von Feldern, welche exponentiell mit dem Abstand von Grenzflächen anwachsen. Als Lösung erhält man die Koeffizienten des elektrischen Feldes im gesamten System. Für den oberen Halbraum gilt

$$c'_q = -\frac{\hat{C}_{2,1}^B}{\hat{C}_{2,2}^B} \quad ; \quad f'_q = -\frac{\hat{F}_{2,1}^B}{\hat{F}_{2,2}^B} \quad . \quad (2.33)$$

Diese Koeffizientenfunktionen sind, obwohl im Text aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit angegeben, von den Komponenten des Wellenvektors und den Schichtdicken aller Medien des Systems abhängig. Zur Berechnung der Felder wurden dazu glatte, ebene Grenzflächen ohne Rauheit angenommen. Diese Annahmen treffen in vielen Fällen beim Entwurf von optischen Schichtsystemen zu, wenn die Ebenheit der Grenzflächen klein gegen die Wellenlänge der Strahlung ist.

Dieser Abschnitt bildet die Grundlage für die Berechnung des Einflusses von Systemen aus planparallelen Schichten auf die Lebensdauer der Emission von Dipolemittern. Der hier vorgestellte Ansatz wird in Kapitel 3 auf Schichtsysteme beidseitig der Quelle erweitert. In diesem Zusammenhang wird dann auch das Strahlungsfeld der Quellen diskutiert.

2.4 Lebensdauer der Dipolemission

Die Kenntnis der Felder von Quellen nahe eines Schichtsystems kann nun, wie in Abschnitt 2.1 angedeutet, zur klassischen Berechnung des Einflusses der Grenzflächen auf die spontane Emissionsrate von Dipolemittern genutzt werden. Ausgangspunkt ist der aus den Maxwell-Gleichungen abgeleitete Poyntingsche Satz

$$\nabla \cdot \vec{S} = -\frac{dw}{dt} - \vec{j} \cdot \vec{E} \quad (2.34)$$

mit dem Poyntingvektor \vec{S} und der Energiedichte des elektromagnetischen Felds w . Im stationären Grenzfall, also für kleine Dämpfung gegen die Kreisfrequenz $b \ll \omega$, verschwindet die Änderung der Energiedichte der Felder im zeitlichen Mittel über die Dauer einer Periode $2\pi/\omega$

$$\lim_{b/\omega \rightarrow 0} \left\langle \frac{dw}{dt} \right\rangle_{\frac{2\pi}{\omega}} = 0 \quad . \quad (2.35)$$

Dann beträgt die über schnelle Oszillationen gemittelte Rate der Energiedissipation

$$b = \operatorname{Re} \left[\langle \nabla \cdot \vec{S} \rangle_{\frac{2\pi}{\omega}} \right] = -\operatorname{Re} \left[\langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle_{\frac{2\pi}{\omega}} \right] = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[\vec{j}^* \cdot \vec{E} \right] \quad . \quad (2.36)$$

Ein harmonisch oszillierender (Punkt)Dipol am Ort \vec{r}_0 mit der Zeitabhängigkeit des Dipolmoments $\vec{p}(t) \sim e^{-i\omega t}$ wird durch die (komplexwertige) Stromdichte

$$\vec{j}(\vec{r}) = -i\omega \vec{p} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (2.37)$$

beschrieben. Einsetzen der Gleichungen (2.11) und (2.37) in (2.36) liefert die Rate

$$b = \frac{1}{2} \mu_0 \omega^3 \operatorname{Im} \left[\vec{p}^*(\vec{r}) \bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}) \vec{p}(\vec{r}) \right] \quad . \quad (2.38)$$

Das ist die verallgemeinerte Formulierung von Gleichung (2.3) in Abschnitt 2.1, um vektoriell den Einfluss von Schichtsystemen auf die Rate der spontanen Emission zu beschreiben. Dabei wurde in Gleichung (2.37) der Emitter als punktförmige Stromdichte beschrieben. Deshalb kann (2.38) nur auf Emitter mit einer verglichen zur Wellenlänge kleinen Ausdehnung angewendet werden. Diese Bedingung ist im Fall von fluoreszierenden Ionen oder kleinen, organischen Farbstoffmolekülen mit Ausdehnungen von etwa 0,1 nm bzw. 1 nm und einer Emissionswellenlänge der Größenordnung 500 nm erfüllt. Derartige Emitter zeigen weiterhin Raten der spontanen Emission von $b \lesssim 10^9 \text{ s}^{-1}$, so dass beim Vergleich zu $\omega \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ im sichtbaren Spektralbereich auch die stationäre Beschreibung gerechtfertigt ist.

Die Rate b_0 der spontanen Emission im homogenen Medium ist experimentell meist leicht zugänglich. Weil die Greensche Funktion im Abschnitt 2.3 am Ort der Quelle durch die Superposition $\bar{\bar{G}} = \bar{\bar{G}}_0 + \bar{\bar{G}}_q$ dargestellt wurde, kann Gleichung (2.38) als eine auf die Rate b_0 normierte Rate geschrieben werden. Das hat den Vorteil, dass die relativen Änderungen b/b_0 , unabhängig vom absoluten Dipolmoment \vec{p} , theoretisch modelliert werden. Zusätzlich weisen reale Emitter immer auch strahlungslose Prozesse der Deaktivierung des angeregten Zustands auf, die in der hier behandelten Beschreibung nicht durch die Umgebung des Emitters (also das Schichtsystem) beeinflusst werden sollen. Der Anteil von emittierenden Übergängen an der gesamten Rate des Energieabbaus des angeregten Zustands wird durch die Quanteneffizienz Q beschrieben. Damit gilt für die relative Rate der Emission

$$\frac{b}{b_0} = 1 + \frac{\mu_0 \omega^3 Q}{2b_0} \operatorname{Im} \left[\vec{p}^*(\vec{r}) \bar{\bar{G}}_q(\vec{r}, \vec{r}) \vec{p}(\vec{r}) \right] \quad . \quad (2.39)$$

Einsetzen des klassischen Ergebnisses für die Emissionsrate eines angeregten Dipols im homogenen Medium [55]

$$b_0 = \frac{1}{12\pi} \mu_0 \omega^3 k (\vec{p} \cdot \vec{p}^*) \quad (2.40)$$

liefert das Ergebnis von Gleichung (2.39) für parallel (\parallel) bzw. senkrecht (\perp) zu den Grenzflächen angeordnete Emittter

$$\frac{b_{\perp}}{b_0} = 1 + \frac{3}{2}Q \int_0^{\infty} dk_{\parallel} \operatorname{Re} \left[\frac{k_{\parallel}^3}{k_{q\perp} k_q^3} f'_q e^{2ik_{q\perp} z'} \right] \quad (2.41)$$

$$\frac{b_{\parallel}}{b_0} = 1 + \frac{3}{4}Q \int_0^{\infty} dk_{\parallel} \operatorname{Re} \left[\frac{k_{\parallel}}{k_{q\perp} k_q} c'_q e^{2ik_{q\perp} z'} - \frac{k_{\parallel} k_{q\perp}}{k_q^3} f'_q e^{2ik_{q\perp} z'} \right] . \quad (2.42)$$

Die Koeffizientenfunktionen c' und f' sind, wie bereits erwähnt, explizit abhängig von k_{\parallel} . Deshalb stellen die Integrale in den Gleichungen (2.41) und (2.42) die Entwicklung von Änderungen des Dipolfelds nach zylindrischen Vektorwellenfunktionen mit der Tangentialkomponente des Wellenvektors k_{\parallel} als Entwicklungsvariable dar. Die Integranden

$$\kappa_{\perp}(k_{\parallel}) = \operatorname{Re} \left[\frac{k_{\parallel}^3}{k_{q\perp} k_q^3} f'_q e^{2ik_{q\perp} z'} \right] \quad (2.43)$$

$$\kappa_{\parallel}(k_{\parallel}) = \operatorname{Re} \left[\frac{k_{\parallel}}{k_{q\perp} k_q} c'_q e^{2ik_{q\perp} z'} - \frac{k_{\parallel} k_{q\perp}}{k_q^3} f'_q e^{2ik_{q\perp} z'} \right] \quad (2.44)$$

sind die Wechselwirkungs- oder Koppelkoeffizienten zwischen dem Emittter und der entsprechenden Feldkomponente im Schichtsystem. Deshalb kann der Effekt jeder Feldkomponente auf die Übergangsrate aus den Wechselwirkungskoeffizienten κ abgelesen werden, wobei sich die Änderung der Übergangsrate aus der Summe der Wirkung aller Feldkomponenten zusammensetzt. Da über alle Werte $0 \leq k_{\parallel} < \infty$ integriert wird, beinhaltet diese Darstellung nicht nur Effekte von Strahlung in den Freiraum oder in geführte Wellen, sondern auch die Wechselwirkung des Emitters mit evaneszenten Feldern an Grenzflächen von hoch brechenden Medien oder Metallen.

Die Ergebnisse (2.41) und (2.42) sind für einen Emittter in einem verlustfreien Dielektrikum gültig. Verluste, welche z. B. durch die Absorption vom den Dipol umgebenden Medium bedingt sind, werden mit der Quanteneffizienz Q des Emitters in diesem Medium assoziiert. Diese Annahme stellt meist keine Einschränkung für die Beschreibung von experimentellen Befunden dar, da etwa organische Farbstoffmoleküle wenig bzw. nicht im Spektralbereich ihrer Fluoreszenz absorbieren. Die Gültigkeit der stationären Beschreibung und der Annahme einer infinitesimalen Ausdehnung der Quelle wurden oben bereits diskutiert.

Weiterhin verknüpfen die Gleichungen (2.41) und (2.42) die Rate der Strahlungsemission eines angeregten Dipolemitters im Schichtsystem b mit der entsprechenden Rate im homogenen Dielektrikum b_0 und der Quanteneffizienz Q . Alle drei Parameter sind experimentell zugänglich. Allerdings ist die Quanteneffizienz eines strahlenden

Übergangs nur schwer genau, meist nur über einen Vergleich mit bekannten Quellen, zu bestimmen [56]. Misst man jedoch die Rate bzw. die Lebensdauer der Fluoreszenzemission eines Moleküls an verschiedenen Orten im Schichtsystem, dann liefert die Regression der experimentellen Werte die Parameter Q und b_0 . Die letztgenannte Größe ist experimentell genau zu bestimmen und ermöglicht den Vergleich zwischen theoretischem Modell und Experiment. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 5.5 näher erläutert und angewendet.

2.5 Bemerkungen zur Integration

Zur Bestimmung der Felder oder der Übergangsrates eines Dipolemitters, z. B. nach den Gleichungen (2.41) und (2.42), muss über alle Moden des Systems integriert werden. Allerdings weisen die Integranden Polstellen auf. Deshalb soll die (numerische) Berechnung kurz angesprochen werden.

Die Funktionen c'_q und f'_q enthalten nach Gleichung (2.33) Matrixelemente aus den Gleichungen (2.29) bzw. (2.30). Dadurch treten im Integranden Faktoren der Art $k_{m\perp}^{-1} = (k_m^2 - k_{\parallel}^2)^{-1/2}$ auf. Diese zeigen Unstetigkeitsstellen bei $k_{\parallel} = k_m$ mit $k_m^2 = \omega^2 \varepsilon_m \varepsilon_0 \mu_0$ und $\text{Im}(\varepsilon_m) \geq 0$ [57]. Weiterhin existieren Pole bei den geführten Wellen des Systems. Diese un stetigen Stellen des Integranden haben einen positiven Imaginärteil, da in dem hier diskutierten Fall die elektromagnetischen Wellen durch die Ausbreitung keine Verstärkung erfahren können. (Bei der Berechnung von $k_{m\perp} = (k_m^2 - k_{\parallel}^2)^{1/2}$ ist deshalb stets die Lösung mit dem positiven Imaginärteil zu wählen.)

Die un stetigen Stellen liegen also in der oberen komplexen Halbebene, und der Integrand ist in der unteren komplexen Halbebene analytisch. Das Integral in den Gleichungen (2.41) und (2.42) kann deshalb auf den in Abbildung 2.2 skizzierten Wegen berechnet werden. Ist die genaue Lage der Pole bekannt, ist die Integration entlang des

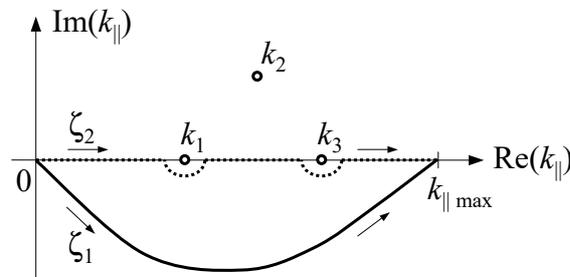


Abbildung 2.2. Mögliche Integrationswege ζ in der komplexen Ebene zur Berechnung der Lebensdauer von Dipolübergängen. Die Polstellen wurden willkürlich mit $k_1 \dots k_3$ bezeichnet.

Wegs ζ_2 in Abbildung 2.2 möglich. Die Berechnungen in dieser Arbeit wurden, um das Problem der exakten Bestimmung von Polstellen zu vermeiden, entlang des Wegs ζ_1 berechnet. Als obere Grenze der Integration genügt dabei ein endlicher Wert. Dieser legt prinzipiell fest, bis zu welcher Eindringtiefe evaneszente Felder an den Grenzflächen berücksichtigt werden. Es ist nur zu beachten, dass Start- und Endpunkt der Integration reell sind. Für eine ausführlichere Diskussion der numerischen Behandlung von derartigen Problemen sei z. B. auf [57, 58] verwiesen.

2.6 Beispiel eines einseitigen Dreischichtsystems

Die bisher rein formal diskutierten Effekte sollen an einem Beispielsystem veranschaulicht werden. Dieses besteht aus einem metallischen Substrat mit einer dielektrischen Schicht der Dicke d und ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Emitter seien an der Oberfläche des Dielektrikums im Vakuum angeordnet.

Mit der Kenntnis der Greenschen Funktion und ihrer Entwicklung nach der Tangentialkomponente des Wellenvektors k_{\parallel} sind die Eigenschaften eines spontan emittierenden Dipolübergangs bekannt. Diese können aus den Koppelkoeffizienten κ , d. h. den Werten des Integranden der Gleichungen (2.41) und (2.42), abgelesen werden. Abbildung 2.4 zeigt die Werte von κ für unterschiedliche Dicken der dielektrischen Schicht und verschiedene Orientierungen des Emitters. Da nur die durch \bar{G}_q repräsentierten Felder in die Bestimmung der relativen Lebensdauer nach Gleichung (2.39) und damit auch κ eingehen, zeigen die Abbildungen 2.4 (A) und (B) die durch die unterschiedlichen Feldkomponenten verursachten *Abweichungen* der Emissionsraten des Emitters im Schichtsystem von den Emissionsraten im Freiraum. Anhand dieser Abbildung können die Beiträge der verschiedenen Strahlungskanäle zur Emission der Energie des angelegten Emitters veranschaulicht werden.

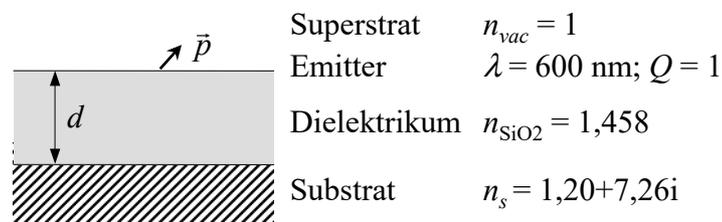


Abbildung 2.3. Dreischichtsystem aus einer Schicht SiO_2 , die von den zwei Halbräumen Vakuum (Superstrat) und Aluminium (Substrat) begrenzt ist. Die Emitter sind im Vakuum an der Grenzfläche zum Dielektrikum angeordnet.

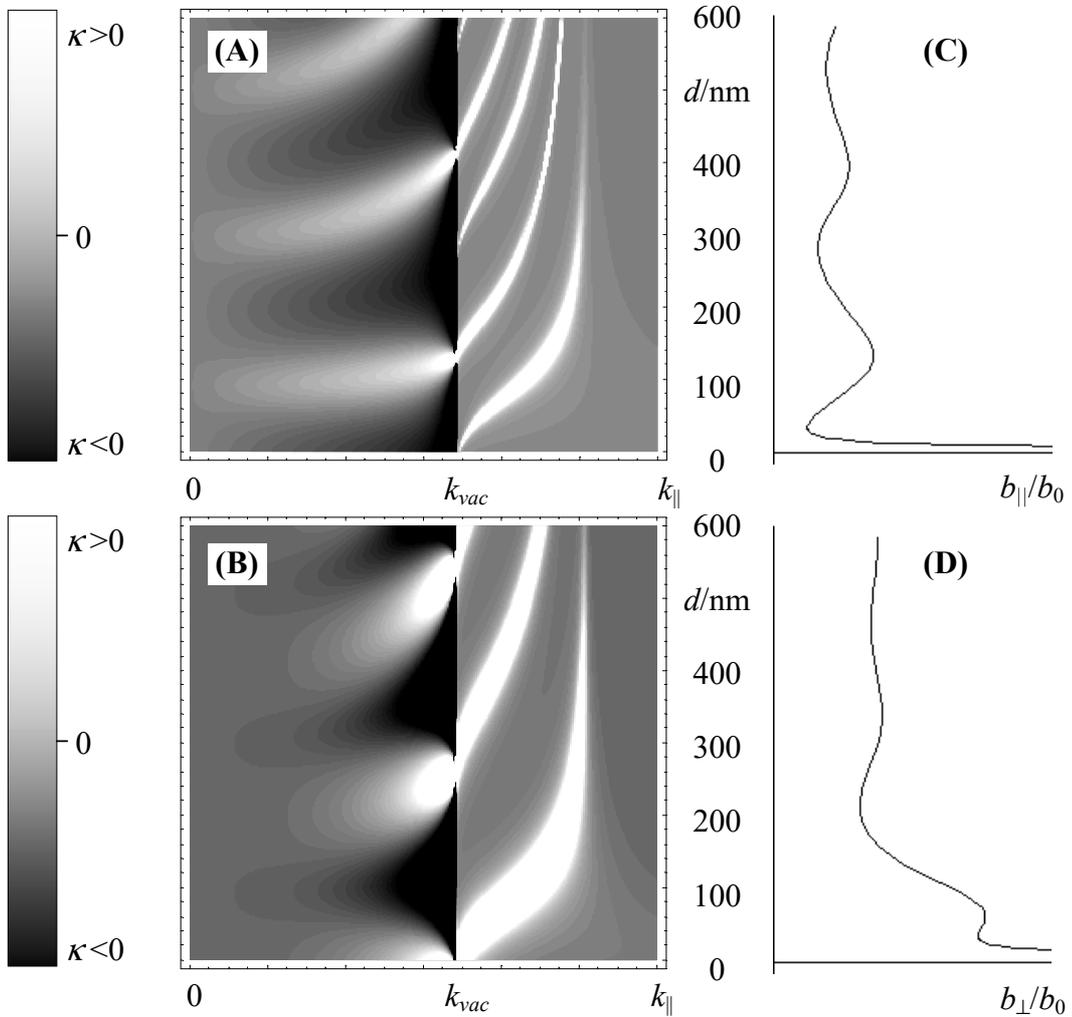


Abbildung 2.4. Koppelkoeffizienten κ des Emitters zu den Moden des Schichtsystems nach den Gleichungen (2.43) und (2.44) für das System aus Abbildung 2.3. Dargestellt ist der Fall des horizontal (A) bzw. vertikal (B) orientierten Emitters in Abhängigkeit von der Tangentialkomponente k_{\parallel} des Wellenvektors und der Dicke d der dielektrischen Schicht. Die Integration über k_{\parallel} liefert die entsprechenden relativen Raten b_{\parallel}/b_0 (C) und b_{\perp}/b_0 (D). In beiden Fällen wurde die Quanteneffizienz $Q = 1$ angenommen.

Felder mit Tangentialkomponenten der Wellenzahl $k_{\parallel} < k_{vac}$ breiten sich in das Superstrat aus. Eine verstärkte Emission ist in den Abbildungen 2.4 (A) und (B) an den hellen Bereichen ($\kappa > 0$) zu erkennen. Demgegenüber bedeuten dunkle Bereiche eine Verringerung der Kopplung ($\kappa < 0$) in das Strahlungsfeld. Im Bereich $k_{\parallel} \geq k_{vac}$ ist die deutliche Verstärkung der Emission in die geführten Wellen des Dreischichtsystems zu erkennen. Diese geführten Wellen haben aufgrund der Absorption des Metalls eine endliche Breite. Das Verhalten der hellen Bereiche entspricht der Dispersionsrelation der geführten Wellen in Abhängigkeit von der Dicke d der dielektrischen Schicht, welche in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Vertikal orientierte Emitter koppeln nur mit TM-, horizontal orientierte Emitter dagegen mit TE- und TM-polarisierten Feldkomponenten. Dies entspricht der Erwartung, da TE-polarisierte Strahlung nur elektrische Feldkomponenten parallel zu den Schichten des Systems, TM-polarisierte Strahlung dagegen sowohl vertikale als auch horizontale elektrische Feldkomponenten aufweist. Eine Wechselwirkung des elektrischen Dipols mit dem elektrischen Feld kann nur dann stattfinden, wenn die Vektoren von Dipolmoment \vec{p} und elektrischem Feld \vec{E} nicht senkrecht zueinander orientiert sind.

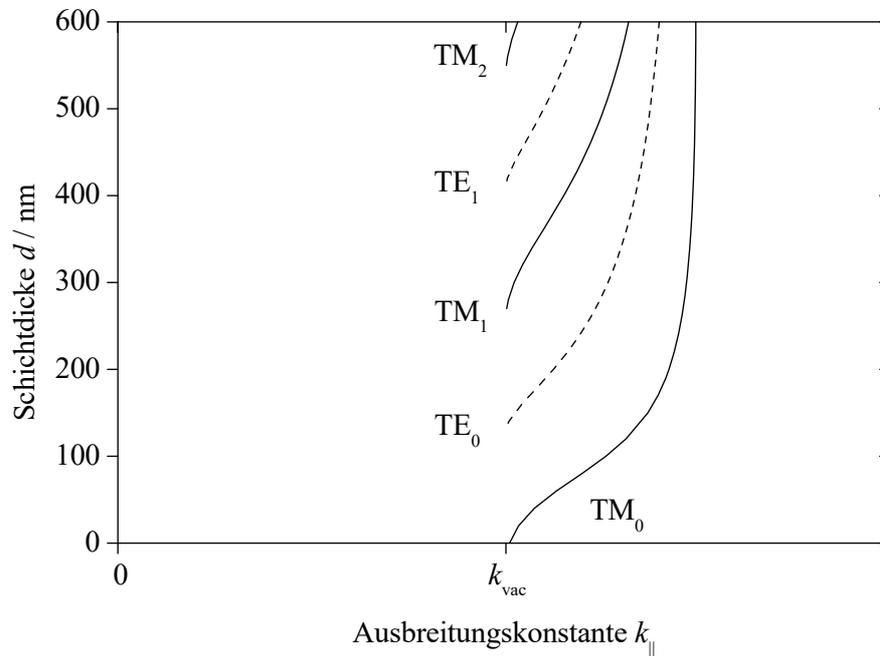


Abbildung 2.5. Die Dispersion der geführten Wellen des Dreischichtsystems, welche aus den Polen des Reflexionskoeffizienten bestimmt wurde. TE-polarisierte Wellen sind unterbrochen, TM-polarisierte durchgezogen gezeichnet.

Die inhomogene Schwingungsgleichung (2.1) in Abschnitt 2.1 veranschaulicht den Einfluss der Rückkopplung des emittierten Felds auf die Quelle. Das Feld wird für verschiedene Abstände zum Metall gleich- oder gegenphasig mit der Quelle gekoppelt. Deshalb ist bei einer Quelle in der Nähe eines Spiegels zu erwarten, dass die Lebensdauer der spontanen Emission ein oszillierendes Verhalten in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Emitter und Spiegel zeigt. Im Grenzfall großer Abstände wird die Amplitude der Oszillation verschwinden, wobei die Rate der Emission gegen die Rate eines Emitters an der Grenzfläche der beiden Dielektrika konvergiert.

Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.6 für die unterschiedlichen Orientierungen des Emitters dargestellt. Gleichzeitig ist zu beobachten, dass die Lebensdauer der Emission für kleine Abstände der Quelle vom Metall gegen Null geht. (Dementsprechend wird die Emissionsrate sehr groß.) Der Effekt ist auf den Transfer der Anregungsenergie in das Metall zurückzuführen, welcher prinzipiell mit dem bekannten Dipol–Dipol Energietransfer nach Förster [59] vergleichbar ist. Dabei wird die Energie des angeregten Emitters strahlungslos auf absorbierende Übergänge im Substrat übertragen.

Am Beispiel des Dreischichtsystems aus einem metallischen Substrat mit einer dielektrischen Schicht sind die Phänomene, die bei der spontanen Emission nahe eines Schichtsystems auftreten, veranschaulicht worden. Einerseits ist der Einfluss von

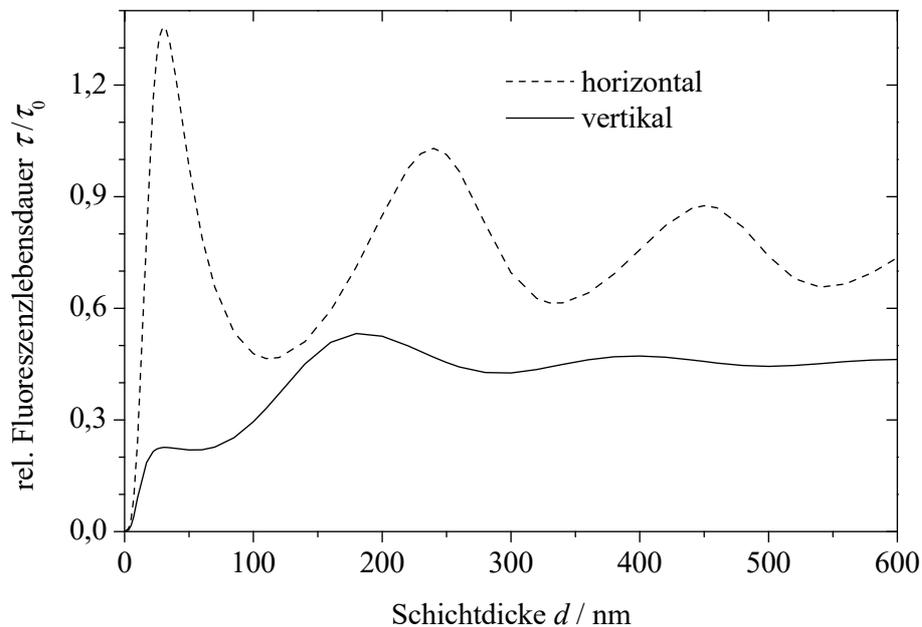


Abbildung 2.6. Relative Lebensdauer (inverse Übergangsrate) der Dipolemission im Dreischichtsystem in Abhängigkeit der Schichtdicke der dielektrischen Schicht für das gewählte Beispielsystem (Abbildung 2.3).

Grenzflächen auf die Lebensdauer der Emission als Parameter einer Orientierungs- oder Nahfeldmessung nutzbar, wenn der Ort bzw. die Orientierung des Emitters bekannt ist. Andererseits wird das Strahlungsfeld des Emitters durch entsprechende Strukturen beeinflusst. Der zuletzt genannte Effekt muss bei der Lumineszenzspektroskopie von Schichtsystemen berücksichtigt werden; es ist aber auch eine Optimierung von Fluoreszenznachweisen an Oberflächen von Festkörpern, die z. B. in der Biosensorik interessant sind, denkbar. Deshalb wird das Strahlungsfeld im Superstrat von einer im Schichtsystem angeordneten Quelle in Abschnitt 3.2.1 berechnet und in Abschnitt 5.4 experimentell untersucht.

2.7 Zusammenhang mit der Quantentheorie

Die Wechselwirkung von Emittlern mit ihrer Umgebung und einem Strahlungsfeld wird, insbesondere für Zweiniveausysteme, auch auf Grundlage der Quantenelektrodynamik behandelt [35, 36, 37, 38]. Die zugrunde liegenden Bedingungen sind sowohl in der klassischen Elektrodynamik als auch in der Quantentheorie gleich:

“The concepts of boundary conditions and the definition of field modes determined by these conditions are fundamentally classical. Consequently, the behavior of charged systems radiating in a confined space can be qualitatively understood by classical arguments, even if the charge system is microscopic.” [32]

Deshalb führen beide Betrachtungsweisen, obwohl der Prozess der spontanen Emission in seiner Natur ein Quantenphänomen ist, z. B. hinsichtlich der Emissionsrate zu den gleichen Ergebnissen. Ausgenommen sind Systeme, die die Voraussetzungen der theoretischen elektrodynamischen Beschreibung nicht erfüllen bzw. generell keine klassischen Phänomene sind (induzierte Emission). Für die in Kapitel 5 behandelten Experimente treffen diese Voraussetzungen zu, so dass im Rahmen dieser Arbeit die klassische Theorie genutzt wird. Eine Ausnahme ist die Abweichung von der quasi-stationären Näherung $b \ll \omega$, welche z. B. nicht für kleine Abstände des Emitters zu absorbierenden Medien gilt. Eine quantentheoretische Beschreibung für diesen Fall existiert – sie stimmt für ausreichende Abstände (> 10 nm) zwischen Emitter und Absorber mit der klassischen Theorie überein [37]. Die hier behandelten Situationen entsprechen demnach dem Fall schwacher Kopplung zwischen dem Emitter und dem Modenfeld des Resonators, in dem der Energieaustausch zwischen angeregtem Emitter und Modenfeld langsam gegen die Lebensdauer eines Photons im Resonator erfolgt.

Weiterhin ist bei der Bestimmung der Lebensdauer in Abschnitt 2.4 ausgeschlossen, dass der Emitter gänzlich von einem absorbierenden Medium umgeben ist. Dann treten Abweichungen der Rate der Emission auf, die quantenelektrodynamisch [60] beschrieben werden können und in der elektromagnetischen Theorie nicht berücksichtigt sind.

Diese Beispiele sollen nochmals auf die Grenzen des hier vorgestellten Modells sowie die mögliche Beschreibung derartiger Situationen durch die Quantentheorie hinweisen.

Kapitel 3

Theorie der spontanen Emission in allgemeinen Schichtsystemen

In Kapitel 2 ist das Feld eines Dipols, der sich in der Nähe eines Schichtsystems befindet, abgeleitet worden. Diese Grundlage soll nun auf den Fall eines im Schichtsystem angeordneten Emitters erweitert werden. Ein ähnlicher Ansatz wurde bereits in [33] für einen Dipol zwischen zwei parallelen Grenzflächen veröffentlicht. Diese Lösung ist fehlerhaft, da mit der in [33] gewählten Greenschen Funktion die Übergangsbedingungen an den Grenzflächen nicht erfüllt werden können [34].

In Abschnitt 3.1 wird die Theorie zur Berechnung der Dipolfelder im allgemeinen System aus planparallelen Schichten entwickelt, wobei die in Kapitel 2 diskutierten Einschränkungen hinsichtlich der Ausdehnung der Quelle, der quasistationären Näherung und der Absorption des den Dipol umgebenden Mediums weiterhin gelten. Die Berechnung des asymptotischen Strahlungsfelds im Superstrat des Schichtsystems sowie des Energietransfers in die verschiedenen Moden des Systems erfolgt in Abschnitt 3.2. Beispielfhaft werden verschiedene Mikroresonatoren hinsichtlich ihres Effekts auf die Rate der spontanen Emission in Abschnitt 3.3 untersucht.

3.1 Feld eines Dipols im Vielschichtsystem

Als Erweiterung der Ergebnisse des Abschnitts 2.3 werden jetzt Schichtsysteme, die Grenzflächen beidseitig des Emitters aufweisen, behandelt. Dabei findet die in Abbildung 3.1 dargestellte Notation Anwendung. In der Greenschen Funktion des Freiraums nach Gleichung (2.21) müssen unterschiedliche Quellterme auf beiden Seiten der Ebene der Quelle $z = z'$ eingeführt werden. Folglich wird, analog zu den Resultaten des Ab-

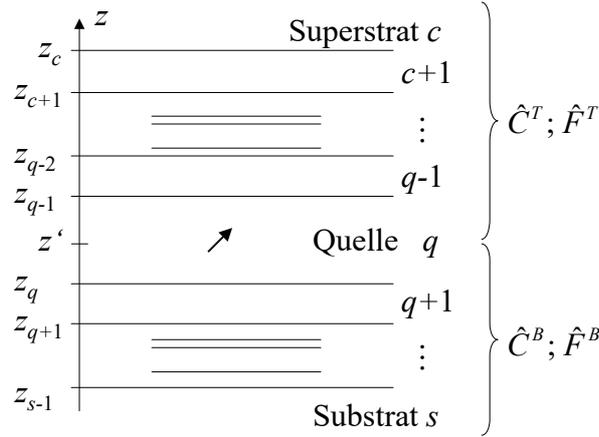


Abbildung 3.1. Koordinaten, Anordnung der Quelle und Notation im allgemeinen Fall eines Systems aus parallelen Schichten. Die Schichten mit den entsprechenden transversalen Koordinaten sind mit $c \dots s$ indiziert; die Übergangsmatrizen für das obere und untere Schichtsystem sind zur Verdeutlichung als $\hat{C}^{\{B,T\}}$ bzw. $\hat{F}^{\{B,T\}}$ angegeben.

schnitts 2.3, für die Greensche Funktion im Schichtsystem nun

$$\bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} \delta_{j,q} \bar{\bar{G}}_0(\vec{r}, \vec{r}') + \bar{\bar{G}}_j^T(\vec{r}, \vec{r}') & z > z_q, j \leq q \\ \delta_{m,q} \bar{\bar{G}}_0(\vec{r}, \vec{r}') + \bar{\bar{G}}_m^B(\vec{r}, \vec{r}') & z \leq z_q, m \geq q \end{cases} \quad (3.1)$$

gewählt. Der Ansatz (2.25) für die Greensche Funktion im unteren Halbraum ($z \leq z'$) bleibt dabei erhalten; in den Schichten über der Quelle ($z \geq z'$) werden die Felder im Schichtsystem durch $\bar{\bar{G}}^T$ mit dem Index T ("Top") repräsentiert. In der Schicht der Quelle wird das Feld wieder als Superposition des Felds im homogenen Medium ($\bar{\bar{G}}_0$) und der durch das Schichtsystem hervorgerufenen, reflektierten Felder ($\bar{\bar{G}}^{\{B,T\}}$) beschrieben. Im Gegensatz zu den Arbeiten [33, 34] werden in Gleichung (3.1) in Anlehnung an die Formulierung der Greenschen Funktion des Freiraums $\bar{\bar{G}}_0$ zwei unterschiedliche Ansätze für die Greensche Funktion in der Schicht der Quelle genutzt. Dadurch werden die Fehler hinsichtlich der Kontinuität der Felder in [33] korrigiert.

Um die Übergangsbedingungen zu erfüllen, wählt man im oberen Halbraum

$$\bar{\bar{G}}_j^T(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{4\pi} \int_0^\infty dk_{\parallel} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2 - \delta_{l,0}}{k_{\parallel} k_{q\perp}} \times \left\{ \begin{aligned} & [\gamma_j \vec{M}_{\circ l k_{\parallel}}^e(\vec{r}, -k_{j\perp}) + \gamma'_j \vec{M}_{\circ l k_{\parallel}}^e(\vec{r}, k_{j\perp})] \vec{M}_{\circ l k_{\parallel}}^e(\vec{r}', -k_{q\perp}) \\ & + [\phi_j \vec{N}_{\circ l k_{\parallel}}^e(\vec{r}, -k_{j\perp}) + \phi'_j \vec{N}_{\circ l k_{\parallel}}^e(\vec{r}, k_{j\perp})] \vec{N}_{\circ l k_{\parallel}}^e(\vec{r}', -k_{q\perp}) \end{aligned} \right\}_{z \geq z'} \quad (3.2)$$

wobei nun die Koeffizientenfunktionen γ, γ', ϕ und ϕ' die Felder im Schichtsystem repräsentieren. Da die Vektoroperatoren in den Übergangsbedingungen (2.26) und (2.27)

auf die Vektorfunktionen mit dem Argument \vec{r} wirken, bleibt durch diesen Ansatz der Matrixformalismus (2.28) für die Koeffizientenfunktionen γ, γ' mit den Übergangsmatrizen \hat{C} sowie für ϕ, ϕ' mit den Matrizen \hat{F} weiterhin gültig.

Die Koeffizientenfunktionen in Gleichung (3.2) wurden, verglichen mit der Notation der Greenschen Funktion im Schichtsystem unter der Quelle in Gleichung (2.25), wegen der veränderten Vorzeichen im Argument der von \vec{r} abhängigen Vektorfunktionen umbenannt. In der Ebene der Quelle bei $z = z'$ müssen die Koeffizienten der Funktionen (2.25) und (3.2) angepasst werden, um die Kontinuität der Felder zu gewährleisten. Die von \vec{r} abhängigen Vektorfunktionen der Greenschen Funktion (3.1) mit den Termen $\vec{M}_{\circ lk_{\parallel}}(\vec{r}, \pm k_{j\perp})$ und $\vec{N}_{\circ lk_{\parallel}}(\vec{r}, \pm k_{j\perp})$ sind, abgesehen von der Bezeichnung der Koeffizientenfunktionen, im ganzen Raum gleich. Deshalb ist es ausreichend, bei $z = z'$ nur die Vektorfunktionen $\vec{M}_{\circ lk_{\parallel}}(\vec{r}', \pm k_{j\perp})$ und $\vec{N}_{\circ lk_{\parallel}}(\vec{r}', \pm k_{j\perp})$ mit dem Argument \vec{r}' zu betrachten. Dies liefert

$$\begin{pmatrix} \gamma_q \\ \gamma'_q \end{pmatrix} = e^{2ih_q z'} \begin{pmatrix} c_q \\ c'_q \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

für die durch \vec{M} repräsentierten Terme in \vec{G} . Die Vektorfunktionen \vec{N} enthalten explizit den Faktor k_{\perp} in den ρ - und φ -Komponenten. Demzufolge müssen beim Übergang $\vec{N}(\vec{r}', -k_{\perp}) \rightarrow \vec{N}(\vec{r}', +k_{\perp})$ in der Ebene $z = z'$ unterschiedliche Koeffizienten für die verschiedenen Komponenten von \vec{N} eingeführt werden

$$\begin{pmatrix} \phi_q \\ \phi'_q \end{pmatrix} = \alpha e^{2ih_q z'} \begin{pmatrix} f_q \\ f'_q \end{pmatrix} \quad ; \quad \alpha = \begin{cases} -1 \iff \vec{N}^{\{\rho, \varphi\}}(\vec{r}', \pm k_{\perp}) \\ +1 \iff \vec{N}^{\{z\}}(\vec{r}', \pm k_{\perp}) \end{cases} . \quad (3.4)$$

Die Bedeutung des Koeffizienten α lässt sich im Fall einer symmetrischen Anordnung mit identischen Schichtsystemen beidseitig der Quelle veranschaulichen: Wird eines der Schichtsysteme durch einen idealen Spiegel in der Mitte der Kavität ersetzt, dann gibt der Faktor α den Phasensprung π der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes bei der Reflexion an der Spiegeloberfläche wieder.

Das Feld im ganzen Raum kann jetzt mit den Greenschen Funktionen für die an den Grenzflächen reflektierten Felder (2.25) unter und (3.2) über der Ebene der Quelle berechnet werden. Als Randbedingung wird gefordert, dass keine aus dem Substrat bzw. Superstrat einlaufenden Wellen existieren: $c'_s = f'_s = 0 = \gamma_c = \phi_c$. Einsetzen der Quellterme in der Schicht q liefert

$$\begin{pmatrix} c_s \\ 0 \end{pmatrix} = \hat{C}^B \begin{pmatrix} 1 + c_q \\ c'_q \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} \gamma_q \\ 1 + \gamma'_q \end{pmatrix} = \hat{C}^T \begin{pmatrix} 0 \\ \gamma'_c \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

mit der Matrix

$$\hat{C}^T = \hat{C}_c \hat{C}_{c-1} \dots \hat{C}_{q-1} \quad , \quad (3.6)$$

und der Beziehung (3.3) zwischen den Koeffizienten c_q, c'_q und γ_q, γ'_q [52]. Die Gleichungen (3.5) und (3.6) sind analog für die \vec{N} -Terme der Greenschen Funktion mit der Bedingung (3.4) gültig, wenn $c \rightarrow f, \gamma \rightarrow \phi$ und $\hat{C} \rightarrow \hat{F}$ formal ersetzt werden.

Der Ansatz (3.5) besagt, dass die sich in negative z -Richtung ausbreitenden Felder mit den Koeffizienten c, γ eine Quelle $(1 + c_q)$ am Ort des Emitters haben. Die durch γ_q beschriebenen Wellen aus dem Schichtsystem “über” der Quelle müssen dort stetig in das Feld $1 + c_q$ “unter” der Quelle übergehen. Die gleiche Aussage gilt für Wellen mit Ausbreitung in positiver z -Richtung. Durch Lösen von Gleichung (3.5) werden die Felder im gesamten Raum bestimmt. Für das Feld am Ort des Emitters erhält man

$$c_q = \frac{\hat{C}_{1,2}^T \left(e^{-2ih_q z'} \hat{C}_{2,2}^B - \hat{C}_{2,1}^B \right)}{\hat{C}_{2,1}^B \hat{C}_{1,2}^T + \hat{C}_{2,2}^B \hat{C}_{2,2}^T} \quad ; \quad c'_q = -\frac{\hat{C}_{2,1}^B \left(e^{-2ih_q z'} \hat{C}_{1,2}^T + \hat{C}_{2,2}^T \right)}{\hat{C}_{2,1}^B \hat{C}_{1,2}^T + \hat{C}_{2,2}^B \hat{C}_{2,2}^T} \quad (3.7)$$

für die Koeffizienten der Vektorfunktionen \vec{M} . Diese Lösung kann durch formales Ersetzen $c \rightarrow f^{\{z\}}$ und $\hat{C} \rightarrow \hat{F}$ in Gleichung (3.7) auf die \vec{e}_z -Komponenten der Vektorfunktionen $\vec{N}(\vec{r}')$ übertragen werden. Aufgrund des Faktors α in Gleichung (3.4) erhält man jedoch als Lösung

$$f_q^{\{\rho, \varphi\}} = -\frac{\hat{F}_{1,2}^T \left(e^{-2ih_q z'} \hat{F}_{2,2}^B + \hat{F}_{2,1}^B \right)}{\hat{F}_{2,1}^B \hat{F}_{1,2}^T + \hat{F}_{2,2}^B \hat{F}_{2,2}^T} \quad ; \quad f'_q^{\{\rho, \varphi\}} = \frac{\hat{F}_{2,1}^B \left(e^{-2ih_q z'} \hat{F}_{1,2}^T - \hat{F}_{2,2}^T \right)}{\hat{F}_{2,1}^B \hat{F}_{1,2}^T + \hat{F}_{2,2}^B \hat{F}_{2,2}^T} \quad (3.8)$$

für die \vec{e}_ρ - und \vec{e}_φ -Komponenten der $\vec{N}(\vec{r}')$ -Vektorwellenfunktionen. Die Wahl von (3.1) für die Greensche Funktion führt also wie in [34] ebenfalls auf vektorielle Koeffizientenfunktionen, repräsentiert durch den Koeffizienten α und die daraus folgenden unterschiedlichen Terme für die Komponenten der Vektorwellenfunktion \vec{N} . Die Einführung zusätzlicher Terme in \vec{G} (vgl. [34]) kann so jedoch vermieden werden.

Die Ergebnisse (3.7) und (3.8) gestatten, das Feld eines oszillierenden elektrischen Dipols in beliebigen Schichtsystemen zu berechnen. Dabei enthält der Formalismus sowohl Strahlung als auch evaneszente Feldanteile, da die Werte $0 \leq k_{\parallel} < \infty$ im Ansatz der Greenschen Funktion integriert werden. Der in Abschnitt 2.3 dargelegte Fall nur einseitig vom Dipol angeordneter Grenzflächen ist in der allgemeinen Lösung als Spezialfall enthalten: Gleichung (3.5) führt dann zu Gleichung (2.32). Weil die Koeffizientenfunktionen in dieser Situation im Bereich $z \geq z'$ nicht mehr von der Koordinate z abhängen, wird die Matrix (3.6) des im oberen Halbraum angeordneten Schichtsystems zur Einheitsmatrix

$$\hat{C}^T = \hat{F}^T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \quad (3.9)$$

Einsetzen von Gleichung (3.9) in die Gleichungen (3.7) und (3.8) liefert $c_q = f_q^{\{\rho, \varphi, z\}} = 0$ und

$$c'_q = -\frac{\hat{C}_{2,1}^B}{\hat{C}_{2,2}^B} \quad ; \quad f_q^{\{z\}} = f_q^{\{\rho, \varphi\}} = -\frac{\hat{F}_{2,1}^B}{\hat{F}_{2,2}^B} \quad . \quad (3.10)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit Gleichung (2.33) in Abschnitt 2.3 überein.

Ausgehend von dieser theoretischen Beschreibung wird im folgenden Abschnitt das Strahlungsfeld einer Quelle im Schichtsystem beschrieben. Im Anschluss erfolgt die Diskussion des Einflusses verschiedener Mikrokavitäten auf die Rate der spontanen Emission sowie ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der Literatur.

3.2 Strahlungsfeld von Quellen in Schichtsystemen

3.2.1 Fernfeldnäherung

Nachdem das Feld eines Dipolemitters im Schichtsystem bekannt ist, soll das Strahlungsfeld einer solchen Quelle im Superstrat berechnet werden. Diese Frage ist zur Nutzung von Grenzflächen nahe einer spontan emittierende Lichtquelle besonders interessant, da hierdurch Strukturen mit einer verbesserten Auskopplung der Energie, z. B. hinsichtlich des Winkelspektrums, erzeugt werden könnten. Zu diesem Zweck wird die Greensche Funktion des Schichtsystems im Fernfeld entwickelt.

Die mathematische Methode zur Fernfeldentwicklung ist in [53] detailliert beschrieben und beruht auf der Methode der Sattelpunktintegration. Hier soll die prinzipielle Vorgehensweise wiedergegeben werden. Die Greensche Funktion beträgt im Superstrat

$$\begin{aligned} \bar{G}_c^T(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{i}{4\pi} \int_0^\infty dk_\parallel \sum_{l=0}^\infty \frac{2 - \delta_{l,0}}{k_\parallel k_{q\perp}} \\ &\times \left[\gamma'_c \vec{M}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}, k_{c\perp}) \vec{M}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}', -k_{q\perp}) + \phi'_c \vec{N}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}, k_{c\perp}) \vec{N}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}', -k_{q\perp}) \right] . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Dies kann in

$$\begin{aligned} \bar{G}_c^T(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{i}{4\pi} \int_{-\infty}^\infty dk_\parallel \sum_{l=0}^\infty \frac{2 - \delta_{l,0}}{k_\parallel k_{q\perp}} \\ &\times \left[\gamma'_c \vec{M}_{\circ l k_\parallel}^{(1)}(\vec{r}, k_{c\perp}) \vec{M}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}', -k_{q\perp}) + \phi'_c \vec{N}_{\circ l k_\parallel}^{(1)}(\vec{r}, k_{c\perp}) \vec{N}_{\circ l k_\parallel}^e(\vec{r}', -k_{q\perp}) \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

umgeformt werden, wobei die Vektorwellenfunktionen $\vec{M}^{(1)}$ und $\vec{N}^{(1)}$ anstelle der Besselfunktion J_l hier bezüglich der Hankelfunktion erster Art $H_l^{(1)}$ definiert werden. Die

Integration erfolgt deshalb im Intervall $-\infty < k_{\parallel} < \infty$ [53]. Die asymptotische Näherung der Hankelfunktion beträgt

$$H_l^{(1)}(\rho k_{\parallel}) \simeq (-i)^{l+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2}{\pi \rho k_{\parallel}}} e^{i \rho k_{\parallel}} \quad . \quad (3.13)$$

Dann folgt für die Vektorwellenfunktionen

$$\vec{M}_{\circ l k_{\parallel}}^{(1)}(\vec{r}, k_{\perp}) \simeq (-i)^{l+\frac{3}{2}} k_{\parallel} \sqrt{\frac{2}{\pi \rho k_{\parallel}}} e^{i(k_{\parallel} \rho + k_{\perp} z)} \frac{\cos(l\varphi)}{\sin(l\varphi)} \vec{e}_{\varphi} \quad (3.14)$$

$$\vec{N}_{\circ l k_{\parallel}}^{(1)}(\vec{r}, k_{\perp}) \simeq (-i)^{l+\frac{1}{2}} \frac{k_{\parallel}}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi \rho k_{\parallel}}} e^{i(k_{\parallel} \rho + k_{\perp} z)} \frac{\cos(l\varphi)}{\sin(l\varphi)} (-k_{\perp} \vec{e}_{\rho} + k_{\parallel} \vec{e}_z) \quad , \quad (3.15)$$

und die Greensche Funktion (3.12) berechnet sich nach

$$\begin{aligned} \bar{G}_c^T(\vec{r}, \vec{r}') &\simeq \frac{i}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_{\parallel} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2 - \delta_{l,0}}{k_{q\perp}} (-i)^{l+\frac{1}{2}} e^{i(k_{c\perp} z + k_{\parallel} \rho)} \frac{\cos(l\varphi)}{\sin(l\varphi)} \sqrt{\frac{2}{\pi \rho k_{\parallel}}} \\ &\times \left[-i \gamma'_c \vec{e}_{\varphi} \vec{M}_{\circ l k_{\parallel}}(\vec{r}', -k_{q\perp}) + \frac{\phi'_c}{k_c} (-k_{c\perp} \vec{e}_{\rho} + k_{\parallel} \vec{e}_z) \vec{N}_{\circ l k_{\parallel}}(\vec{r}', -k_{q\perp}) \right] \quad . \end{aligned} \quad (3.16)$$

Der Übergang zu den Kugelkoordinaten

$$\rho = R \sin \theta \quad z = R \cos \theta \quad (3.17)$$

$$k_{\parallel} = k_c \sin \beta \quad k_{j\perp} = \sqrt{k_j^2 - k_c^2 \sin^2 \beta} \quad (3.18)$$

liefert die Terme

$$dk_{\parallel} = k_c \cos \beta d\beta \quad (3.19)$$

$$k_{c\perp} z + k_{\parallel} \rho = k_c R \cos(\theta - \beta) \quad (3.20)$$

$$-k_{c\perp} \vec{e}_{\rho} + k_{\parallel} \vec{e}_z = k_c (-\vec{e}_{\rho} \cos \beta + \vec{e}_z \sin \beta) = -k_c \vec{e}_{\theta} \quad . \quad (3.21)$$

Unter der Voraussetzung $kR \gg 1$, also eines im Fernfeld sehr großen Abstands von der Quelle, liefert die Sattelpunktintegration von (3.16) mit $\tilde{k} = k_c \sin \theta$ das Ergebnis¹

$$\begin{aligned} \bar{G}_c^T(\vec{r}, \vec{r}') &\simeq \frac{e^{ik_c R}}{2\pi R k_{q\perp} \tan \theta} \sum_{l=0}^{\infty} (2 - \delta_{l,0}) (-i)^{l+1} \frac{\cos(l\varphi)}{\sin(l\varphi)} \\ &\times \left[\gamma'_c \vec{e}_{\varphi} \vec{M}_{\circ l \nu_0}(\vec{r}', -k_{q\perp}) - i \phi'_c \vec{e}_{\theta} \vec{N}_{\circ l \nu_0}(\vec{r}', -k_{q\perp}) \right] \quad . \end{aligned} \quad (3.22)$$

¹In [53] liefert die Sattelpunktintegration von $F(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} f(h) e^{i\rho\phi(h)} dh$ den Wert $F(\rho) = \sqrt{\frac{2\pi}{\rho|\phi''(h_0)|}} f(h_0) e^{i(\rho\phi(h_0) - \beta/2 + \pi/4)}$, wobei $\phi''(h_0) = |\phi''(h_0)| e^{i\beta}$ und h_0 durch $\phi'(h_0) = 0$ definiert sind.

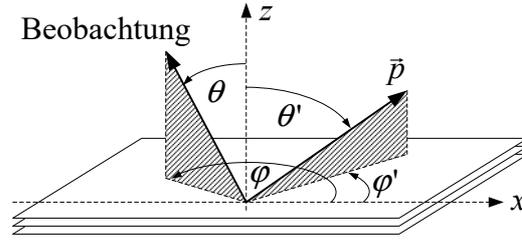


Abbildung 3.2. Wahl der Winkel für die Orientierung von Dipolmoment $\{\theta', \varphi'\}$ und Beobachtungsrichtung $\{\theta, \varphi\}$ am System aus planparallelen Grenzflächen senkrecht zur z -Achse.

Dabei sind alle von k_{\perp} abhängigen Terme, auch in den Koeffizientenfunktionen γ'_c und ϕ'_c , gemäß $k_{j\perp} = \sqrt{k_j^2 - k_c^2 \sin^2 \theta}$ zu ersetzen, so dass Strahlung im Fernfeld in der durch die Winkel θ und φ gegebenen Richtung nur durch eine Wellenzahlkomponente hervorgerufen wird.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei ein Dipol im Koordinatenursprung bei $\vec{r}' = \vec{0}$ angeordnet. Er ist, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, um den Winkel θ' zur z -Achse geneigt. Die Komponenten des Dipolmoments betragen dann $p_{\rho} = |\vec{p}'| \sin \theta'$; $p_{\varphi} = 0$; $p_z = |\vec{p}'| \cos \theta'$. Mit den Vektorwellenfunktionen im Koordinatenursprung

$$\vec{M}_{\circ l\nu_0}(\vec{0}, -k_{q\perp}) = \frac{\tilde{k}}{2} \left(\vec{e}_{\rho} \Big|_{o,l=1} - \vec{e}_{\varphi} \Big|_{e,l=1} \right) \quad (3.23)$$

$$\vec{N}_{\circ l\nu_0}(\vec{0}, -k_{q\perp}) = \frac{1}{k_q} \left(-\frac{ik_{q\perp} \tilde{k}}{2} \vec{e}_{\rho} \Big|_{e,n=1} - \frac{ik_{q\perp} \tilde{k}}{2} \vec{e}_{\varphi} \Big|_{o,n=1} + \tilde{k}^2 \vec{e}_z \Big|_{e,n=0} \right) \quad (3.24)$$

erhält man

$$\vec{M}_{\circ l\tilde{k}}(\vec{0}, -k_{q\perp}) \cdot \vec{p}' = |\vec{p}'| \frac{\tilde{k}}{2} \sin \theta' \Big|_{o,n=1} \quad (3.25)$$

$$\vec{N}_{\circ l\tilde{k}}(\vec{0}, -k_{q\perp}) \cdot \vec{p}' = \frac{|\vec{p}'|}{k_q} \left(-\frac{ik_{q\perp} \tilde{k}}{2} \sin \theta' \Big|_{e,n=1} + \tilde{k}^2 \cos \theta' \Big|_{e,n=0} \right) \quad (3.26)$$

Damit folgt für das Fernfeld der elektrischen Feldstärke im Superstrat nach den Gleichungen (2.11) und (3.22)

$$\vec{E}_c(R, \theta) \simeq \omega^2 \mu_0 \frac{|\vec{p}'| e^{ik_c R}}{2\pi R k_{q\perp} \tan \theta} \quad (3.27)$$

$$\times \left[-\vec{e}_{\varphi} \gamma'_c \tilde{k} \sin \theta' \sin \varphi + \frac{\vec{e}_{\theta}}{k_q} \left(\phi'_c \{ \rho, \varphi \} k_{q\perp} \tilde{k} \sin \theta' \cos \varphi - \phi'_c \{ z \} \tilde{k}^2 \cos \theta' \right) \right] \quad .$$

In Gleichung (3.27) werden TE-polarisierte Feldanteile durch die \vec{e}_{φ} -Komponente des Felds, TM-polarisierte Anteile durch die \vec{e}_{θ} -Komponente repräsentiert. Aufgrund der Abhängigkeit der einzelnen Terme von der Orientierung θ' des Emitters wird deutlich,

dass vertikale Emittter nur TM-polarisierte Strahlung, horizontal orientierte Quellen dagegen sowohl TE- als auch TM-polarisierte Strahlungsanteile emittieren.

Einsetzen von $\tilde{k} = k_c \sin \theta$ in (3.27) liefert das Ergebnis

$$\begin{aligned} \vec{E}_c(R, \theta) \simeq & \frac{\omega^2 \mu_0 |\vec{p}| k_c e^{ik_c R} \cos \theta}{2\pi R \sqrt{k_q^2 - k_c^2 \sin^2 \theta}} \\ & \times \left[-\vec{e}_\varphi \gamma'_c \sin \theta' \sin \varphi + \frac{\vec{e}_\theta}{k_q} \left(\phi'_c \{ \rho, \varphi \} k_{q\perp} \sin \theta' \cos \varphi - \phi'_c \{ z \} k_c \sin \theta \cos \theta' \right) \right] \end{aligned} \quad (3.28)$$

mit den Koeffizienten der Greenschen Funktion im Superstrat aus den Gleichungen (3.5)

$$\gamma'_c = \frac{\hat{C}_{2,2}^B - e^{-2h_q z'} \hat{C}_{2,1}^B}{\hat{C}_{2,2}^B \hat{C}_{2,2}^T + \hat{C}_{2,1}^B \hat{C}_{1,2}^T} \quad ; \quad \phi'_c = \frac{\hat{F}_{2,2}^B - \alpha e^{-2h_q z'} \hat{F}_{2,1}^B}{\hat{F}_{2,2}^B \hat{F}_{2,2}^T + \hat{F}_{2,1}^B \hat{F}_{1,2}^T} . \quad (3.29)$$

Die Gleichungen (3.28) und (3.29) beschreiben das elektrische Fernfeld eines Dipols im Superstrat eines Systems paralleler Schichten. Bisher wurde für die Lage des Emitters $\varphi' = 0$ vorausgesetzt. Der allgemeine Fall folgt für (3.28), wenn der Winkel φ gemäß $\varphi \rightarrow \varphi - \varphi'$ ersetzt wird. Dann beschreiben die Winkel φ', θ' die Lage des Emitters und φ, θ die Beobachtungsrichtung.

Im Fall eines homogenen Dielektrikums gilt $k_c = k_q = k$ und $\gamma'_c = \phi'_c = 1$, so dass

$$\vec{E}(R, \theta) \simeq \omega^2 \mu_0 \frac{|\vec{p}| e^{ikR}}{2\pi R} [-\vec{e}_\varphi \sin \theta' \sin \varphi + \vec{e}_\theta (\cos \theta \sin \theta' \cos \varphi - \sin \theta \cos \theta')] \quad (3.30)$$

aus (3.28) folgt. Im Spezialfall $\theta' = 0$ folgt $|\vec{E}|^2 \sim \sin^2 \theta$ und damit die bekannte Winkelverteilung der Dipolstrahlung.

3.2.2 Fluss der Strahlungsenergie

Die in Abschnitt 3.2.1 dargestellte Fernfeldentwicklung erlaubt, das Strahlungsfeld in großer Entfernung von den Quellen im Substrat oder Superstrat zu bestimmen. Dies liefert jedoch keine Aussagen über die in geführte Wellen des Schichtsystems emittierte Energie. In Abschnitt 2.6 wurde am Beispiel des Dreischichtsystems die Bedeutung dieser geführten Wellen veranschaulicht. Deshalb soll hier, neben der Fernfeldentwicklung, ein weiterer Ansatz dargestellt werden.

Ausgangspunkt ist der Integrand der Gleichung (2.38) auf Seite 16 mit der Greenschen Funktion $\bar{G} = \bar{G}_0 + \bar{G}^{B,T}$ gemäß der oben vorgestellten Theorie und der Integraldarstellung von \bar{G} über die Tangentialkomponente des Wellenvektors k_{\parallel} . Die Energie, die der Besetzung eines angeregten energetischen Zustands des Emitters entspricht,

wird durch zwei Prozesse abgegeben. Bei realen Emittlern treten einerseits strahlungslose Prozesse mit der Rate b_{nr} auf, welche die Summe der Raten aller strahlungslosen Deaktivierungen des angeregten Zustands ist. Andererseits werden mit der Rate

$$b_r = \int_0^\infty b(k_{\parallel}) dk_{\parallel} \quad (3.31)$$

Photonen emittiert, wobei $b(k_{\parallel})$ die Rate der Strahlungsemission in die Mode mit der Tangentialkomponente des Wellenvektors k_{\parallel} ist. Der Wert von $b(k_{\parallel})$ kann der oben dargestellten Theorie entnommen werden.

Bei der spontanen Emission gehorcht nach einer kurzzeitigen Anregung die zeitliche Entwicklung der Besetzung des angeregten Zustands des Emitters dem Zusammenhang

$$N(t) \sim \exp \left\{ -t \left(b_{nr} + \int_0^\infty b(k_{\parallel}) dk_{\parallel} \right) \right\} . \quad (3.32)$$

Im infinitesimalen Zeitintervall wird die Besetzung gemäß dN/dt verändert. Die Integration über alle Zeiten, beginnend mit dem Zeitpunkt der Anregung, liefert die relativ zur Gesamtenergie in die Mode mit der Tangentialkomponente k_{\parallel} der Wellenzahl emittierte Energie

$$W(k_{\parallel}) = \hbar\omega \frac{b(k_{\parallel})}{b_{nr} + b_r} = \hbar\omega Q \frac{b(k_{\parallel})}{b_r} , \quad (3.33)$$

wobei die Quanteneffizienz der spontanen Emission durch $Q = b_r/(b_{nr} + b_r)$ definiert ist. Die Tangentialkomponente des Wellenvektors k_{\parallel} kann wieder die Werte $0 \leq k_{\parallel} \leq \infty$ annehmen. Ist k_{\parallel} größer als die Wellenzahl des den Emitter umgebenden Mediums, beschreibt Gleichung (3.33) Prozesse der Energieabgabe über die Wechselwirkung mit evaneszenten Feldern, die z. B. an Grenzflächen von hoch brechenden Medien oder Metallen auftreten.

Im Gegensatz zur Fernfeldentwicklung, welche das vom Winkel abhängige Strahlungsfeld im Superstrat beschreibt, beruht Gleichung (3.33) auf rein energetischen Überlegungen. Aufgrund der Symmetrie eines ebenen Schichtsystems sind die Übergangsraten nur vom Winkel θ' zwischen Oberflächennormale und Orientierung des Dipolübergangsmoments (entsprechend Abbildung 3.2) abhängig. Deshalb folgt hier keine Aussage über das Strahlungsfeld in der Ebene der Schichten. Für Moden, die sich sowohl im Substrat als auch im Superstrat des Schichtsystems ausbreiten, folgt aus Gleichung (3.33) ebenfalls nur die in die Mode emittierte Energie; man erhält keine Aussage über die Strahlungsanteile im Substrat und Superstrat.

Es soll auf eine alternative Interpretation des Energieflusses hingewiesen werden. Diese beruht auf dem Poyntingschen Satz für lineare, dispersive Medien im Falle von

stationären Feldern. Dann gilt die Beziehung (siehe z. B. [61])

$$\nabla \cdot \vec{S} = -\frac{1}{2}\omega \text{Im} [\varepsilon(\vec{r}, \omega)] \vec{E}^*(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (3.34)$$

für den Poyntingvektor \vec{S} . Gleichung (3.34) wird u. a. zur Berechnung der Absorptionsverluste in Vielschichtsystemen eingesetzt, wenn Medien mit $\text{Im} [\varepsilon] > 0$ vorhanden sind. Im Zusammenhang mit der Emission von Quellen in Schichtsystemen wurde bereits in Abschnitt 2.4 aus dem Poyntingschen Satz die Strahlungsübergangsrate von Dipol-emittern abgeleitet. Speziell im Fall von Vielschichtsystemen, in denen eine räumliche Verteilung von Emittoren vorliegt, ist die Bestimmung des Strahlungsfelds aus der Fernfeldentwicklung sehr aufwändig. Demgegenüber wird die in absorbierenden Schichtsystemen deponierte Strahlungsenergie, bei Kenntnis der Feldverteilung im Schichtsystem, nach Gleichung (3.34) bestimmt. Dies ist mit bekannten Algorithmen zur Bestimmung der Transmissions- und Reflexionseigenschaften von Vielschichtsystemen möglich.

Aus dem Term $\vec{j} \cdot \vec{E}$ wurde im vorangegangenen Abschnitt der Energietransfer in die Moden des Systems bestimmt. Analog dazu kann nun ein Ensemble von Emittoren nicht als Verteilung der Stromdichte \vec{j} , sondern als verstärkendes Medium mit $\text{Im} [\varepsilon] > 0$ aufgefasst werden. Dann ist es möglich, aus der Intensitätsverteilung $\vec{E}^* \cdot \vec{E}$ einer Mode im System die Kopplung der Energie in diese Mode zu bestimmen.

3.2.3 Spektrale Emission

Gleichung (3.34) berücksichtigt bereits die Dispersion der Medien durch die explizite Abhängigkeit der Feldverteilung von der Kreisfrequenz ω . Die oben dargestellte Theorie basiert jedoch auf einer nicht-dispersiven, monochromatischen Betrachtung. Dies ist durch die Wahl der Maxwell'schen Gleichungen (2.5) bis (2.9) im Zeitbereich bedingt. Für Emittoren mit geringer spektraler Breite der Emission, wie z. B. Atome oder Ionen, ist dieser Ansatz berechtigt. Bei mehratomigen Farbstoffmolekülen wird jedoch ein breites Spektrum der Emission beobachtet. Deshalb soll auf diesen Fall gesondert hingewiesen werden.

Man betrachte einen Emittor, dessen angeregter Zustand durch die Emission unterschiedlicher Frequenzen ω abgebaut werden kann. Dann kann unter Beachtung der Dispersion der Medien für jede Kreisfrequenz ω die Rate $b(k_{\parallel}, \omega)$ berechnet werden. Die Oszillatorstärke der verschiedenen spektralen Komponenten entspricht dem Spektrum der Emission im homogenen Medium, so dass diese spektrale Verteilung mit $b_0(\omega)$ assoziiert werden muss. Dadurch ist eine Erweiterung auf den dispersiven Fall möglich, der z. B. für breitbandig emittierende Quellen interessant ist.

Der Ansatz (3.34) wurde in [16, 17] gewählt, um die spektralen Eigenschaften der Emission eines Vielschichtsystems zu modellieren. Dabei fluoreszierten die Schichten von dielektrischen Spiegeln aufgrund der Existenz verschiedener Farbzentren. Das beobachtete Emissionsspektrum eines Farbzentrens wird durch das Schichtsystem beeinflusst und ist zudem abhängig vom Ort des Emitters im System. Bei Berücksichtigung der Beleuchtungs- und Beobachtungsrichtung kann der Effekt des Schichtsystems modelliert und so die Spektren auf den Fall eines homogenen Dielektrikums korrigiert werden. Dies gestattet die einfache Zuordnung der entsprechenden Fehlstellen und ermöglicht die in-situ Diagnose von Schichtsystemen, ohne zusätzliche Volumenproben für die Spektroskopie bereitstellen zu müssen.

3.3 Fluoreszenzlebensdauer in Resonatoren

Die Wirkung von beidseitig des Emitters angeordneten Grenzflächen auf die Rate der spontanen Emission kann am Beispiel von planaren Mikroresonatoren gezeigt werden. Dafür sollen ein metallischer und zwei dielektrische Resonatoren miteinander verglichen werden.

Für die relative Rate der spontanen Emission eines Dipolemitters im Schichtsystem erhält man, analog zu den Gleichungen (2.41) und (2.42) für den über einem Schichtsystem angeordneten Dipol aus Abschnitt 2.4, die Werte

$$\frac{b_{\perp}}{b_0} = 1 + \frac{3}{2}Q \int_0^{\infty} dk_{\parallel} \operatorname{Re} \left[\frac{k_{\parallel}^3}{k_{q\perp} k_q^3} \left(f_q^{\{z\}} + f_q^{\prime\{z\}} e^{2ik_{q\perp} z'} \right) \right] \quad (3.35)$$

$$\frac{b_{\parallel}}{b_0} = 1 + \frac{3}{4}Q \int_0^{\infty} dk_{\parallel} \operatorname{Re} \left[\frac{k_{\parallel}}{k_{q\perp} k_q} \left(c_q + c'_q e^{2ik_{q\perp} z'} \right) + \frac{k_{\parallel} k_{q\perp}}{k_q^3} \left(f_q^{\{\rho, \varphi\}} - f_q^{\prime\{\rho, \varphi\}} e^{2ik_{q\perp} z'} \right) \right] \quad (3.36)$$

mit den Koeffizientenfunktionen gemäß den Gleichungen (3.7) und (3.8). Für ein einfaches Dreischichtsystem nach Abbildung 3.3 ist es sinnvoll, die Koeffizientenfunktionen durch die Reflexionskoeffizienten an den Grenzflächen auszudrücken. Dazu werden z. B. in Gleichung (3.35) für einen senkrecht zu den Schichten orientierten Dipol die Koeffizientenfunktionen eingesetzt und man erhält

$$\frac{b_{\perp}}{b_0} = 1 + \frac{3}{2}Q \operatorname{Re} \left[\int_0^{\infty} dk_{\parallel} \frac{k_{\parallel}^3}{k_{q\perp} k_q^3} \frac{\frac{\hat{F}_{1,2}^T}{\hat{F}_{2,2}^T} e^{-2ik_{q\perp} z'} - 2 \frac{\hat{F}_{2,1}^B \hat{F}_{1,2}^T}{\hat{F}_{2,2}^B \hat{F}_{2,2}^T} - \frac{\hat{F}_{2,1}^B}{\hat{F}_{2,2}^B} e^{2ik_{q\perp} z'}}{1 + \frac{\hat{F}_{2,1}^B \hat{F}_{1,2}^T}{\hat{F}_{2,2}^B \hat{F}_{2,2}^T}} \right] . \quad (3.37)$$

Für die Quotienten der Matrixelemente gilt unter Annahme der Notation aus Abbildung 3.3 und mit dem Fresnelschen Reflexionskoeffizienten

$$\mathcal{R}_{nm}^{\text{TM}} = \frac{\varepsilon_n k_{m\perp} - \varepsilon_m k_{n\perp}}{\varepsilon_n k_{m\perp} + \varepsilon_m k_{n\perp}} \quad (3.38)$$

für TM-polarisierte Strahlung an der Grenzfläche $n \rightarrow m$

$$\frac{\hat{F}_{1,2}^T}{\hat{F}_{2,2}^T} = \frac{k_1^2 k_{2\perp} - k_2^2 k_{1\perp}}{k_1^2 k_{2\perp} + k_2^2 k_{1\perp}} e^{2ik_{2\perp}(z'+s)} = -\mathcal{R}_{21}^{\text{TM}} e^{2ik_{2\perp}(z'+s)} \quad (3.39)$$

$$\frac{\hat{F}_{2,1}^B}{\hat{F}_{2,2}^B} = \frac{k_2^2 k_{3\perp} - k_3^2 k_{2\perp}}{k_2^2 k_{3\perp} + k_3^2 k_{2\perp}} e^{-2ik_{2\perp}(z'-d)} = \mathcal{R}_{23}^{\text{TM}} e^{-2ik_{2\perp}(z'-d)} \quad (3.40)$$

Damit kann die relative Übergangsrate gemäß

$$\frac{b_{\perp}}{b_0} = 1 + \frac{3}{2} Q \operatorname{Re} \left[\int_0^{\infty} dk_{\parallel} \frac{k_{\parallel}^3}{k_{2\perp} k_2^3} \frac{-\mathcal{R}_{21}^{\text{TM}} e^{2ik_{2\perp}s} + 2\mathcal{R}_{21}^{\text{TM}} \mathcal{R}_{23}^{\text{TM}} e^{2ik_{2\perp}(d+s)} - \mathcal{R}_{23}^{\text{TM}} e^{2ik_{2\perp}d}}{1 - \mathcal{R}_{21}^{\text{TM}} \mathcal{R}_{23}^{\text{TM}} e^{2ik_{2\perp}(d+s)}} \right] \quad (3.41)$$

dargestellt werden.

3.3.1 Metallischer Resonator

Das Ergebnis (3.41) bzw. (3.41) der hier dargestellten Methode ist mit den Resultaten [30, 34] für eine von zwei Halbräumen begrenzte Schicht identisch. Es soll nun auf ein Dreischichtsystem, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, angewendet werden. Substrat 3 und Superstrat 1 bestehen aus Aluminium; der 400 nm hohe Zwischenraum sei ein dielektrisches Medium der Brechzahl $n_H = 2,00$ und der entsprechenden Wellenzahl k_H bei einer Wellenlänge der Emission von 600 nm. Im folgenden wird zur Vereinfachung für die Quanteneffizienz des Emitters der Wert 1 angenommen.

Die berechneten Lebensdauern von Dipolemitern in diesem Metallresonator (Abbildung 3.3) sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Man erkennt ein oszillierendes Verhalten

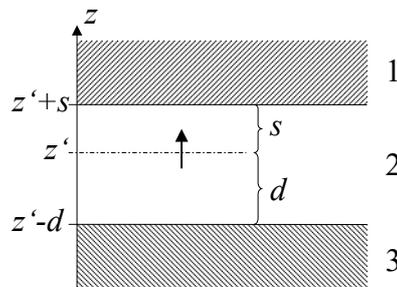


Abbildung 3.3. Bezeichnungen im Fall des Dreischichtsystems, d. h. einer von zwei Halbräumen begrenzten Schicht.

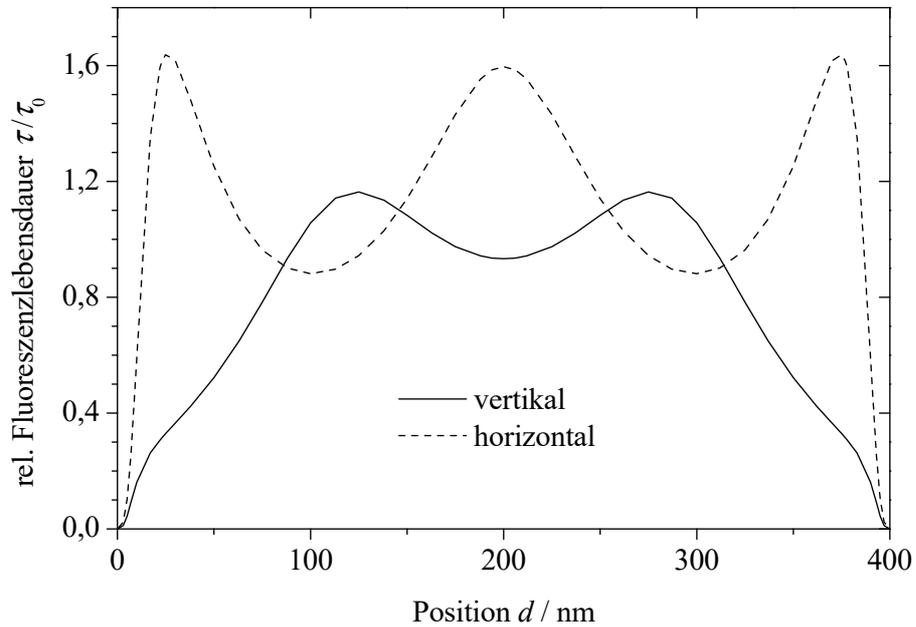


Abbildung 3.4. Ortsabhängigkeit der Emissionslebensdauer (inverse Übergangsrate) in einem 400 nm Aluminiumresonator für die unterschiedlichen, orthogonalen Dipolorientierungen.

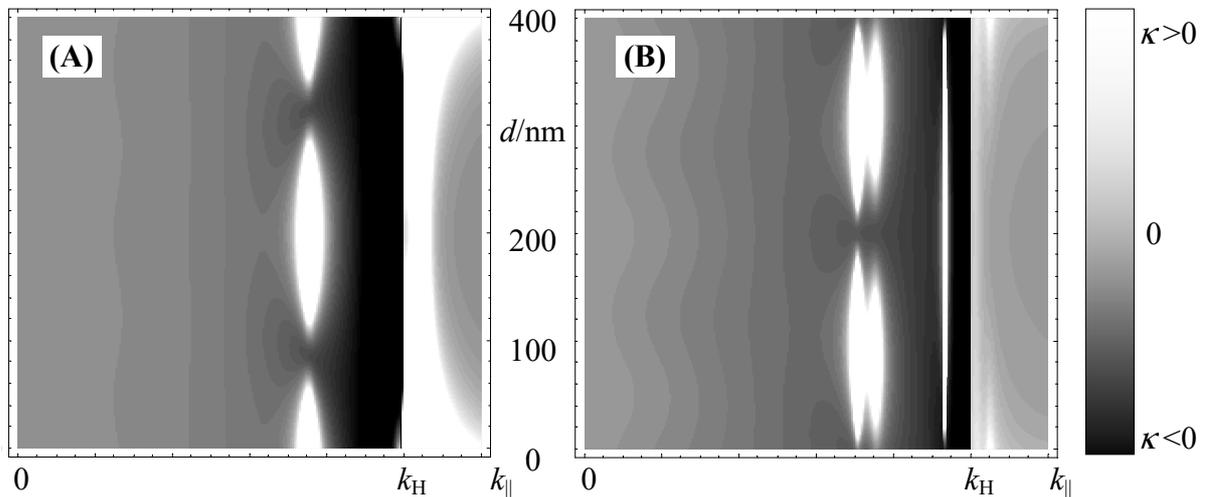


Abbildung 3.5. Koppelkoeffizienten κ , abhängig von Emitterposition d und der Tangentialkomponente des Wellenvektors $k_{||}$, in dem Metallresonator aus Abbildung 3.3 für vertikal (A) und horizontal (B) gerichtete Emitter. Positive Werte sind weiß und negative schwarz dargestellt; Grau entspricht Werten nahe Null. Die Wellenzahl des Mediums im Resonator ist mit k_H bezeichnet.

der Lebensdauer im Resonator in Abhängigkeit von der Emitterposition. Dies ist auf die unterschiedliche Koppleffizienz der Energie in die (geführten) Moden des Systems zurückzuführen. An Orten mit einer hohen Energiedichte in der zum Emitter parallel polarisierten Feldkomponente steigt die Rate der Emission in diese Mode an, und die Lebensdauer wird geringer. Aufgrund von strahlungslosem Energietransfer in das Metall geht die Lebensdauer nahe des Aluminiums gegen Null. Weiterhin wird Energie in geführte Moden des Systems emittiert, die durch die Absorption des Metalls stark gedämpft werden. Derartige Phänomene wurden experimentell beobachtet [42, 62] und sind in den Abbildungen 3.5 (A) und (B) zu erkennen. Diese zeigen den Einfluss der unterschiedlichen Feldkomponenten mit der Tangentialkomponente k_{\parallel} des Wellenvektors auf die Übergangsrate, d. h. die Integranden von Gleichung (2.41) für senkrecht und von Gleichung (2.42) für parallel zu den Grenzflächen angeordnete Dipole, abhängig von Emitterposition d und Integrationsvariable k_{\parallel} . Positive Werte (weiß) erhöhen die Übergangsrate und zeigen nach Gleichung (3.33) eine verstärkte Emission, d. h. Energietransfer in die entsprechende Mode an. Dies verdeutlicht den dominanten Effekt der Abstrahlung in geführte Wellen: Die Energieabgabe in geführte Moden entspricht Werten $k_{\parallel} < k_H$, während $k_{\parallel} > k_H$ die Anregung von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen repräsentiert. Andere Zerfallskanäle tragen fast nicht zur Energieabgabe bei. Im Fall eines idealen Leiters als Resonatorspiegel, d. h. als Medium im oberen und unteren Halbraum, würde die Aufspaltung der Kopplung in TE- und TM-Moden, wie in Abbildung 3.5 (B) zu sehen, nicht auftreten. Man erkennt weiterhin, dass die Rückkopplung bei senkrecht ausgerichteten Emittlern nur über TM-, bei horizontal angeordneten Emittlern dagegen über TE- und TM-Moden erfolgt.

3.3.2 Dielektrische Resonatoren

Alle geführten Moden, die in einer Mikrokavität aus Metall angeregt werden, sind wegen der Absorption des Metalls stark gedämpft. Hohe Energieverluste durch absorbierende Medien nahe dem Emitter und die Anregung gedämpfter geführter Moden verringern die “makroskopische” Quanteneffizienz eines solchen Elements (im Sinne der nach außen abgegebenen Energie) und sollten deshalb vermieden werden. Eine Möglichkeit, diese Einflüsse zu umgehen, ist das Ersetzen des Metalls durch dielektrische Spiegel. Der Aufbau solcher dielektrischer Mikrokavitäten ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Beide (symmetrischen) Anordnungen bestehen aus Spiegeln mit zwei $\lambda/4$ -Schichtsystemen, d. h. maximaler Reflektivität bei senkrechter Beleuchtung. Typ A enthält eine hochbrechende mittlere Schicht mit der Brechzahl n_H , Typ B eine niedrigbrechende mittlere

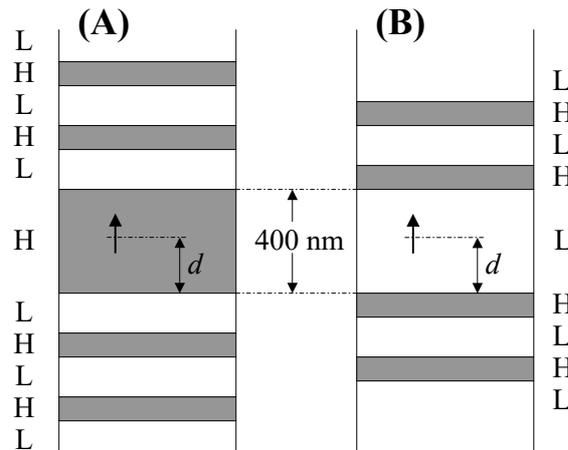


Abbildung 3.6. Zwei Typen dielektrischer Mikroresonatoren, die aus niedrig (L) und höher (H) brechenden Schichten bestehen. Die Emittoren sind in der mittleren Schicht angeordnet, die 400 nm dick ist.

Schicht der Brechzahl $n_L = 1,458$ und der entsprechenden Wellenzahl k_L . Als Dicke der dielektrischen Schichten der Spiegel wird $\lambda/(4n_H)$ bzw. $\lambda/(4n_L)$ gewählt. Experimentell untersucht wurden bereits Systeme vergleichbar zu Typ A, und zwar hinsichtlich ihres Einflusses auf das Fernfeld der Fluoreszenz von im Inneren angeordneten Ionen [63, 64]. Die ortsabhängigen Lebensdauern von Dipolemittern in diesen Systemen sind in den Abbildungen 3.7 und 3.8 dargestellt. Abbildung 3.9 auf Seite 41 zeigt die entsprechenden relativen Änderungen der spontanen Übergangsrates in Abhängigkeit von der Tangentialkomponente des Wellenvektors k_{\parallel} und der Position des Emitters d , also die Koppelkoeffizienten κ , vergleichbar zu Abbildung 3.5.

In einem hochbrechenden Resonator (Typ A) ist die Lebensdauer der Emission an den Rändern der Kavität erhöht, während sie in der Mitte der Kavität nahezu unverändert bleibt. Die Abbildungen 3.9 (A) und (B) zeigen verschiedene Kanäle der Energieabgabe für die unterschiedlichen Dipolorientierungen. Demzufolge ist, übereinstimmend mit [63, 64], die Anregung geführter Moden mit $k_L < k_{\parallel} < k_H$ ein dominierender Weg des Energieverlusts der Emittoren. An der Spiegeloberfläche, d. h. an der Grenzfläche zum niedrigbrechenden Medium, verringern sich die Feldamplituden der geführten Moden, so dass damit auch die Kopplung zwischen Dipolemitter und Strahlungsfeld verringert wird. Dadurch wird die steigende Lebensdauer an den Rändern des Resonators verursacht.

Die Ortsabhängigkeit der Lebensdauer in einem niedrig brechenden Resonator des Typs B zeigt andere Eigenschaften: Die Lebensdauer ist an den Rändern des Resonators verringert (Abbildung 3.8). Aus den Abbildungen 3.9 (C) und (D) ist ersichtlich, dass

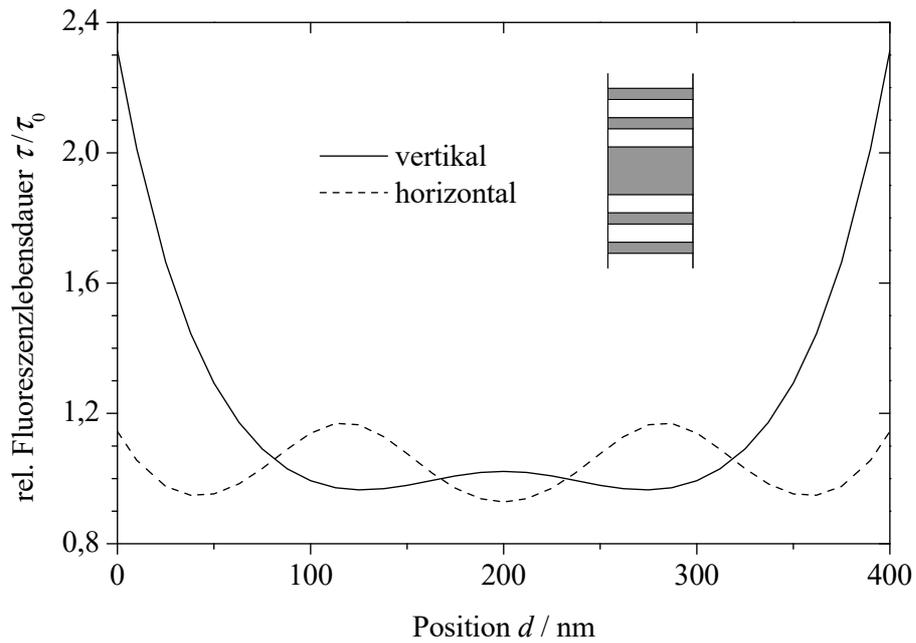


Abbildung 3.7. Lebensdauern von Dipolemittern abhängig von der Emitterposition d in einer 400 nm dielektrischen Kavität mit hochbrechender mittlerer Schicht nach Abbildung 3.6 (A). Die Schichtstruktur ist schematisch angedeutet.

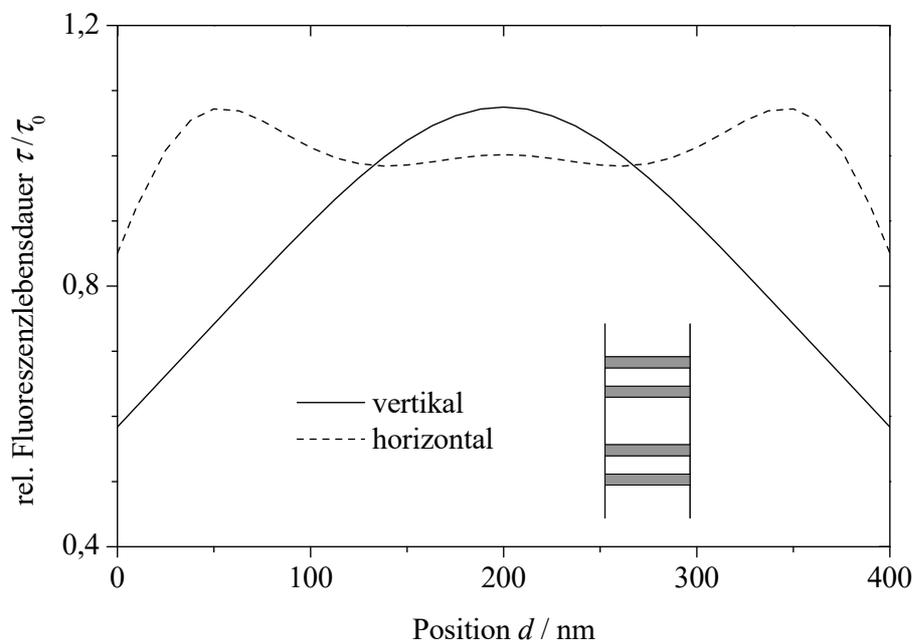


Abbildung 3.8. Lebensdauern von Dipolemittern abhängig von der Emitterposition d in einer 400 nm dielektrischen Kavität mit niedrigbrechender mittlerer Schicht nach Abbildung 3.6 (B). Die Schichtstruktur ist schematisch angedeutet.

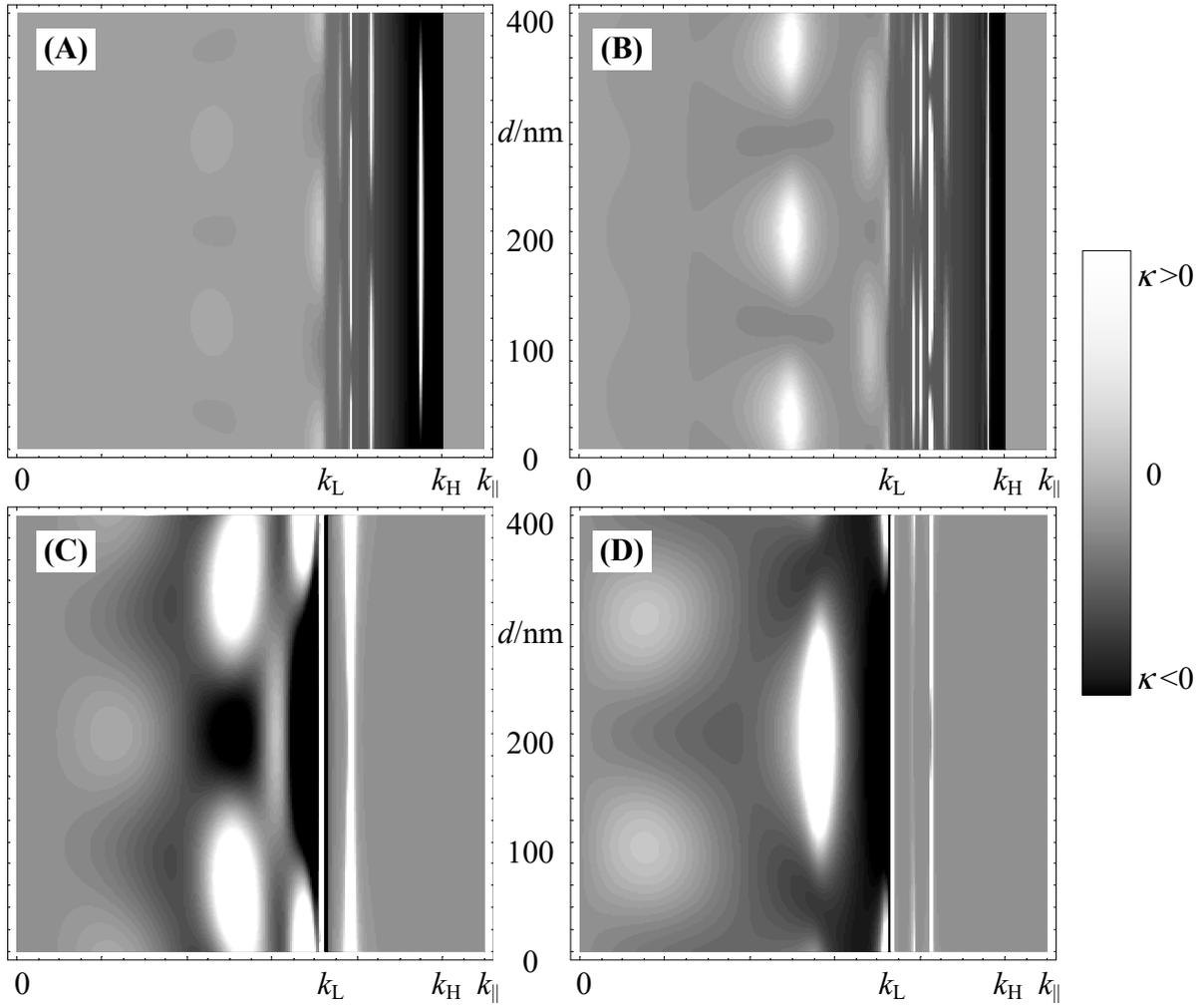


Abbildung 3.9. Koppelkoeffizienten κ , abhängig von der Emitterposition d und der Tangentialkomponente des Wellenvektors k_{\parallel} , für die dielektrischen Systeme aus Abbildung 3.6. Die Wellenzahlen der Medien sind mit k_H bzw. k_L bezeichnet. (A) vertikaler und (B) horizontaler Dipol in System A, (C) vertikaler und (D) horizontaler Dipol in System B.

größere Anteile der Energie in Moden mit $k_{\parallel} < k_L$, also Strahlung in das Substrat und Superstrat, abgegeben werden. Aufgrund der niedrigen Brechzahl im Inneren des Resonators ist die Emission, verglichen mit dem hochbrechenden Resonator, hier nicht auf ein kleines Winkelspektrum beschränkt, da keine Totalreflexion auftritt.

Diese Überlegungen zeigen, dass auch dielektrische Spiegel die Eigenschaften der spontanen Emission von Dipolemittern in Mikrokavitäten stark beeinflussen. Im Vergleich zu Metallspiegeln erlauben dielektrische Systeme die Dissipation von Energie in geführte, nicht gedämpfte Moden. Der Effekt ist besonders in hochbrechenden Mikroresonatoren (Typ A) bedeutsam, so dass derartige Systeme für die gesteuerte Emission in geführte Moden genutzt werden sollten. Niedrigbrechende Mikroresonatoren (Typ B) weisen eine weniger starke Anregung der geführten Moden des Systems auf und scheinen daher besser für die Steuerung des Fernfelds der Freiraumstrahlung geeignet zu sein. Der Einfluss der Feldverteilung von geführten Moden verursacht unterschiedliches Verhalten der ortsabhängigen Lebensdauer in den verschiedenen Resonatoren.

Die Effekte in dielektrischen Resonatoren könnten durch eine größere Anzahl von $\lambda/4$ -Schichten in den Spiegeln verstärkt werden. Veränderungen in den Eigenschaften der spontanen Emission werden jedoch durch Nahfeldwechselwirkungen des Emitters mit dessen eigenem Feld hervorgerufen. Entfernte Grenzflächen haben deshalb einen geringeren Einfluss als nahe gelegene. Weiterhin wird eine vergrößerte Anzahl dielektrischer Schichten auch die Anzahl der geführten Moden erhöhen und damit zusätzliche, eventuell nicht gewünschte Kanäle der Energieabgabe eröffnen. Im Unterschied zu vielen in der Literatur bereits diskutierten Anordnungen verlieren Emittter in rein dielektrischen Systemen keine Energie durch strahlungslose Energietransferprozesse.

3.4 Zusammenfassung der theoretischen Beschreibung

In diesem Kapitel wurde eine klassische theoretische Beschreibung des allgemeinen Falls eines Dipolemitters in beliebigen Schichtsystemen vorgestellt. Die Methode basiert auf dem CPS-Ansatz. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein aus den Übergangsbedingungen der Maxwell-Gleichungen abgeleiteter Matrixformalismus entwickelt [52], um das Feld eines elektrischen Dipols in Systemen ebener, paralleler Schichten zu berechnen. Daraus kann sowohl eine Fernfeldentwicklung im Superstrat des Schichtsystems als auch die relative Anregung unterschiedlicher Moden abgeleitet werden. Beispielhaft wurden verschiedene Typen von Mikrokavitäten verglichen [52]. Derartige dielektrische

Schichtsysteme werden in der Literatur z. B. hinsichtlich der Steuerung der Einzelphotonenemission diskutiert [65].

Basierend auf dieser Grundlage werden in Kapitel 5 die Effekte, die bei realen Emittlern in Schichtsystemen auftreten, behandelt. Solche Quellen sind fluoreszierende Atome, Ionen oder Moleküle. Dabei wird insbesondere der in der Literatur wenig behandelte Fall organischer Farbstoffmoleküle quantitativ untersucht. Im Hinblick darauf wird im folgenden Kapitel zunächst ein System zur exakten experimentellen Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer vorgestellt.

Kapitel 4

Exakte Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer mit Korrektur von Bleicheffekten

4.1 Einführung

Die Fluoreszenzanalyse hat besonders für biomedizinische Anwendungen große Bedeutung erlangt. Fluoreszierende Farbstoffe werden gewöhnlich zur Markierung von Molekülen, Zellen bzw. Geweben eingesetzt. Die Eigenschaften der spontanen Emission des Farbstoffmoleküls sind dabei abhängig von den Eigenschaften der Umgebung des Emitters, wodurch prinzipiell die optische Messung von molekularen oder chemischen Eigenschaften der Umgebung des Moleküls ermöglicht wird. Insbesondere die Intensität, Polarisation und Lebensdauer der Fluoreszenz sind für optische Messungen zugänglich. Dabei wird in der Regel aus der Fluoreszenzintensität die Farbstoffkonzentration bestimmt, wozu wiederum die Kenntnis der optischen und chemischen Eigenschaften der den Emitter umgebenden Medien oder Strukturen notwendig ist. Dadurch wird nahe gelegt, zusätzliche Parameter wie die Fluoreszenzlebensdauer in bildgebenden Verfahren einzusetzen.

Ein Überblick über die Methoden der Fluoreszenzspektroskopie und zeitauflösende Messverfahren ist in [66] gegeben. Die Fluoreszenzlebensdauer kann mittels der Methode der Phasenmodulation, der Box–Car–Technik oder der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung [67] bestimmt werden. Die Box–Car–Technik wird in der Literatur auch als Puls–Lebensdauer–Methode bezeichnet. Sowohl die Box–Car–Integration [27] als auch das Phasenmodulationsverfahren [68] sind zur bildgebenden Messung der Lebensdauer

eingesetzt worden. Mit der Entwicklung von Festkörperlasern zur Erzeugung von ultrakurzen Lichtimpulsen wurde die Fluoreszenzanregung durch zwei Beleuchtungspotonen (kurz: Zweiphotonenfluoreszenz) für die Mikroskopie [39, 69] ebenso wie für die orts aufgelöste Lebensdauer messung mit der Box–Car–Integration [40] nutzbar.

Zur Bestimmung der Lebensdauer der Fluoreszenz mit der Box-Car-Technik wird die Probe mit einem (im Vergleich zur Lebensdauer) kurzen Anregungsimpuls beleuchtet und jeweils nur ein sehr kurzes Zeitintervall der Fluoreszenz erfasst, um eine zeitlich aufgelöste Messung zu erreichen. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz wird durch sequentielle Änderung der Verzögerung zwischen anregendem Impuls und Zeitfenster des Nachweises erreicht. Deshalb muss bei dieser Methode die Probe lange beleuchtet werden. Allerdings werden Farbstoffmoleküle durch Beleuchtung deaktiviert bzw. “gebleicht” [70]. Dieser Effekt verursacht z. B. verkürzte Lebensdauern von Festkörper-Farbstofflasern und führte zu intensiven Arbeiten, die die Stabilisierung von Farbstoffen in Polymeren zum Ziel haben [71, 72, 73]. Das hier beschriebene Bleichen des Farbstoffs wurde ebenfalls in der Fluoreszenz- und Lebensdauer mikroskopie beobachtet [39, 40].

Bisher ist kein allgemein gültiges Modell der beleuchtungsinduzierten Fotozerstörung oder des Fotobleichens bekannt. Die speziellen Eigenschaften eines Moleküls bezüglich der Fotozerstörung hängen sowohl von der Umgebung des Emitters als auch von experimentellen Parametern, wie z. B. der Beleuchtungsintensität, ab. Deshalb ist die explizite Messung des Bleichverhaltens und die nachfolgende Korrektur der eigentlichen Messwerte schwierig. Daneben ist dieser Ansatz für bildgebende Anwendungen, in denen viele verschiedene Bindungszustände auftreten, kaum anwendbar.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die auf der herkömmlichen Box-Car-Technik aufbaut und die Korrektur der experimentellen Werte während einer Lebensdauer messung gestattet. Dazu ist in Abschnitt 4.2 zunächst die experimentelle Anordnung beschrieben. Ein veränderter Ablauf der Messung und ein molekulares Modell zur Korrektur der Bleicherscheinungen werden in Abschnitt 4.3 vorgeschlagen und auf die Messung der Fluoreszenzlebensdauer von dünnen Rhodamin 6G Schichten in Polymethylmethacrylat angewendet. Der Vergleich mit der konventionellen Methode zeigt die Vorteile des Verfahrens.

4.2 Experimentelle Anordnung

4.2.1 Aufbau für die Fluoreszenzanalyse

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Ein Femtosekunden-Lasersystem mit einem optisch parametrischen Verstärker (Fa. Coherent, USA) wird als Lichtquelle verwendet. Durch Mischung einer Pumpwelle mit einem kontinuierlichen Weißlichtspektrum werden mit Hilfe der parametrischen Oszillation Lichtimpulse variabler Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich erzeugt, die eine Dauer von wenigen 100 fs und eine Impulsenergie von etwa 25 nJ aufweisen. Aufgrund dieser Art der Generierung enthält das Licht am Ausgang des parametrischen Verstärkers neben der parametrisch verstärkten Wellenlänge ein breites, kontinuierliches Weißlichtspektrum als Untergrund.

Um die Fluoreszenz mit einer definierten Wellenlänge anzuregen, muss die parametrisch verstärkte Wellenlänge von dem Weißlichtspektrum getrennt werden. Dafür wird ein Prismenkompressor verwendet, in welchem das Licht durch ein Prisma spektral zerlegt und durch ein weiteres Prisma wieder kollimiert wird. Die Selektion der Anregungswellenlänge erfolgt durch einen Spalt im kollimierten, spektral zerlegten Strahl. Dieser wird durch erneute Transmission durch beide Prismen wieder vereinigt und mittels eines geringen Höhenversatzes vom ursprünglichen Strahl getrennt. Ähnliche Systeme werden auch zur zeitlichen Kompression von ultrakurzen Lichtimpulsen eingesetzt [74], wobei durch den Prismenabstand die Gruppengeschwindigkeitsdispersion der

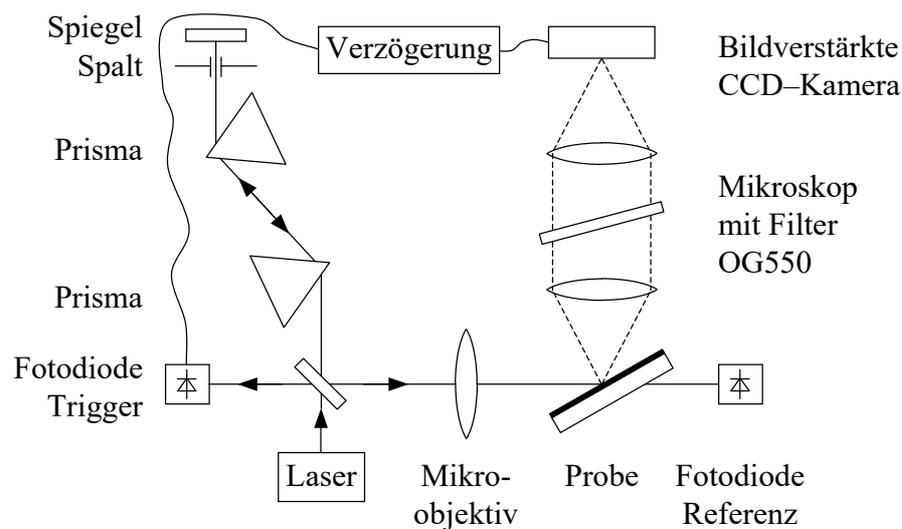


Abbildung 4.1. Skizze der experimentellen Anordnung, wobei die beleuchtende Strahlung durchgezogen, die Fluoreszenz unterbrochen dargestellt ist.

Anordnung eingestellt wird. In den unten beschriebenen Experimenten wurde sichergestellt, dass die Impulsdauer geringer als 1 ps und damit kurz verglichen mit den anderen Zeitkonstanten des Experiments ist. Ein Mikroobjektiv $3,2 \times /0,10$ fokussiert die Anregungsstrahlung.

Die Oberfläche der fluoreszierenden Probe wird über das $10 \times /0,20$ Objektiv des Mikroskops und einen 3 mm dicken Langpassfilter OG 550 (Fa. Schott, Deutschland) auf den Bildverstärker einer CCD-Kamera abgebildet, um die Fluoreszenz der Probe ortsaufgelöst zu beobachten. Der Bildverstärker der Kamera (Fa. LaVision, Deutschland) kann für eine Zeit von nur etwa 150 ps aktiviert werden. Dies erfolgt über eine variable Verzögerung durch die von einem Reflex des Laserimpulses beleuchtete Trigger-Fotodiode. Der Ablauf wird mit einer Frequenz von 1 kHz, der maximal möglichen Repetitionsrate des Bildverstärkers, ausgeführt. Das von mehreren Beleuchtungsimpulsen im Zeitraum T_I erzeugte Fluoreszenzsignal wird von der CCD-Matrix der Kamera integriert und anschließend über die beleuchtete Fläche gemittelt.

Die Schaltzeit der Anordnung, d. h. die zum Ändern der Verzögerung zwischen dem anregenden Lichtimpuls und der Verstärkung des Detektors benötigte Zeit, beträgt $T_S = (3,55 \pm 0,01)$ s. In dieser Zeit wird die Probe ebenfalls beleuchtet. Falls eine durch die Beleuchtung induzierte Deaktivierung des Farbstoffs, so genanntes Bleichen, auftritt, wird die Zeitskala für die Farbstoffzerstörung durch die Summe $T_S + T_I$ (einige Sekunden) festgelegt. Bei der Integration von 8000 Impulsen und 100 abgetasteten Zeitdifferenzen benötigt die gesamte Messung somit eine Zeit von etwa 20 min. Dagegen erfolgt die zeitaufgelöste Beobachtung der Fluoreszenz durch Änderung der Verzögerung des Triggerimpulses im Bereich weniger Nanosekunden.

Die Impulsenergie des Laser schwankt im Minutenbereich um bis zu 50%; die Puls-zu-Puls Schwankungen sind vom Hersteller mit weniger als 5% spezifiziert. Diese zeitlichen Variationen der Beleuchtungsenergie stellen ein Problem für die hier beschriebenen Messungen der Fluoreszenzlebensdauer dar. Dadurch ist es nicht möglich, eine Probe mit gleichbleibend definierten Impulsen zu beleuchten. Ist die Energie des beleuchtenden Impulses sehr klein (relativ zur Sättigung der Fluoreszenz), dann ist die Fluoreszenz linear von der Beleuchtungsenergie abhängig. Somit kann in diesem Fall durch die Messung der Impulsenergie mit dem Detektor eine Normierung der gemessenen zeitaufgelösten Fluoreszenz erfolgen. Der Fall von höheren Impulsenergien wird unten ausführlich behandelt.

4.2.2 Vorbereitung der Proben

Folien aus 0,5 mm dickem Polymethylmethacrylat (Abk.: PMMA) als Substrat wurden mit einem etwa 100 nm dicken Film aus Rhodamin 6G dotiertem PMMA (Fa. Röhm, Deutschland) beschichtet. Dazu wurden sowohl das PMMA als auch das Rhodamin 6G separat in Methylacetoacetat (Abk.: MAA; Fa. Aldrich, Deutschland) gelöst und anschließend gemischt. Bei einer Dichte des PMMA von $1,19 \text{ g/cm}^3$ beträgt die Konzentration des Farbstoffs nach dem Entfernen des Lösungsmittels etwa 10^{-4} Mol/l . Die Substrate wurden mit dieser Lösung überschleudert und anschließend 10 min bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einer Heizplatte getrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen. Die Konzentration von 10^{-4} Mol/l stellt zum einen ein möglichst hohes Fluoreszenzsignal sicher, verhindert andererseits Energietransferprozesse zwischen verschiedenen Farbstoffmolekülen, die bei höheren Konzentrationen das zeitliche Verhalten der Fluoreszenz beeinflussen. Zu hohe Farbstoffkonzentrationen würden zu einer verringerten Fluoreszenzlebensdauer und -quanteneffizienz führen [75].

4.3 Korrektur der Lebensdauermessung

4.3.1 Prinzip der Messung

Aufgrund des spontanen Emissionsvorgangs zeigt ein Ensemble fluoreszierender Atome oder Moleküle nach Anregung mit einem ultrakurzen Lichtimpuls in erster Näherung ein zeitlich einfach exponentielles Abklingen der Fluoreszenzintensität. In einem Box-Car-Experiment besteht das Problem darin, dass die verschiedenen Verzögerungszeiten sequentiell abgetastet werden müssen und deshalb die Beleuchtung der Probe über einen langen Zeitraum erforderlich ist. Dies fördert den Einfluss von Bleicheffekten auf das Messergebnis. Jedes Experiment, welches von kleinen hin zu großen Verzögerungszeiten durchgeführt wird, liefert deshalb eine im Vergleich zum realen Verhalten der Probe verkürzte Lebensdauer, wenn Bleicheffekte auftreten. Dieser Fall ist in Abbildung 4.2 (A) dargestellt, wobei der Zeitverlauf $\exp[-(b_b + b_f)t]$ mit der Übergangsrate der Fluoreszenz b_f (inverse Lebensdauer) anstelle von $\exp(-b_f t)$ beobachtet wird. Die Rate b_b ist in diesem Zusammenhang als effektive Bleichrate zu verstehen, die durch die Beleuchtung der Probe verursacht und als proportional zur deponierten Energie angenommen wurde.

Dieser Effekt kann nach dem Schema in Abbildung 4.2 (B) korrigiert werden. Der zu vermessende Bereich von Zeitdifferenzen liegt in der Größenordnung der Fluoreszenz-

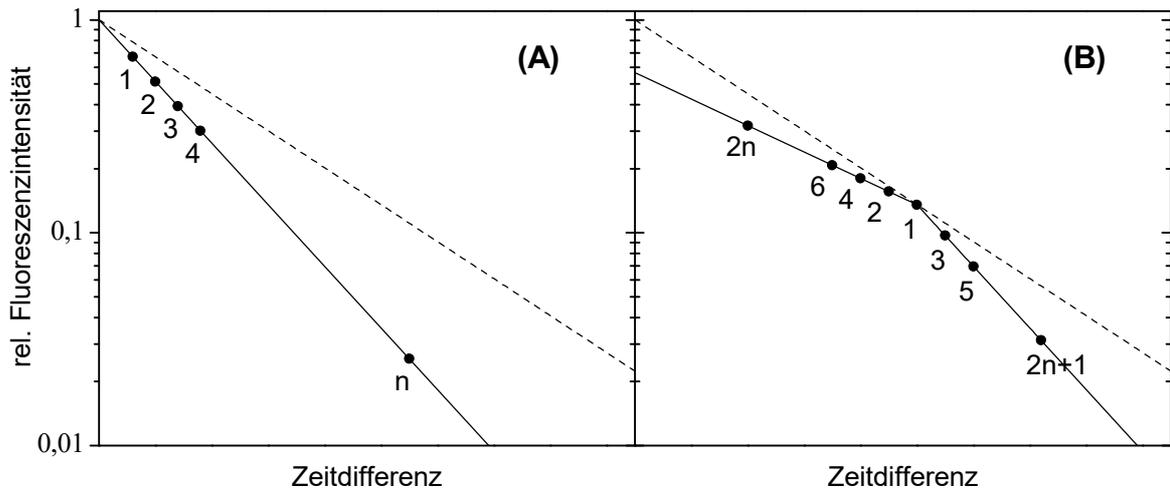


Abbildung 4.2. Reihenfolge der Abtastung von unterschiedlichen Zeitverzögerungen zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer mittels Box-Car-Integration. Das zeitliche Verhalten der Fluoreszenz ist unterbrochen, der gemessene Verlauf durchgezogen dargestellt. Konventioneller (A) und vorgeschlagener Ablauf (B) der Messung sind gezeigt, wobei vereinfachend Fotozerstörung proportional zur deponierten Energie angenommen wurde.

lebensdauer. Die Messung wird jetzt in der Mitte dieses zu erfassenden Zeitbereichs begonnen und abwechselnd zu größeren und kleineren Verzögerungszeiten fortgesetzt. Damit beeinflusst das Bleichen der Probe das Messergebnis für kleinere und größere Zeitdifferenzen entgegengesetzt. Der beobachtete Anstieg der Kurve bleibt im Bereich großer Zeitdifferenzen verglichen mit Abbildung 4.2 (A) unverändert $-(b_f + b_b)$. Im Bereich kleiner Zeitdifferenzen beträgt dieser Wert nun $-(b_f - b_b)$. Dadurch können sowohl Bleich- als auch Fluoreszenzrate gleichzeitig aus den beiden experimentell bestimmten Raten für große und kleine Zeitdifferenzen bestimmt werden. Weiterhin ist zu erkennen, ob Bleicheffekte die Messung beeinflusst haben: Diese gehen nun mit unterschiedlichen Vorzeichen in die zwei gemessenen Raten ein. In einem einzelnen Experiment nach Abbildung 4.2 (A) ist es demgegenüber nicht möglich zu entscheiden, ob das experimentell beobachtete Zeitverhalten durch Bleichen verfälscht oder korrekt gemessen wurde.

Zwei Beispiele für Messungen nach dem konventionellen Schema sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Einerseits ist ein zeitlich nicht einfach exponentielles Abklingen der Fluoreszenz zu erkennen; weiterhin wird bei großen Integrationszeiten eine kürzere Lebensdauer der Fluoreszenz beobachtet. Messungen mit Integrationszeiten im Bereich zwischen den beiden in Abbildung 4.3 dargestellten Messreihen zeigten, dass mit stei-

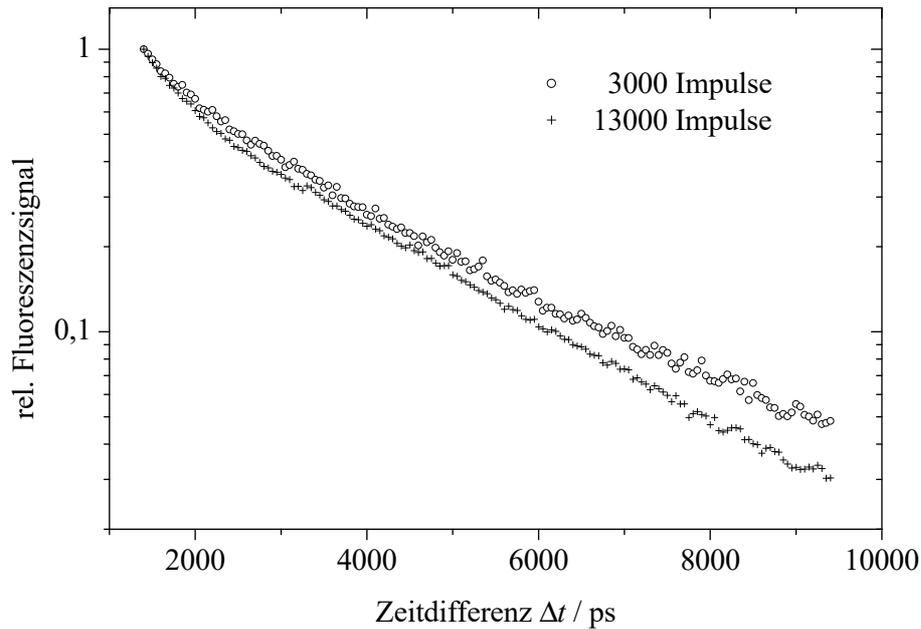


Abbildung 4.3. Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz (relativer zufälliger Fehler $\leq 8\%$) in logarithmischer Skalierung bei Beobachtung mit dem konventionellen Schema der Messung, d. h. mit kontinuierlicher Steigerung der abgetasteten Zeitdifferenzen. Beispielhaft sind zwei Messungen mit unterschiedlicher Integrationszeit, also unterschiedlicher Anzahl der pro Messpunkt integrierten Impulse, angegeben.

gender Integrationszeit kürzere Lebensdauern zu beobachten sind. Bei der Regression durch eine doppelt exponentielle Funktion erhält man zwei Zeitkonstanten im Bereich von 600 ps bzw. 2800 ps. Wie die in Abschnitt 4.4 dargestellten Experimente zeigen werden, tritt das zunächst schnelle Abklingen auch auf, wenn die Messung bei größeren Zeitdifferenzen begonnen wird; dies kann somit nicht durch Streulicht des Anregungsimpulses erklärt werden. Aus demselben Grund können keine Effekte der Oberfläche auf die Fluoreszenzlebensdauer, wie die in den Kapiteln 2 und 3 beschriebenen, diese schnelle Relaxation erklären. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer zumindest veränderten *Interpretation* der Zeitverläufe. Allerdings kann auch eine abgewandelte Regression der gemessenen Werte einer Messreihe nicht klären, ob ein z. B. doppelt exponentielles zeitliches Abklingen der Fluoreszenz physikalisch real oder durch die Art der Messung bedingt ist. Demgegenüber sollte das in Abbildung 4.2 (B) vorgeschlagene Regime diese Unterscheidung ermöglichen.

4.3.2 Molekulares Modell

Grundlage für die Interpretation der Messdaten muss ein molekulares Modell sein, welches die Beschreibung der grundlegenden Bleicheffekte ermöglicht. Abbildung 4.4 zeigt wichtige elektronische Energieniveaus eines Farbstoffmoleküls, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit die Schwingungs- und Rotationsverbreiterung nicht berücksichtigt wurde.¹ Da organische Farbstoffmoleküle meist voll besetzte elektronische Schalen aufweisen, ist der Grundzustand ein Singulett-Zustand. Durch die Beleuchtung gelangen Moleküle mit der Rate b_{01} aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 . Die Besetzung des angeregten Zustands S_1 kann spontan durch strahlungslose Relaxation in den Grundzustand S_0 mit der Rate b_{nr} , durch Fluoreszenz mit der Rate b_f oder durch Übergang in den energetisch niedrigsten Triplett-Zustand T_1 mit der Rate b_{isc} abgebaut werden. Aus T_1 kann ein Molekül wiederum spontan durch die Emission von Phosphoreszenz mit der Rate b_{ph} in den Grundzustand gelangen. Dieser Übergang ist mit einer Änderung der Multiplizität verbunden, so dass $b_{ph} \ll b_f$ gilt und ein Molekül in T_1 nicht fluoresziert, wie an einzelnen Emittlern beobachtet wurde [76].

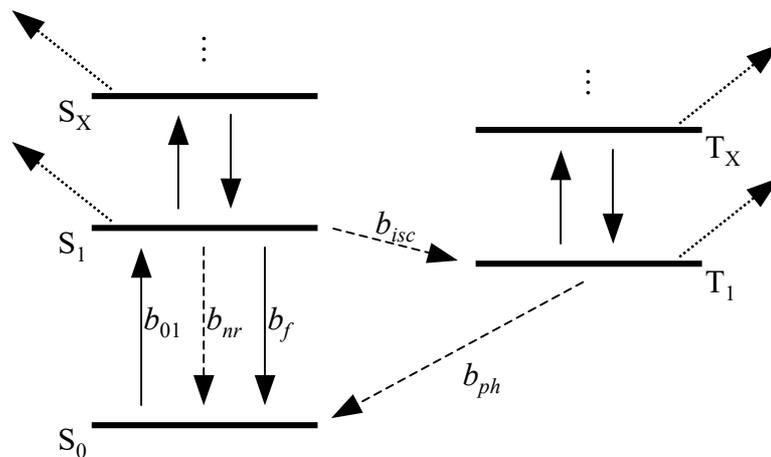


Abbildung 4.4. Termdiagramm der elektronischen Zustände eines Farbstoffmoleküls mit den entsprechenden elektronischen Übergängen. Die Fotozerstörung kann im Prinzip aus allen angeregten Zuständen erfolgen.

Gleichzeitig können angeregte Moleküle in den Zuständen S_1 oder T_1 durch die erneute Absorption von Photonen der Beleuchtungsstrahlung weiter angeregt werden und dadurch höhere Energieniveaus erreichen. Dies ist in Abbildung 4.4 durch die Zustände S_X und T_X schematisch angedeutet. Aus allen angeregten Zuständen ist ein Übergang

¹Derartige Effekte werden in Abschnitt 5.3.2 ausführlich diskutiert.

des Moleküls in einen bei der gegebenen Anregungswellenlänge nicht fluoreszierenden Zustand denkbar. Diese Übergänge können sowohl spontan als auch beleuchtungsinduziert erfolgen. Da jedoch primär eine Anregung des Moleküls notwendig ist, wird dies mit den Begriffen “Fotozerstörung” oder “Bleichen” beschrieben. Vor dem Hintergrund der Steigerung der Effizienz von farbstoffdotierten Festkörperlasern wurden und werden diese Effekte intensiv untersucht. Zusammenfassend sei eine Bemerkung aus [77] zitiert²:

“ Although numerous experiments have suggested many mechanisms applicable to a variety of environmental conditions, there is no consensus on either the states involved or the reaction itself. Various studies have proposed that the photobleaching of xanthene (rhodamine) dyes may occur from S_1 , T_1 , S_X , or T_X , ... ”

Demzufolge muss, abhängig von den experimentellen Voraussetzungen, eine spezifische Beschreibung des Phänomens gefunden werden, die im folgenden entwickelt wird.

Auf Basis der in Abschnitt 4.2 angegebenen experimentellen Parameter können die molekularen Prozesse identifiziert werden, welche für die Beschreibung des Experiments bedeutend sind. Grundlage dafür sind die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse aus der Literatur:

1. Die Rate von Übergängen $S_1 \rightarrow T_1$ ist in mit Sauerstoff gesättigten Lösungsmitteln maximal und beträgt dort $b_{isc} = 3,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [78]. In [79] wird $b_{isc} = 7,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ angegeben. Dies entspricht Zeitkonstanten von $1/b_{isc} \sim 1\mu\text{s}$, so dass eine Bevölkerung von T_1 während des Zeitraums der Anregung (1 ps) und damit die Absorption $T_1 \rightarrow T_X$ vernachlässigt werden kann [80]. Deshalb ist T_X als Ausgangspunkt für die Fotozerstörung, wie in [77, 79, 81] vorgeschlagen, hier zu vernachlässigen.
2. Die Lebensdauer der Phosphoreszenz $T_1 \rightarrow S_0$ beträgt, abhängig von der Konzentration an so genannten “Triplet-Quenchern” wie z. B. Sauerstoff, einige 100 ns [78] bis wenige μs [79].
3. Die Relaxation $S_X \rightarrow S_1$ ist sehr schnell und verläuft im Bereich $10^{-12}..10^{-11} \text{ s}$ [82, 83, 84], was wiederum klein gegen die absolute Zeitaufösung des Verfahrens von $> 10^{-10} \text{ s}$ ist. Deshalb wird die Besetzung von S_X vernachlässigt.

²Die Bezeichnungen S_X und T_X wurden an die Notation in Abbildung 4.4 angepasst.

4. Als Folgerung aus Punkt 3 ist sowohl das Fluoreszenzspektrum als auch die Quanteneffizienz der Fluoreszenz nicht von der Anregungswellenlänge abhängig [85]. Weiterhin ergibt sich ein identisches Fluoreszenzspektrum bei Ein- und Zwei-Photonen-Anregung, da hoch angeregte Zustände (S_X) schnell nach S_1 relaxieren [84, 86, 87]. In [84] wurden nur minimale Abweichungen des Fluoreszenzspektrums innerhalb von 10 ps nach der Anregung beobachtet.

Mit diesen Annahmen muss das Experiment vor allem auf der Basis der Besetzung von S_1 beschrieben werden. Die Rate der Absorption beträgt mit der Intensität der anregenden Strahlung I (in der Dimension Leistung pro Fläche) und der Photonenenergie $\hbar\omega$

$$b_{01} = \frac{I}{\hbar\omega} \sigma_{01} \quad . \quad (4.1)$$

Damit ist die Rate der Anregung gleich dem Produkt aus Absorptionsquerschnitt σ_{01} und Photonenfluss $I/(\hbar\omega)$. Der Anregungsimpuls ist sehr kurz (1 ps) gegen die Lebensdauer der Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0$ im Bereich weniger Nanosekunden³ und der wesentlich langlebigeren Phosphoreszenz $T_1 \rightarrow S_0$. Dadurch wird der Grundzustand während der Anregung nicht bevölkert, und es gilt dann (und nur im Zeitraum der Anregung!)

$$\frac{dS_0(t)}{dt} = -b_{01}(t) S_0(t) \quad . \quad (4.2)$$

Die Rate b_{01} ist entsprechend dem Intensitätsverlauf des Anregungsimpulses von der Zeit abhängig; S_0 bezeichnet die Besetzungszahl des Grundzustands. Durch Integration von Gleichung (4.2) ergibt sich die Anzahl der angeregten Moleküle $S_1(t_0)$ zum Zeitpunkt t_0 unmittelbar nach der Anregung. Diese kann aufgrund der sehr kurzen Dauer der Anregung vereinfacht mit der Impulsenergie W , der Sättigungsenergie W_S und der Molekülanzahl N dargestellt werden

$$S_1(t_0, N, W) = N \left(1 - \exp \left\{ -\frac{W}{W_S} \right\} \right) \quad . \quad (4.3)$$

Bei einer sehr großen Anregungsenergie ist die Anzahl der angeregten Moleküle nicht mehr proportional zur Energie des Beleuchtungsimpulses, so dass eine Sättigung der Fluoreszenz beobachtet wird. Die Annahme, dass zunächst alle Moleküle im Grundzustand sind und angeregt werden können, ist durch die schnelle Relaxation von S_1 und T_1 nach S_0 , verglichen mit 1 ms zeitlichem Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Anregungen, plausibel.

³Da Farbstoffmoleküle eine große Quanteneffizienz der Fluoreszenz $Q \lesssim 1$ aufweisen ist $b_{nr} < b_f$, so dass diese Aussage für die strahlungslose Relaxation ebenso gilt.

Der beobachtete zeitliche Verlauf der Fluoreszenz ist proportional zur Anzahl der angeregten Moleküle, der Quanteneffizienz Q_F für die Fluoreszenz, und beträgt mit der Fluoreszenzlebensdauer τ_F

$$\tilde{F}(t) \sim Q_F S_1(t_0, N, W) \exp \left\{ -\frac{(t - t_0)}{\tau_F} \right\} . \quad (4.4)$$

Die Fotozerstörung kann hierbei nun als Wahrscheinlichkeit Q_B , dass angeregte Moleküle in einen nicht fluoreszierenden Zustand übergehen, beschrieben werden. Dann folgt mit der Anzahl der angeregten Moleküle aus Gleichung (4.3) die Änderung der Molekülanzahl

$$\Delta N = -Q_B N \left(1 - \exp \left\{ -\frac{W}{W_S} \right\} \right) . \quad (4.5)$$

4.3.3 Anwendung des molekularen Modells auf die Box-Car-Integration

Ein Fluoreszenzexperiment mittels Box-Car-Integration (Abbildungen 4.1, 4.2 (A)/(B)) läuft auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen ab. Zunächst wird die Zeitauflösung im Nanosekundenbereich durch passive elektronische Verzögerung erreicht, die von Messpunkt zu Messpunkt variiert und in definierter Reihenfolge abgetastet wird. Die Dauer der Signalintegration für jede Verzögerungszeit T_I und das Schalten zwischen zwei unterschiedlichen Verzögerungszeiten (T_S) bestimmen die langsame, ‐makroskopische‐ Skala des Experiments, in welcher die Bleicheffekte zu beobachten sind.

Das Experiment besteht aus vielen diskreten Schritten l , wobei unter einem Schritt die Messung einer ‐mikroskopischen‐ Verzögerungszeit $t^{\{l\}}$ zu verstehen ist. Jeder dieser Schritte benötigt die Zeitspannen T_I zur Integration und T_S zum Schalten zur nächsten Verzögerung. Das Intervall $T_I + T_S$ ist während des gesamten Experiments konstant und wurde für die Anordnung gemessen.

Das Fluoreszenzsignal $\tilde{F}^{\{l\}}$, welches in Schritt l (pro Beleuchtungsimpuls) beobachtet wird, beträgt nach Gleichung (4.6) mit der Impulsenergie $W^{\{l\}}$ und der Verzögerungszeit $t^{\{l\}}$

$$\tilde{F}^{\{l\}} = \tilde{F}_0 N^{\{l\}} \left(1 - \exp \left\{ -\frac{W^{\{l\}}}{W_S} \right\} \right) \exp \left\{ -\frac{t^{\{l\}}}{\tau_F} \right\} ; \quad l = 0, 1, 2, \dots . \quad (4.6)$$

Der Proportionalitätsfaktor \tilde{F}_0 berücksichtigt neben der Quanteneffizienz die Detektionseffizienz der Anordnung und die Verstärkung des Detektors. $N^{\{l\}}$ ist die relative Anzahl der Moleküle. Durch die Beleuchtung werden Moleküle zerstört. Die Anzahl der

Beleuchtungsimpulse, mit denen die Probe während der Integration in Schritt l und dem Schalten auf die neue Verzögerung $l + 1$ beleuchtet wird, betrage Z . Dieser Wert ergibt sich aus der Wiederholfrequenz der Beleuchtung und der Zeit $T_I + T_S$. Dadurch ist bei Messpunkt $l + 1$ die Molekülanzahl auf

$$N^{\{l+1\}} \simeq N^{\{l\}} - Q_B N^{\{l\}} Z \left(1 - \exp \left\{ -\frac{W^{\{l\}}}{W_S} \right\} \right) \quad ; \quad N^{\{0\}} = 1 \quad (4.7)$$

reduziert, wenn nur kleine Änderungen der Molekülanzahl zwischen zwei Messpunkten auftreten.

Die gemessenen Werte des Fluoreszenzsignals \tilde{F} und der Impulsenergie W sind für eine Messreihe beispielhaft in Abbildung 4.5 auf Seite 56 dargestellt. Aus der Beleuchtungsenergie wurde die Abnahme der Anzahl fluoreszierender Moleküle N bestimmt. Insbesondere sind die Schwankung der Anregungsenergie und die damit verbundene, zeitlich nicht konstante Abnahme der Anzahl von fluoreszierenden Molekülen zu erkennen, wobei die Variationen der Anregungsenergie durch den Laser bestimmt sind. Die symmetrische Form der (Mess)Reihen für W und N ist durch die Abfolge des Experiments bedingt. Die Deaktivierung von Farbstoffmolekülen beträgt zwischen zwei aufeinander folgenden Messpunkten weniger als 1%, so dass die Näherung in Gleichung (4.7) gerechtfertigt ist.

4.4 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.6 auf Seite 57 zeigt drei Ergebnisse von Fluoreszenzmessungen mit unterschiedlicher Integrationszeit sowie die nach den Gleichungen (4.6) und (4.7) angepassten zeitlichen Verläufe. Letztere stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Die aus der Regression der Messungen bestimmten Parameter des theoretischen Modells sind in Tabelle 4.1 auf Seite 58 wiedergegeben. Insbesondere die ermittelte Wahrscheinlichkeit $Q_B = 2,4 \times 10^{-7}$, dass ein angeregtes Molekül in einen inaktiven Zustand übergeht und nicht mehr fluoresziert, liegt im Bereich des in [88] angegebenen Werts von 5×10^{-7} .⁴

Abbildung 4.7 auf Seite 58 zeigt die Werte der Fluoreszenzlebensdauer, die aus der Regression der experimentellen Daten bestimmt wurden. Die Lebensdauer konnte reproduzierbar mit einer relativen Standardabweichung von 1% gemessen werden, wodurch die Zuverlässigkeit der hier beschriebenen Messmethode belegt wird.

⁴Die molekularen Parameter können gewöhnlich nur mit einer relativen Genauigkeit in der Größenordnung von etwa 30% experimentell bestimmt werden (siehe angegebene Quellen).

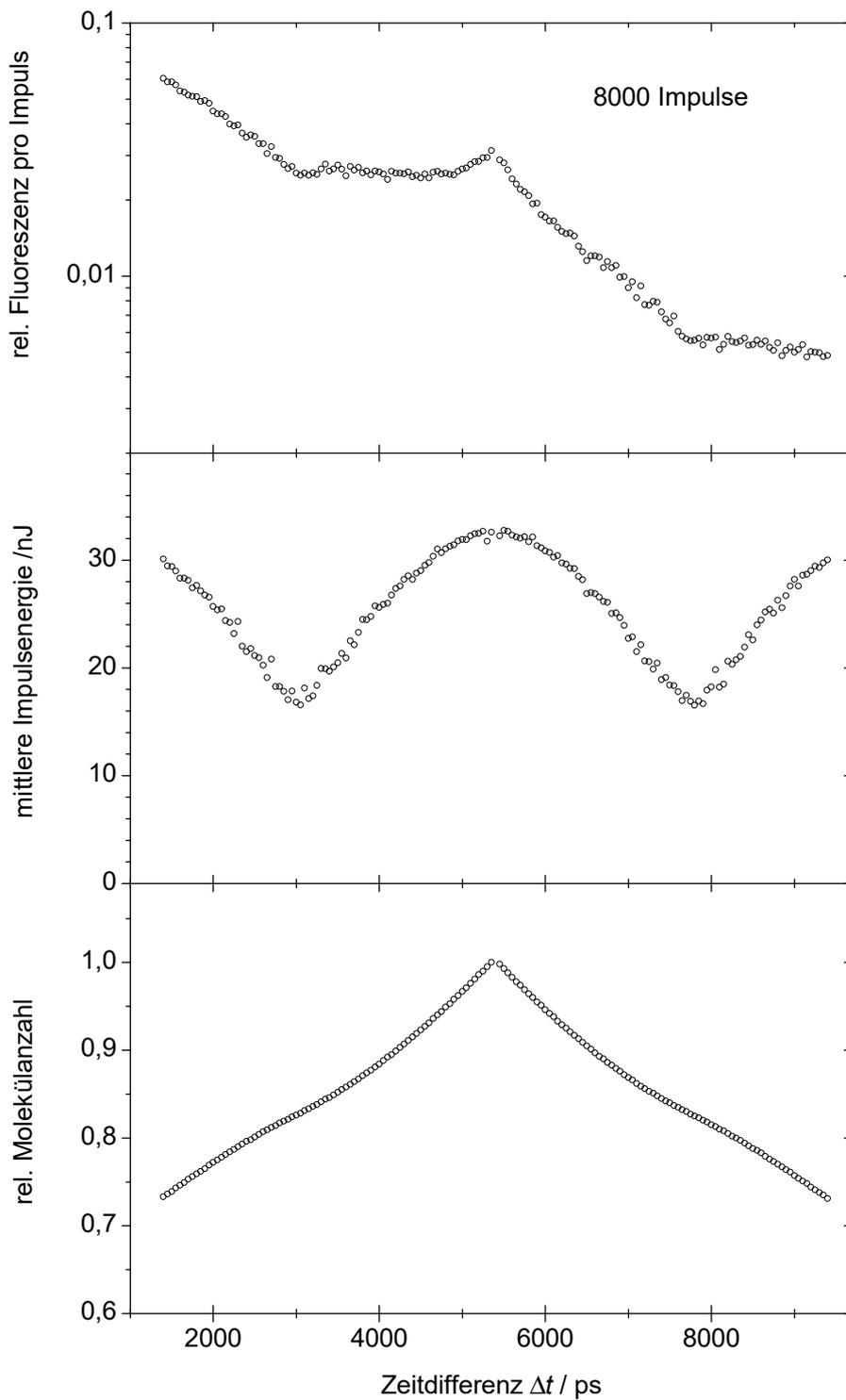


Abbildung 4.5. Zeitlicher Verlauf des gemessenen relativen Fluoreszenzsignals \tilde{F} in logarithmischer Skalierung (oben; relativer zufälliger Fehler $\leq 6\%$) und durch den Referenzdetektor bestimmte Energie W der Beleuchtungsimpulse (Mitte; relativer zufälliger Fehler $\leq 2\%$). Daraus wurde bei der Regression die relative Anzahl aktiver Moleküle N bestimmt (unten). Beispielhaft ist die Messung mit der Integration von 8000 Beleuchtungsimpulsen dargestellt.

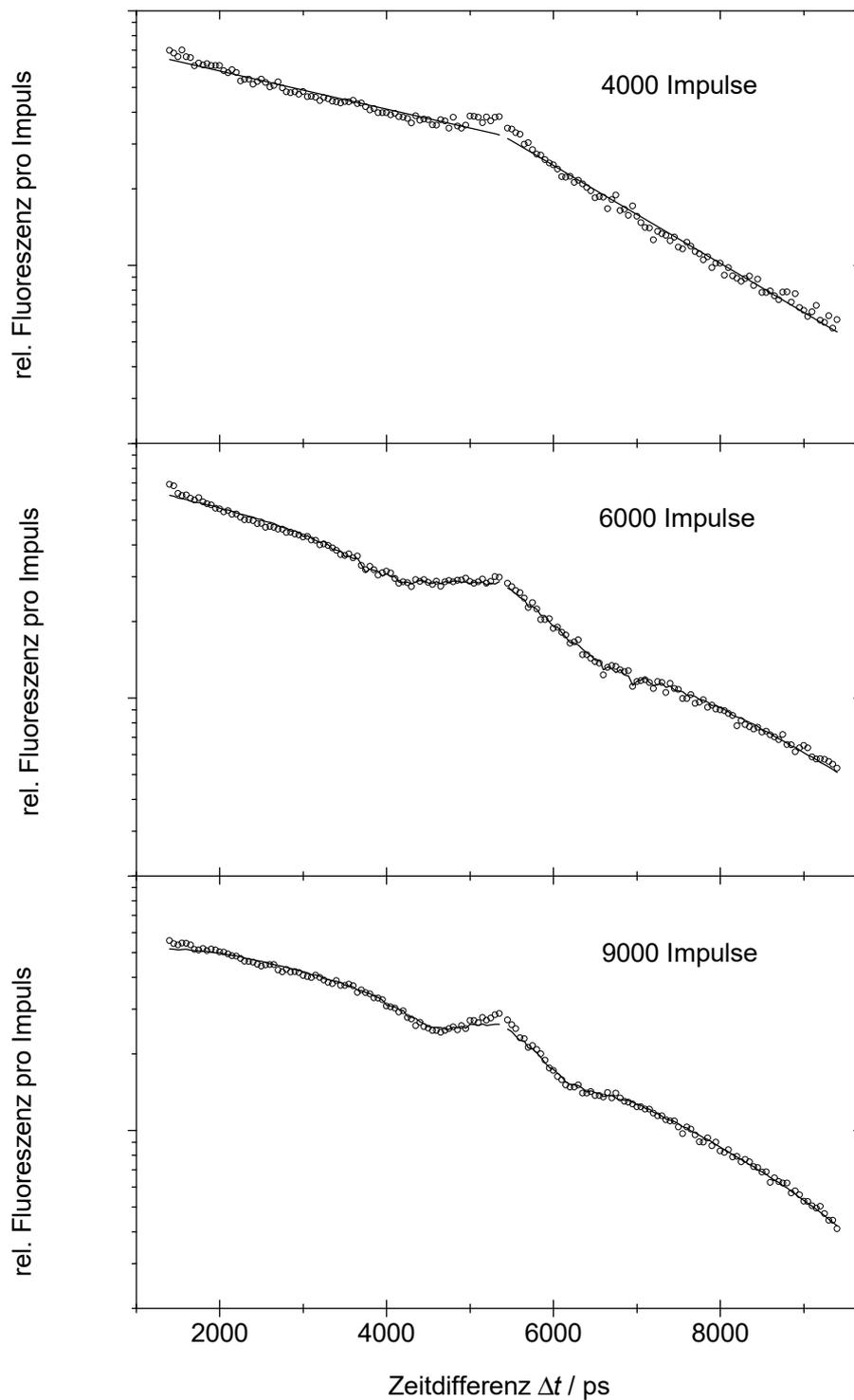


Abbildung 4.6. Zeitlicher Verlauf des gemessenen relativen Fluoreszenzsignals in logarithmischer Skalierung von drei Experimenten, die nach dem vorgeschlagenen Ablauf durchgeführt wurden. Die Anzahl der pro Messpunkt integrierten Beleuchtungsimpulse betrug 4000, 6000 bzw. 9000. Die Kreise geben die gemessenen Werte mit einem relativen zufälligen Fehler von $\leq 8\%$, die durchgezogenen Kurven den Verlauf der Regression wieder.

Tabelle 4.1. Mittelwerte der Parameter des theoretischen Modells, die aus den experimentellen Daten bestimmt wurden. Als Fehler ist die Standardabweichung aus sieben Messungen angegeben. \tilde{F}_0 wurde in relativen Einheiten gemäß den experimentellen Daten $\tilde{F}^{\{l\}}$ bestimmt.

Parameter	Wert	Einheit
\tilde{F}_0	(0,6 ± 0,2)	a.u.
Q_B	(2,4 ± 0,8)	10^{-7}
W_S	1 ... 100	nJ
τ	(3205 ± 28)	ps

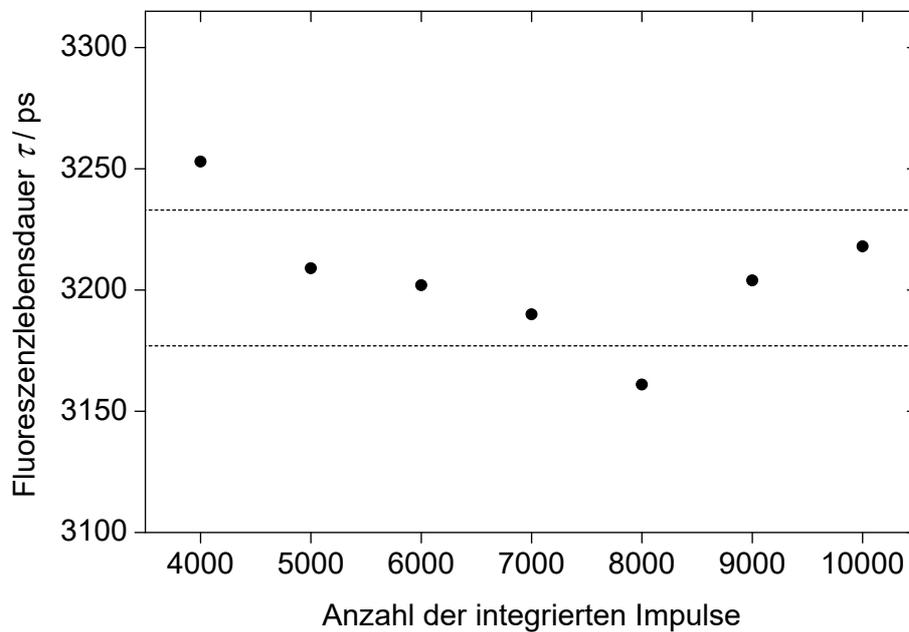


Abbildung 4.7. Die Lebensdauern τ der Fluoreszenz, die aus den Messungen bestimmt wurden (Punkte). Weiterhin sind die aus der Standardabweichung des Mittelwerts bestimmten Grenzen des Vertrauensbereichs als gestrichelte Linien dargestellt.

Die Größen \tilde{F}_0 und W_S sind Parameter, welche für die konkreten experimentellen Bedingungen, d. h. \tilde{F}_0 für die Detektion und W_S für die Anregung, charakteristisch sind. Speziell die Sättigungsenergie W_S wurde nicht reproduzierbar bestimmt. Dieser Effekt ist nicht vollends geklärt. Mögliche Ursache ist die schwankende Impulsenergie des Lasers. Dadurch kann sich die Fokussierung des beleuchtenden Bündels ändern, so dass die beleuchtete Probenfläche und damit auch die Sättigungsenergie variiert.

Um die an der Probenoberfläche gemessene Fluoreszenzlebensdauer zu verifizieren, wurde zusätzlich die zeitaufgelöste Fluoreszenz von Rhodamin 6G im homogenen PMMA bestimmt. Dafür sind die mit Rhodamin 6G beschichteten Folien mit einer weiteren PMMA-Folie abgedeckt (laminiert) worden. Abbildung 4.8 zeigt zwei derartige Messungen. Diese liefern den Wert $\tau_0 = (3,0 \pm 0,1)$ ns. Aufgrund der TE-polarisierten Anregung werden bevorzugt horizontal zur Oberfläche orientierte Emitter angeregt und beobachtet. Deren Lebensdauer der Fluoreszenz steigt nahe der Grenzfläche im Vergleich zur Lebensdauer im Volumen an, so dass die an den beiden Proben beobachteten unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern plausibel sind. Die Regression der experimentellen Daten in Abbildung 4.8 führt weiterhin auf Werte von $Q_B \leq 10^{-10}$ für die Wahrscheinlichkeit der Inaktivierung von angeregten Molekülen, so dass praktisch kein

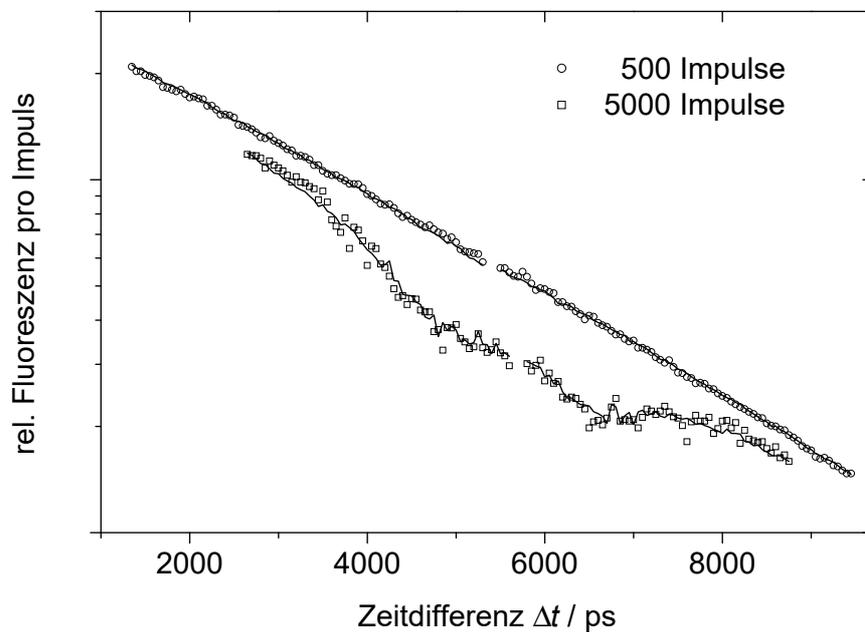


Abbildung 4.8. Messung der Fluoreszenzlebensdauer von Rhodamin 6G im homogenen Dielektrikum (PMMA) ohne den Einfluss von Grenzflächen mit zwei unterschiedlichen Integrationszeiten. Die Punkte geben die gemessenen Werte mit einem relativen zufälligen Fehler von $\leq 8\%$, die Linien den Verlauf der Regression wieder.

Bleichen beobachtet wird. Deshalb scheint erwartungsgemäß Sauerstoff (siehe z. B. [56, 70] und darin angegebene Referenzen) eine wesentliche Rolle beim Bleichen der Farbstoffmoleküle zu spielen. Dieser kann in die Oberfläche der nicht abgedeckten Proben diffundieren und beeinflusst damit die oberflächennahen Moleküle, nicht jedoch die Emitter im homogenen Polymer.

Die Eignung des vorgestellten Vorgehens zur exakten Messung der Fluoreszenzlebensdauer mit Hilfe der Box-Car-Methode wurde an einem Beispiel demonstriert. Mit dem modifizierten Messablauf kann die Lebensdauer der Fluoreszenz unabhängig von der Integrationszeit und von Bleicheffekten bestimmt werden. Das theoretische Modell der spontanen Deaktivierung angeregter Moleküle beschreibt die Messdaten gut. Dabei wurden keine unterschiedlichen Prozesse für das Bleichen aus dem ersten und höher angeregten Zuständen angenommen. Die experimentell bestimmten Parameter stimmen im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit mit den Literaturwerten überein.

Die vorgeschlagene Methode ermöglicht die Messung der Fluoreszenzlebensdauer auch bei sehr kleinen Lichtintensitäten und damit sehr geringen Farbstoffmengen, da sie unabhängig von langsamen Effekten und der Integrationszeit arbeitet. Sie kann zur orts aufgelösten Messung der Fluoreszenzlebensdauer, wie z. B. in der bildgebenden Lebensdauer mikroskopie, eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom experimentellen System sind dabei auch andere als die hier angesprochenen Zeitbereiche zugänglich, wodurch die simultane Messung von Fluoreszenz- und z. B. Phosphoreszenzlebensdauer ermöglicht werden könnte. Dies kann als Quelle zusätzlicher Information in bildgebenden Verfahren Anwendung finden.

In Abschnitt 5.5 wird dieses Verfahren zur ortsabhängigen Messung der Fluoreszenzlebensdauer in Schichtsystemen eingesetzt.

Kapitel 5

Molekulare Fluoreszenz in Schichtsystemen

Die in den Kapiteln 2 und 3 beschriebenen Effekte wurden quantitativ nahezu ausschließlich am Beispiel von Ionen [42, 43, 62] experimentell bestätigt. Beobachtet man jedoch Farbstoffmoleküle, so müssen deren abweichende Eigenschaften in Betracht gezogen werden. Diese äußern sich in einem homogen verbreiterten Spektrum und einer um Größenordnungen geringeren Fluoreszenzlebensdauer. Weiterhin ist das Übergangsdipolmoment von in einer festen Matrix angeordneten Molekülen bezüglich der Rotation stark beschränkt. Deshalb werden, innerhalb gewisser Grenzen, die verschiedenen Lebensdauern von unterschiedlich angeordneten Emitttern der Beobachtung zugänglich, da im allgemeinen durch das experimentelle System Vorzugsrichtungen der Anregung und des Nachweises entstehen. Der zugrunde liegende Effekt ist dabei durch die Emittereigenschaften hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung des Übergangsdipolmoments und die daraus folgenden unterschiedlichen Ensemblemittelungen begründet.

In Abschnitt 5.1 wird der Einfluss der Emitterorientierung bezüglich der Grenzflächen basierend auf den Ergebnissen der Kapitel 2 und 3 behandelt. Damit können in Abschnitt 5.2 die an Seltenerdionen beobachteten Lebensdauern erklärt werden. Auf dieser Grundlage wird in Abschnitt 5.3 ein theoretisches Modell zur Beschreibung der Fluoreszenzlebensdauer von Ensembles raumfester Emitter entwickelt, welches sowohl die Emittereigenschaften als auch die Bedingungen von Fluoreszenzanregung und -nachweis in Betracht ziehen muss. Das Ergebnis wird anhand der Messung des Strahlungsfelds in Abschnitt 5.4 und der Fluoreszenzlebensdauer in Abschnitt 5.5 experimentell überprüft, wobei für die exakte Lebensdauerermessung die in Kapitel 4 vorgestellte Methode eingesetzt wird.

5.1 Orientierungsabhängigkeit der Übergangsrate

Ausgangspunkt der Diskussion ist die Strahlungsübergangsrate eines zu den Grenzflächen beliebig orientierten Emitters. Dieser sei ohne Beschränkung der Allgemeinheit unter dem Winkel θ zur Oberflächennormalen der Grenzfläche oder des Schichtsystems angeordnet (analog zu Abbildung 3.2 auf Seite 31). Dann betragen die Komponenten des Dipolmoments

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_{\parallel} \\ 0 \\ p_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\vec{p}| \sin \theta \\ 0 \\ |\vec{p}| \cos \theta \end{pmatrix} . \quad (5.1)$$

Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (2.38) bzw. (2.39) auf Seite 16 liefert die Winkelabhängigkeit der Übergangsrate¹

$$b(\theta) = b_{\perp} \cos^2 \theta + b_{\parallel} \sin^2 \theta , \quad (5.2)$$

wobei b_{\parallel} und b_{\perp} die bereits diskutierten Übergangsraten eines horizontal bzw. vertikal angeordneten Emitters sind. Da ohne Grenzflächen beide Orientierungen die gleiche Emissionsrate b_0 zeigen, gilt dieses Ergebnis sowohl für absolute als auch für relative Raten. Ausgehend von Gleichung (5.2) kann das beobachtete zeitliche Verhalten der Fluoreszenz beschrieben werden. Dies wird in den folgenden Abschnitten für die unterschiedlichen Quellen diskutiert.

5.2 Ionen als Quelle der Fluoreszenz

In den meisten Experimenten zur Beobachtung der Fluoreszenzlebensdauer an Grenzflächen wurden Ionen als Quelle der Fluoreszenz eingesetzt [33, 41, 42, 43, 44]. Deshalb sollen zunächst die wichtigsten Eigenschaften dieser Emitter beschrieben werden.

Hintergrund der häufigen Nutzung von Ionen ist die im Vergleich zu organischen Farbstoffmolekülen wesentlich größere Lebensdauer der Emission, welche im Bereich von Mikro- bis Millisekunden liegt und deshalb experimentell einfacher zu bestimmen ist. Weiterhin zeigen Ionen ein Linienspektrum der Fluoreszenz. Das Fluoreszenzspektrum ist hauptsächlich inhomogen verbreitert und beträgt bei sichtbaren Übergängen etwa 20 nm. Daher kann die Bestimmung der Lebensdauer bei einem definierten Übergang erfolgen.

¹Vgl. auch die gleiche von Lukosz und Kunz [89] angegebene Winkelabhängigkeit.

Im Experiment werden die Moleküle, die ein Ion als aktives Zentrum enthalten, z. B. kovalent an eine Oberfläche gebunden. Die Ionen als Quelle der Fluoreszenz sind dabei in einer Komplexbindung angeordnet. Dadurch ist das Dipolübergangsmoment des Emitters nicht raumfest; vielmehr wird das Ion bei Raumtemperatur thermische Bewegungen, und dabei vor allem Rotationen, ausführen. Somit tastet der Emitter während der Fluoreszenzlebensdauer alle möglichen Orientierungen ab. Die zeitliche Entwicklung der beobachteten Fluoreszenz beträgt deshalb

$$\tilde{F}_{iso}(t) \sim \exp\{-b(\theta(t)) \cdot t\} \quad . \quad (5.3)$$

Bei isotroper und verglichen mit der Fluoreszenzlebensdauer schneller Rotation $\theta(t)$ des Dipolübergangsmoments des Emitters folgt eine mittlere, "isotrope" Übergangsrate von

$$b_{iso} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \cdot b(\theta) \quad (5.4)$$

und daraus das Ergebnis

$$b_{iso} = \frac{1}{3}b_{\perp} + \frac{2}{3}b_{\parallel} \quad . \quad (5.5)$$

Dies ist in Abbildung 5.1 für das bereits in Abschnitt 2.6 beschriebene Dreischichtsys-

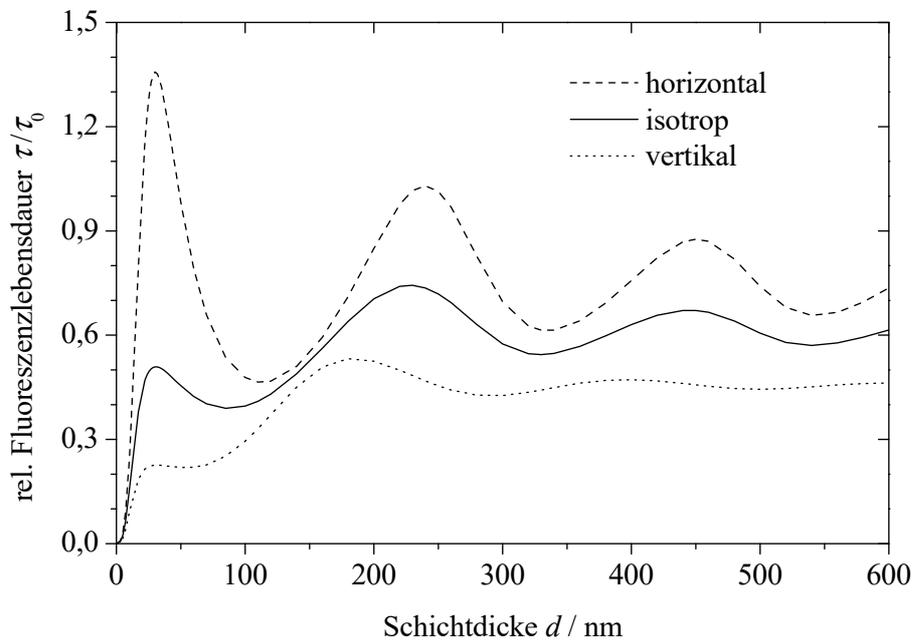


Abbildung 5.1. Relative Lebensdauer der Dipolemission im Dreischichtsystem aus Abbildung 2.3 auf Seite 19 in Abhängigkeit von der Schichtdicke der dielektrischen Schicht. An ionischen Emitttern wird bei Raumtemperatur nur ein mittlerer Wert ("isotrop") der Lebensdauern von horizontalen und vertikalen Emitttern beobachtet.

tem beispielhaft dargestellt und wurde mehrfach experimentell bestätigt (siehe z. B. [33, 90]).

Aus diesen Argumenten folgt auch, dass bei jedem ionischen Emitter dieselbe Lebensdauer der Fluoreszenz beobachtet wird, welche identisch mit der am Ensemble von ionischen Emittlern beobachteten Lebensdauer ist. Da bei jedem Emissionsprozess nur ein Photon beobachtet werden kann, ist die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer eines einzelnen Emitters nur durch viele aufeinander folgende Experimente, wie z. B. bei der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung [67], möglich. Die Strahlungsübergangsrate eines Ensembles solcher Emitter kann demgegenüber mit einem Beleuchtungsimpuls und zeitaufgelöster Beobachtung erfolgen. Im hier beschriebenen idealen Fall stimmen die Ergebnisse beider Experimente überein.

Weiterhin ist es möglich, das Strahlungsfeld oder die Übergangsrate bei unterschiedlichen Emissionsfrequenzen getrennt zu beobachten [91]. Beachtet man dabei die Dispersion der Medien des Systems, können zusätzliche Informationen gewonnen werden. Dies entspräche der Nutzung des Emitters als Sonde.

5.3 Fluoreszenz von organischen Farbstoffmolekülen an Grenzflächen

Farbstoffmoleküle zeigen im Unterschied zu den eben angesprochenen ionischen Quellen deutliche Unterschiede hinsichtlich Orientierung, Lebensdauer und Spektrum der Fluoreszenz. Diese müssen bei der Fluoreszenzspektroskopie berücksichtigt und sollen hier sowohl qualitativ als auch quantitativ erläutert werden.

5.3.1 Einfluss der Emitterorientierung auf die Lebensdauer

Molekulare Emitter, die an einer Grenzfläche oder in einem Polymer immobilisiert sind, zeigen im idealen Fall ein definiertes, zeitlich raumfestes Dipolmoment. Dies entspricht der Vorstellung, dass durch kovalente Bindungen oder die Anordnung in einer festen Matrix die Bewegungs- und vor allem Rotationsfreiheit des Moleküls stark eingeschränkt wird. Dadurch weist, abgesehen von thermischen Schwingungen, jeder Emitter eine für seine Ausrichtung zur Grenzfläche charakteristische Lebensdauer der Fluoreszenz auf. Aufgrund der eingeschränkten Rotationsfreiheit wird also die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer eines einzelnen Farbstoffmoleküls von der eines Ensembles unterschiedlich orientierter Emitter abweichen.

Zur Veranschaulichung soll im folgenden von einer konstanten Orientierung des Übergangsdipolmoments der einzelnen Emitter ausgegangen werden. Dann zeigt jeder Emitter abhängig von seiner Orientierung eine Rate gemäß Gleichung (5.2). Die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz des Ensembles beträgt bei kurzzeitiger Anregung im Gegensatz zu Gleichung (5.4) [45]

$$\tilde{F}(t) \sim \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \cdot V(\theta, \varphi) \cdot \exp\{-[b_\perp \cos^2 \theta + b_\parallel \sin^2 \theta] \cdot t\} \quad (5.6)$$

Die Funktion $V(\theta, \varphi)$ beschreibt den Beitrag der unterschiedlichen Orientierungen zum Messergebnis und wird unten ausführlich diskutiert. Zunächst soll, unabhängig von $V(\theta, \varphi)$, auf wichtige Konsequenzen aus Gleichung (5.6) eingegangen werden.

Geht man von einem orientierungsunabhängigen Beitrag $V(\theta, \varphi) = 1$ der Emitter zum experimentellen Ergebnis aus, kann Gleichung (5.6) in

$$\tilde{F}(t)|_{V=1} \sim \frac{1}{2} \exp\{-b_\parallel t\} \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \exp\{-[b_\perp - b_\parallel] \cos^2(\theta)t\} \quad (5.7)$$

umgeformt werden. Verschwindet die Größe $\Delta b = b_\perp - b_\parallel$, folgt das bekannte exponentielle Abklingen der Fluoreszenz (vgl. Kapitel 4). Anderenfalls wird ein zeitliches Verhalten nach

$$\tilde{F}(t)|_{V=1} \sim \frac{1}{2} \exp\{-b_\parallel t\} \sqrt{\frac{\pi}{\Delta b \cdot t}} \text{Erf}(\sqrt{\Delta b \cdot t}) \quad (5.8)$$

beobachtet, wobei Erf das Gausssche Fehlerintegral ist. Aus Abbildung 5.1 kann das in Abbildung 5.2 dargestellte Verhältnis der Übergangsraten entnommen werden. Im Maximum, bei einer Schichtdicke der dielektrischen Schicht von 30 nm, ist $b_\perp = 6 b_\parallel$; für das Minimum bei 140 nm gilt $b_\perp = 1,13 b_\parallel$. Gleichung (5.8) verdeutlicht, dass die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz eines isotrop orientierten, molekularen Ensembles in der Nähe von Grenzflächen im allgemeinen nicht einem einfach exponentiellen Zusammenhang gehorcht. Die Abweichung vom einfach exponentiellen Abklingen der Fluoreszenz wird bei großen Werten von Δb maximal sein, bei kleinen Werten von Δb dagegen verschwinden. Abbildung 5.3 zeigt die aus Gleichung (5.8) berechnete Differenz der zeitaufgelöst beobachteten Fluoreszenz zu einem willkürlich angenommenen exponentiellen Abklingen gemäß $\exp\{-2,1 b_\parallel t\}$. Daraus ist zu entnehmen, dass insbesondere bei Zeitpunkten nahe der Anregung Abweichungen vom einfach exponentiellen Abklingen der Fluoreszenz auftreten.

In der Literatur werden zur Beschreibung von Lebensdauerverteilungen $v(\tau)$ meist die gestreckten Exponentialfunktionen nach Kohlrausch (auch mit Kohlrausch-William-Watts-Formel bezeichnet)

$$\tilde{F}_{KWW}(t) = \int_0^\infty d\tau v(\tau) \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} \sim \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{a}}\right\} \quad (5.9)$$

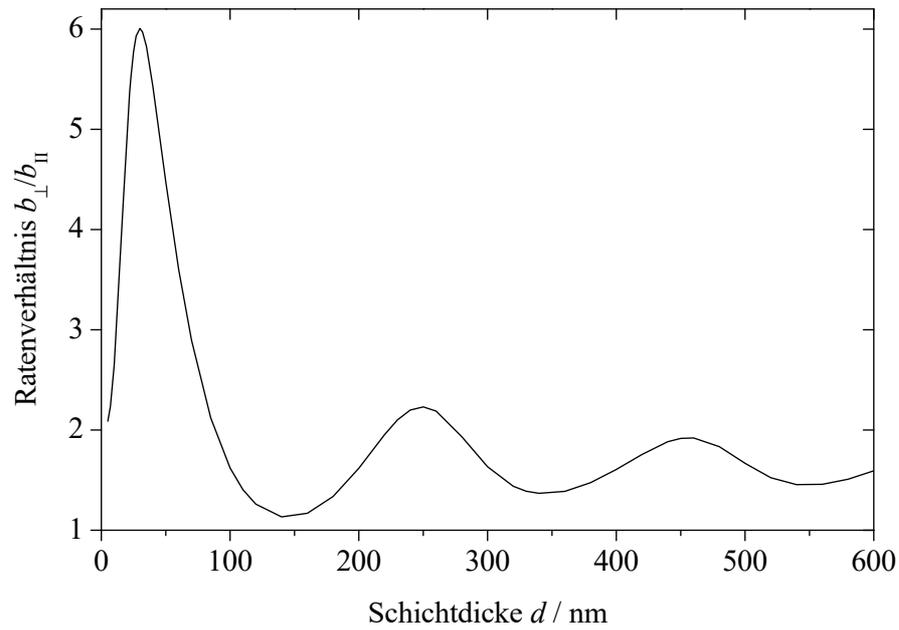


Abbildung 5.2. Aus Abbildung 5.1 bestimmtes Verhältnis der Übergangsraten von vertikal und horizontal zu den Grenzflächen orientierten Emitttern.

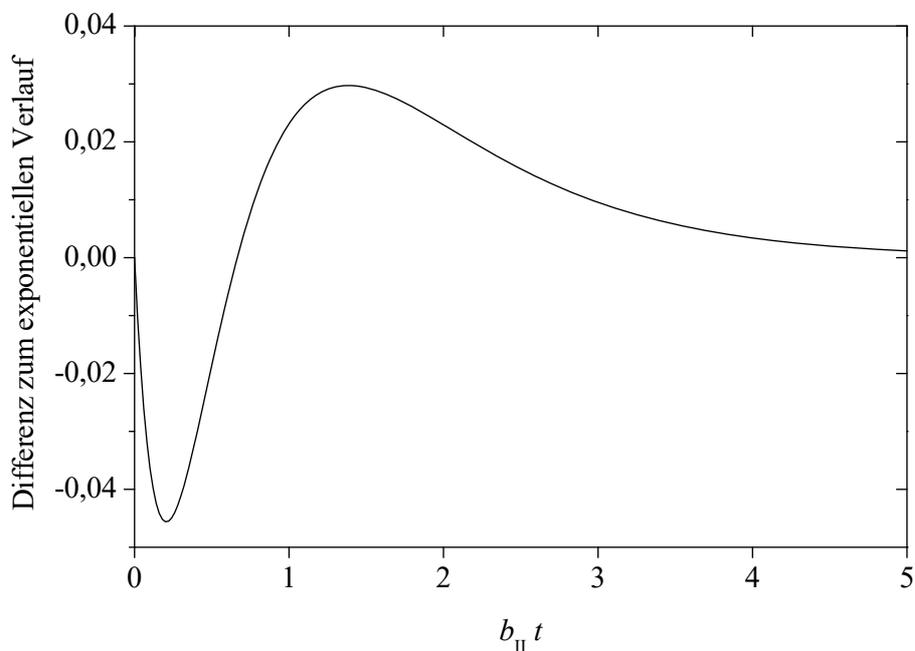


Abbildung 5.3. Abweichung des nach Gleichung (5.8) beobachteten Zeitverhaltens im Fall $b_{\perp} = 6b_{\parallel}$ von einem einfach exponentiellen zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz mit $b = 2,1 b_{\parallel}$.

mit dem Streckparameter a genutzt. Beispiele sind spektroskopische Untersuchungen an Einzelmolekülen auf Oberflächen [92] oder an ionischen Emittlern in dotierten Gläsern [93]. Da in dem hier diskutierten Fall die Grenzflächen nahe dem Emitter der einzige Grund für das Auftreten einer Lebensdauerverteilung sind, kann dieser Effekt mittels Gleichung (5.6) analytisch beschrieben werden.

5.3.2 Spektrale Eigenschaften

Die Diskussion der spektralen Eigenschaften der Fluoreszenz von Farbstoffmolekülen soll am stark vereinfachten Beispiel eines zweiatomigen Moleküls erfolgen. Dieses System ist mit der Born-Oppenheimer-Näherung theoretisch erfolgreich beschrieben worden [94] und geeignet, die hier diskutierten Effekte qualitativ zu verdeutlichen.

Abbildung 5.4 zeigt die zwei energetisch niedrigsten Singlett-Zustände eines derartigen Moleküls. Diese sind, aufgrund der Bewegung der beiden Atomkerne, in verschiedene Schwingungs- und Rotationsniveaus aufgespalten. Nach dem Franck-Condon-Prinzip erfolgen Übergänge zwischen verschiedenen Quantenniveaus in dieser Darstellung vertikal bei konstantem Kernabstand. Durch eine kurzzeitige optische Anregung werden hohe Vibrationszustände des ersten angeregten elektronischen Zustands S_1 besetzt. Die Wellenfunktionen verschiedener Vibrationsniveaus sind nicht orthogonal, so dass das Molekül spontan in den Schwingungsgrundzustand dieses elektronischen Ni-

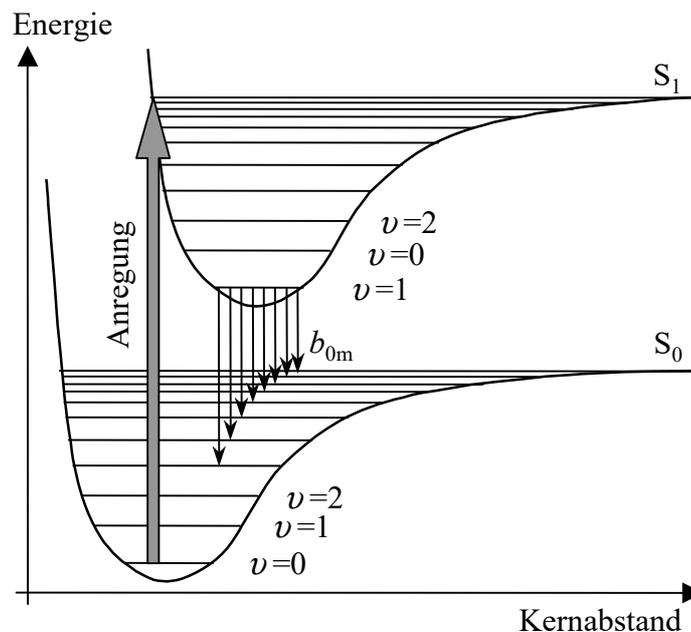


Abbildung 5.4. Energetische Zustände und ausgewählte Übergänge zur Beschreibung der Fluoreszenz von einem zweiatomigen Molekül.

veaus relaxiert. Dadurch wird innerhalb von wenigen Pikosekunden nach der Anregung der Vibrationsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustands besetzt. Die Besetzung höherer Vibrationszustände ist temperaturabhängig. Da Farbstoffmoleküle Fluoreszenzlebensdauern im Bereich weniger Nanosekunden aufweisen, kann die Besetzung des Schwingungsgrundzustands hier als instantan angenommen werden.

Die Änderung der Besetzungszahl vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands beträgt mit den Bezeichnungen aus Abbildung 5.4 und zusätzlich auftretender, strahlungsloser Relaxation in den Grundzustand mit der Rate b_{nr} für Zeitpunkte nach einer kurzzeitigen Anregung

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{1,v=0} = - \left(\sum_m b_{0m} + b_{nr} \right) S_{1,v=0} \quad . \quad (5.10)$$

Daraus folgt die zeitliche Abnahme der Besetzungszahl des Ausgangsniveaus der Fluoreszenz

$$S_{1,v=0} \sim \exp\{-bt\} \quad , \quad b = \left(\sum_m b_{0m} + b_{nr} \right) \quad . \quad (5.11)$$

Die spektrale Breite von Fluoreszenzerscheinungen beruht auf der Vielzahl der möglichen Übergänge in Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands. Dabei entspricht in dem Modell nach Abbildung 5.4 jeder Rate b_{0m} eine spektrale Komponente der Fluoreszenz. Die emittierte Intensität $I(\omega)$ einer spektralen Komponente der Kreisfrequenz ω ist proportional zur Anzahl der Übergänge pro Zeit und beträgt

$$I(t, \omega_m) = \hbar \omega_m b_{0m} S_{1,v=0}(t) \quad . \quad (5.12)$$

Da in Gleichung (5.12) alle spektralen Komponenten dieselbe Zeitabhängigkeit zeigen, ist die experimentell beobachtete Übergangsrate aller Frequenzkomponenten eines Moleküls identisch, wenn die emittierenden Übergänge vom gleichen oberen Quantenniveau ausgehen. Das Ergebnis einer spektral aufgelösten Messung der Fluoreszenzlebensdauer ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Dabei kann im Fluoreszenzspektrum keine Variation der Lebensdauern beobachtet werden, wenn man von zufälligen Fehlern in den Bereichen sehr kleiner Intensitäten absieht.

Dieses Ergebnis ist wesentlich für die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie. Nachdem vor allem in der Bioanalytik viele unterschiedliche Farbstoffe als Markierung verschiedener Substanzen benötigt werden, liegt ein Ansatz zur Lösung des Problems in der Nutzung des Fluoreszenzspektrums² bzw. der Fluoreszenzlebensdauer [95, 96]

²Dies ist die gewöhnliche Wahl der Unterscheidung von verschiedenen Fluoreszenzmarkierungen in der Bioanalytik.

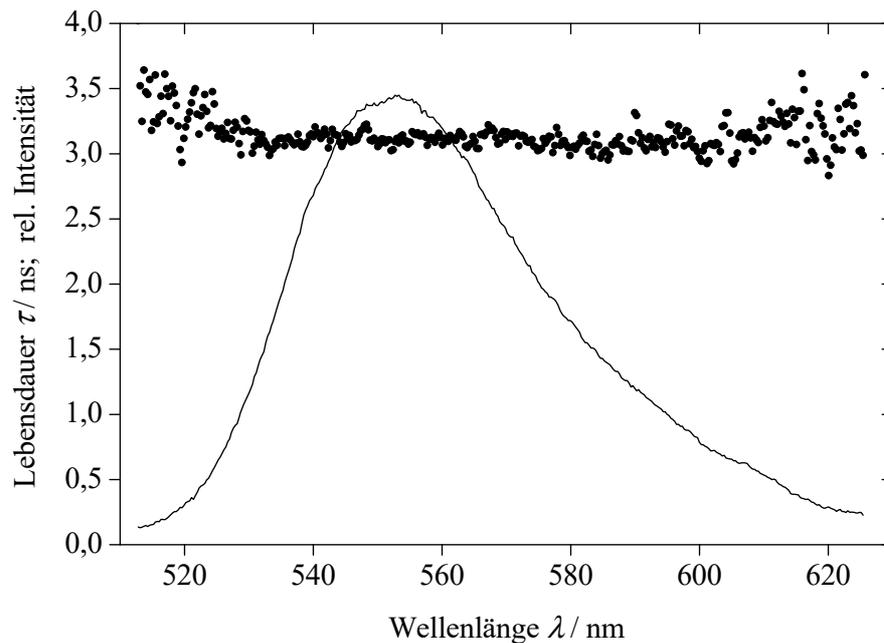


Abbildung 5.5. Spektrum (durchgezogen) und spektral aufgelöste Lebensdauer (Punkte) der Fluoreszenz einer wässrigen Lösung von Rhodamin 6G der Konzentration 10^{-6} Mol/l.

für die Unterscheidung. Dadurch können Farbstoffe mit ähnlichen Spektren, aber unterschiedlichen Übergangsraten gleichzeitig benutzt werden.³ Analog wäre es denkbar, durch die spektral aufgelöste Messung der Lebensdauer zusätzliche Informationen über die Umgebung des Emitters zu gewinnen. Dies ist jedoch aufgrund der oben dargelegten Argumente im Fall von organischen Farbstoffmolekülen nicht möglich. Damit ist es auch unwesentlich, bei welcher spektralen Komponente der Fluoreszenz die Bestimmung der Lebensdauer erfolgt; das obere Quantenniveau des beobachteten Übergangs muss lediglich mit dem der zu untersuchenden Übergänge übereinstimmen.

Vor allem in der Nähe von Grenzflächen, wo unterschiedliche Effekte bei unterschiedlichen spektralen Komponenten zu erwarten sind, wäre eine derartige spektral und zeitlich aufgelöste Messung interessant. Allerdings wurde bei Farbstoff, der in einem photonischen Kristall eingebettet ist, keine signifikante spektrale Variation der Lebensdauer beobachtet [97]. Demgegenüber zeigen ionische Emitter, die ein näherungsweise inhomogen verbreitertes Spektrum aufweisen, einen derartigen Effekt [91].

³In [96] wird sogar von “multiplex dyes” gesprochen, bei denen eine Unterscheidung nach Spektrum und Lebensdauer erfolgt. Dies ermöglicht eine enorme Steigerung der gleichzeitig einsetzbaren Farbstoffe.

5.3.3 Beitrag von unterschiedlich orientierten Emittlern

In Abschnitt 5.3.1 ist bei der Beschreibung der Fluoreszenz von Farbstoffmolekülen der Beitrag von unterschiedlich orientierten Emittlern zum Messergebnis von Bedeutung. Die dort eingeführte Funktion $V(\theta, \varphi)$ legt dabei den Beitrag einer Emitterorientierung zum experimentell beobachteten Mittelwert fest. Neben der Verteilungsfunktion $\mathcal{D}(\theta, \varphi)$ der Emitter gehen in diese Größe zwei weitere, vom Experiment abhängige Beiträge ein.

Zunächst werden durch die optische Anregung unterschiedlich orientierte Emittler verschieden stark angeregt. Die Absorption \mathcal{A} eines Dipolübergangs ist proportional zum Cosinus des Winkels zwischen anregender Feldstärke und Dipolmoment $\mathcal{A} \sim \cos^2(\vec{E}, \vec{p})$. Da die Beleuchtung praktisch meist mit einer definierten numerischen Apertur erfolgt, muss die Winkelverteilung der Beleuchtung in Betracht gezogen werden. Dann gilt für die relative Anregung der unterschiedlich orientierten Emittler

$$\mathcal{A}(\theta, \varphi) \sim \int_{\text{NAI}} \left(\vec{p}(\theta, \varphi) \cdot \vec{E}(\tilde{\theta}, \tilde{\varphi}) \right)^2 \sin(\tilde{\theta}) d\tilde{\theta} d\tilde{\varphi} \quad , \quad (5.13)$$

wenn NAI das durch die numerische Apertur und die Ausbreitungsrichtung der Anregungsstrahlung vorgegebene Winkelspektrum der elektrischen Feldstärke ist.

Analog muss der Beitrag der Emitter zum Messergebnis berücksichtigt werden, da das optische Nachweissystem immer nur einen begrenzten Raumwinkel erfassen kann. Mit dem Fernfeld des Emitters im Superstrat aus Abschnitt 3.2.1 erhält man für den Fall der Detektion im Superstrat

$$\mathcal{F}(\theta, \varphi) \sim \int_{\text{NAO}} |\vec{E}_c(R, \theta', \varphi'; \theta, \varphi)|^2 \sin(\theta') d\varphi' d\theta' \quad , \quad (5.14)$$

wenn nun NAO das vom Detektionssystem erfasste Winkelspektrum der Fluoreszenz ist.

Die Funktion V ist das Produkt aus den oben diskutierten Beiträgen

$$V(\theta, \varphi) = \mathcal{A}(\theta, \varphi) \mathcal{D}(\theta, \varphi) \mathcal{F}(\theta, \varphi) \quad . \quad (5.15)$$

Damit wird das Resultat eines Fluoreszenzexperimentes als inkohärente Summe der Signale von einzelnen, nicht interagierenden Emittlern dargestellt. Die Wichtung der mikroskopischen Quellen erfolgt entsprechend deren Anzahl, relativer Anregung und relativer Beobachtung. Dabei wurde bei der Wahl von \mathcal{D} von in einer Ebene angeordneten Molekülen ausgegangen. Im speziellen Fall, z. B. bei der Fluoreszenzspektroskopie von Vielschichtsystemen [16, 17], muss zusätzlich die räumliche Verteilung im System über der Koordinate z berücksichtigt werden.

5.4 Messung des Strahlungsfelds von Quellen in Schichtsystemen

5.4.1 Quelle der Fluoreszenz

Die Eigenschaften von komplex gebundenen Ionen als fluoreszierende Quellen sind bekannt; diese werden in vielen Experimenten in Schichtsystemen eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wird speziell auf molekulare Emittter und dabei insbesondere auf organische Farbstoffmoleküle eingegangen. Derartige Verbindungen sind als aktives Medium aus der Lasertechnik bekannt. Ähnliche oder identische Moleküle dienen heute als fluoreszierende Markierungen bei der optischen Beobachtung von biologischen oder biochemischen Abläufen. Speziell im Hinblick auf den oben dargestellten Einfluss der Orientierung des Emitters in Bezug zu den Grenzflächen des Systems sollte die Orientierung der Emittter bzw. die Verteilungsfunktion der unterschiedlichen Orientierungen bekannt sein. Um dieses Ziel zu erreichen, gibt es verschiedene Wege:

Erstens können die Moleküle gerichtet an einer Grenzfläche immobilisiert werden. Da eine einzelne kovalente Bindung die Orientierung der Partner im allgemeinen nur einschränkt⁴, kann man bei einer kovalenten Kopplung von einem Farbstoffmolekül an einer Oberfläche keine definierte Lage des Moleküls erwarten. Als Ausweg kommt die Möglichkeit der Bindung eines Moleküls über zwei Bindungsstellen an der Oberfläche in Betracht. Dadurch kann die Lage der Emittter bestenfalls im Rahmen der Rauigkeit der Oberfläche, welche jedoch in oder über der Größe eines Moleküls liegt, eingestellt werden. Zweitens können Farbstoffmoleküle in gerichtete Schichten wie Langmuir-Blodgett-Schichten eingebaut werden. Dies ist aus chemischen Gründen nicht für alle Farbstoffe möglich. Weiterhin gibt es Hinweise, dass die Moleküle die regelmäßig aufgebauten Schichten stören [98].

Als Alternative zu diesen Verfahren für die gerichtete Immobilisierung wird hier ein statistischer Ansatz gewählt, indem die Moleküle (zumindest näherungsweise) isotrop angeordnet werden. Dafür kommt eine aus der Technik der Farbstoff-Wellenleiterlaser bekannte Technologie [71, 73] zum Einsatz, bei der man ein polymeres Material mit dem entsprechenden Farbstoff dotiert. Dadurch ist es ohne eine aufwändige und möglicherweise wenig reproduzierbare Oberflächenchemie möglich, durch das Aufschleudern von entsprechend dünnen Polymerfilmen definierte Belegungsdichten der Oberfläche mit Farbstoff zu erzeugen. Farbstoffmoleküle wurden in polymeren Filmen hinsichtlich der

⁴Diese Tatsache ermöglicht z.B. die Bildung der räumlichen (Sekundär)Struktur von Proteinen.

Rotationsdiffusion bei Temperaturen nahe [99] und deutlich unter [100] der Glas-temperatur untersucht. Bei niedrigen Temperaturen werden sowohl geringe thermische Oszillationen um eine Mittelpunkt-lage als auch deutliche Veränderungen der Lage des Übergangsdipolmoments beobachtet [100]. Der letztgenannte Effekt führt zunächst zu einem Abbau von Vorzugsorientierungen. Bei der Beschreibung eines Ensemble-mittelwerts muss dies für die im folgenden beschriebenen Experimente nicht betrachtet werden. Hier wird nur die Isotropie der Emitterorientierungen vorausgesetzt.

5.4.2 Probenvorbereitung

Zur Verifizierung der in Kapitel 3 und Abschnitt 5.3 vorgestellten Überlegungen soll das Strahlungsfeld von Quellen, die in einem Schichtsystem angeordnet sind, beobachtet werden. Dafür wurde ein System, bestehend aus Silizium als (mechanischem) Substrat, einer Goldschicht und einer dielektrischen Schicht, an deren Oberfläche die Emitter angeordnet sind, verwendet (Abbildung 5.6). Bei der Herstellung wurde zunächst Gold auf die polierte Siliziumoberfläche gesputtert. Da die Dicke dieser Schicht im Bereich von etwa 200 nm liegt, kann bei der theoretischen Modellierung Gold als Substrat angenommen werden. Nach der Herstellung der Metallschicht wurde mittels PE-CVD (Abk. für Plasma enhanced chemical vapor deposition) eine dielektrische Schicht aus SiO_xN_y aufgebracht. Der Brechungsindex dieser Schichten ist durch den Stickstoffanteil variierbar [101]; hier werden Schichten mit einem sehr geringen Anteil an Stickstoff eingesetzt. Die Dispersion des Brechungsindex wurde mittels m-Linien-Spektroskopie [102] von derartigen Schichten auf Quarzsubstraten bestimmt und ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Einstellung der Schichtdicke erfolgte durch die Steuerung der Beschichtungszeit bei konstanter Abscheiderate. Die Schichtdicke wurde mit Kenntnis der Dispersion des Brechungsindex durch die Messung des Reflexionsspektrums überprüft.

Als Polymer wird PMMA (Abk. für poly-Methylmethacrylat; Fa. Röhm, Deutschland) eingesetzt, da dieses Material zu dünnen, wenig streuenden Schichten aufgeschleudert werden kann, wenn es z. B. in MAA (Abk. für Methylazetoacetat; Fa. Sigma-Aldrich, Deutschland) gelöst ist. Als Farbstoff dient der Laserfarbstoff Nile Blue (Fa. Lambda Physik, Deutschland). Um das Polymer mit Farbstoff zu dotieren, werden Farbstoff und PMMA zunächst getrennt im gleichen Lösungsmittel MAA gelöst. Durch Mischung von beiden Lösungen wird anschließend eine Lösung mit bekanntem Stoffmengenverhältnis von 0,1 mMol Rhodamin 6G pro Liter PMMA zwischen Polymer und Farbstoff hergestellt. Nach dem Aufschleudern der Schicht wird das Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa 100°C entzogen, so dass bei bekannter Schichtdicke

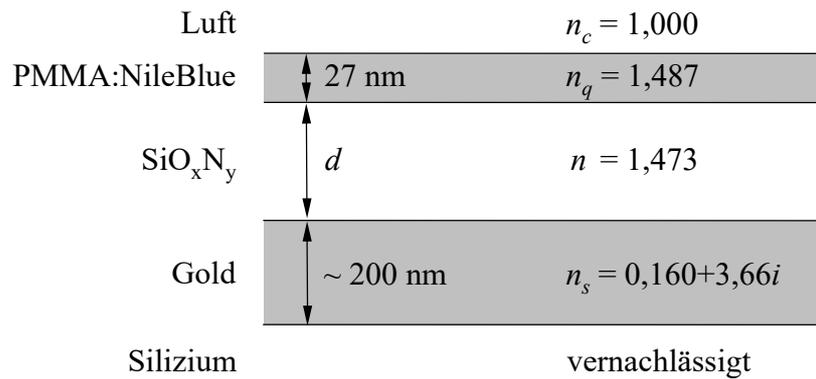


Abbildung 5.6. Aufbau der Proben, Dicke d der dielektrischen Schicht sowie die zur Berechnung verwendeten Brechungsindizes der Medien bei der Emissionswellenlänge von 680 nm. Zur theoretischen Beschreibung werden die Emittter als mittig in der polymeren Schicht angeordnet angenommen. Die Indizes c , q und s entsprechen den Bezeichnungen Superstrat, Quelle und Substrat.

und Dichte des Polymers eine definierte Belegungsdichte der Oberfläche mit Farbstoff vorliegt.

Insbesondere bei der Herstellung von sehr dünnen Polymerschichten ist die Benetzung der Oberfläche durch die Polymerlösung kritisch. Daher wurde die Probenoberfläche zunächst mit einem Methacryl-oxypropyl-silan behandelt und anschließend sofort die mit Farbstoff dotierte Polymerschicht aufgeschleudert. Derart wurden Nile-Blue-dotierte PMMA-Schichten mit einer Dicke von 27 nm und einer Oberflächenbelegungsdichte von etwa 1000 Nile-Blue-Molekülen pro μm^2 erzeugt. Die Dicke dieser Schicht wurde durch Reflexionsmessungen im Röntgen- und UV-VIS-Spektralbereich überprüft.

Die Wahl der angesprochenen Schichtdicke hat zwei Gründe: Erstens ist diese klein im Vergleich zur Wellenlänge der Fluoreszenz bei etwa 680 nm. Dadurch können im theoretischen Modell alle Emittter als näherungsweise in einer Ebene angeordnet betrachtet werden. Zweitens liegt die Schichtdicke eine Größenordnung über der Dimension eines Farbstoffmoleküls, so dass für die Emittter a priori keine bevorzugte Orientierung erwartet wird [103] (siehe auch Abschnitt 5.4.1).

5.4.3 Experimentelles System

Zur Bestimmung des Strahlungsfelds wurden die Proben mit zirkular polarisierter Strahlung einer Laserdiode der Emissionswellenlänge 640 nm unter 20° Einfallswinkel beleuchtet. Die Abtastung des Winkels erfolgte in einer Ebene senkrecht zur Proben-

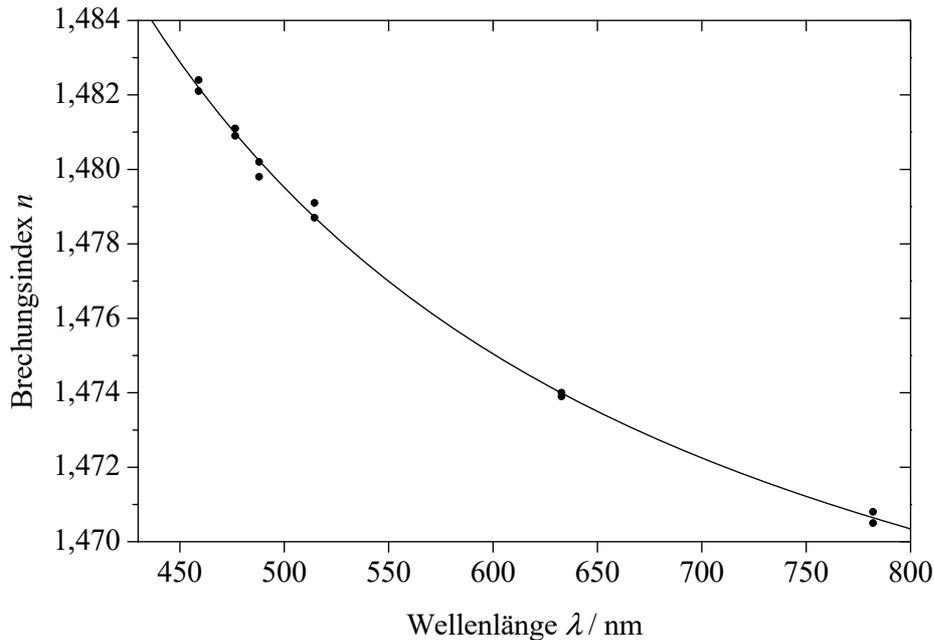


Abbildung 5.7. Mittels m-Linien Spektroskopie bestimmte Dispersion des Brechungsindex der dielektrischen PE-CVD Schicht. Die Punkte geben die experimentellen Daten, die durchgezogene Linie die Regression dieser Werte wieder.

oberfläche und zur Einfallsebene der Anregungsstrahlung. Diese Geometrie der Anordnung ist in Abbildung 5.8 veranschaulicht. Die Fluoreszenzstrahlung wurde mit einer Linse in eine Quarzfaser eingekoppelt und nach Transmission durch einen 3 mm dicken Langpassfilter RG 665 (Fa. Schott, Deutschland) von einem Photomultiplier detektiert. Die numerische Apertur dieses Beobachtungssystems betrug etwa 0,04 und ermöglicht eine Winkelauflösung von 5° . Die Messung erfolgte mittels Lock-In-Technik, um den Einfluss von Umgebungslicht auszuschließen. Schwankungen in der Ausgangsleistung der Lichtquelle wurden durch Normierung des Signals am Photomultiplier auf die Intensität der Anregungsstrahlung korrigiert.

Im Unterschied zu der in Kapitel 4 beschriebenen Technik zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer bleicht der Farbstoff im Verlauf dieses Experiments weniger stark. Das lässt sich einerseits durch die geringere Anregungsintensität von etwa $100 \mu\text{W}/\text{mm}^2$, andererseits durch die wesentlich kürzere Messzeit von etwa fünf Minuten erklären. Um das mögliche Auftreten von Bleicheffekten während eines Experiments zu erkennen, wurde zunächst ein Scan $\varphi = -80^\circ \rightarrow +80^\circ$ durchgeführt, gefolgt von einer Messung mit der Reihenfolge $\varphi = +80^\circ \rightarrow -80^\circ$. Trotzdem hängt die absolut gemessene Intensität der Fluoreszenz bezogen auf die Anregungsintensität von der Vorgeschichte der Probe ab, so dass eine sorgfältige Behandlung der Proben notwendig ist.

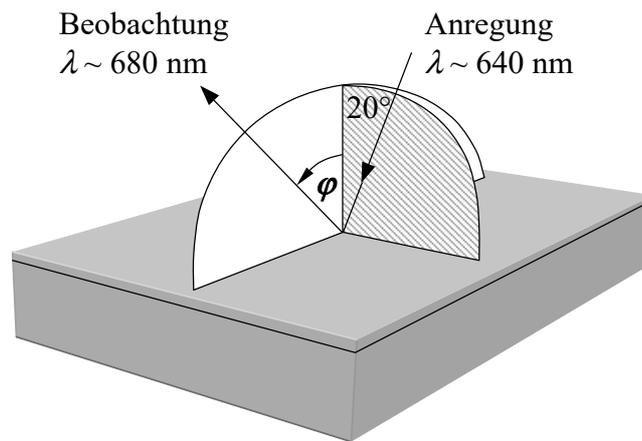


Abbildung 5.8. Prinzipskizze der Anordnung zur Bestimmung des winkelaufgelösten Strahlungsfelds der Proben nach Abbildung 5.6.

5.4.4 Ergebnisse und Anwendungen

Abbildung 5.9 zeigt die an den Proben mit unterschiedlicher Dicke d der dielektrischen Schicht gemessenen Winkelspektren. Dabei sind jeweils die experimentell bestimmten Werte sowie die für die angegebene Schichtdicke berechneten, theoretischen Kurven angegeben. Die berechneten Kurven wurden zum Vergleich mit den experimentellen Daten mit demselben Proportionalitätsfaktor multipliziert, so dass die Ergebnisse absolut vergleichbar sind. Dabei wurde unter Voraussetzung der Brechungsindizes der unterschiedlichen Materialien die jeweilige Dicke der dielektrischen SiO_xN_y -Schicht bei der theoretischen Modellierung so angepasst, dass die berechneten und experimentell bestimmten Strahlungsfelder bestmöglich übereinstimmen. Der Vergleich der so ermittelten Schichtdicken mit den aus der Weißlichtreflexion erhaltenen Werten ist abhängig vom Herstellungsparameter Beschichtungszeit in der Abbildung 5.10 auf Seite 77 dargestellt. Man erkennt den (erwarteten) linearen Zusammenhang zwischen Beschichtungszeit und experimentell bestimmter Dicke der SiO_xN_y -Schicht. Die Ergebnisse von beiden Messungen der Schichtdicke stimmen im Rahmen der experimentellen Genauigkeit überein.

In Abbildung 5.9 wird der große Einfluss des Schichtsystems auf das Strahlungsfeld der spontan emittierenden Moleküle deutlich. Dabei sind neben der Form der Kurven besonders die unterschiedlichen, in das Superstrat emittierten Intensitäten auffällig. So wird die Emission senkrecht zur Probenoberfläche bei einer Schichtdicke von 193 nm mit der gemessenen relativen Intensität von weniger als 0,1 nahezu unterdrückt. Demgegenüber beobachtet man bei 303 nm Schichtdicke die maximal senkrecht zur Oberfläche emittierte relative Intensität von etwa 110.

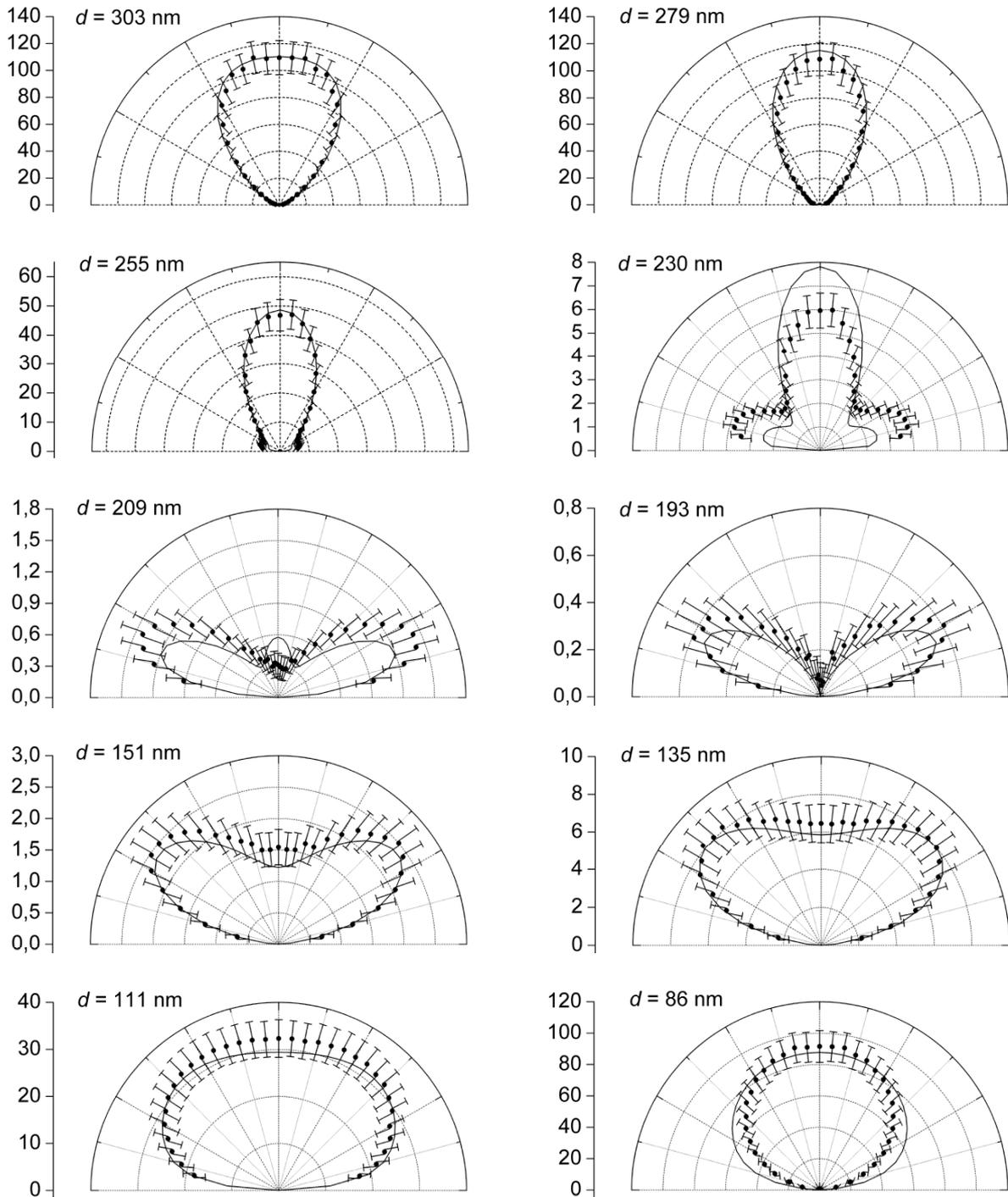


Abbildung 5.9. Winkelaufgelöste, relative Strahlungsintensität im Fernfeld der Proben aus Abbildung 5.6. d bezeichnet die Dicke der dielektrischen Schicht. Dargestellt sind die experimentell bestimmten Werte mit den zufälligen Fehlern (Punkte) sowie die berechneten Winkelspektren bei 680 nm Emissionswellenlänge. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Diagramme.

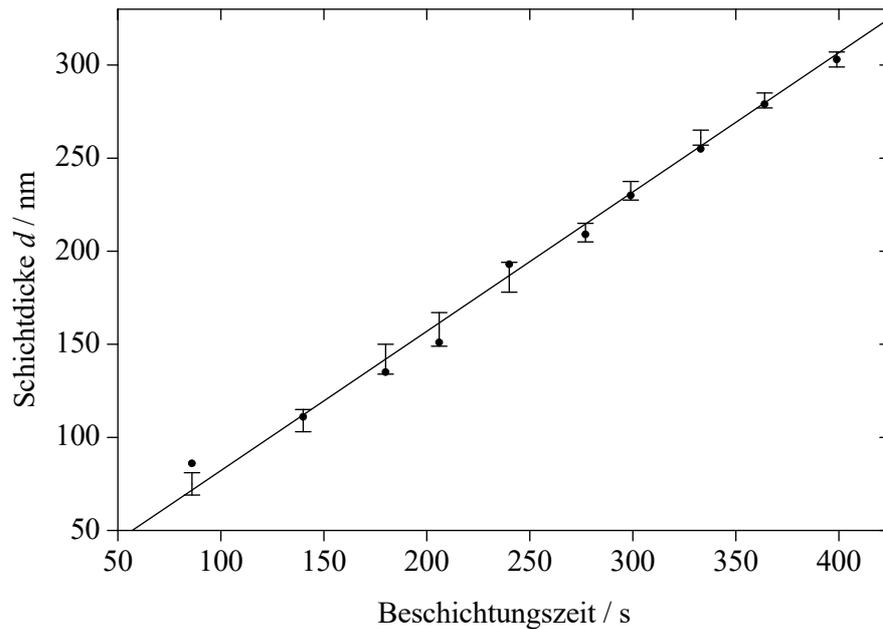


Abbildung 5.10. Schichtdicken der dielektrischen Schicht in Abhängigkeit von der Dauer der CVD-Beschichtung. Die Fehlerbalken geben den Vertrauensbereich der mittels Weißlichtreflexion, die Punkte die aus den Fluoreszenzmessungen bestimmten Werte an. Die lineare Regression der über die Weißlichtreflexion gemessenen Schichtdicken ist durchgezogen dargestellt.

Planare Substrate, die ähnlich zu denen aus Abbildung 5.6 aufgebaut sind, wurden bereits untersucht und auf deren “verstärkte” Fluoreszenzemission hingewiesen [20, 21]. Allerdings sind diese Resultate nicht wie im Rahmen dieser Arbeit mit einer Summe inkohärenter Quellen, sondern auf der Basis von Gleichung (5.5) interpretiert worden. Dieser qualitative Unterschied wird im folgenden Abschnitt anhand der Beobachtung der Fluoreszenzlebensdauer noch deutlicher. Aktuell gewinnen solche planaren Strukturen besonders in der biochemischen Fluoreszenzanalytik zunehmend an Bedeutung, um die Effizienz von biochemischen Fluoreszenznachweisen auf ebenen Substraten, so genannten “Biochips” [104], zu erhöhen. Im Gegensatz zu parabolisch geformten Segmenten als Substrat [105] werden ebene (Objekt)Träger bereits in hoch parallelen Fluoreszenznachweisen eingesetzt [22]. Die untersuchte Struktur ist kompatibel zu derartigen Systemen und effektiver als rückseitig verspiegelte [23] oder kompliziert geformte Substrate [105].

Die theoretische Beschreibung des Strahlungsfelds wurde durch die in diesem Abschnitt dargestellten Befunde bestätigt. Die Abhängigkeit des Strahlungsfelds vom Probenaufbau hat ebenfalls bei der Ensemblemittelung in der Lebensdauerermessung, die

im folgenden Abschnitt beschrieben wird, einen grundlegenden Charakter.

5.5 Messung der Fluoreszenzlebensdauer von molekularen Ensembles

5.5.1 Probenvorbereitung

Die ortsabhängige Fluoreszenzlebensdauer eines Ensembles aus Farbstoffmolekülen wird an einem zu dem in Abschnitt 5.4 vergleichbaren System untersucht. Dieses ist in Abbildung 5.11 skizziert und besteht aus Silizium als Substrat und einer dielektrischen SiO_xN_y -Schicht, an deren Oberfläche die Emitter angeordnet sind. Die Brechungsindizes von Silizium wurden aus [106] entnommen. Herstellung und Eigenschaften des SiO_xN_y sind in Abschnitt 5.4.2 beschrieben. Dünne, mit Rhodamin 6G dotierte Schichten aus PMMA dienen als Quelle der Fluoreszenz. Diese wurden analog zu der in Abschnitt 5.4.2 beschriebenen Methode hergestellt.

Die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_0 = 1/b_0$ von Rhodamin 6G im homogenen Dielektrikum wurde bereits in Abschnitt 4.4 bestimmt. Zusätzlich ist dieser Wert auch an etwa 1 mm dicken, farbstoffdotierten Schichten gemessen worden, welche durch Verdampfen des Lösungsmittels bei 100°C Temperatur aus Lösungen von PMMA und Rhodamin 6G in MAA hergestellt wurden. Diese Proben lieferten ebenfalls das Ergebnis $\tau_0 = (3,0 \pm 0,1) \text{ ns}$ für die Fluoreszenzlebensdauer im homogenen Medium. Dieser Wert ist mit der in [107] angegebenen Lebensdauer vergleichbar.

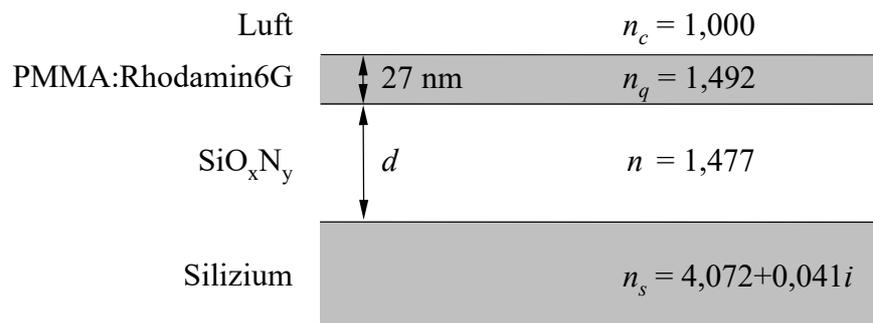


Abbildung 5.11. Aufbau der Proben, Dicke d der dielektrischen Schicht und für die Berechnung verwendete Brechungsindizes der Medien bei der Emissionswellenlänge 555 nm. Zur theoretischen Beschreibung werden die Emitter als in der Mitte der polymeren Schicht angeordnet angenommen. Die Indizes c , q , und s entsprechen den Bezeichnungen Superstrat, Quelle und Substrat.

5.5.2 Experimentelle Anordnung

Um die Eigenschaften von molekularen Ensembles zu verdeutlichen, wurde die Fluoreszenzlebensdauer mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen apparativen System in zwei unterschiedlichen Experimenten bestimmt. Diese Experimente sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Für die Fluoreszenzanzregung werden die ultrakurzen Lichtimpulse des parametrischen Verstärkers mit einer mittleren Wellenlänge von 530 nm und etwa 25 nJ Impulsenergie mit einem $3,2\times/0,10$ Mikroobjektiv fokussiert und beleuchten die Probe unter streifendem Einfall. Die Oberfläche der Probe wird mit einem $10\times/0,20$ Objektiv auf den Bildverstärker der CCD-Kamera abgebildet. Zur spektralen Trennung von Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung dient ein 3 mm dicker Farbglasfilter OG 550. Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer erfolgt mit der in Kapitel 4 beschriebenen Methode, um den Einfluss von Bleicheffekten auf das Messergebnis auszuschließen.

In Experiment A wird die Probe unter streifendem Lichteinfall TE-polarisiert beleuchtet. Die Beobachtung der Fluoreszenz erfolgt senkrecht zur Oberfläche der Probe. Auf diese Weise werden in erster Linie Emitter, deren Dipolmoment parallel zu den Grenzflächen des Schichtsystems liegt, angeregt. Weiterhin werden diese horizontal

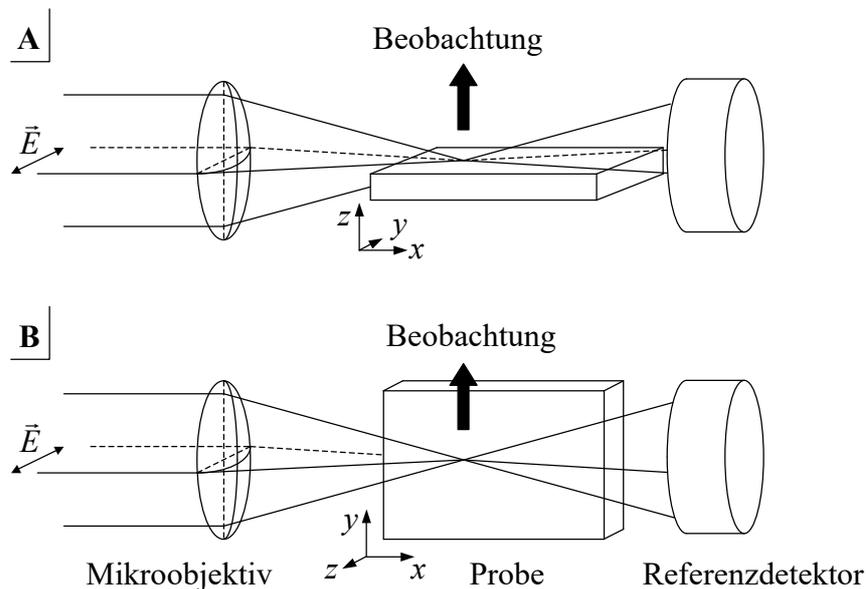


Abbildung 5.12. Skizze der Geometrie von Anregung und Beobachtung bei der Lebensdauerermessung. Die Polarisationsrichtung des Vektors der elektrischen Feldstärke im beleuchtenden Bündel \vec{E} und die Wahl der Koordinaten für die theoretische Modellierung beider Experimente sind angedeutet. Die Beobachtungsrichtung ist vereinfacht ohne die entsprechenden optischen Komponenten dargestellt.

orientierten Emitter auch bevorzugt beobachtet, da sie vorrangig Energie senkrecht zur Lage des Dipolmoments, und damit in die beobachtete Richtung, emittieren. Demgegenüber sollten Moleküle, deren Übergangsdipolmoment vertikal zu den Grenzflächen liegt, nur einen geringen Beitrag zum Messergebnis liefern.

Im folgenden wird die optische Achse der Ausbreitung des beleuchtenden Bündels mit der x -Achse und die Probennormale mit der z -Richtung assoziiert (Abbildung 5.12). Mit der Notation aus Abbildung 3.2 auf Seite 31 folgt aus Gleichung (5.13) für das Experiment A die relative Anregung der unterschiedlichen Emitter

$$\mathcal{A}_A(\theta', \varphi') = \sin^2 \theta' \sin^2 \varphi' \quad . \quad (5.16)$$

Bei TE-polarisierter Beleuchtung liegt der Vektor der elektrischen Feldstärke (per Definition) parallel zu den Grenzflächen des Systems. Zusätzlich ist die Beobachtung nicht vom Winkel φ' der Orientierung der Moleküle in der Schicht abhängig. Deshalb muss die numerische Apertur des optischen Anregungssystems in diesem Spezialfall nicht berücksichtigt werden.

In Experiment B ist die Probe verglichen mit Experiment A um 90° gedreht, wobei die Anordnung von Anregung und Detektion unverändert bleibt. Dadurch erfolgt die (streifende) Beleuchtung nun mit TM-polarisierter Strahlung. Da transversal magnetisch polarisierte Wellen sowohl eine horizontale als auch eine vertikale Komponente des elektrischen Felds im Schichtsystem aufweisen, sind in diesem Experiment Beiträge von beiden Orientierungen der Emitter zum Messergebnis zu erwarten. Zur Bestimmung der relativen Anregung der unterschiedlich orientierten Emitter wird davon ausgegangen, dass sich das anregende Bündel in der Richtung $(\tilde{\theta}, \tilde{\varphi})$ mit der optischen Achse entlang x ausbreitet. Die Winkel $(\tilde{\theta}, \tilde{\varphi})$ sind bezüglich der kartesischen Koordinaten analog zu den Winkeln in Abbildung 3.2 auf Seite 31 definiert. Der Vektor der magnetischen Feldstärke ist parallel zu den Schichten des Systems, wobei die Feldverteilung $H_y = H_{\parallel}(\tilde{\theta}, z)$ abhängig vom Beleuchtungswinkel ist. Das korrespondierende elektrische Feld wird daraus nach

$$\vec{E}(\tilde{\theta}, z) = \frac{i}{\omega \varepsilon(z)} \nabla \times \vec{H}(\tilde{\theta}, z) \quad (5.17)$$

abgeleitet und beträgt $\vec{E}(\tilde{\theta}, z) = (E_{\parallel}(\tilde{\theta}, z), 0, E_{\perp}(\tilde{\theta}, z))$. Betrachtet man zusätzlich den Winkel $\tilde{\varphi}$ der Ausbreitungsrichtung entlang des Schichtsystems, dann erhält man die kartesischen Komponenten

$$\vec{E}(\tilde{\varphi}, \tilde{\theta}, z) = \begin{pmatrix} E_{\parallel}(\tilde{\theta}, z) \cos \tilde{\varphi} \\ E_{\parallel}(\tilde{\theta}, z) \sin \tilde{\varphi} \\ E_{\perp}(\tilde{\theta}, z) \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

der elektrischen Feldstärke. Damit wird die relative Anregung der verschiedenen Emitterorientierungen nach Gleichung (5.13) bestimmt, wobei die Integration über die numerische Apertur des optischen Anregungssystems NAI, also das Winkelspektrum des anregenden Bündels, erfolgt.

Wie bereits erwähnt, wird bei dieser theoretischen Modellierung des Experiments im Vergleich zu [14, 16, 63] die z -abhängige Verteilung der Feldstärken im Schichtsystem nicht berücksichtigt, da die Dicke der aktiven Schicht (27 nm) verglichen mit der Wellenlänge (ca. 550 nm) klein ist. Somit ist zur Beschreibung der Effekte auf die Lebensdauer nur die relative Anregung der unterschiedlich orientierten Emitter entscheidend.

5.5.3 Ergebnisse

Als Folge der Diskussion der spektralen Eigenschaften der Fluoreszenzemission in Abschnitt 5.3.2 ist es ausreichend, die Änderungen der Fluoreszenzlebensdauer bei der Wellenlänge der maximalen Emission zu modellieren. Diese wurde für das System PMMA:Rhodamin 6G experimentell bestimmt und beträgt 555 nm. Andere Übergangsfrequenzen werden nicht berücksichtigt.

Aufgrund der Diskussion in Abschnitt 5.3.1 wird im allgemeinen ein nicht exponentielles Verhalten der Fluoreszenzlebensdauer erwartet. Für die hier untersuchten Schichtdicken ist jedoch das Verhältnis der Raten $b_{\perp}/b_{\parallel} \lesssim 3$, so dass nur geringe Abweichungen von einem einfach exponentiellen, zeitlichen Verhalten erwartet werden. Deshalb wurden sowohl die theoretisch berechneten als auch die experimentellen Zeitentwicklungen der Fluoreszenzintensität durch ein monoexponentielles Verhalten (d. h. eine Lebensdauer) beschrieben und die entsprechenden Ergebnisse verglichen.

An jeder Probe wurden mindestens fünf Messungen der Fluoreszenzlebensdauer durchgeführt und anschließend der Mittelwert und die Standardabweichung aus diesen Größen für die Auswertung benutzt. Abbildung 5.13 zeigt das Ergebnis des Experiments nach Abbildung 5.12 A. Die theoretischen Werte folgen aus dem Einsetzen der Gleichungen (5.14) und (5.16) in Gleichung (5.6)

$$\begin{aligned} \tilde{F}(t; b_{\perp}, b_{\parallel}) \sim & \int_0^{\pi} d\theta' \sin \theta' \int_0^{2\pi} d\varphi' \mathcal{A}(\theta', \varphi') \mathcal{D}(\theta', \varphi') \mathcal{F}(\theta', \varphi') \\ & \times \exp[-t(b_{\perp} \cos^2 \theta' + b_{\parallel} \sin^2 \theta')] \end{aligned} \quad (5.19)$$

mit den Annahmen einer Lebensdauer im homogenen PMMA $\tau_0 = 3,00$ ns, der Quanteneffizienz $Q = 0,80$ und dem Winkelspektrum der Fluoreszenzdetektion

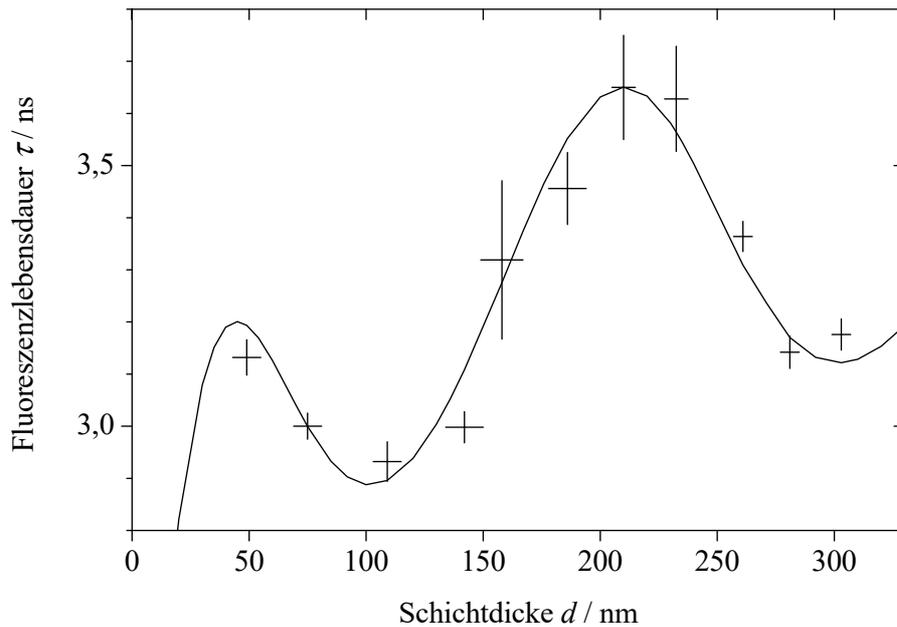


Abbildung 5.13. Gemessene Fluoreszenzlebensdauern und die mit den Annahmen $\tau_0 = 3,00 \text{ ns}$ sowie $Q = 0,80$ nach Gleichung (5.19) berechnete Kurve für das Experiment nach Abbildung 5.12 A. Die Kreuze zeigen die Fehlergrenzen der Messwerte.

$0 \leq \theta' \leq \arcsin 0,2$. Experimentell bestimmte und theoretisch erwartete Werte stimmen im Bereich der Messgenauigkeit überein.

Abbildung 5.14 zeigt die Ergebnisse des Experiments nach Abbildung 5.12 B. Da Silizium Licht im sichtbaren Spektralbereich absorbiert, wird nur die in das Superstrat der Probe, jedoch keine in geführten Wellen emittierte Fluoreszenz detektiert. Deshalb kann ebenfalls Gleichung (5.14) angewendet werden. Durch Einsetzen der Gleichungen (5.13) und (5.14) in Gleichung (5.19) kann die beobachtete Abhängigkeit der Lebensdauer von der Dicke der dielektrischen Schicht berechnet werden. Als Winkelspektrum der Anregungsstrahlung wurde $(\pi/2 - \arcsin 0,1) \leq \tilde{\theta} \leq \pi/2$ und $-\arcsin 0,1 \leq \tilde{\varphi} \leq \arcsin 0,1$, für den beobachteten Winkelbereich dagegen $(\pi/2 - \arcsin 0,2) \leq \theta \leq \pi/2$ und $(\pi/2 - \arcsin 0,2) \leq \varphi \leq (\pi/2 + \arcsin 0,2)$ gewählt. Die derart berechnete Kurve beschreibt die experimentellen Ergebnisse bei der Wahl von $\tau_0 = 3,10 \text{ ns}$ und $Q = 0,80$ ebenfalls im Bereich der Messgenauigkeit. Lediglich der Messwert bei einer Dicke der dielektrischen Schicht von etwa 300 nm weicht vom theoretischen Modell ab. Demzufolge stimmen die Ergebnisse für die Lebensdauer des Rhodamin 6G im homogenen Dielektrikum, welche aus den Experimenten am Schichtsystem bestimmt wurden, im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem im homogenen Polymer gemessenen Wert überein.

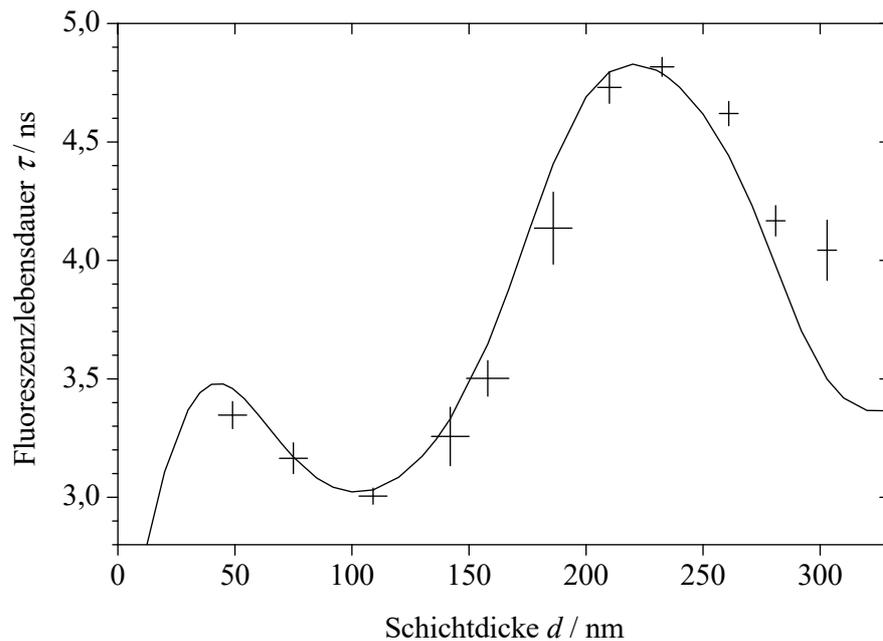


Abbildung 5.14. Gemessene Fluoreszenzlebensdauern und die mit den Annahmen $\tau_0 = 3,10$ ns und $Q = 0,80$ nach Gleichung (5.19) berechnete Kurve für das Experiment nach Abbildung 5.12 B. Die Kreuze zeigen die Fehlergrenzen der Messwerte.

5.6 Schlussfolgerungen

Die theoretische Modellierung der Fluoreszenzeigenschaften von molekularen Ensembles beschreibt die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich Strahlungsfeld und Fluoreszenzlebensdauer. Deshalb kann man davon ausgehen, dass die oben diskutierten Annahmen

- von zufällig angeordneten Dipolübergangsmomenten der Farbstoffmoleküle im Polymer ohne bevorzugte Richtung,
- der Beschreibung der Emitter als infinitesimal dünne Schicht in der Mitte der polymeren Schicht,
- der Berechnung der Fluoreszenzlebensdauer von Farbstoffmolekülen bei der Wellenlänge der maximalen Emission

in den hier untersuchten Fällen zutreffen. Weiterhin konnte in diesem Abschnitt demonstriert werden, dass die in Kapitel 4 vorgestellte Methode eine exakte Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer durch die Korrektur des Einflusses von Bleicheffekten ermöglicht.

Die unterschiedlichen Werte der Übergangsraten, die in zwei verschiedenen Experimenten beobachtet wurden, sind von den Bedingungen der Anregung und Detektion der Fluoreszenz abhängig. Dieses Ergebnis kann auf den Einfluss der Fotoselektion auf die Beiträge der einzelnen Emittter zum Messergebnis zurückgeführt werden. Die Beiträge der Moleküle, deren Dipolübergangsmomente horizontal bzw. vertikal zu den Grenzflächen gerichtet sind, können so auch an einem Ensemble von Emitttern teilweise aufgelöst beobachtet werden. Vor diesem Hintergrund zeigt das Experiment A näherungsweise die Fluoreszenzlebensdauer der parallel angeordneten Emittter; in Experiment B werden dagegen Beiträge von parallel und senkrecht gerichteten Molekülen beobachtet.

Durch die Einführung von ebenen Grenzflächen liegt Rotationssymmetrie des Systems bezüglich der Drehung um eine Achse (hier die z -Achse) vor. Dadurch zeigen verglichen mit einem homogenen Medium verschieden orientierte Emittter unterschiedliche Eigenschaften. Dies ermöglicht eine Demonstration der Arten der Ensemblemitelung. Im Fall ionischer Emittter ist die Lebensdauer des einzelnen Moleküls gleich der des Ensembles. Im Fall von raumfesten Molekülen erhält man dagegen die Summe der Beiträge der Einzelemittter, welche sich im allgemeinen von der des einzelnen Emittters unterscheidet. Abbildung 5.15 zeigt den Vergleich der hier vorgestellten Experimente

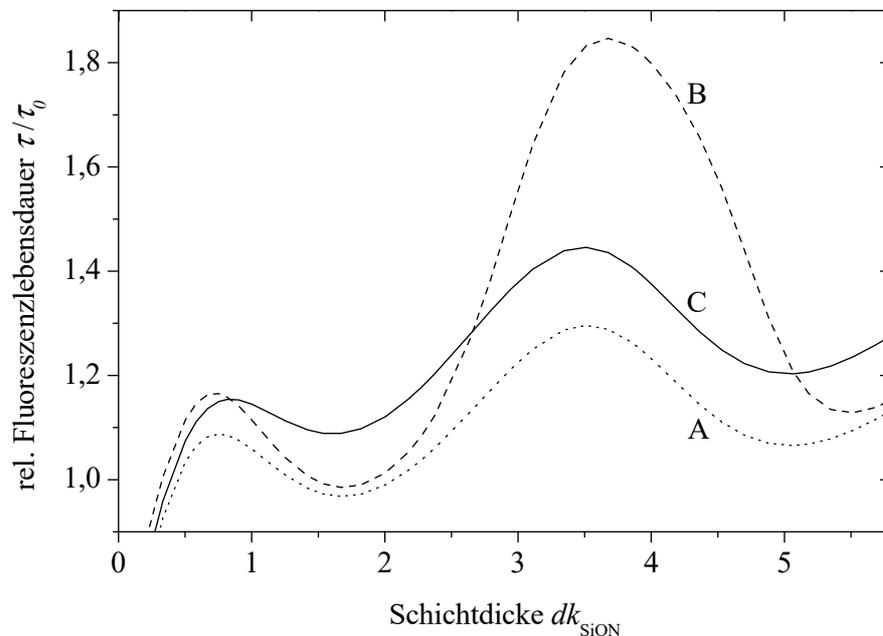


Abbildung 5.15. Berechnete relative Fluoreszenzlebensdauern τ/τ_0 in Abhängigkeit vom Abstand zum Spiegel mit den Annahmen $Q = 1$ für (A) Experiment A, (B) Experiment B sowie (C) ionische Quellen nach Gleichung (5.5).

mit dem klassischen Ergebnis für ionische Emitter.

Der Einfluss des experimentellen Systems, und dabei insbesondere die Wirkung der Wahl von Anregungs- und Detektionsrichtung bezüglich der Grenzflächen, auf die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer wurde gezeigt. Demzufolge ist im Fall von nicht identisch orientierten Emitttern bezüglich der umgebenden Strukturen im allgemeinen ebenfalls ein Effekt der numerischen Apertur vom optischen Beleuchtungs- oder Beobachtungssystem zu erwarten. Dies wird in Abbildung 5.16 verdeutlicht, die den Einfluss der numerischen Apertur des Detektionssystems auf die beobachtete Fluoreszenzlebensdauer für die hier vorgestellten Fälle zeigt. Bei ionischen Emitttern beträgt die beobachtete Fluoreszenzlebensdauer $\tau/\tau_0 = 1,327$, unabhängig von der numerischen Apertur. Hinsichtlich der Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer ist dieses Ergebnis vergleichbar mit einer Arbeit über den Einfluss der spektralen Emission von Mikroka- vitäten [50].

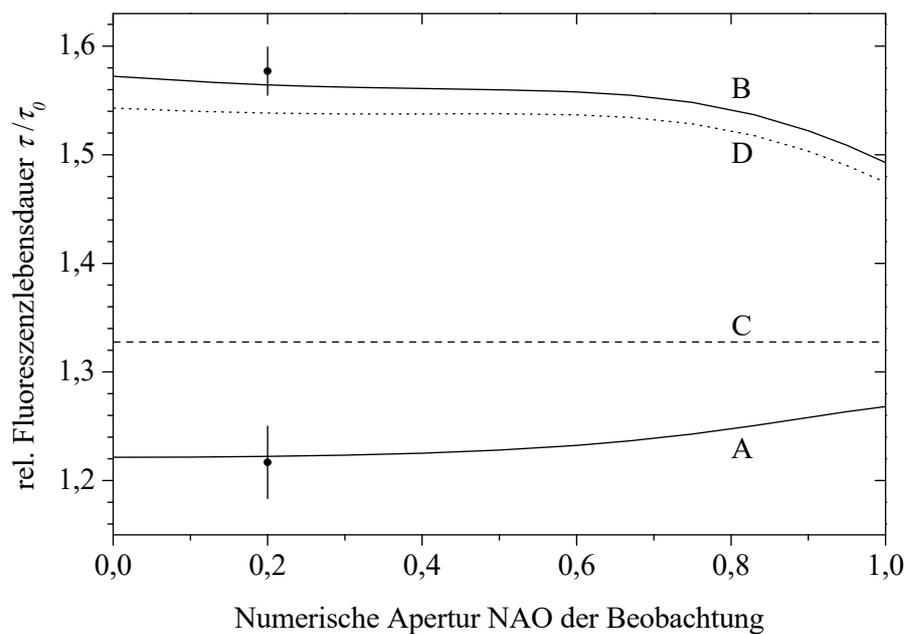


Abbildung 5.16. Relative Fluoreszenzlebensdauern τ/τ_0 bei einer Dicke von 210 nm der dielektrischen Schicht in Abhängigkeit von der numerischen Apertur des Beobachtungssystems bei Annahme der Quanteneffizienz $Q = 0,8$ der Emitter. Die Graphen geben (A) Experiment A, (B) Experiment B bei einer numerischen Apertur der Beleuchtung von 0,1, (C) ionische Emitter, und (D) Experiment B bei einer numerischen Apertur der Beleuchtung von 0,95 wieder. Die Punkte zeigen die experimentell bestimmten Werte mit Fehlern.

Da die Rate der spontanen Emission neben der Orientierung des Emitters auch vom experimentellen System abhängt, müssen die hier diskutierten Effekte bei der Interpretation von Experimenten, welche die Lebensdauer der spontanen Emission als Parameter nutzen, berücksichtigt werden. Dies betrifft die Untersuchung des Nahfelds des Emitters oder der Emitterorientierung z. B. in dünnen polymeren Schichten [103] oder in Membranen [108].

Kapitel 6

Zusammenfassung

6.1 Ergebnisse der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wirkung von Systemen aus planparallelen Schichten auf die Eigenschaften der spontanen Emission von im System angeordneten Quellen theoretisch beschrieben. Mittels einer neu entwickelten Methode erfolgte die experimentelle Überprüfung der theoretischen Vorhersagen am Beispiel der Fluoreszenzlebensdauer von Ensembles organischer Farbstoffmoleküle.

In Kapitel 2 wurde die von Chance, Prock und Silbey vorgeschlagene elektrodynamische Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Emitter und Umgebung dargestellt. Ausgehend von den Übergangsbedingungen an der Grenzfläche zweier Medien konnte in Anlehnung an bekannte Methoden zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Vielschichtsystemen ein Matrixformalismus formuliert werden. Dieser gestattet die Beschreibung der Feldverteilung im Schichtsystem, wenn ein Dipolemitter nahe des Schichtsystems angeordnet ist.

Die Ergebnisse aus Kapitel 2 dienen als Grundlage für die Erweiterung auf den allgemeinen Fall eines Emitters innerhalb eines Systems von planparallelen Schichten in Kapitel 3. Damit ist im Rahmen der getroffenen Voraussetzungen die rigorose elektrodynamische Beschreibung der Felder einer Quelle im Schichtsystem möglich. Aus der Feldverteilung können der Effekt des Schichtsystems auf die Rate der Emission und die Winkelverteilung des Strahlungsfelds abgeleitet werden. Das Ergebnis für die ortsabhängige Fluoreszenzlebensdauer eines Dipolemitters in einem Dreischichtsystem stimmt mit dem aus der Literatur überein. Als Beispiel wurde die Berechnung der relativen Lebensdauer eines Dipolemitters in Abhängigkeit seiner Position in verschiedenen Mikroresonatoren diskutiert. Somit gestattet die hier (weiter)entwickelte Beschreibung

die Modellierung und die Optimierung von in Mikroresonatoren enthaltenen Dipolmittern.

Zur experimentellen Überprüfung des Effekts von Schichtsystemen auf die Rate der spontanen Emission organischer Farbstoffmoleküle wurde das Messverfahren der Box-Car-Integration eingesetzt. Diese Methode ist empfindlich bezüglich der beleuchtungsinduzierten Zerstörung von Farbstoffmolekülen (Fotobleichen). In Kapitel 4 wurde dieser Effekt an einem Beispielsystem gezeigt. Um eine von der Integrationszeit unabhängige Messung der Fluoreszenzlebensdauer zu erreichen, ist ein neues Schema der Messung vorgeschlagen worden. Damit können physikalisch reale molekulare Effekte von den Beleuchtungseinflüssen getrennt beobachtet werden. Auf Grundlage der Arbeiten zur Fotozerstörung in der Literatur wurde die im Experiment beobachtete zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz beschrieben und so eine von der Integrationszeit unabhängige Messung der Fluoreszenzlebensdauer erreicht. Zudem konnte an dem gewählten Beispielsystem von Rhodamin 6G in PMMA die Wahrscheinlichkeit des Bleichens angeregter Moleküle (Fotozerstörung) in Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur gemessen werden. Diese neue Methode kann bei genauen, empfindlichen Messungen z. B. in bildgebenden Verfahren wie der Fluoreszenzlebensdauer-Mikroskopie Anwendung finden.

Mittels der experimentellen Methode aus Kapitel 4 wurde die Fluoreszenzlebensdauer molekularer Ensembles, die in einem Schichtsystem angeordnet sind, in Abhängigkeit von der Position im Schichtsystem bestimmt. Die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern können mit der Theorie aus Kapitel 3 quantitativ beschrieben werden, wenn man neben dem Einfluss der Grenzflächen auch die experimentellen Bedingungen von Fluoreszenzanregung und -nachweis berücksichtigt. Das Emissionsverhalten eines isotrop orientierten Ensembles organischer Farbstoffmoleküle kann demzufolge nicht durch das im Fall ionischer Emitter zutreffende Modell beschrieben werden. Die Ensemblemittelung muss vielmehr durch inkohärente Superposition der Signale der einzelnen Emitter erfolgen. Das wurde am Beispiel des Strahlungsfelds und der von der Probenorientierung abhängigen Fluoreszenzlebensdauer demonstriert. In Abhängigkeit von der Anregungs- und Nachweisgeometrie relativ zur Orientierung der Grenzflächen tragen dabei unterschiedlich orientierte Moleküle verschieden gewichtet zum Ensemblemittelwert bei. Dadurch können auch an einem isotrop orientierten Ensemble die verschiedenen Lebensdauern von Emitttern mit parallel bzw. vertikal zu den Grenzflächen angeordnetem Dipolübergangsmoment teilweise getrennt beobachtet werden. Als Folgerung muss bei Experimenten, in denen keine identische Orientierung aller Emitter vorliegt,

die Richtung, Polarisation und numerische Apertur der optischen Systeme für Anregung und Detektion beachtet werden. Eine Bestimmung der Orientierung von Emittlern bezüglich der Grenzflächen aus einer Messung der Fluoreszenzlebensdauer ist nur bei identisch orientierten Quellen, oder bei bekannter Verteilungsfunktion, möglich.

6.2 Ausblick

Sowohl die theoretische Beschreibung (Kapitel 3 und 5) als auch die in dieser Arbeit vorgestellte Messtechnik (Kapitel 4 und 5) können als Grundlage für weiterführende Arbeiten dienen.

Bei der Messung der Fluoreszenzlebensdauer in Kapitel 4 war die Wiederholfrequenz der Beleuchtung durch den Detektor auf 1 kHz festgelegt. Interessant wäre eine Erhöhung dieser Wiederholfrequenz, um neben der Fluoreszenzlebensdauer und der Bleichwahrscheinlichkeit noch zumindest eine weitere molekulare (Zeit)Konstante aus den experimentellen Daten bestimmen zu können. Als Beispiel wäre die Lebensdauer des Triplettzustands (Phosphoreszenz) zu nennen, aus der auf die Konzentration von so genannten Triplett-Löschern, z. B. Sauerstoff, geschlossen werden kann. Für diesen Zweck müsste die Wiederholfrequenz der Beleuchtung auf die Größenordnung der Phosphoreszenzübergangsrate b_{ph} gesteigert werden. Dadurch würde als Erweiterung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente eine simultane Beobachtung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzübergangsrate und damit die zeitaufgelöste Fluoreszenzmikroskopie mit einer größeren Parameteranzahl ermöglicht. Bei Experimenten zur ortsabhängigen Messung der Lebensdauer in Schichtsystemen ist die gleichzeitige Bestimmung dieser beiden Parameter interessant, um theoretische Vorhersagen für die Phosphoreszenzrate experimentell zu überprüfen.

Neben den aus ebenen Grenzflächen aufgebauten Strukturen sind ebenfalls die Eigenschaften der spontanen Emission in lateral strukturierten Systemen von Interesse, in denen z. B. die Fluoreszenzlebensdauer von der relativen Position eines Emitters zur lateralen Struktur abhängt. Das könnte durch die Kombination der vorgestellten Messmethode mit einem hoch auflösenden bildgebenden Verfahren erreicht werden.

Neben der Lebensdauer der Fluoreszenz sind das Spektrum und das Strahlungsfeld der Emission experimentell einfach zugängliche Parameter. Zukünftige Arbeiten sollten untersuchen, ob diese beiden Parameter als Ausgangspunkt für neue sensorische Prinzipien, z. B. bei markierungsfreien biochemischen Nachweisen, geeignet sind.

Literaturverzeichnis

- [1] LORD RAYLEIGH: On the intensity of light reflected from certain surfaces at nearly perpendicular incidence. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 41 (1886), S. 275–294
- [2] FABRY, C.; PEROT, A.: Theorie et applications d’une nouvelle methode de spectroscopie interferentielle. In: *Annales de Chimie Physique* 16 (1899), S. 115–144
- [3] WEINSTEIN, W.: The reflectivity and transmissivity of multiple thin coatings. In: *J. Opt. Soc. Am.* 37 (1947), S. 576–581
- [4] SCHUSTER, K.: Anwendung der Vierpoltheorie auf die Probleme der optischen Reflexionsminderung, Reflexionsverstärkung und der Interferenzfilter. In: *Annalen der Physik* 6 (1949), S. 352
- [5] ABELES, P. F.: Recherches sur la propagation des ondes electromagnetiques sinusoidales dans les milieux stratifies. In: *Annales de Physique* 5 (1950), S. 596
- [6] SOMMERFELD, A.: *Vorlesungen über theoretische Physik, Band VI, Partielle Differentialgleichungen der Physik*. 6. Aufl. Thun: Verlag Harri Deutsch, 1992
- [7] HOERSCHELMANN, H. von: *Über die Wirkungsweise des geknickten Marconischen Senders in der drahtlosen Telegraphie*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Dissertation, 1911
- [8] FERMI, E.: Quantum theory of radiation. In: *Rev. Mod. Phys.* 4 (1932), S. 87–132
- [9] PURCELL, E. M.: Spontaneous emission probabilities at radio frequencies (Proceedings of the American Physical Society). In: *Phys. Rev.* 69 (1946), S. 681
- [10] HUANG, Z.; LIN, C. C.; DEPPE, D. G.: Spontaneous lifetime and quantum efficiency in light emitting diodes affected by a close metal mirror. In: *IEEE J. Quantum Electron.* 29 (1993), S. 2940–2949

-
- [11] LIDZEY, D.G.; PATE, M. A.; WHITTAKER, D. M.; BRADLEY, D. D. C.; WEAVER, M. S.; FISHER, T. A.; SKOLNIK, M. S.: Control of photoluminescence emission from a conjugated polymer using an optimized microcavity structure. In: *Chem. Phys. Lett.* 263 (1996), S. 655–660
- [12] VIRGILI, T.; LIDZEY, D. G.; GRELL, M.; WALKER, S.; ASIMAKIS, A.; BRADLEY, D. D. C.: Completely polarized photoluminescence emission from a microcavity containing an aligned conjugated polymer. In: *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001), S. 219–224
- [13] JEAN, F.; MULOT, J.-Y.; GEFFROY, B.; DENIS, C.; CAMBON, P.: Microcavity organic light-emitting diodes on silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), S. 1717–1719
- [14] HOLM, R. T.; MCKNIGHT, S. W.; PALIK, E. D.; LUKOSZ, W.: Interference effects in luminescence studies of thin films. In: *Appl. Opt.* 21 (1982), S. 2512–2519
- [15] NOMA, T.; IIDA, A.; SAKURAI, K.: Fluorescent-x-ray-interference effect in layered materials. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 17524–17526
- [16] HEBER, J.; MÜHLIG, C.; TRIEBEL, W.; DANZ, N.; THIELSCH, R.; KAISER, N.: Deep UV laser induced luminescence in oxide thin films. In: *Appl. Phys. A* 75 (2002), S. 637–640
- [17] HEBER, J.; MÜHLIG, C.; TRIEBEL, W.; DANZ, N.; THIELSCH, R.; KAISER, N.: Deep UV laser induced luminescence in fluoride thin films. In: *Appl. Phys. A* 76 (2003), S. 123–128
- [18] EKINS, R.; CHU, F.; BIGGART, E.: Development of microspot multi-analyte radiometric immunoassay using dual fluorescent-labelled antibodies. In: *Anal. Chim. Acta* 227 (1989), S. 73–96
- [19] EIGEN, M.; RIGLER, R.: Sorting single molecules: Application to diagnostics and evolutionary biotechnology. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94 (1994), S. 5740–5747
- [20] HOLLAND, W. R.; HALL, D. G.: Waveguide mode enhancement of molecular fluorescence. In: *Opt. Lett.* 10 (1985), S. 414–416

- [21] SULLIVAN, K. G.; HALL, D. G.: Enhancement and inhibition of electromagnetic radiation in plane-layered media. 2. Enhanced fluorescence in optical waveguide sensors. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997), S. 1160–1166
- [22] SCHENA, M.; SHALON, D.; DAVIS, R. W.; BROWN, P. O.: Quantitative monitoring of gene expression patterns with a complementary DNA microarray. In: *Science* 270 (1995), S. 467–470
- [23] SCHENA, M.: Better drugs by microarrays. In: *Drug Discovery World* Winter 2002/2003 (2002), S. 43–48
- [24] LIPPITSCH, M. E.; DRAXLER, S.; KIESLINGER, D.: Luminescence lifetime based sensing: New materials, new devices. In: *Sens. Actuat. B* 38–39 (1997), S. 96–102
- [25] WOLFBEIS, O. S.; KLIMANT, I.; WERNER, T.; HUBER, C.; KOSCH, U.; KRAUSE, C.; NEURAUTER, G.; DÜRKOP, A.: Set of luminescence decay time based chemical sensors for clinical applications. In: *Sens. Act. B* 51 (1998), S. 17–24
- [26] TOLOSA, L.; GRZYCZYNSKI, I.; EICHHORN, L. R.; DATTELBAUM, J. D.; CASTELLANO, F. N.; RAO, G.; LAKOWICZ, J. R.: Glucose sensor for low-cost lifetime-based sensing using a genetically engineered protein. In: *Anal. Biochem.* 267 (1999), S. 114–120
- [27] DOWLING, K.; DAYEL, M. J.; HYDE, S. C. W.; FRENCH, P. M. W.; LEVER, M. J.; HARES, J. D.; DYMOKE-BRADSHAW, A. K. L.: High resolution time-domain fluorescence lifetime imaging for biomedical applications. In: *J. Mod. Opt.* 46 (1999), S. 199–209
- [28] COLE, M. J.; SIEGEL, J.; WEBB, S. E. D.; JONES, R.; DOWLING, K.; FRENCH, P. M. W.; LEVER, M. J.; SUCHAROV, L. O. D.; NEIL, M. A. A.; JUSKAITIS, R.; WILSON, T.: Whole-field optically sectioned fluorescence lifetime imaging. In: *Opt. Lett.* 25 (2000), S. 1361–1363
- [29] GIRARD, C.; MARTIN, O. J. F.; DEREUX, A.: Molecular lifetime changes induced by nanometer scale optical fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 3098–3101
- [30] RAHMANI, A.; CHAUMET, P. C.; FORNEL, F. de; GIRARD, C.: Fluorescence propagator of a dressed junction: fluorescence lifetime calculations in a confined geometry. In: *Phys. Rev. A* 56 (1997), S. 3245–3254

- [31] PARENT, G.; LABEKE, D. van; BARCHIESI, D.: Fluorescence lifetime of a molecule near a corrugated interface: application to near-field microscopy. In: *J. Opt. Soc. Am. A* 16 (1999), S. 896–908
- [32] HAROCHE, S.: Cavity Quantum Electrodynamics. In: DALIBARD, J. (Hrsg.); RAIMOND, J.-M. (Hrsg.); ZINN-JUSTIN, J. (Hrsg.): *Fundamental Systems in Quantum Optics*. Amsterdam: North-Holland, 1992
- [33] CHANCE, R. R.; PROCK, A.; SILBEY, R.: Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces. In: *Adv. Chem. Phys.* 37 (1978), S. 1–65
- [34] HARTMAN, R. L.; COHEN, S. M.; LEUNG, P. T.: A note on the green dyadic calculation of the decay rates for admolecules at multiple planar interfaces. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), S. 2189–2194
- [35] AGARWAL, G. S.: Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. 4. General theory for spontaneous emission in finite geometries. In: *Phys. Rev. A* 12 (1975), S. 1475–1497
- [36] WYLIE, J. M.; SIPE, J. E.: Quantum electrodynamics near an interface. In: *Phys. Rev. A* 30 (1984), S. 1185–1193
- [37] YEUNG, M. S.; GUSTAFSON, T. K.: Spontaneous emission near an absorbing dielectric surface. In: *Phys. Rev. A* 54 (1996), S. 5227–5242
- [38] NHA, H.; JHE, W.: Cavity quantum electrodynamics between parallel dielectric surfaces. In: *Phys. Rev. A* 54 (1996), S. 3505–3513
- [39] DENK, W.; STRICKLER, J. H.; WEBB, W. W.: Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. In: *Science* 248 (1990), S. 73–76
- [40] STRAUB, M.; HELL, S. W.: Fluorescence lifetime three-dimensional microscopy with picosecond precision using a multifocal multiphoton microscope. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), S. 1769
- [41] DREXHAGE, K. H.: Interaction of light with monomolecular dye layers. In: *Progress in Optics* 12 (1974), S. 165–231
- [42] WORTHING, P. T.; AMOS, R. M.; BARNES, W. L.: Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions embedded within a dielectric layer above a silver mirror. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999), S. 865–872

- [43] WORTHING, P. T.; WASEY, J. A. E.; BARNES, W. L.: Rate and efficiency of spontaneous emission in metal-clad microcavities. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 615–625
- [44] ANDREW, P.; BARNES, W. L.: Molecular fluorescence above metallic gratings. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 125405
- [45] DANZ, N.; HEBER, J.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Fluorescence lifetimes of molecular dye ensembles near interfaces. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), S. 063809
- [46] AMBROSE, W. P.; GOODWIN, P. M.; MARTIN, J. C.; KELLER, R. A.: Alterations of single molecule fluorescence lifetimes in near-field optical microscopy. In: *Science* 265 (1994), S. 364–367
- [47] PASTRE, D.; GOSSEL, P. H.; TROYON, M.: Fluorescence imaging in near-field microscopy: influence of the molecule excitation rate. In: *Opt. Commun.* 156 (1998), S. 92–100
- [48] BARNES, M. D.; KUNG, C.-Y.; WHITTEN, W. B.; RAMSEY, J. M.; ARNOLD, S.; HOLLER, S.: Fluorescence of oriented molecules in a microcavity. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), S. 3931–3934
- [49] LAMOUCHE, G.; LAVALLARD, P.; GACOIN, T.: Optical properties of dye molecules as a function of the surrounding dielectric medium. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999), S. 4668–4674
- [50] OULTON, R. F.; GRAY, J. W.; STAVRINO, P. N.; PARRAY, G.: Insight into planar microcavity emission as a function of numerical aperture. In: *Opt. Commun.* 195 (2001), S. 327–338
- [51] KUHN, H.: Classical aspects of energy transfer in molecular systems. In: *J. Chem. Phys.* 53 (1970), S. 101–108
- [52] DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Dipole lifetime in stratified media. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002), S. 412–419
- [53] TAI, C.-T.: *Dyadic Green's Functions in Electromagnetic Theory*. 1. Aufl. New York: Intext, 1971
- [54] TAI, C.-T.: *Dyadic Green's Functions in Electromagnetic Theory*. 2. Aufl. New York: IEEE Press, 1994

- [55] SCHMUTZER, E.: *Grundlagen der theoretischen Physik, Teil 1*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1989
- [56] DREXHAGE, K. H.: Structure and properties of laser dyes. In: SCHÄFER, F. P. (Hrsg.): *Dye Lasers*. 3. Aufl. Berlin: Springer, 1990, S. 155–200
- [57] PAULUS, M.; GAY-BALMAZ, P.; MARTIN, O. J. F.: Accurate and efficient computation of the Green's tensor for stratified media. In: *Phys. Rev. E* 62 (2000), S. 5797–5807
- [58] BAÑOS, A.: *Dipole radiation in the presence of a conducting half-space*. Oxford: Pergamon Press, 1966
- [59] FÖRSTER, Th.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Annalen der Physik* 2 (1948), S. 55–75
- [60] SCHEEL, S.; KNÖLL, L.; WELSCH, D. G.: Spontaneous decay of an excited atom in an absorbing dielectric. In: *Phys. Rev. A* 60 (1999), S. 4094–4104
- [61] JACKSON, J. D.: *Klassische Elektrodynamik*. 3., überarb. Aufl. Berlin, New York: de Gruyter, 2002
- [62] AMOS, R. M.; BARNES, W. L.: Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions close to a thin metal mirror. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 7249–7254
- [63] RIGNEAULT, H.; ROBERT, S.; BEGON, C.; JACQUIER, B.; MORETTI, P.: Radiative and guided wave emission of Er^{3+} atoms located in planar multielectric structures. In: *Phys. Rev. A* 55 (1997), S. 1497–1502
- [64] ROBERT, S.; RIGNEAULT, H.; LAMARQUE, F.: Spontaneous emission properties of Pr ions located in planar dielectric microcavities. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), S. 1773–1779
- [65] DUNG, H. T.; KNÖLL, L.; WELSCH, D. G.: Defect band-gap structures for triggering single-photon emission. In: *Phys. Rev. A* 67 (2003), S. 021801(R)
- [66] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York, London: Plenum Press, 1986
- [67] BASHE, T. (Hrsg.); MOERNER, W. E. (Hrsg.); ORRIT, M. (Hrsg.); WILD, U. P. (Hrsg.): *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. Weinheim: VCH-Verlag, 1997

- [68] SCHNEIDER, P. C.; CLEGG, R. M.: Rapid acquisition, analysis, and display of fluorescence lifetime-resolved images for real-time applications. In: *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997), S. 4107
- [69] ANDRESEN, V.; EGNER, A.; HELL, S. W.: Time-multiplexed multifocal multiphoton microscope. In: *Opt. Lett.* 26 (2001), S. 75
- [70] WIDENGREN, J.; RIGLER, R.: Mechanisms of photobleaching investigated by fluorescence correlation spectroscopy. In: *Bioimaging* 4 (1996), S. 149–157
- [71] REISFELD, R.; ZUSMAN, R.; COHEN, Y.; EYAL, M.: The spectroscopic behaviour of rhodamine 6G in polar and non-polar solvents and in thin glass and PMMA films. In: *Chem. Phys. Lett.* 147 (1988), S. 142
- [72] COSTELA, A.; GARCIA-MORENO, I.; FIGUERA, J. M.; AMAT-GUERRI, F.; MALLAVIA, R.; SANTA-MARIA, M. D.; SASTRE, R.: Solid state dye lasers based on modified rhodamine 6G dyes copolymerized with methacrylic monomers. In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), S. 3167
- [73] ARBELOA, F. L.; ARBELOA, T. L.; ARBELOA, I. L.; COSTELA, A.; GARCIA-MORENO, I.; FIGUERA, J. M.; AMAT-GUERRI, F.; SASTRE, R.: Relations between photophysical and lasing properties of rhodamines in solid polymeric matrices. In: *Appl. Phys. B* 64 (1997), S. 651
- [74] BOR, A.; RACZ, Z.: Group velocity dispersion in prisms and its application to pulse compression and travelling-wave excitation. In: *Opt. Commun.* 54 (1985), S. 165
- [75] PENZKOFER, A.; LEUPACHER, W.: Fluorescence behaviour of highly concentrated rhodamine 6G solutions. In: *J. Luminesc.* 37 (1987), S. 31–72
- [76] VEERMAN, J. A.; GARCIA-PARAJO, F.; KUIPERS, L.; HULST, N. F.: Time varying triplet state lifetimes of single molecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 2155–2158
- [77] DESCHENES, L. A.; BOUT, D. A. V.: Single molecule photobleaching: increasing photon yield and survival time through suppression of two-step photolysis. In: *Chem. Phys. Lett.* 365 (2002), S. 387–395

- [78] WEBB, J. P.; MCCOLGIN, W. C.; PETERSON, O. G.; STOCKMAN, D. L.; EBERLY, J. H.: Intersystem crossing rate and triplet state lifetime for a lasing dye. In: *J. Chem. Phys.* 53 (1970), S. 4227–4229
- [79] EGGELING, C.; WIDENGREN, J.; RIGLER, R.; SEIDEL, C. A. M.: Photobleaching of fluorescent dyes under conditions used for single molecule detection: Evidence of two-step photolysis. In: *Anal. Chem.* 70 (1998), S. 2651–2659
- [80] HARGROVE, R. S.; KAN, T.: High power efficient dye amplifier pumped by copper vapor lasers. In: *IEEE J. Quant. Electron.* QE-16 (1980), S. 1108–1113
- [81] MOLSKI, A.: Statistics of the bleaching number and the bleaching time in single-molecule fluorescence spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 1142–1147
- [82] SCHÄFER, F. P.: Principles of dye laser operation. In: SCHÄFER, F. P. (Hrsg.): *Dye Lasers*. 3. Aufl. Berlin: Springer, 1990
- [83] KLESSINGER, M.; MICHL, J.: *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. Weinheim: VCH-Verlag, 1986
- [84] OHTA, K.; KANG, T. J.; TOMINAGA, K.; YOSHIHARA, K.: Ultrafast relaxation processes from a higher excited electronic state of a dye molecule in solution: A femtosecond time-resolved fluorescence study. In: *Chem. Phys.* 242 (1999), S. 103–114
- [85] FISCHER, A.; CREMER, C.; STELZNER, E. H. K.: Fluorescence of coumarins and xanthenes after two-photon absorption with a pulsed titanium-sapphire laser. In: *Appl. Opt.* 34 (1995), S. 1989–2003
- [86] ALBOTA, M. A.; XU, C.; WEBB, W. W.: Two-photon fluorescence excitation cross sections of biomolecular probes from 690 to 960 nm. In: *Appl. Opt.* 37 (1998), S. 7352–7356
- [87] DREGER, Z. A.; YANG, G.; WHITE, J. O.; LI, Y.; DRICKAMER, H. G.: One- and two-photon-pumped fluorescence from rhodamine B in solid poly(acrylic acid) under high pressure. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 4380–4385
- [88] IPPEN, E. P.; SHANK, C. V.; DIENES, A.: Rapid photobleaching of organic laser dyes in continuously operated devices. In: *IEEE J. Quantum Electron.* (1971), S. 178–179

- [89] LUKOSZ, W.; KUNZ, R. E.: Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power. In: *J. Opt. Soc. Am.* 67 (1977), S. 1607–1615
- [90] BARNES, W. L.: Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. In: *J. of Mod. Opt.* 45 (1998), S. 661–699
- [91] BELAROUCI, A.; JACQUIER, B.; MORETTI, P.; ROBERT, S.; RIGNEAULT, H.: Praseodymium-doped planar multielectric microcavities: induced lifetime changes over the emission spectrum. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 18 (2001), S. 832–838
- [92] LEE, M.; KIM, J.; TANG, J.; HOCHSTRASSER, R. M.: Fluorescence quenching and lifetime distributions of single molecules on glass surfaces. In: *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002), S. 412–419
- [93] SPEGHINI, A.; FRANCINI, R.; MARTINEZ, A.; TAVERNESE, M.; BETTINELLI, M.: Spectroscopic properties of Er^{3+} , Yb^{3+} , and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped metaphosphate glasses. In: *Spectrochimica Acta A* 57 (2001), S. 2001–2008
- [94] BRANDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J.: *Physics of atoms and molecules*. Essex: Longman Scientific & Technical, 1983
- [95] BOCK, D.; GALLA, K.; MARTIN, M.; WOLFRUM, J.; SEEGER, S.: Use of diode lasers in an evanescent wave immunosensor for stationary and time-resolved detection of antigens. In: *Sens. Act. B* 29 (1995), S. 293–299
- [96] MÜLLER, R.; HERTEN, D. P.; LIEBERWIRTH, U.; NEUMANN, M.; SAUER, M.; SCHULZ, A.; SIEBERT, S.; DREXHAGE, K. H.; WOLFRUM, J.: Efficient DNA sequencing with a pulsed semiconductor laser and a new fluorescent dye set. In: *Chem. Phys. Lett.* 279 (1997), S. 282–288
- [97] MEGENS, M.; WIJNHOFEN, J. E. G. J.; LAGENDIJK, A.; VOS, W. L.: Fluorescence lifetimes and linewidths of dye in photonic crystals. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999), S. 4727–4731
- [98] LOPEZ CASCALES, J. J.; HUERTAS, M. L.; GARCIA DE LA TORRE, J.: Molecular dynamics simulation of a dye molecule in the interior of a bilayer: 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene in dipalmitoylphosphatidylcholine. In: *Biophys. Chem.* 69 (1997), S. 1–8

- [99] DESCHENES, L. A.; BOUT, D. A. V.: Single-molecule studies of heterogeneous dynamics in polymer melts near the glass transition temperature. In: *Science* 292 (2001), S. 255–258
- [100] BARTKO, A. P.; XU, K.; DICKSON, R. M.: Three-dimensional single molecule rotational diffusion in glassy state polymer films. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), S. 026101
- [101] BOSSI, D. E.; HAMMER, J. M.; SHAW, J. M.: Optical properties of silicon oxynitride dielectric waveguides. In: *Appl. Opt.* 26 (1987), S. 609–611
- [102] KARTHE, W.; MÜLLER, R.: *Integrierte Optik*. Leipzig: Akad. Verlagsges. Geest & Portig, 1991
- [103] VALLEE, R.; TOMCZAK, N.; GERSEN, H.; DIJK, E. M. H. P.; GARCIA-PARAJO, M. F.; VANCISO, G. J.; HULST, N. F.: On the role of electromagnetic boundary conditions in single molecule fluorescence lifetime studies of dyes embedded in thin films. In: *Chem. Phys. Lett.* 348 (2001), S. 161–167
- [104] SCHENA, M. (Hrsg.): *Microarray Biochip Technology*. Eaton Publishing, 2000
- [105] ENDERLEIN, J.; RUCKSTUHL, T.; SEEGET, S.: Highly efficient optical detection of surface-generated fluorescence. In: *Appl. Opt.* 38 (1999), S. 724–732
- [106] PALIK, E. D. (Hrsg.): *Handbook of optical constants of solids*. San Diego: Academic Press, 1998
- [107] HOLZER, W.; GRATZ, H.; SCHMITT, T.; PENZKOFER, A.; COSTELA, A.; GARZIA-MORENO, I.; SASTRE, R.; DUARTE, F. J.: Photo-physical characterization of rhodamine 6G in a 2-hydroxyethyl-methacrylate methyl-methacrylate copolymer. In: *Chem. Phys.* 256 (2000), S. 125–136
- [108] KRISHNA, M.M.G.; PERIASAMY, N.: Orientational distribution of linear dye molecules in bilayer membranes. In: *Chem. Phys. Lett.* 298 (1998), S. 359–367

Verzeichnis der verwendeten Zeichen und Symbole

Symbole

$\text{Im}[L]$	Imaginärteil der Größe L
$\text{Re}[L]$	Realteil der Größe L
L^*	Konjugiert komplexer Wert von L
$\langle L \rangle_T$	zeitliches Mittel der Größe L im Intervall T
∇	Nabla-Operator
$\vec{A} \cdot \vec{B}$	Skalarprodukt der Vektoren \vec{A} und \vec{B}
$\vec{A}\vec{B}$	dyadisches Produkt der Vektoren \vec{A} und \vec{B}
$ \vec{A} $	Betrag des Vektors \vec{A}

Griechische Buchstaben

γ, ϕ	Koeffizientenfunktionen im Matrixformalismus
$\delta(a - b)$	Diracsche Deltafunktion
$\delta_{a,b}$	Kronecker-Symbol
$\varepsilon, \varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante, \sim des Vakuums
θ, φ, R	sphärische Koordinaten
κ	Koppelkoeffizient
μ, μ_0	Permeabilitätskonstante, \sim des Vakuums
ν	Komponente des Wellenvektors
ϱ	Ladungsdichte
ρ, φ, z	zylindrische Koordinaten

σ	Absorptions- bzw. Wirkungsquerschnitt
τ	Lebensdauer
ν	Schwingungsquantenzahl
ω	Kreisfrequenz

Lateinische Buchstaben

a	Streckparameter der Kohlrausch-William-Watts-Formel
\mathcal{A}	Absorption
b	Übergangsrate
\vec{B}	magnetische Induktion
c, f	Koeffizientenfunktionen im Matrixformalismus
\vec{c}	konstanter Vektor
\hat{C}, \hat{F}	Transfermatrizen
\mathbb{C}	Menge der komplexen Zahlen
d	Abstand, Länge
\vec{D}	dielektrische Verschiebung
\mathcal{D}	Winkelverteilung
e	Elementarladung
\vec{e}	Basisvektor, $ \vec{e} = 1$
\vec{E}	elektrische Feldstärke
Erf	Gaussches Fehlerintegral
exp	Exponentialfunktion
\tilde{F}	experimentell beobachtete Fluoreszenz
\mathcal{F}	Fluoreszenzemission
$\bar{\bar{G}}$	dyadische Greensche Funktion
h	Komponente des Wellenvektors
\hbar	Plancksche Konstante dividiert durch 2π
\vec{H}	magnetischen Feldstärke
H	Hankelfunktion erster Art
i	imaginäre Einheit, $i^2 = -1$
I	Intensität
$\bar{\bar{I}}$	Einheitstensor

\vec{j}	Stromdichte
J	Besselfunktion erster Gattung
\vec{k}, k	Wellenvektor, Wellenzahl $k = \vec{k} $
l	natürliche Zahl
m	Masse
\vec{M}, \vec{N}	vektorielle Wellenfunktionen
N	Molekülanzahl
NAI	numerische Apertur des Beleuchtungssystems
NAO	numerische Apertur des Beobachtungssystems
n	Brechungsindex
\vec{p}	elektrisches Dipolmoment
q	elektrische Ladung
Q	Quanteneffizienz
\vec{r}	Ortsvektor
\mathcal{R}	Fresnelscher Reflexionskoeffizient
\mathbb{R}	Menge der reellen Zahlen
s	Abstand, Länge
\vec{S}	Poyntingvektor
S_a, T_a	Singulett-/Triplet-Zustand bzw. dessen Besetzungszahl
t, T	Zeit, Zeitintervall
v, V	Verteilungsfunktion
w	Energiedichte
W	Energie
x, y, z	kartesische Koordinaten
Z	Anzahl

Danksagung

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Richard Kowarschik für die gute Zusammenarbeit und die Betreuung seitens der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Diese Arbeit wurde am Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik angefertigt. Die Unterstützung der Fraunhofer-Gesellschaft, die im Institut bereitgestellten Arbeitsbedingungen und das sehr gute Arbeitsklima haben maßgeblichen Anteil am Gelingen der Arbeit. Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Dr. Andreas Bräuer und Herrn Dr. Ralf Waldhäusl als meinen Ansprechpartnern sowie Herrn Dr. Dirk Michaelis, Herrn Dr. Christoph Wächter und Herrn Dr. Peter Dannberg für ihre Bereitschaft zur Diskussion der vielen “einfachen” Fragen. Frau Antje Oelschläger sei für die Abscheidung der PE-CVD Schichten, Herrn Wieland Stöckl und Herrn Michael Scheler für das Sputtern von Gold gedankt. Herrn Jörg Heber bin ich für seine Hilfe bei der Schichtdiagnostik und die interessanten Diskussionen dankbar. Großer Dank gebührt Herrn Stef van Asperen und Herrn Michael Flämmich für die Unterstützung bei der Messung des Strahlungsfelds bzw. der Lebensdauern. Die kritischen Fragen, Diskussionen und Anregungen von Herrn Prof. Wolfgang Karthe, Herrn Alexander Büttner, Herrn Prof. Francesco Michelotti und Herrn Prof. Alfons Penzkofer sind bei der Bearbeitung des Themas sehr hilfreich gewesen.

Das Verständnis und die Unterstützung meiner Familie und meiner Freunde waren während der Anfertigung dieser Arbeit eine wichtige Hilfe.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 2. Juli 2003

Norbert Danz

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Norbert Danz
Geburtsdatum: 7. September 1972
Geburtsort: Jena

Ausbildung

1979 – 1989 Polytechnische Oberschule
1989 – 1992 Berufsausbildung mit Abitur am Staatlichen Gewerblich-
technischen Berufsschulzentrum Jena-Göschwitz
Abschlüsse: Abitur und Facharbeiter für Feinmechanik
1992 – 1993 Zivildienst am Klinikum der Friedrich-Schiller-Universität Jena
1993 – 1998 Studium der Physik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Abschluss: Diplomphysiker
Thema der Diplomarbeit:
“Laserinduzierte Fluoreszenz in integriert-optischen Systemen”
seit 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik

Jena, den 2. Juli 2003

Norbert Danz

Veröffentlichungen

Referierte Zeitschriften

DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Dipole lifetime in stratified media. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002), S. 412–419, sowie

DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Dipole lifetime in stratified media: erratum. In: *J. Opt. Soc. Am. B*, 20 (2003), S. 1788

HOLZER, W.; PENZKOFER, A.; PERTSCH, T.; DANZ, N.; BRÄUER, A.; KLEY, E. B.; TILLMANN, H.; BADER, C.; HÖRHOLD, H.-H.: Corrugated neat thin-film conjugated polymer distributed-feedback lasers. In: *Appl. Phys. B* 74 (2002), S. 333–342

HEBER, J.; MÜHLIG, CH.; TRIEBEL, W.; DANZ, N.; THIELSCH, R.; KAISER, N.: Deep UV induced luminescence in oxide thin films. In: *Appl. Phys. A* 75 (2002), S. 637–640

DANZ, N.; HEBER, J.; BRÄUER, A.; KOWARSCHIK, R.: Fluorescence lifetimes of molecular dye ensembles near interfaces. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), 063809

HEBER, J.; MÜHLIG, CH.; TRIEBEL, W.; DANZ, N.; THIELSCH, R.; KAISER, N.: Deep UV laser induced fluorescence in fluoride thin films. In: *Appl. Phys. A* 76 (2003), S. 123–128

Vorträge, Tagungsbände, Poster

DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.; BRÄUER, A.; KARTHE, W.: Hochempfindlicher Biochip für die Fluoreszenzdetektion mittels evaneszenter Feldanregung. In: *9. Heiligenstädter Kolloquium: Technische Systeme für Biotechnologie und Umwelt*. Kongreßband Heiligenstadt: Institut für Bioprocess- und Analysenmesstechnik, 1998, S. 63-67

DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.; BRÄUER, A.: Schritte zum Hochdurchsatz-Screening mittels Fluoreszenzanregung durch Wellenleiterarrays. Poster: *Deutsches BioSensor-Symposium* München, 14.-16.4.1999

DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.; BRÄUER, A.: Fluoreszenzanregung in Biochips mit Wellenleitern. In: *100. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik*. Berlin, 25.-29.5.1999

DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.; BRÄUER, A.: Novel bio-chips using integrated optical waveguides for fluorescence excitation. In: *OPTO 2000, 4th International Conference on Optoelectronics, Optical Sensors & Measuring Techniques*. Kongreßband, Wunstorf: AMA Service GmbH, 2000, S. 187-192

WALDHÄUSL, R.; DANZ, N.; SCHMIDT, K.; VETTER, D.: Planarer Biochip auf der Basis integriert-optischer Wellenleiter. In: BECKMANN, D.; MEISTER, M.; HEIDEN, S.; ERB, R. (Hrsg.): *Technische Systeme für Biotechnologie und Umwelt - Biosensorik und Zellkulturtechnik*. Berlin: Erich Schmidt, 2002, S. 143-150

DANZ, N.; BRÄUER, A.: Grenzflächeneffekte bei der Fluoreszenz von organischen Farbstoffmolekülen. In: *104. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik*. Münster, 10.-14.6.2003

BÜTTNER, A.; DANZ, N.; ZEITNER, U.: Wellenleiterlaser mit resonatorinterner Strahlformung. In: *104. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik*. Münster, 10.-14.6.2003

Schutzrechtsanmeldungen

KARTHE, W.; BRÄUER, A.; EISMANN, F.; KÖHLER, M.; WALDHÄUSL, R.; DANZ, N.: Anordnung zur Detektion biochemischer oder chemischer Substanzen mittels Fluoreszenzlichtanregung und Verfahren zu dessen Herstellung.

WO 98/57151 und korrespondierende Schriften

BRÄUER, A.; DANZ, N.; SCHMIDT, K.; VETTER, D.; WALDHÄUSL, R.: SPR-Sensor zur gleichzeitigen Erfassung einer Vielzahl von in fluider Form vorliegenden Proben.

WO 99/60382 und korrespondierende Schriften

DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.: Sensorelement zur Detektion von chemischen oder biochemischen Analyten.

WO 01/69256 und korrespondierende Schriften

BRÄUER, A.; DANZ, N.; WALDHÄUSL, R.; KINDERVATER, R.: Vorrichtung zur Durchführung von biochemischen Fluoreszenztests.

WO 02/06836 und korrespondierende Schriften

BÜTTNER, A.; DANZ, N.; HARZ, M.; SCHÄFER, B.; SCHREIBER, P.: Anordnung und Verfahren zur optischen Detektion von in Proben enthaltenen chemischen, biochemischen Molekülen und/oder Partikeln.

ANGEMELDET beim deutschen Patentamt im Mai 2003