
Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	4
1.1	Die Stufenindex-Glasfaser	4
1.2	Lichtpropagation in Glasfasern	6
1.2.1	Feldverteilung	9
1.2.2	Extinktion des transmittierten Lichts	13
1.3	Spektroskopie von freien und adsorbierten Atomen und Molekülen.	15
1.3.1	Linienverschiebung und inhomogene Verbreiterung	17
1.3.2	Homogene Verbreiterung	18
1.4	Optische Eigenschaften von organischen Farbstoffmolekülen	19
2	Experimentelle Realisierung	21
2.1	Herstellung der ultradünnen optischen Glasfasern	21
2.2	Aufbau der faserbasierten Spektroskopie	24
3	Experimentelle Ergebnisse	26
3.1	Absorptionsspektroskopie von adsorbierten Molekülen	26
3.1.1	Fluoreszenz der adsorbierten Moleküle	30
3.1.2	Sensitivität der faseroptischen Spektroskopie	32
3.1.3	Vergleichende Charakterisierung der faserbasierten Spektroskopie	33
3.2	Moleküldynamik	38
3.3	Detektion und Spektroskopie von NO _x	40
3.4	Absorption von Cäsium Atomen auf einer Faser	43
4	Zusammenfassung und Ausblick	45
5	Literaturverzeichnis	47

Einleitung

Spektroskopie mit evaneszenten Wellen ist eine grundlegende Methode zur Untersuchung von Proben an Oberflächen und Übergängen, da sie auf einfache Weise eine Messung der Absorptionsspektren von optisch dünnen und schwach streuenden Medien ermöglicht.

Das Prinzip dabei beruht auf der abschwächenden totalen internen Reflexion (ATR) von Licht in Wellenleitern wie Prismen, Stäben und optischen Fasern. Durch die Kopplung der propagierenden Welle über das evaneszenten Feld mit absorbierenden Molekülen, wird diese abgeschwächt. Mehrfache Reflexionen potenzieren die Empfindlichkeit dieser Methode. Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes liegt dabei in der Größenordnung einer Wellenlänge und bestimmt die maximale Dicke des Proben-Volumens. Eine hohe Intensität und Reichweite des evaneszenten Feldes sowie die Anzahl der Reflexionen sind entscheidend, um selbst schwache Absorption von dünnen Filmen, Lösungen und Gasen an Grenzflächen zu untersuchen.

Einer der ersten Ansätze in Richtung der Optimierung dieser Methode kam von H.Tai et al. 1987 [Tai87]. Mit dem Einsatz von nur wenigen Mikrometer dicken Fasern und eines IR-HeNe Lasers war es möglich, durch Absorption des evaneszenten Feldes sehr niedrige Konzentrationen von Methan in der umgebenden Luft nachzuweisen.

Als besonders vielversprechend zeichnet sich daher der Einsatz von ultradünnen gezogenen optischen Fasern ab. Das in solchen Wellenleitern propagierende Licht wird je nach Durchmesser zum überwiegenden Teil als evaneszentes Feld geführt. Aufgrund der starken radialen Einschränkung der Lichtwellen werden sehr hohe Intensitäten erreicht, die in und außerhalb der Faser auf beinahe unbegrenzter Faserlänge vorherrschen.

Dieses radial stark lokalisierte Feld macht ultradünne Glasfasern zusätzlich attraktiv für eine weite Palette von Anwendungen wie Spiegel, Leiter und Fallen für Atome.

Da der Forschungsschwerpunkt unserer Gruppe in der Licht-Materie Wechselwirkung liegt, besonders der von kalten Atomen, zielte unser Hauptaugenmerk auf Speicherung und Manipulation von Atomen im evaneszenten Feld um eine gezogene Faser. Die Vorstellung, wenige oder gar einzelne Atome zu fangen und sie in starker Kopplung spektroskopisch zu untersuchen, führte uns mit der AG Sokolowski im Rahmen der Forschergruppe Licht zu dem Ansatz dieses Konzept auch zur Spektroskopie von Molekülen heranzuziehen.

Aufgrund der relativ einfach durchzuführenden Messungen in unserem Versuchsaufbau und der ermutigenden Resultate war die weitere Motivation die Untersuchung und Optimierung dieser Messmethode, um später vielleicht einzelne Molekülen detektieren, und erforschen zu können.

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich daher mit der Charakterisierung der evaneszenten Oberflächenspektroskopie mit ultradünnen Fasern und der Analyse der dabei durchgeführten Experimente.

1 Theoretische Grundlagen

Um die Extinktion des propagierenden Lichts durch die Adsorbate zu untersuchen, wird zuerst die mathematische Beschreibung der Propagation von Licht in Stufen-Index Fasern, als vollständige vektorielle Wellentheorie, präsentiert. Die erhaltenen Lösungen der Maxwellgleichungen ermöglichen die Berechnung der elektrischen Feldamplituden der evaneszenten Welle, sowie der Intensitätsverteilungen an der Oberfläche. Ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge wird zusätzlich mit Hilfe von numerischen Rechnungen ausgewertet.

1.1 Die Stufenindex-Glasfaser

Die einfachste, in der Leistungs- und Datenübertragung eingesetzte optische Glasfaser setzt sich aus zwei zylindrischen Schichten zusammen: Dem Kern und dem umgebenden Mantel (engl. Cladding) aus Quarz oder Silikat Glas (siehe Abb. 1.1). Durch Dotierung dieser Schichten wird im Kern ein höherer Brechungsindex als im Mantel erzeugt. Damit wird, durch Totalreflexion an den Grenzflächen -im Strahlenoptischen Bild-, Licht im Kern geleitet. Der Brechungsindexsprung ist dabei sehr klein ($n_1 - n_2 \approx 0,005$), man spricht daher von „schwach führenden“ Wellenleitern.

Hergestellt werden diese Fasern durch Verschmelzen und Ziehen von Glasröhren die von innen mit dotiertem Glas beschichtet sind.

Typische Maße von kommerziellen Glasfasern sind $125 \mu\text{m}$ Außendurchmesser und $4 \mu\text{m}$ Kerndurchmesser für Einmode-Betrieb.

Diese können durch Erhitzen und Ziehen bis unter die Wellenlängenskala verjüngt werden, und behalten dabei noch immer ihre wellenleitenden Eigenschaften. Das in so dünn gezogenen Fasern propagierende Licht wird dabei zum überwiegenden Teil als evaneszentes Feld ausserhalb der Faser geführt.

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

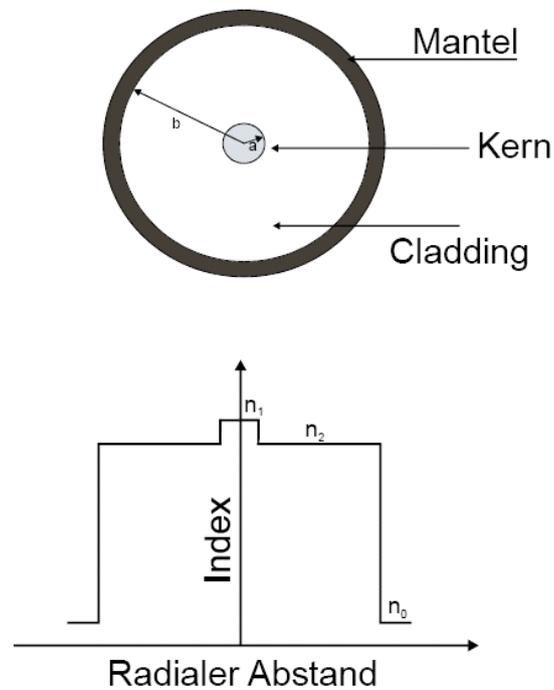


Abbildung 1.1: Skizze einer Stufen-Index Faser und des dazu gehörige Profils des Brechungsindex.

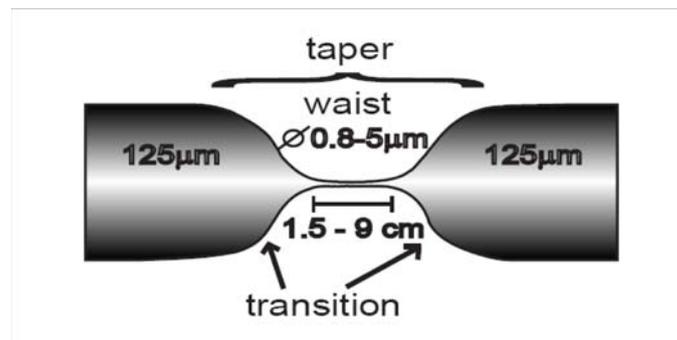


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung einer gezogenen Glasfaser.

1.2 Lichtpropagation in Glasfasern

Die Beschreibung der Propagation von Licht in Wellenleitern mittels Totalreflexion und geometrischer Strahloptik ist im Falle von Monomode bzw. ultradünnen Fasern nicht mehr anwendbar. Es treten keine Totalreflexionen im eigentlichen Sinn mehr auf, vielmehr wird das Licht in einer bestimmten Intensitätsverteilung vom Kern geführt. Liegt dazu noch ein großer Brechungsindexsprung vor, wie bei Luft-Faser Grenzflächen, und betrachtet man die Effekte im Nahfeld der Faseroberfläche, so versagt die auch die üblicherweise verwendete Gauß'sche Näherung, und eine rigorose mathematische Behandlung dieses Problems ist notwendig [SL83],[FLHB04].

Daher wird im Folgenden die exakte Lösung der Helmholtz-Gleichung für lokalisierte und stark geführten Moden präsentiert.

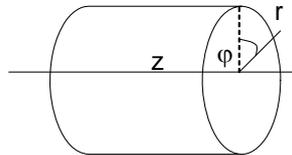
Ausgangspunkt für die Berechnung von klassischen elektromagnetischen Feldern sind die Maxwell-Gleichungen.

Mit der Lichtfrequenz ω , der Brechzahl n , den Feld konstanten ϵ_0, μ_0 und dem elektrischen /magnetischen Feldern \mathbf{E} und \mathbf{H} erhält man folgende Relationen für den Ansatz $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)=\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}+c.c$ und $\mathbf{H}(\mathbf{r},t)=\mathbf{H}(\mathbf{r})e^{i\omega t}+c.c$:

$$\nabla \times \mathbf{H} = i\omega\epsilon_0 n_i^2 \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu_0 \mathbf{H} \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 0$$

Für axialsymmetrische Probleme vereinfacht der Übergang zu Zylinderkoordinaten (r, φ, z) die daraus abgeleitete Wellengleichung bzw. ihre Lösungen.



$$\left(\nabla^2 + n^2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \right) \begin{Bmatrix} E_i \\ H_i \end{Bmatrix} = 0 \quad ; i \in \{x, y, z\} \quad (1.2)$$

Mit dem Nabla-Operator in Zylinderkoordinaten folgt:

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + n^2(\omega)k_0 \right) \begin{Bmatrix} E_i \\ H_i \end{Bmatrix} = 0 \quad (1.3)$$

Aus dem Separationsansatz für stationäre Lösungen für die Komponenten

$$E_i(r, \varphi, z) = F_i(r)S(\varphi, z) = F_i(r)e^{il\varphi}e^{i\beta z} \quad (1.4)$$

mit $i \in \{r, \varphi, z\}$

erhält man die Besselsche Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\kappa^2 - \frac{l^2}{r^2} \right) \right) E_i = 0 \quad (1.5)$$

Dabei ist $\kappa^2 = -\beta^2 + n^2k_0$, β die Propagationskonstante, l eine natürliche Zahl und der Brechungsindex

$$n = \begin{cases} n_1 & \text{für } r < a \text{ (innerhalb der Faser)} \\ n_2 & \text{für } r > a \text{ (außerhalb der Faser)} \end{cases}$$

Die allgemeinen Lösungen der Differentialgleichungen in 1.5 sind Linearkombinationen aus Bessel- und Neumann-Funktionen. Da die Neumann-Funktionen eine Polstelle im Ursprung besitzen sind nur die Besselfunktionen $J_l(X)$ physikalisch.

Für die z-Komponente der Radialverteilung im Kern folgt damit:

$$F_z(r) = AJ_l(hr) \quad \text{für } r < a \quad (1.6)$$

mit

$$h = n_1k_0 - \beta^2 \quad (1.7)$$

wobei A eine Normalisierungskonstante ist.

An Luft bzw. ausserhalb des Kerns soll $F(r)$ exponentiell abfallen. Damit erhält man die Lösung durch die modifizierten Besselfunktionen $K_l(Y)$.

$$F_z(r) = BK_l(qr) \quad \text{für } r > a \quad (1.8)$$

mit

$$q = -(n_2k_0 - \beta^2) \quad \text{und} \quad B = A \frac{J_1(ha)}{K_1(qa)} \quad (1.9)$$

Alle anderen Komponenten des E und H Feldes lassen sich jetzt aus der Beziehung in Gl. 1.1 herleiten.

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Durch die Randbedingung der Stetigkeit der Tangentialkomponenten und deren Ableitungen an der Faseroberfläche ($r = a$) erhalten wir zudem die charakteristische Eigenwertgleichung 1.10.

$$\left(\frac{J'_l(X)}{X J_1(X)} + \frac{K'_l(Y)}{Y K_1(Y)} \right) \left(\frac{k_1^2 J'_l(X)}{X J_1(X)} + \frac{k_2^2 K'_l(Y)}{Y K_1(Y)} \right) = t^2 \beta^2 \left(\frac{1}{X^2} + \frac{1}{Y^2} \right)^2 \quad (1.10)$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned} J'_l(X) &= \frac{\partial}{\partial X} J(X), & X &= ha \\ K'_l(Y) &= \frac{\partial}{\partial Y} J(Y), & Y &= qa \end{aligned} \quad (1.11)$$

Mit ihrer Hilfe lassen sich nun die Propagationskonstanten β_{lm} berechnen. Diese repräsentieren alle möglichen Moden, die sich in der Faser ausbreiten können. Die Zahl der geführten Moden, für gegebene Wellenlänge, liefert die Normalisierte Wellenzahl V

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (1.12)$$

Unterhalb von $V_C = 2,405$ existiert aber nur noch der Grundmode HE_{11} (s. Abb.1.3). Höhere Moden werden bei größeren Wellenlängen als die Cut-Off-Wellenlänge λ_C nicht mehr geleitet, „sie passen nicht mehr in den Wellenleiter“. Echter Einmode-Betrieb ist daher nur für $a/\lambda < 0,36$ (bei Luft-Glas-Grenzflächen) möglich. Daher verlangt der Einsatz bei Wellenlängen um 500 nm sehr dünne Fasern (Radius $a < 150$ nm).

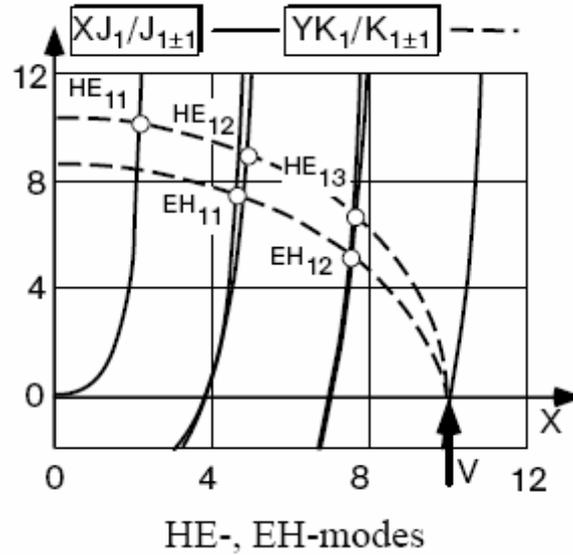


Abbildung 1.3: Graphische Bestimmung der Propagationskonstante β [Mes99].

1.2.1 Feldverteilung

Im folgenden Abschnitt werden Feldverteilungen und Intensitätsprofile der propagierenden Moden ausgewertet. Hierbei wird nur auf die elektrische Komponente des Lichtfeldes eingegangen, da nur diese ausschlaggebend für die Anregung eines elektrischen Dipolübergangs und daher relevant für die Absorptionsspektroskopie ist. Der für diese Zwecke interessante Fall des Ein-Mode-Betriebs erleichtert die Lösung von Gl.1.10. Die Bestimmung der Propagationskonstanten des Grundmodes HE_{11} aus Gl. 1.13, für verschiedene Wellenlängen, wurde numerisch mit Hilfe von Mathematica durchgeführt. Mit den Lösungen für rotierende Polarisation [FLHB04], als Näherung für unpolarisiertes Licht, wurden die Intensitätsprofile der r -, φ -, z -Komponenten erstellt, siehe Abb. 1.4.

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Das Ausmultiplizieren der Eigenwertgleichung 1.11 führt zur folgenden Form,

$$\frac{J_0(X)}{XJ_1(X)} = \frac{n_1^2 + n_2^2}{2n_1^2} \frac{K_1(Y)}{YK_1(Y)} + \frac{1}{X^2} - \left\{ \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2} \frac{K_1(Y)}{YK_1(Y)} \right]^2 + \frac{\beta^2}{n_1^2 k^2} \left(\frac{1}{X^2} + \frac{1}{Y^2} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (1.13)$$

diese lässt sich wie in Abb.1.3 dargestellt graphisch lösen.

Mit dem Separationsansatz in 1.4 erhält man für $r < a$ (innerhalb der Faser)

$$F_r = -iA \frac{\beta}{2h} [(1-s)J_0(hr) - (1+s)J_2(hr)] \quad (1.14a)$$

$$F_\varphi = A \frac{\beta}{2h} [(1-s)J_0(hr) + (1+s)J_2(hr)] \quad (1.14b)$$

$$F_z = AJ_1(hr) \quad (1.14c)$$

$$|E|^2 = g_{in} [J_0^2(hr) + uJ_1^2(hr) + fJ_2^2(hr)] \quad (1.15)$$

für $r > a$ (ausserhalb der Faser) gilt :

$$F_r = -iA \frac{\beta}{2h} \frac{J_1(ha)}{K_1(qa)} [(1-s)K_0(qr) + (1+s)K_2(qr)] \quad (1.16a)$$

$$F_\varphi = A \frac{\beta}{2h} \frac{J_1(ha)}{K_1(qa)} [(1-s)K_0(qr) - (1+s)K_2(qr)] \quad (1.16b)$$

$$F_z = A \frac{J_1(ha)}{K_1(qa)} K_1(qr) \quad (1.16c)$$

$$|E|^2 = g_{out} [K_0^2(qr) + wK_1^2(qr) + fK_2^2(qr)] \quad (1.17)$$

Dabei wurden zur besseren Übersichtigkeit folgende Parameter benutzt.

$$s = [(qa) - 2 + (ha) - 2] / [J_1(ha)/haJ_1(ha) + K_1(qa)/qaK_1(qa)].$$

$$u = \frac{2h^2}{\beta^2(1-s)^2}, \quad w = \frac{2q^2}{\beta^2(1-s)^2}, \quad f = \frac{(1+s)^2}{(1-s)^2}$$

$$g_{in} = |A|^2 / u$$

$$g_{out} = |A|^2 J_1^2(ha) / wK_1^2(qa)$$

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

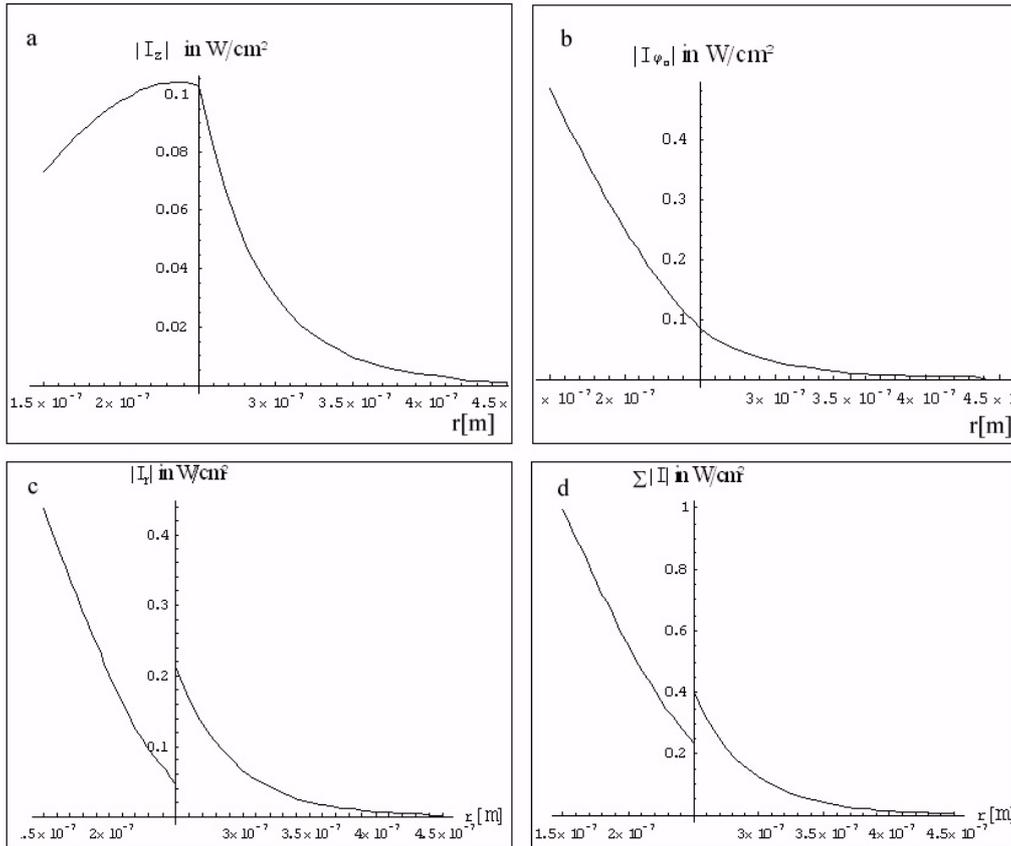


Abbildung 1.4: Berechnete Intensitätsprofile der propagierenden ($r < a$) und der evaneszenten Welle ($r > a$), für 500 nm dicken Fasern bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm. Die Tangentialkomponenten I_z und I_ϕ (a,b) sind stetig, die Normale I_r und die Gesamtintensität I zeigen jedoch einen Sprung an der Faseroberfläche.

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Mit der Intensität an der Faseroberflächen lässt sich der effektive Wirkungsquerschnitt des evaneszenten Feldes berechnen.

$$\sigma_{eff} = |A|^2 / |E|^2 \quad (1.18)$$

So ergibt schon eine 500 nm dicke Faser, mit Licht bei 532 nm Wellenlänge, einen effektiven Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{eff} = 5 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2$. Solche ultradünnen Fasern können also das Licht auf eine Querschnittfläche vergleichbar zum Quadrat der Wellenlänge ($\lambda^2 = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2$) fokussieren, wodurch die Absorptionswahrscheinlichkeit und die Sensitivität von Messungen mit beugungsbegrenzten Optiken erreicht oder sogar übertroffen wird. Die maximale Intensität des evaneszenten Lichts ist bei unseren 500 nm dicken Fasern noch nicht erreicht, wie die Berechnung der Intensität des evaneszenten Feldes (für $\lambda = 532 \text{ nm}$) an der Faseroberfläche zeigt (s. Abb.1.5). Demnach existiert ein Optimum bei ca. 240 nm dünnen Fasern. Höhere Intensitäten lassen sich durch dünnere Fasern nicht mehr realisieren, da so dünne Fasern weit unterhalb der Wellenlängenskala nur noch als kleine Störung wirken, und sich der Faser-Mode HE_{11} hin zu einem Gaußmode -entlang der Faser- nähert.

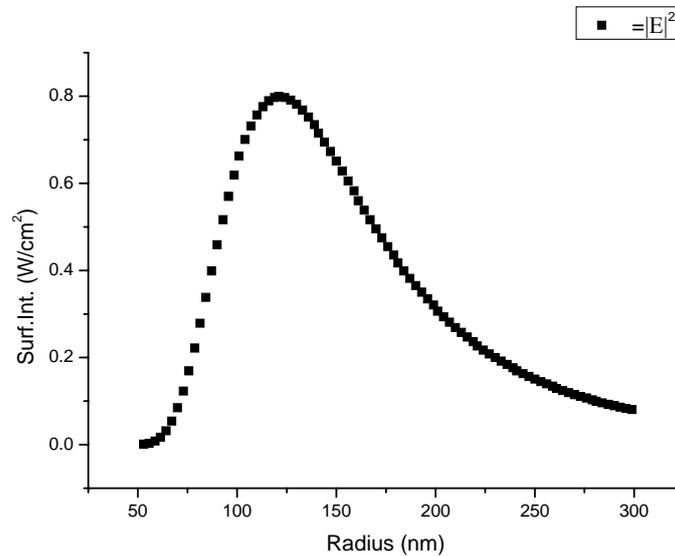


Abbildung 1.5: Numerisch bestimmte Oberflächenintensität als Funktion des Radius der Faser bei der Wellenlänge von 532 nm. Die maximale Intensität erreicht man mit ca. 240 nm dicken Fasern.

1.2.2 Extinktion des transmittierten Lichts

Anders als bei senkrechtem Lichteinfall auf ein absorbierendes Medium wird die Auslöschung des durch die Faser transmittierten Lichts durch mehrere wellenlängenabhängige Faktoren bestimmt. Sie ist verschieden von reiner Absorption und wird daher im Weiteren als Extinktion bezeichnet. Die Extinktion der propagierenden Welle durch adsorbierte Atome oder Moleküle, lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen:

- Durch Absorption wird der strahlende Anteil der Leistung in alle Raumrichtungen abgestrahlt.
- Durch lokale Änderung des Brechungsindex an der Faseroberfläche ändern sich die Randbedingungen des Systems, wobei ein Teil der transmittierten Leistung in abstrahlende Moden überführt wird.

Aufgrund der Verknüpfung zwischen Absorption -dem Imaginärteil des Brechungsindex n^i - und dem Realteil n^r , durch die Kramers-Kronig Relation, sind auch die o.g. Effekte untrennbar miteinander verknüpft.

Zur näheren Analyse der Extinktion, verursacht durch die Adsorbate auf der Faseroberfläche, wird im Weiteren auf die Behandlung in [SL83] und [PRH96] eingegangen.

Die Einführung einer komplexen Brechzahl \tilde{n} in Gl. 1.10 führt ebenso zu einer komplexen Propagationskonstante $\tilde{\beta}$, wobei der imaginäre Anteil β^i dem Extinktionskoeffizienten des E-Feldes entspricht, und γ der Extinktionskoeffizient des transmittierten Lichts ist. Mit den Ergebnissen der vorhergehenden Rechnungen lässt sich nun die Integraldarstellung der Gl. 1.10 berechnen [SL83]:

$$\gamma = 2\beta^i = \alpha \frac{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \int n_2^r |\mathbf{E}|^2 dS}{\operatorname{Re} \int \mathbf{E} \times \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{z}} dS} \quad (1.19)$$

Dabei ist $\alpha = 4\pi n_2^i / \lambda$ der Absorptionskoeffizient aus dem Lambert-Beerschen Gesetz bei senkrechtem Lichteinfall. Die in unseren Versuchen gemessene relative Intensitätsänderung, bzw. die vom Spektrometer aufgenommene „Absorbanz“ \mathbf{A} , entspricht damit auch dem Extinktionskoeffizienten γ :

$$\mathbf{A} = -\log(I/I_0)/L \equiv \gamma$$

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Für kleine Änderungen der Transmission, wobei $\tilde{\mathbf{E}}, \tilde{\mathbf{H}}$ die ungestörten Felder sind, lässt sich Gl.1.19 darstellen als:

$$\gamma = \frac{n_2^r n_2^i}{\lambda} \frac{4\pi \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \int |\tilde{\mathbf{E}}|^2 dS}{\operatorname{Re} \int \tilde{\mathbf{E}} \times \tilde{\mathbf{H}} \cdot \hat{\mathbf{z}} dS} = \frac{n_2^r n_2^i}{\lambda} \frac{P_{out}^e}{\tilde{A}^2} 4\pi \quad (1.20)$$

Die Extinktion γ ist damit das Produkt aus den Imaginär- und Real- Anteil des Brechungsindex n und λ^{-1} , sowie der relativen Lichtleistung des evaneszenten Feldes $\frac{P_{out}^e}{\tilde{A}^2}$. Mit $(n^r + in^i)^2 = \epsilon \rightarrow 2n^r n^i \equiv \operatorname{Im}(\epsilon)$ ist dies proportional zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ .

Die nähere Analyse der Extinktion des in der Faser transmittierten Lichts wird im experimentellen Teil (s.Kap.3.3) anhand von Modellrechnungen und Vergleich mit unseren Messungen erörtert.

1.3 Spektroskopie von freien und adsorbierten Atomen und Molekülen.

Bei der faserbasierten Spektroskopie von Gasen oder adsorbierten Proben unterscheiden sich die spektroskopischen Eigenschaften der untersuchten Moleküle, je nachdem ob sie frei im evaneszenten Feld oder gebunden an der Oberfläche zur Absorption beitragen.

Dabei werden nur die Effekte betrachtet, die in Verbindung mit dielektrischen/ transparenten Substraten auftreten, und die energetischen Zustände und ihrer Lebensdauer beeinträchtigen können. Detaillierte Beschreibungen von Oberflächeneffekten bei der Spektroskopie finden sich in [Zan88], [BR05] und dienen hier als Quelle.

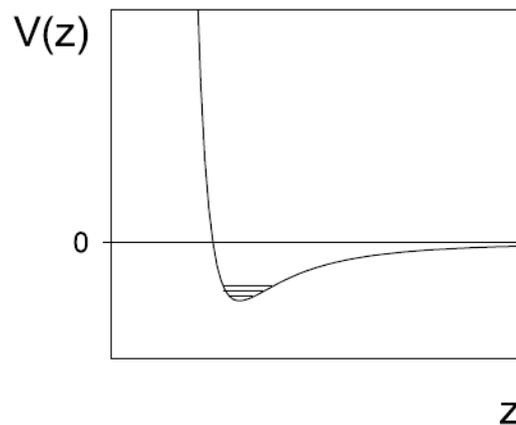


Abbildung 1.6: Darstellung des Physisorptionspotentials V in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche z . Die Unterniveaus sind bedingt durch die Vibration der Adsorbaten relativ zur Oberfläche.

Die Anlagerung von Atomen bzw. Molekülen an die Oberfläche wird durch die van-der-Waals-Kräfte bewirkt. Die quantenmechanische Fluktuation der Elektronenwolken und die damit verbundene induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den beteiligten Molekülen bilden das van-der-Waals Potential. Dieses ist attraktiv und fällt mit dem Abstand z zwischen den Molekülen und der Oberfläche wie $V(z) \sim z^{-3}$ ab.

Zusammen mit der repulsiven Coulomb-Kraft und des Pauli-Verbots, in direkter Nähe zu den Elektronenschalen, erhält man ein typisches Potentialminimum im Abstand von 3-10 Å mit der Tiefe von weniger als 0,3 eV.

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die in diesem Potential gefangenen Atome oder Moleküle können verschiedene Schwingungszustände senkrecht zur Oberfläche einnehmen (s. Abb. 1.6). Die Aufspaltung der elektronischen Zustände durch die vibronische Unterniveaus führen zur starken Verbreiterung der Übergangslinien. (siehe Abs.1.3.2) Zusätzlich verursachen Wechselwirkungen zwischen den induzierten Dipolmomenten des Substrats und Adsorbaten eine Verschiebung der Übergangsenergien (s. Abs. 1.3.1)

Des Weiteren sind Moleküle oder Atome, gebunden durch das van der Waals Potential, nur physisorbiert, d.h. sie ändern ihre chemische Struktur nicht. Beiträge von dissoziierten Molekülen sind bei Aufdampftemperaturen von ca. 100°C bei thermisch stabilen Molekülen, auf Glas nicht zu erwarten, daher ist Chemisorption in unserem Fall vernachlässigbar.

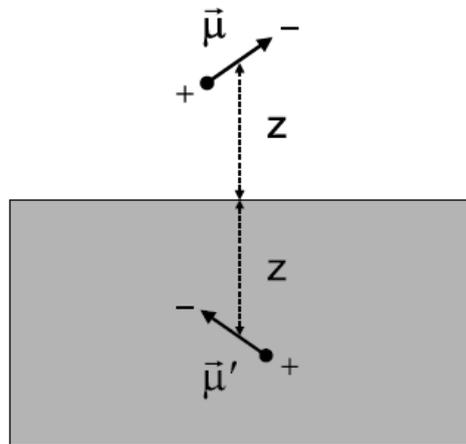


Abbildung 1.7: Der Dipol μ induziert in einem polarisierbaren Substrat ein Spiegel Dipol μ' [Chance et al., 1975].

1.3.1 Linienverschiebung und inhomogene Verbreiterung

Die durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche bewirkte Verschiebung der elektronischen Zustände von adsorbierten Atomen und Molekülen lässt sich anhand eines Modells des induzierten Dipols als klassischen harmonischen Oszillator veranschaulichen:

Ein elektrischer Dipol $\vec{\mu} = (\mu_{\parallel}, \mu_{\perp})$ erzeugt in einem dielektrischen Substrat, mit der Permeabilität ϵ , ein Spiegeldipol (s. Abb. 1.7):

$$\vec{\mu}' = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \vec{\mu} \quad (1.21)$$

Die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Dipolen mit Abstand $2z$, wird durch Gl. 1.23 beschrieben.[LL80]

$$V(z) = -\frac{\vec{\mu}' \cdot \vec{\mu} - 3(\vec{\mu}' \cdot \hat{n})(\vec{\mu} \cdot \hat{n})}{(2z)^3} \quad (1.22)$$

Wobei \hat{n} der der Einheitsvektor entlang der Verbindungslinie der beiden Dipole ist.

Das daraus erhaltene Potential beschreibt damit auch die Frequenzverschiebung eines klassischen harmonischen Oszillators, dessen Abstand zur Oberfläche kleiner als die Oszillationswellenlänge ist [Chance et al. 1975].

$$V(z) = -\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{\mu_{\parallel}^2 + 2\mu_{\perp}^2}{(2z)^3} \quad (1.23)$$

Eine raue sowie amorphe Struktur, wie die einer Glasoberfläche, wird zu lokal verschieden starken Wechselwirkungen führen. Damit wird die unterschiedliche Linienverschiebung auch zu einer inhomogenen Verbreiterung des Absorptionsspektrums beitragen.

1.3.2 Homogene Verbreiterung

Die elektronischen Übergänge bei freien sowie adsorbierten Atomen und Molekülen sind gekennzeichnet durch die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände. Eine Verkürzung der Lebensdauer, durch Erhöhung der Zerfallsrate bzw. durch Relaxation, verursacht durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche, führt zur Verbreiterung der Absorptions- und Emissionslinien im optischen Spektrum. Neben der spontanen Emission bei Atomen und zusätzlichen internen Vibrationsübergängen bei Molekülen, treten in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche weitere, hauptsächlich phononische Zerfallskanäle auf. Diese sind bestimmt durch das Energiespektrum des Substrats. Liegt die Übergangsfrequenz ω_0 unterhalb der Debye-Frequenz (i.e. max. Frequenz im Phononenspektrum) erhöht sich die Zerfallsrate um $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Bei n-Phononen Übergängen sind es immer noch ca. 10^{12-n} s^{-1} . Die Zerfallsrate von strahlenden Übergänge an Oberflächen beträgt lediglich 10^7 s^{-1} [BR05]

Eine ebenso wichtige Rolle in der Verbreiterung der Spektrallinien spielt die Phasenrelaxation, also die Dephasierung der Dipolmomente durch elastische Kollisionen mit Phononen. Die Beiträge der Lebensdauer τ_1 und der Dephasierungszeit τ_2 zur Linienbreite setzen sich wie folgt zusammen:¹

$$\Gamma = 1/\tau_1 + 1/\tau_2 \quad (1.24)$$

Dabei bezeichnet Γ die Linienbreite.

Die Zerfallsrate wird also durch strahlende (photonische) und nicht-strahlende Kanäle bestimmt. Das Verhältnis zwischen diesen Zerfallsraten bestimmt die Stärke der Lumineszenz. Durch die phononische Kopplung an Oberflächen wird die Rate des nicht-strahlende Zerfalls erhöht und somit auch eine Unterdrückung (quenching) der Fluoreszenz bewirkt.

¹Mit der Annahme eines zwei-Niveau-Systems und eines stabilen Grundzustandes.

1.4 Optische Eigenschaften von organischen Farbstoffmolekülen

Die spektroskopischen Eigenschaften von organischen Molekülen lassen sich aus einigen einfachen Betrachtungen erschließen.

Da ein Molekül ein Bindungszustand von Atomen ist, lässt sich bei kleinen Auslenkungen der Atome aus der Ruhelage im Bindungspotential durch ein parabolisches Potential nähern. Die dabei entstehenden Schwingungszustände des Moleküls können dann mit Hilfe des Modells eines harmonischen Oszillators mit dem Schwingungsquant $\hbar\omega_v$ beschrieben werden (s. Abb. 1.8).

Im Grundzustand bzw. im elektronisch angeregten Zustand hat das Molekül verschiedene Geometrien im relaxierten, vibronischen Grundzustand. Die Minima der Potentiale sind daher im Konfigurationsraum um q_0 verschoben. Nach dem Prinzip von Frank und Condon sind elektronische Übergänge im Bild des Konfigurationsraums (s. Abb. 1.8) vertikal. Die Absorption sowie die Rekombination starten in den Minima der harmonischen Potentiale und enden in jeweils angeregten vibronischen Zuständen. Danach relaxieren sie wieder in den vibronischen Grundzustand und stehen wieder zur Absorption bzw. Lumineszenz bereit. Das sich daraus ergebende Spektrum weist eine vibronische Aufspaltung, eine starke Verbreiterung und (Stokes-) Verschiebung der Absorption- und Emissionslinien auf (s. Abb. 1.9)

Im Gegensatz zu Atomen, die Übergänge mit Oszillatorstärken nahe eins besitzen und somit einen Absorptionsquerschnitt von $\sigma \approx \frac{3}{2\pi} \lambda^2$ haben, ist damit der Absorptionsquerschnitt von Molekülen durch die Elektron-Phonon Kopplung um mehr als sechs Größenordnungen kleiner.

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

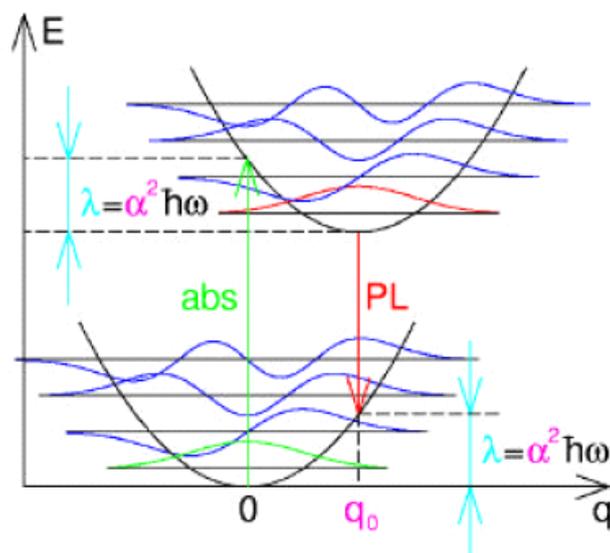


Abbildung 1.8: Optischer Zyklus des Absorptions- und Rekombinationsprozesses eines Moleküls [Kob03]. Dabei bezeichnet (abs) die Absorption, (PL) die Photolumineszenz, q den Konfigurationsparameter und λ die Energieverschiebung.

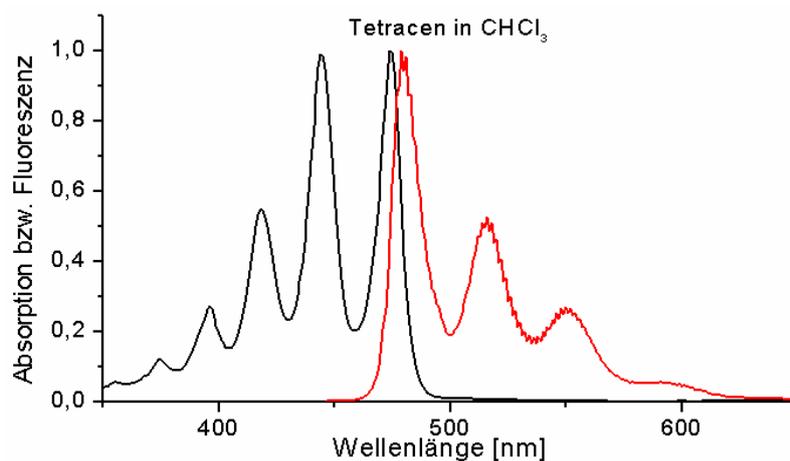


Abbildung 1.9: Das Absorption- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) von Tetracen gelöst in Trichlormethan, zeigen die Verschiebung und Aufspaltung elektronischen Zustände verursacht durch vibronische Kopplung.

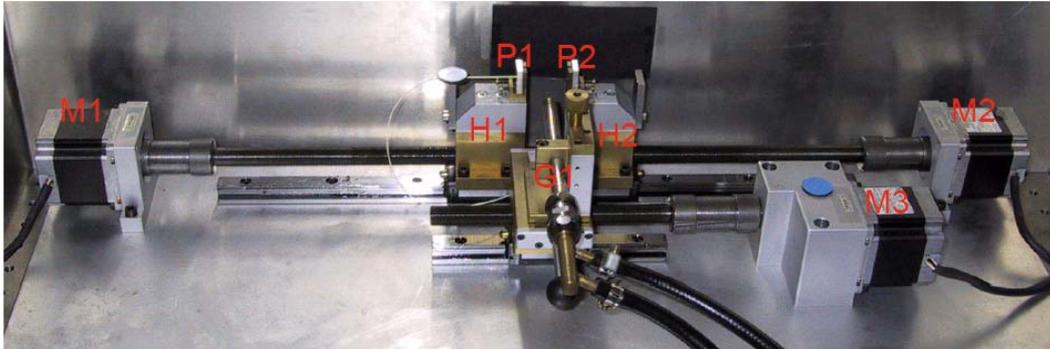


Abbildung 2.1: Foto der Ziehanlage

2 Experimentelle Realisierung

In diesem Kapitel werden die Hauptbestandteile des Versuchsaufbaus zur faserbasierten Absorptionsspektroskopie dargestellt und der Herstellungsprozess der ultradünnen optischen Glasfaser erläutert.

2.1 Herstellung der ultradünnen optischen Glasfasern

Die Herstellung von homogenen Sub-Mikrometer dünnen Fasern erfordert ein höchstes Maß an Präzision beim ziehen von solch fragilen Strukturen. Um reproduzierbare Fasern zu erhalten, werden diese daher automatisiert gefertigt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Fasern wurden auf einer computergestützten Ziehanlage in der AG Gießen hergestellt. Die Erfahrung dieser Gruppe im Umgang mit solchen Fasern und ihre ermutigende Ergebnisse von langen und homogenen Fasertailen, verhalfen uns zur Realisierung dieses Faserprojekts.

Als Ausgangsmaterial für die ultradünnen Glasfasern dient uns eine herkömmliche Monomode-Stufenindex Faser der Fa. Newport ($125\ \mu\text{m}$ Faserradius, Monomode bei $\lambda = 850\ \text{nm}$).

Der Herstellungsprozess unserer Fasern läuft wie folgt ab: Die Stufenfaser wird stellenweise von ihrem Mantel befreit und die darunter befindliche Glasfaser gründlich mit Azeton gereinigt, um kleinste Verunreinigungen zu eliminieren die beim Erhitzen sich chemisch mit der Faser verbinden könnten, und zur schlechten Transmission oder Reißen der Faser führen würde.

2. EXPERIMENTELLE REALISIERUNG

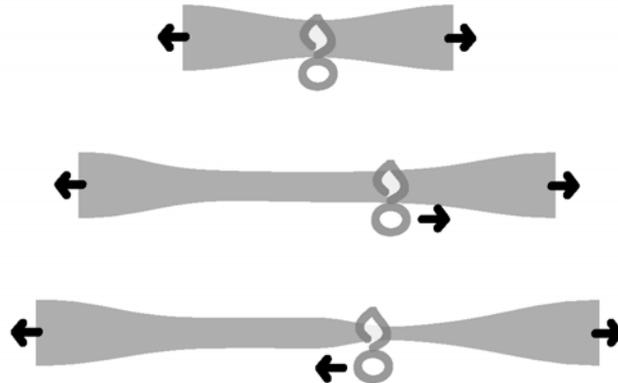


Abbildung 2.2: Bewegungsablauf der Ziehmotoren bzw. des Brenners bei der Faserherstellung

Die blanke Faser wird in einen speziellen Halter (P1 und P2, s. Abb. 2.1) geklebt und an den Schlitten der Ziehmotoren angebracht. Ein Gasbrenner, der Ebenfalls über einen eigene Motor Steuerung verfügt, erhitzt dann die Faser auf ca. 1200°C in 1 mm Flammenbreite.

Im weiteren Verlauf wird die Steuerung der Zieh- und Brenner-Motoren von einem Computerprogramm übernommen. Dabei ziehen die Motoren M1 und M2 mit $10\ \mu\text{m}$ Genauigkeit (Schritten) an der Faser, während der Brenner mit viel schnelleren Bewegungen von einer Seite zur nächsten fährt und so eine „variable Heiz-Zone“ imitiert. Der in jedem Schritt ändernde Durchmesser der Faser lässt sich dabei einfach aus der Volumenerhaltung bestimmen [BL92].

Mit dieser Technik lassen sich alle denkbaren Faserprofile herstellen, indem der Ziehprozess erst am Computer simuliert wird und durch Variation der Fahrwege bzw. der Geschwindigkeit des Brenners beim Ziehen, die dafür notwendigen Programmparameter bestimmt werden.

Durch die Vorarbeit der AG Gießen, war es nun einfach die Steuerung anzupassen um für unsere Zwecke taugliche Fasern reproduzierbar herzustellen.(siehe Vergleich zu simulierten und gemessene Faserprofils Abb.2.3)

2. EXPERIMENTELLE REALISIERUNG

Das Profil der Faser die wir für unsere Experimente an Raumluft gewählt haben ist zweifach strukturiert (siehe Abb.2.3). Dem adiabatischen Übergang von $125\ \mu\text{m}$ zu $5\ \mu\text{m}$ folgt ein recht abrupter zu $500\ \text{nm}$ dünnen und ca. $1\ \text{mm}$ langen Taille. Transmissionsmessungen haben gezeigt, dass selbst diese schnelle Änderung für diese dünne Faser noch adiabatisch ist.

Der Vorteil dieser Geometrie ist die kleine „Detektorfläche“, der dünnsten Stelle, wodurch sie weniger anfällig für Störungen durch Staubteilchen in der Umgebungsluft ist.

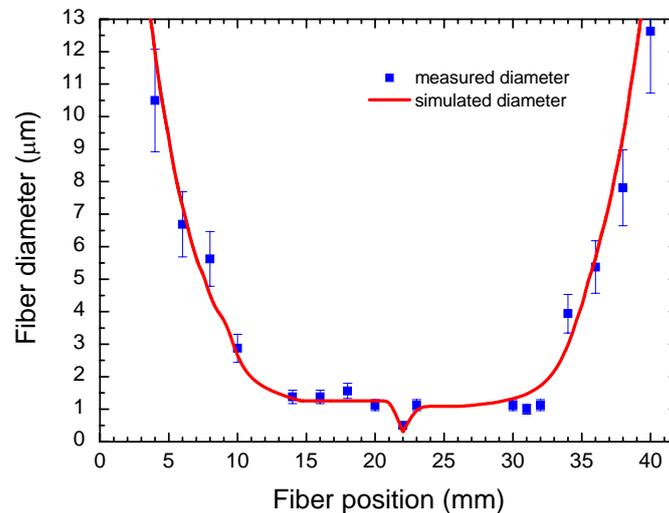


Abbildung 2.3: Faserdurchmesser als Funktion der Faserposition um die dünnste Stelle der Taille. Vergleich zwischen Simulation und Messung.

2.2 Aufbau der faserbasierten Spektroskopie

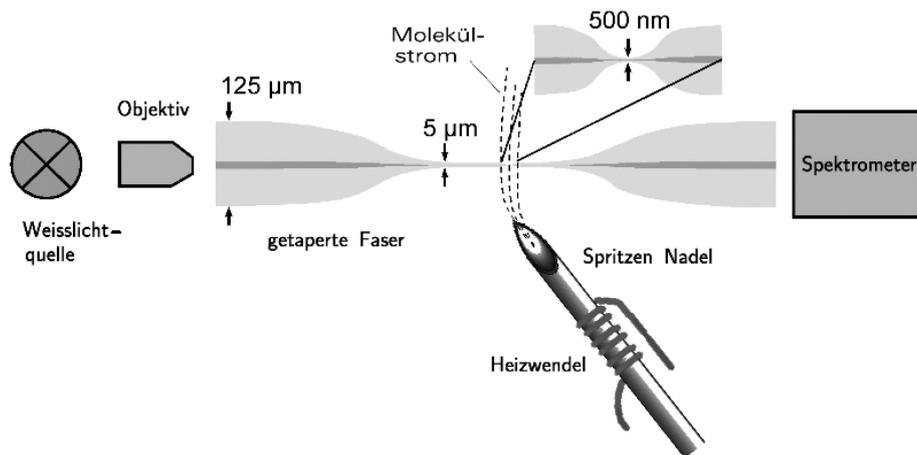


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Es besteht aus einer zu 500nm dünngezogenen Faser die als Lichtleiter bzw. Sensor dient. Das transmittierte Licht einer Halogenlampe wird mittels eines CCD-Spektrometers analysiert. Die Probenmoleküle werden dabei durch eine beheizte Spritzennadel im laminaren Fluß auf die Faser evaporiert.

Der Aufbau, der in unseren Experimenten eingesetzten faserbasierten Spektroskopie, besteht im Wesentlichen aus einer einfachen Weißlichtquelle, einer ultradünnen Faser und einem Spektrometer mit Faserkopplung.

Als Lichtquelle wird hier eine 250W Halogenlampe bzw. ein Diaprojektor verwendet. Das emittierte Licht wird durch eine Objektivlinse fokussiert und in das Faserendstück eingekoppelt. Die somit erreichte maximale Transmissionsleistung liegt bei 25 nW und ist genügend für das CCD-Spektrometer (Ocean Optics 1024W) am anderen Faserende.

Die Lichttransmission ist in diesem Aufbau sehr stabil. Schwankungen, verursacht durch thermische Effekte in den optischen Systemen, werden nur innerhalb der ersten Minuten festgestellt. Nach dem Aufwärmen der Lichtquelle sind diese aber nicht mehr messbar. Zur thermischen Drift neigt aber auch die Faser. Besonders auffällig ist das beim Erhitzen der Fasertaille auf über 400 °C. Das Spektrum des Transmittierten Lichts zeigt, dass dabei alle Wellenlängen gleich stark betroffen sind, es also zu keinen Artefakten im Spektrum, außer zu einen Offset, kommt.

2. EXPERIMENTELLE REALISIERUNG

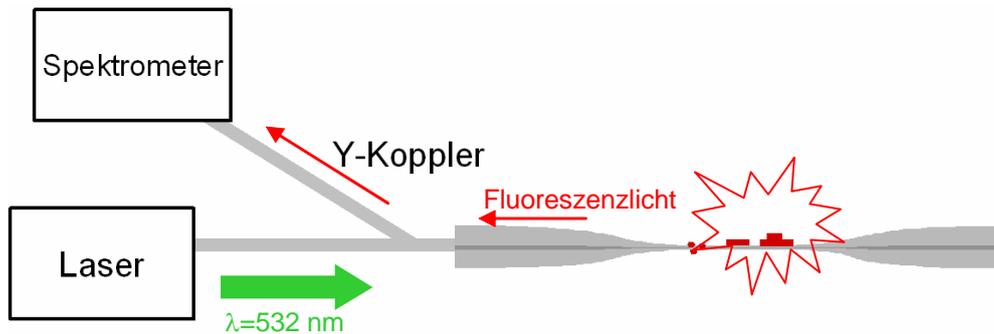


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Reemission in die Faser. Ein Laser ($\lambda = 532\text{ nm}$) wird zur Anregung der adsorbierten Moleküle genutzt. Das in die Faser reemittierte, stark rotverschobene Fluoreszenzlicht wird mittels des Y-Kopplers vom Untergrund des Anregungslasers getrennt, und spektroskopisch analysiert.

Die Aufdampftechnik, die sich in den neueren Messungen bewährt hat, erforderte aber gar nicht so hohe Temperaturen. Dabei werden die in einer Spritzennadel deponierten Molekülproben bei einer Temperatur von ca. 120°C evaporiert. Die Nadelöffnung befindet sich hierbei ca. 1 cm von der Faser entfernt. Der dabei entstehende Molekülstrom ist nicht viel breiter als die Nadelöffnung von $0,5\text{ mm}$. Um den Molekülstrom exakt auf die Fasertaille zu platzieren, wird die Spritze mit einem x-y-z-Verschiebetisch herangeführt.

Für die Messungen der Fluoreszenz in die Faser wird ein Laser, bei einer Wellenlänge von 532 nm und $1\text{ }\mu\text{W}$ Eingangsleistung, zur Anregung der adsorbierten Moleküle eingekoppelt. Das Spektrometer wird dabei über ein Y-Faserkoppler (Newport, F-CPL) mit Fasereingang verbunden (s. Abb. 2.5). Dieser hat die Eigenschaften das geführte Licht im Verhältnis von ca. $20/80$ (bei $\lambda = 532\text{ nm}$) in die beiden Faserarme zu teilen. Die Kopplung von einem Arm zum anderen wird jedoch um 55 dB gedämpft. Damit lässt sich das in die Faser reemittierte stark rotverschobene Fluoreszenzlicht vom Untergrund des Anregungslasers trennen, und kann somit spektroskopisch analysiert werden.

3 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen von Absorptionsspektren adsorbierter Moleküle auf ultradünnen Fasern präsentiert. Außerdem werden diese Spektren mit denen der aktuellen Literatur verglichen, um daraus die Methode der faserbasierten Spektroskopie zu charakterisieren.

3.1 Absorptionsspektroskopie von adsorbierten Molekülen

Eines der häufigsten spektroskopisch untersuchten organischen Moleküle ist das PTCDA (3,4,9,10-Perylenetetracarboxyl-Dianhydrid). Es verfügt über die Eigenschaft, hochgeordnete Filme auf unterschiedlichsten Substraten zu bilden, und dabei keine chemischen Bindungen mit Oberflächen wie Glas einzugehen. Aufgrund dieser Besonderheit konzentrieren wir uns bei den meisten Messungen auf dieses Molekül. Diese und andere gereinigte Molekülproben wurden uns von der AG Sokolowski zur Verfügung gestellt. In unserem Spektroskopieaufbau (s. Kap. 2.3) wurden diese mit verschiedenen Heizsystemen evaporiert. Zum Kennen lernen des Systems wurden des Weiteren verschieden dicke Fasern genutzt; mit Durchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$.

Alle unsere Messungen finden an Luft und bei Raumtemperaturen statt. Dies unterscheidet sich von den üblichen in-situ Messungen im Ultrahochvakuum wie z.B. Reflexionsspektroskopie (DRS) von Proehl et al. [Pro05]. Daher sind Unterschiede bei der Dynamik der Moleküle und der zeitlichen Entwicklung der Spektren zu erwarten, die durch das an der Faserobefläche adsorbierte Wasser verursacht werden [Fri05], siehe Kap.3.3.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Zur Spektroskopie der Moleküle wird das Transmissionsspektrum der Faser mit und ohne aufgedampfte Moleküle, mittels eines CCD-Spektrometers aufgezeichnet, und mit Hilfe eines Computers ausgewertet. Das Absorptionsspektrum wird dabei aus der logarithmischen Intensitätsverhältnis bei verschiedenen Energien, berechnet;

$$A(E) = -\log(I(E)/I_{ref}(E)) \quad (3.1)$$

wobei $I(E)$ das Transmissionsspektrum einer mit Molekülen bedampften Faser, und $I_{ref}(E)$ das Referenzspektrum einer reinen Faser darstellen.

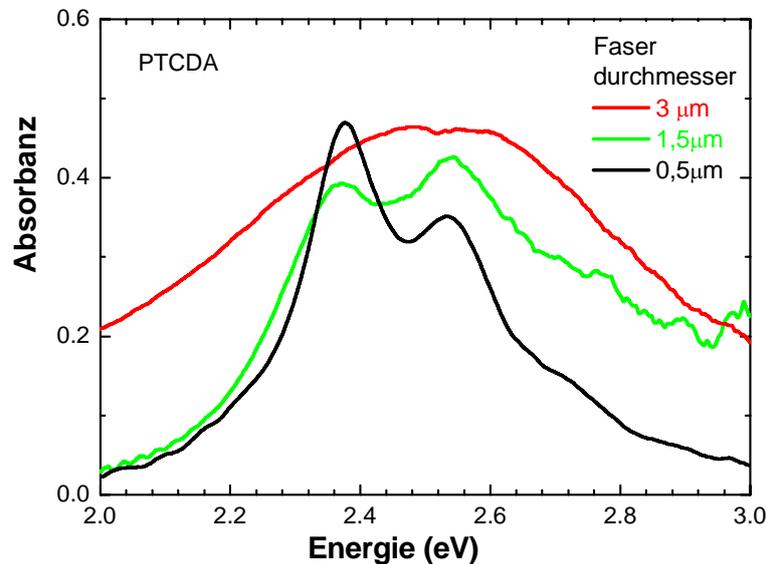


Abbildung 3.1: Vergleich der Absorptionsspektren bei Messungen mit unterschiedlichen Faserdurchmessern. Bei $3 \mu\text{m}$ Fasern ist nur eine breite Bande um $2,5 \text{ eV}$ zu erkennen. Bei dünneren Fasern wird die vibronische Struktur der Moleküle sichtbar. Um gleiche maximale Absorbanz zu erhalten ist bei dickeren Fasern und gleicher Länge eine höhere Moleküldichte bzw. Schichtdicke erforderlich, bei dem die Wechselwirkung zwischen den Lagen zur Verbreiterung und Ausschmierung des Spektrums führt.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Die Spektren, die wir mit Fasern, im Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ - $3\ \mu\text{m}$, bei der Spektroskopie der adsorbierten Moleküle erhalten, ähneln durch die breite und unstrukturierte Absorptionsbande um $2,5\ \text{eV}$ dem von kristallinem PTCDA. Der einzige Unterschied ist die stärkere Extinktion bei niedrigeren und höheren Energien (s. Abb. 3.1) gegenüber der reinen Absorption von PTCDA [Bul96]. Anscheinend wirkt sich eine mehrlagige Molekülschicht als Inhomogenität der Fasertaille aus, und bewirkt dass Licht aus der Faser gestreut wird.

Spektren von Molekülfilmen unterhalb einer Monolage von PTCDA lassen sich nur mit dünneren Fasern aufnehmen. Diese zeigen ein strukturiertes Absorptionsprofil mit ca. $0,2\ \text{eV}$ breiten Peaks ab $2,38\ \text{eV}$ in äquidistanten Abständen von $0,17\ \text{eV}$ und abnehmenden Peakhöhen.

Die Absorbanz (Gl. 3.1), dieser wenigen Moleküle, liegt in der gleichen Größenordnung wie bei dicken Filmen auf dicken Fasern. Jedoch können Spektren von multilagigen PTCDA-Filmen nicht oder nur unter Einbußen im Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgenommen werden. Eine $500\ \text{nm}$ dünne Faser ist aufgrund der hohen Intensität des evaneszenten Feldes schon „optisch dicht“ bevor überhaupt eine zweite Moleküllage aufgedampft ist. Um Messungen an höheren Schichtdicken von Molekülen durchführen zu können, bedarf es einer insensitiveren, dicken Faser.

Der Unterschied in den Absorptionsprofilen von PTCDA als mehrlagiger Film und einer Monolage, deuten auf starke Wechselwirkungen zwischen aufeinanderliegenden PTCDA-Molekülen hin.

Bei Molekülen wie Tetracen und Pentacen, die eine von PTCDA verschiedene Filmstruktur aufweisen, wird jedoch kein Unterschied bei Messungen mit unterschiedlichen dicken Fasern festgestellt (s. Abb. 3.2). Überhaupt unterscheiden sich die Spektren dieser Moleküle von den des PTCDA durch die zusätzliche Aufspaltung der Absorptionsbanden um ca. $0,05\ \text{eV}$. Diese sogenannte Davydov-Aufspaltung wird im Allgemeinen verursacht durch unterschiedliche Orientierung der Dipolachsen der Moleküle in einer Einheitszelle eines Kristallgitters. Da auch schon bei Messungen mit dünnen und sensitiven Fasern diese Aufspaltung zu sehen ist, müssen sich diese Moleküle schon beim Aufdampfen zu kristallinen Schichten organisieren.

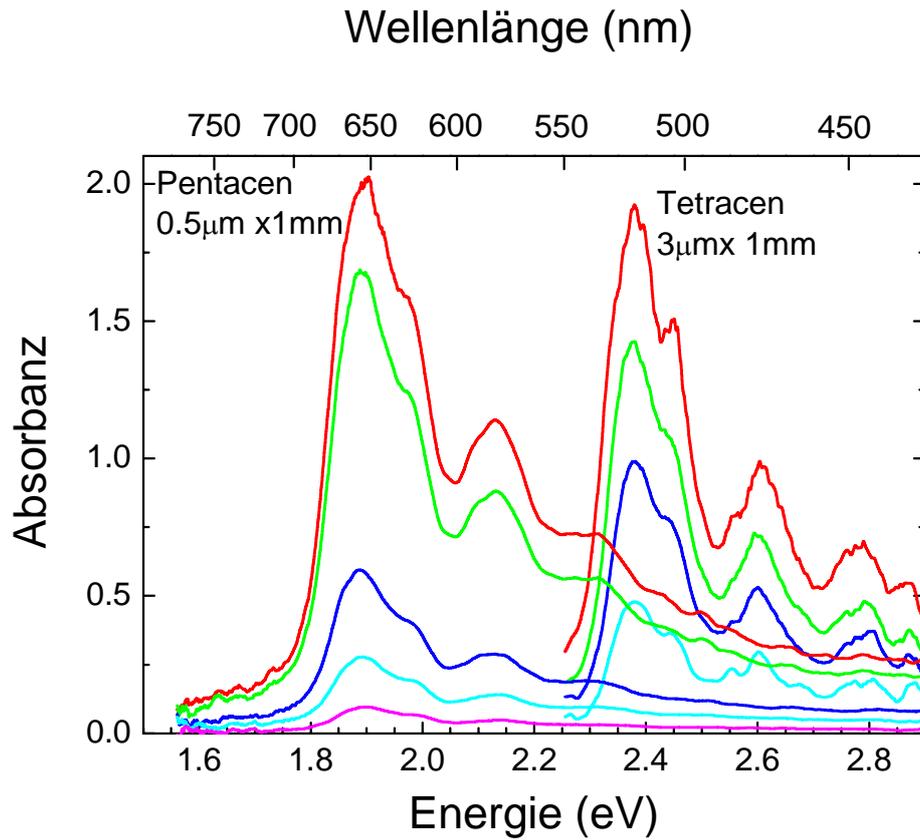


Abbildung 3.2: Die aufgenommenen Spektren von Pentacene und Tetracene zeigen eine ausgeprägte vibronische Struktur. Zusätzlich erkennt man auch die Davydov-Aufspaltung schon bei kleinsten Molekülmengen. Die Spektren mit verschiedenen Molekülmengen und bei unterschiedlichen Faserdicke, von $0,5 \mu\text{m}$ bzw. $3 \mu\text{m}$ (jeweils 1 mm Länge), unterscheiden sich nicht von einander.

3.1.1 Fluoreszenz der adsorbierten Moleküle

In allen unseren Messungen wurde bisher nur Absorption der angelagerten Moleküle beobachtet. Laut den Rechnungen in [Fam05] müsste bei unseren dünnsten Fasern ca. 20% der spontanen Emission in die geführten Moden der Faser eingekoppelt werden. Aufgrund der starken Rotverschiebung der Fluoreszenz- gegenüber den Absorptionsspektren von Molekülen (s. Kap. 1.4), hätte dies eine Verzerrung des Absorptionsspektrums, oder sogar negative Absorbanz im niederenenergetischen Teil zur Folge. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden; anscheinend relaxieren adsorbierte Moleküle sehr effektiv durch nichtstrahlende (phononische) Übergänge (s. Kap. 1.3.2).

Um dennoch den Einfluss der Emission bei der Absorptionsspektroskopie zu bestimmen, wurden die angelagerten Moleküle durch das Licht eines Lasers bei der Energie von 2,3 eV und der Leistung von $P = 1 \mu\text{W}$ angeregt, und die Rückstrahlung spektroskopisch untersucht (s. Kap. 2.2).

Die spektrale Änderung ($I_{ref}-I$) in diesem Versuch zeigt ein sehr schwaches, unstrukturiertes und breites Emissionssignal um 2,1 eV (s. Abb. 3.3), begleitet vom Peak (2,3 eV) des abgeschwächten rückreflektierten Laserstrahls. Hierbei sind positive Änderungen ($I_{ref}-I$) als Absorption zu verstehen und negative als Emission.

Die aus dem Spektrum erhaltene Leistung des Fluoreszenzanteils liegt bei ca. 0,1 nW, und macht damit nur 0,01% der gesamten in der Faser geführten Leistung aus. Damit ist aber die Emission innerhalb der Genauigkeit des Spektrometers bei Messungen von Absorptionsspektren vernachlässigbar.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

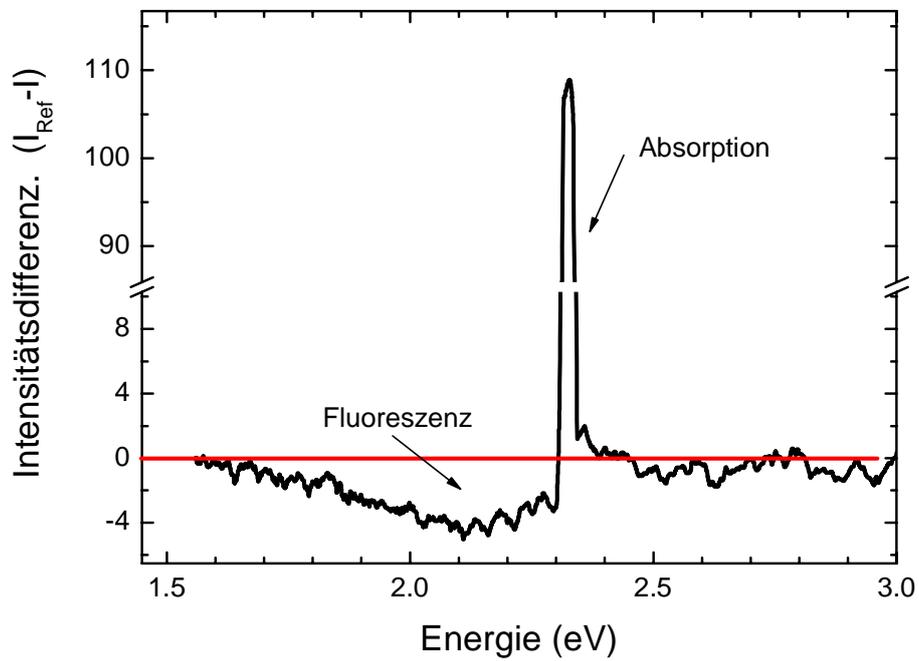


Abbildung 3.3: Intensitätsänderung ($I_{ref} - I$) des (vermutlich) am Faserausgang reflektierten Laserlichts (2,3 eV) durch Absorption der PTCDA Moleküle. Die negative Bande entspricht dabei der Emission in die Faser.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

3.1.2 Sensitivität der faseroptischen Spektroskopie

Die Untersuchung der faseroptischen Spektroskopie führt, aufgrund der erreichbaren hohen Sensitivität, zu der Fragestellung, wieviele der angelagerten Moleküle dabei zur Absorption beitragen, und ob es möglich ist auch einzelne Moleküle zu detektieren und spektroskopisch zu untersuchen.

Die Berechnung der Anzahl der in unseren Messungen beteiligten Moleküle ergibt eine Molekülzahl von $N = 10^{7\pm 1}$

$$\Delta I/I_{ref} = N\sigma_{mol}/\sigma_{eff} \rightarrow N = 10^{7\pm 1} \quad (3.2)$$

Dabei wurde die gemessenen relativen Intensitätsänderung von $\Delta I/I_{ref} = 10^{-2}$, der Absorptionsquerschnitt von PTCDA $\sigma_{mol} \simeq 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, und der Wirkungsquerschnitt des Modenfeld einer 500 nm dünnen Faser (s. Kap. 1.2) $\sigma_{eff} \simeq 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$, verwendet.

Die faseroptische Spektroskopie ist damit um ca. drei Größenordnungen sensitiver als die Methoden mit senkrechten Lichteinfall wie z.B. im Versuch von Proehl et al. [Pro05].

Damit ist aber unsere prinzipielle Nachweisgrenze noch nicht erreicht. Wir können, indem wir die Sensitivität zu erhöhen, zur Spektroskopie von viel kleineren Probenmengen gelangen.

Durch Optimieren des Faserdurchmessers, bei dem die gewünschte Wellenlänge den minimalen Modenfeldquerschnitt liefert, und unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit des Spektrometers kann die Sensitivität unserer Messmethode um weitere drei Größenordnungen gesteigert werden. Damit sind einige hundert Moleküle ein realistisches Ziel für weitere Experimente.

Durch den Einsatz von stark absorbierenden Molekülen wie z.B. Terphenylfuran in Verbindung mit optimierten Fasern und eines Stickstoff-gekühltem Spektrometer, kann die Messempfindlichkeit noch weiter erhöht werden. Sollten damit schon Absorptionen von 10^{-7} messbar sein, könnten erstmals spektroskopische Untersuchungen von einzelnen Molekülen bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

3.1.3 Vergleichende Charakterisierung der faserbasierten Spektroskopie

Zur Charakterisierung der faserbasierten Spektroskopie werden hier Absorptionsspektren verschiedener Messmethoden verglichen.

Der in der herkömmlichen molekularen Spektroskopie gemessene imaginäre Brechungsindex $n^i(E)$ (als Funktion der Energie E) wird häufig mit Lorentz- und Gauß-Funktionen, bzw. mit Kombinationen beider, als spektrale Profile approximiert [Ste85]. Da aber die Extinktion $\gamma(E)$ des in der Faser propagierenden Lichts zusätzlich durch die Wellenlängen- bzw. Energieabhängigkeit des Brechungsindex $n^r(E)$ und des evaneszenten Feldanteils $\frac{P_{out}^e}{A^2} = F(E)$ bestimmt wird (vgl. Kap. 1.2),

$$\gamma(E) \sim n^i(E)n^r(E)F(E)E \quad (3.3)$$

wird ein gegenüber Lorentz- und Gauß-Profilen verzerres Spektrum erwartet.

Um diesen Umstand qualitativ darzustellen, werden im folgenden Modell die Brechungsindizes $n^i(E)$ sowie $n^r(E)$ mittels der Kramers-Kronig Relation und Lorentz-Funktionen dargestellt.

$$n^i(E) = \frac{2(E - E_0)/\Gamma}{1 + (2(E - E_0)/\Gamma)^2} \quad n^r(E) = \frac{1}{1 + (2(E - E_0)/\Gamma)^2} \quad (3.4)$$

Als Beispiel sind hier die Linienbreite $\Gamma = 0, 3$ und Resonanz Energie $E_0 = 1$ (in willkürlichen Einheiten) gewählt.

Daraus wird die Extinktion $\gamma(E)$ berechnet und mit $n^i(E)$ verglichen (siehe Abb. 3.4). Außerdem wird für eine 500 nm dicken Faser die relative Leistung des evaneszenten Feldes an der Oberfläche ($\frac{P_{out}^e}{A^2}$) numerisch berechnet (s. Abb. 3.5)

Dieses modellierte Extinktionsspektrum zeigt eine Rotverschiebung und Verzerrung (besonders im Bereich der anormalen Dispersion) gegenüber dem Absorptionsspektrum das durch eine Lorentzkurve dargestellt wird (s. Abb. 3.4). Im rotverstimmten Bereich ist die Extinktion, im Fall der faserbasierten Spektroskopie, stärker als die reine Absorption. Im blauverstimmten Teil ist die Extinktion aber geringer als man durch Absorption erwarten würde. Wegen der Energieabhängigkeit der Intensität des evaneszenten Feldes, kann die Extinktion $\gamma(E)$ auch bei Absorptionsübergängen mit gleicher Oszillatorstärke verschieden stark sein, was sich besonders bei sehr breiten Absorptionsbanden bzw. bei Überlagerung von mehreren Peaks bemerkbar macht (s. Abb. 3.6)

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

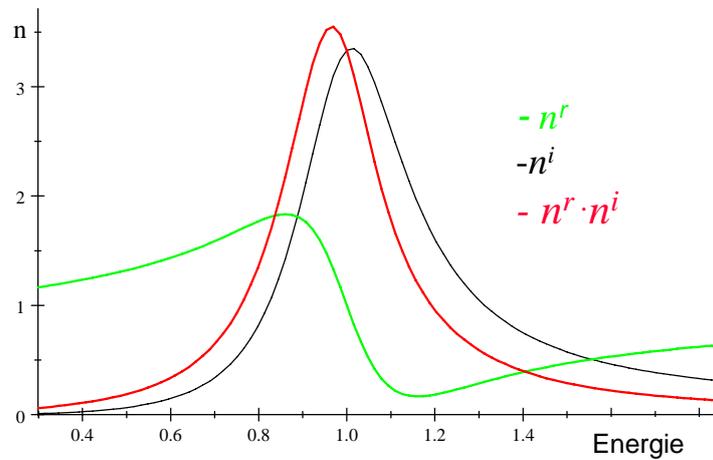


Abbildung 3.4: Qualitative Darstellung des Extinktionsspektrum (rot) als $n^i \cdot n^r$; dies ist im Vergleich zum Absorptionsspektrum n^i (im Modell eines Lorentzoszillators), rotverschoben und verzerrt.

Aus diesen Betrachtungen können zumindest qualitative Aussagen über die systematischen Eigenschaften der faseroptischen Evaneszenten-Wellen-Spektroskopie gemacht werden. Wie weit diese zutreffen kann nun durch Vergleich mit realen Spektren untersucht werden. Dazu wird ein Spektrum gewählt das dem Monomeren, also den einlagigen Inseln von PTCDA Molekülen, entspricht. Dieses wird mit einem Spektrum von PTCDA-Monomeren, aus den Messungen von Proehl et al. [Pro04], gegenüber gestellt (s. Abb. 3.7). (Da diese Messungen mit unterschiedlichen Substraten durchgeführt worden sind, wird hier die Linienverschiebung nicht berücksichtigt.)

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

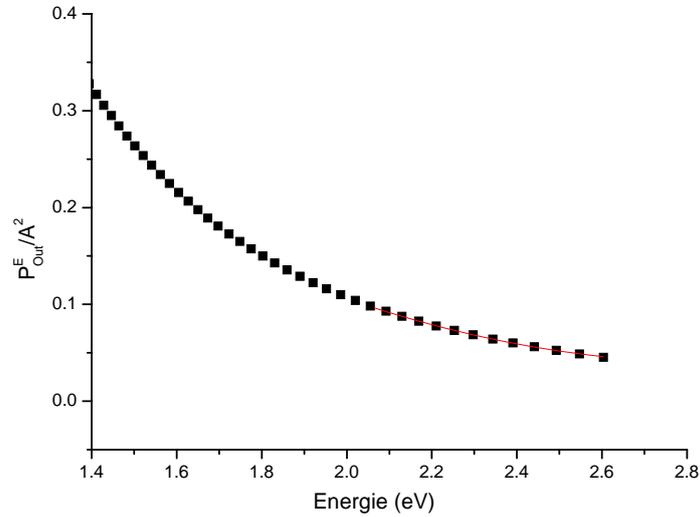


Abbildung 3.5: Numerische Berechnung der relativen Leistung des evaneszenten Feldes an der Oberfläche $\frac{P_{out}^e}{A^2}$

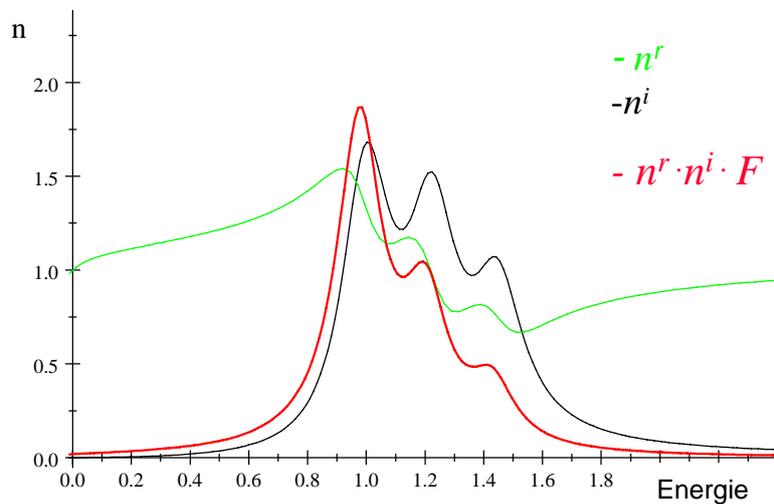


Abbildung 3.6: Modellrechnungen des Extinktionsspektrum $\gamma(E) = n^i(E)n^r(E)F(E)$ (rot) unter Berücksichtigung der Intensität des evaneszenten Feldes $F(E)$ im Vergleich zu einem hypothetischen Spektrum als Kombination von drei Lorentz-Funktionen n^i (schwarz).

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Der Vergleich der relativen Peakhöhen der Absorptionsspektren zeigt Unterschiede bei kleineren Wellenlängen bzw. bei größeren Energien. Die Absorption scheint hier unterdrückt², bzw. die relativen Oszillatorstärken der Übergänge sind verringert.

Zur Korrektur der Energieabhängigkeit der Absorbanz wird die relative Intensität des evaneszenten Feldes numerisch berechnet und mit dem Polynom aus dem Graph 3.3 gefittet.

$$F(E) = (0,8 - 0,54E + 0,01E^2) \quad (3.5)$$

$$\gamma(E) \rightarrow \gamma'(E) = \gamma(E) \frac{1}{F(E)} \quad (3.6)$$

Das resultierende Spektrum in Abb.3.7 entspricht dann dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion multipliziert mit der Energie; $\gamma'(E) = \text{Im}(\epsilon(E))E$.

Das entzerrte Spektrum ist mit

$$\text{Im}(\epsilon)E \sim \frac{\Delta R}{R} \quad (3.7)$$

proportional zur relativen Reflektivitätsänderung $\frac{\Delta R}{R}$ durch die PTCDA Moleküle bei der DRS Messungen [Pro05]. Daher sollten bei gleichen Moleküllagen auch gleiche Spektren zu erwarten sein.

Der Vergleich zeigt fast identische relative Oszillatorstärken unseres Spektrums, wobei die aber eine stärkere Ausprägung bzw. geringere Breite der Peaks erkennbar ist.

Laut den Modellrechnung nach Proehl et al. [Pro05] von Spektren mit unterschiedlichen Inselgrößen, bei verdünnten Monolagen, ergeben gerade isolierte Moleküle Spektren mit geringeren Peakbreiten.

Das Ergebnis dieses Vergleichs zeigt, dass mit dieser einfachen Messmethode kleinste Bedeckungen von PTCDA Molekülen auf der Faser spektroskopiert werden können. Die mit einfachen Korrekturen entzerrten Spektren weichen zwar leicht von den experimentellen Resultaten von DRS Messungen ab, entsprechen aber dafür qualitativ den theoretischen Voraussagen für isolierte Moleküle.

²Die relativen Oszillatorstärken variieren unterhalb einer Monolage sehr viel schwächer [Pro05]. Für genauen Vergleich müssen aber die Lagendicken bekannt sein.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

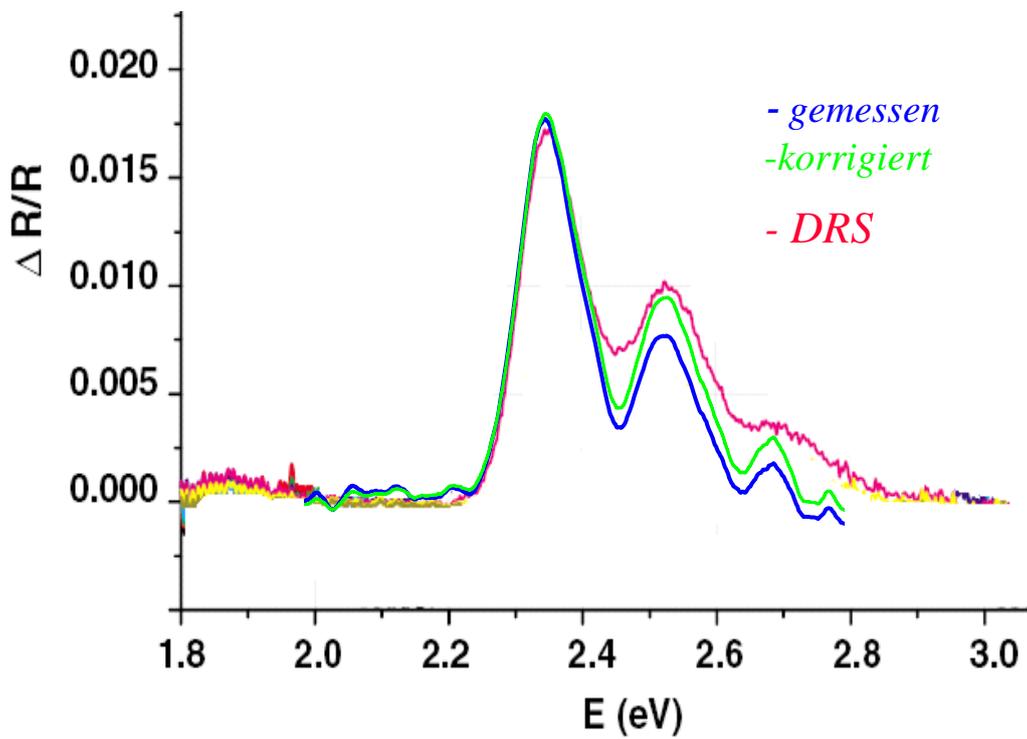


Abbildung 3.7: Gemessene Absorptionsspektren von Monomeren (blau) und das dazu entzernte Spektrum (grün) im Vergleich zu Reflektanzmessung (DRS) von Proehl et al. [Pro04].

3.2 Moleküldynamik

Bei den Experimenten mit dünneren Fasern (ca. 500 nm) und damit bei sensitiveren Messungen, bei den sogar Monomer-Spektren aufgenommen werden können, wird eine zeitliche Entwicklung dieser Spektren hinzu denen von Dimeren und Oligomeren beobachtet, ohne daß dabei weitere Moleküle evaporieren werden müssen. Damit kann nicht nur der Aufdampfvorgang spektroskopisch verfolgt werden, sondern auch die weitere Dynamik der Moleküle auf der Faseroberfläche nach abruptem Abschalten des Molekülstroms.

Die zeitliche Entwicklung des Absorptionsspektrums zeigt beim Aufdampfen nur eine Änderung der Gesamtabsorbanz ($\int A(E)dE$), die spektrale Form bleibt aber erhalten. Die größten Änderungen finden sich nach Unterbrechung des Molekülflusses (s. Abb. 3.8). Erkennbar ist dabei eine starke Rotverschiebung von bis zu 45 meV und Verbreiterung des Spektrums der thermalisierten Moleküle. Desweiteren fallen zwei Schnittpunkte der Spektren bei 2,3 eV und 2,65 eV auf. Solche sogenannten Isosbestische Punkte treten immer dann auf, wenn durch einen Prozess Moleküle der Sorte A in Moleküle der Sorte B (aber nicht in eine dritte Sorte C) übergehen, und die Molekülzahl von A+B erhalten bleibt. In unserem Fall geht das Spektrum von isolierten PTCDA-Molekülen in das von Dimeren über, es findet also Inselwachstum statt, bei dem die Moleküle in den energetisch günstigeren Zustand des Kristallfilms übergehen. Dieser Vorgang der Agglomeration findet an Raumluft sehr viel schneller statt als im trockenen Vakuum, da das an der Faseroberfläche adsorbierte Wasser maßgeblich zur höheren Mobilität der Moleküle beiträgt [Fri05].

Gegenüber anderen sensitiven in-situ-Messungen, wie z.B Reflexionspektroskopie (DRS) [Pro05] mit 20-50 Sekunden Integrationszeit, ermöglicht die faserbasierte Absorptionsspektroskopie, aufgrund der hohen Sensitivität und hohen Zeitaufösung (ca. 0,3 s), schnelle Messungen, und erlaubt damit Moleküldynamik an Raumluft zu verfolgen.

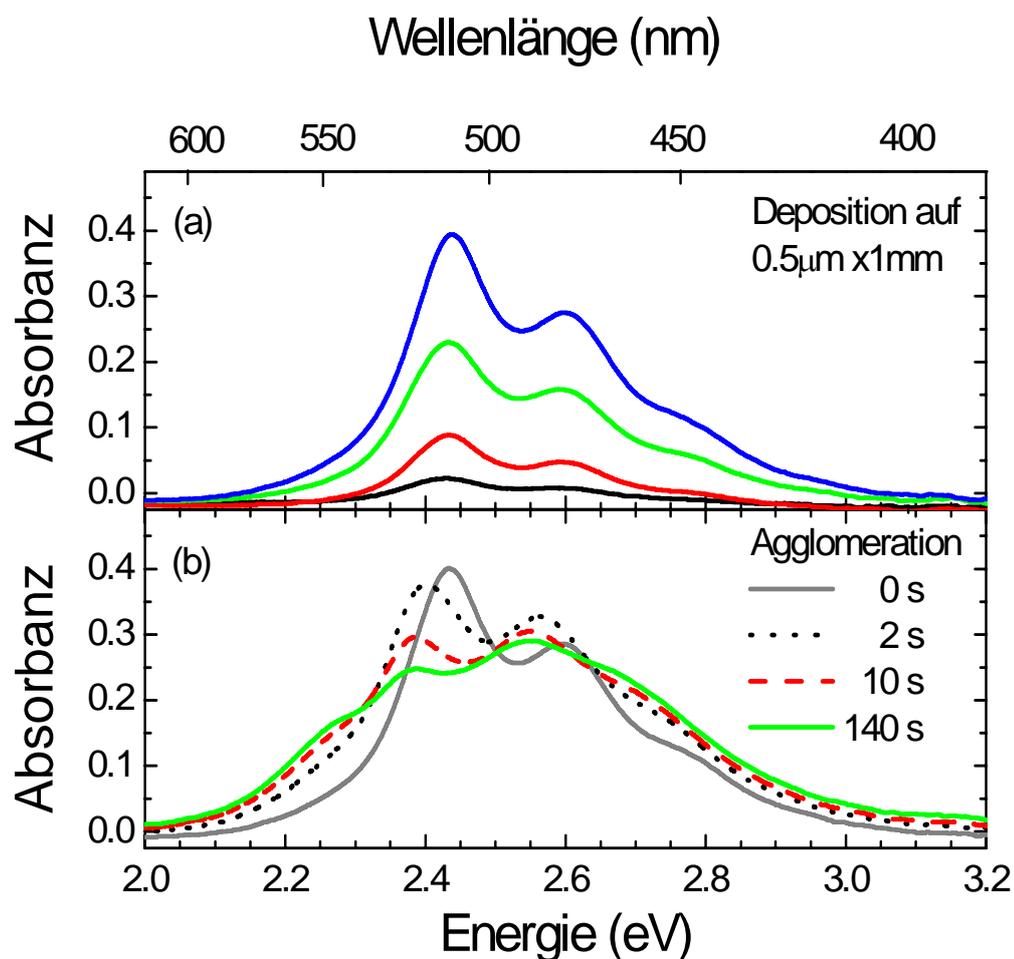


Abbildung 3.8: Absorptionsspektren von PTCDA beim Aufdampfen (oben) und nach gestoppten Molekülfluss (unten). Die Spektren thermalisierten Moleküle sind bis zu 45 meV rotverschoben gegenüber den Monomerspektren beim Aufdampfen. Innerhalb von 140 s geht das Monomer-Spektrum in ein verbreitetes Dimer-Spektrum über. Die Moleküle agglomerieren dabei zu zwei- und mehrlagigen Inseln.

3.3 Detektion und Spektroskopie von NO_x

Die hohe Sensitivität auf Absorption durch organische Farbstoffmoleküle auf ultradünnen Fasern, macht diese Methode auch interessant zur Nachweis und Spektroskopie von kleinen Konzentrationen von flüchtigen, bzw. gasförmigen Substanzen, wie z.B. anorganischen Molekülen. Die bisherigen Ansätze in diese Richtung nutzen ebenfalls das evaneszente Feld einer Faser, jedoch mit dem Unterschied, dass eine Indikatorschicht auf den freigelegten Faserkern dafür aufgetragen wird. Dabei wirkt sich nur die Reaktion des Indikators auf die Absorption des transmittierten Lichts aus [MBS00]. Interessant dabei sind die häufig untersuchten Luftschadstoffe, wie die Stickoxide (NO_x). Da der NO₂-Anteil schon bei Wellenlängen im Sichtbaren absorbiert und deshalb rötlich-braun erscheint, müsste es auch nah zur Faser oder vielleicht auf der Faseroberfläche absorbierend wirken und mit unserem Aufbau nachweisbar sein.

In diesem Experiment wird daher die Transmissionsleistung des Laserlichts ($\lambda = 532$ nm) durch eine 500 nm dünne Faser, die mit NO_x-haltiger Luft umströmt wird, mittels eines Photomultipliers (Hamamatsu R632) gemessen und aufgezeichnet.

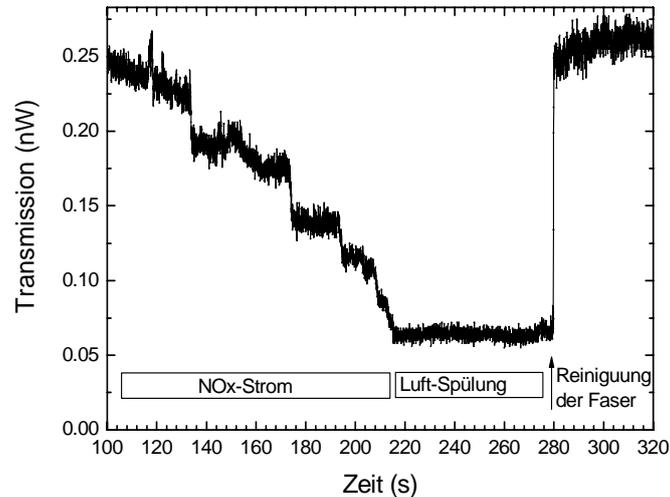


Abbildung 3.9: Transmittierte Leistung des Laserlichts ($\lambda = 532$ nm) durch eine Faser im turbulenten NO_x-Strom. Bei jedem Sprung trifft ein Schwall NO_x-Moleküle auf die Faseroberfläche und wird dort angelagert. Die Absorption bleibt dabei konstant bis die Moleküle durch heißen Luftstrom entfernt werden.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Das in einer Flasche durch Funkenentladung erzeugte NO_x wird dabei nahe der Faser freigelassen. Dieses unkontrollierte System an Luft führt zur Turbulenzen, wodurch sich beim Niederschlagen der Molekülwolken die Transmission verringert (s. Abb.3.9). Die Transmissionsleistung bleibt danach auf dem gleichen Niveau. Mit jedem neuen Schwall wird also ein weiterer Teil der Moleküle adsorbiert, wodurch die transmittierte Leistung schrittweise abfällt. Durch eine Erhöhung der Laserleistung auf 1 mW (bei geblockten Photomultiplier), bzw. durch heißen Luftstrom, können die Adsorbate wieder von der Faser entfernt werden.

Zur Spektroskopie der adsorbierten NO_x-Moleküle wird wieder eine Weißlichtlampe als Lichtquelle verwendet, und der Photomultiplier durch ein Spektrometer ersetzt.

Das Absorptionsspektrum von adsorbierten NO_x (s. Abb. 3.10) zeigt verbreiterte und überlappende Peaks und hat kaum noch Ähnlichkeit zum Spektrum von Atmosphärischem NO_x [VHSR02]. Dies liegt sicherlich an der Wechselwirkung der adsorbierten Molekülen mit der Faseroberfläche, aber auch an chemischen Reaktionen mit möglichen Verunreinigungen oder Wasser an der Oberfläche.

Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt, dass es beim Einsatz von ultradünnen Fasern prinzipiell möglich ist Stickoxide bzw. NO₂ bei kleineren Konzentrationen nachzuweisen, ohne dass dafür spezielle Indikatoren benutzt werden müssen. Wie selektiv diese Methode auf sehr verdünnte Gasgemische reagiert, ob man durch spektrale Analyse verschiedene Gase unterscheiden kann, muss jedoch in Zukunft untersucht werden.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

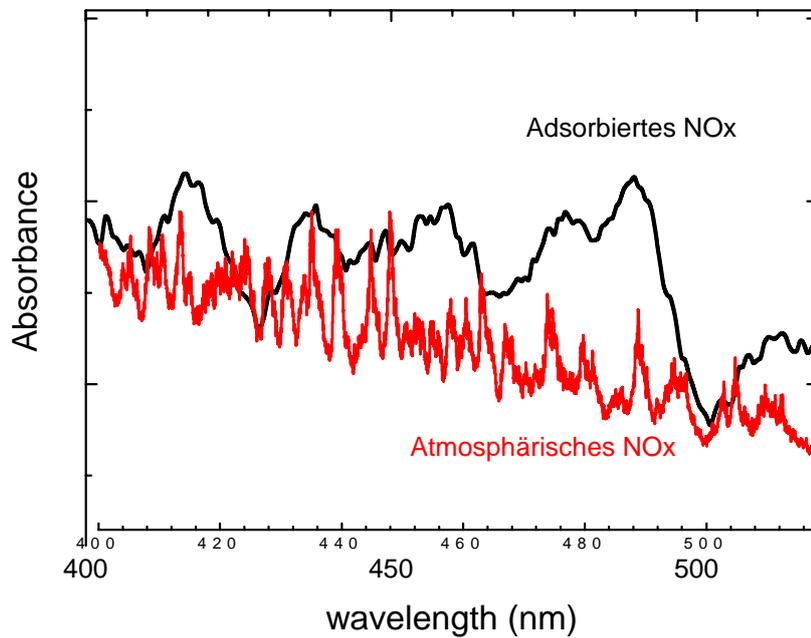


Abbildung 3.10: Absorptionsspektroskopie von NOx (schwarz) auf der Faseroberfläche. Im Vergleich zu einem Spektrum von gasförmigem NOx (rot)[VHSR02] ist durch chemische bzw. physische Adsorption das Spektrum stark verändert; die Peaks sind verbreitert und überlappend.

3.4 Absorption von Cäsium Atomen auf einer Faser

In einem parallel laufendem Experiment, dessen Ziel das Fangen und Speichern von kalten Cäsium-Atomen im evaneszenten Feld einer ultradünne Faser ist, wurde eine graduell abnehmende Transmission der im Ultrahochvakuum befindlichen Faser beobachtet. Dabei ist selbst schwache Absorption ausreichend um die Faser schon bei ca. 1 mW Lichtleistung zum Durchschmelzen zu bringen.

Um den Grund für diese Absorption herauszufinden, wurde das Transmissionspektrum einer solchen Faser zu verschiedenen Zeiten (hier ca. ein Monat Abstand) aufgenommen und hieraus die Absorbanz bestimmt (s. Abb. 3.11).

Das dabei gewonnene Absorptionsspektrum zeigt eine etwa 400 nm breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 900 nm, nahe der D Linien von Cäsium (bei 852 nm und 894 nm). Es zeigt aber auch schmale Peaks und Dips ($\Delta\lambda \approx 10$ nm) die deutlich aus dem Rauschen hervortreten. Die Ursache für die Absorption auf so einem großen Wellenlängenbereich findet sich vermutlich in der physischen bzw. chemischen Adsorption von Cäsium-Atomen.

Die kleine Verschiebung des Maximums und die starke Verbreiterung der Absorptionslinien entsprechen hierbei den Werten für Natrium-Atomen auf Saphiroberflächen [B-B85]. Vermutlich ist die Relaxation von Alkali-Atomen an Oberflächen sehr effektiv, da die physische Adsorption von Atomen eine starke Verbreiterung der Übergangslinien nach sich zieht (s. Kap. 1.3). Aber auch Dipol-Dipol Wechselwirkungen dieser Atome mit der Faseroberfläche können zur (inhomogenen) Verbreiterung der Absorptionslinien beitragen. Die feine Struktur in unserem Absorptionsspektrum wird wahrscheinlich durch chemische Verbindungen von Cäsium mit Halogenen oder Sauerstoff an der Faseroberfläche verursacht, möglich sind aber auch Verunreinigung des Vakuums durch z.B. Pumpenöl usw. .

Diese Messung könnte einen interessanten Ausblick auf die Untersuchung von Atomen an Oberflächen sowie der lichtinduzierten Desorption eröffnen. Das Ziel der nächsten Messungen ist es herauszufinden, ob es gelingt die Faser wieder frei von Cäsium-Atomen zu bekommen und zu halten. Durch die Realisierung einer faseroptischen Dipolfalle würde es dann möglich sein, einzelne freie Atome nahe der Oberfläche zu detektieren bzw. sie in starker Kopplung mit dem evaneszenten Feld zu untersuchen.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

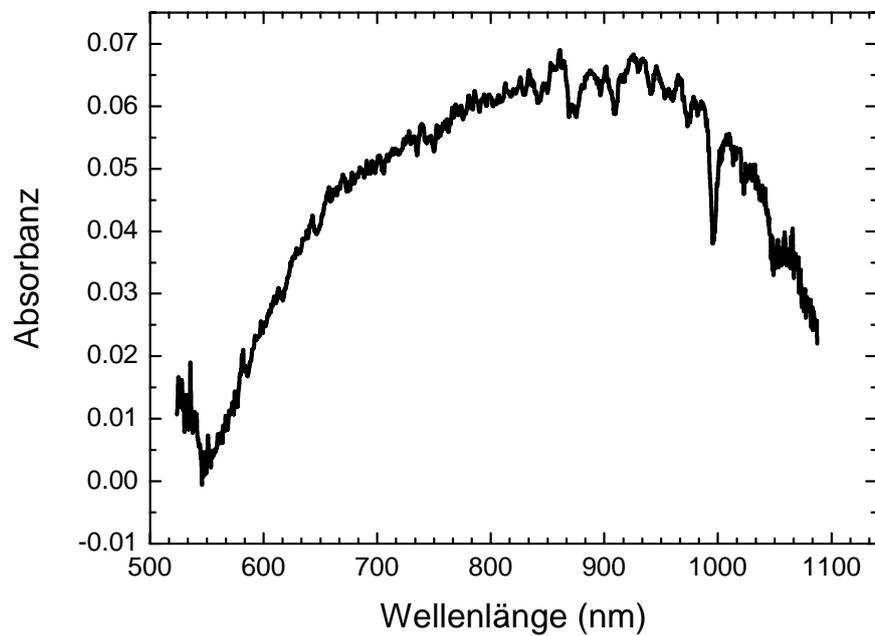


Abbildung 3.11: Absorptionsspektrum von auf einer Faser adsorbiertem Cäsium. Eine sehr breite Absorptionsbande erstreckt sich von 550 nm bis über 1100 nm mit einem Maximum um 900 nm. Ähnlich breite Spektren wurden schon in Experimenten mit Natrium auf Saphiroberflächen gemessen [B-B85].

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Experimente zur faserbasierten Absorptionsspektroskopie aufgebaut und durchgeführt.

Dabei stand die Erforschung des Konzeptes von Evaneszenten-Wellen-Spektroskopie mit ultra-dünnen Fasern Vordergrund. Es wurde dazu organische Farbstoffmoleküle an die Faseroberfläche aufgedampft, und Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Bedeckungen und Faserdicken untersucht.

Die hier dargebrachte Ausarbeitung zielte daher darauf hin, diese Methode näher kennenzulernen, und sie im Hinblick auf die Besonderheiten der Lichtpropagation in ultradünnen Fasern sowie der Absorption durch angelagerte Moleküle zu charakterisieren.

Daher wurden in Kap. 1 die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die für die mathematische Beschreibung der Propagation und Absorption von Licht, von Bedeutung sind. Die Lösungen der Maxwellgleichungen zeigen, dass eine wellenleitende ultradünne Faser das Licht auf einem Modenfelddurchmesser kleiner als die eigene Wellenlänge auf prinzipiell unbegrenzter Länge führen kann. Dabei wird durch die hohe Intensität des evaneszenten Feldes an der Faseroberfläche die Absorptionswahrscheinlichkeit der angelagerten Atome oder Moleküle gesteigert.

Im Weiteren wurden daher die Effekte behandelt, die im Zusammenhang der Adsorption, also der Anlagerung von Atomen und Molekülen an die Faseroberfläche, eine Rolle spielen und dadurch Einfluß auf deren spektroskopische Eigenschaften nehmen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde die Herstellung der ultradünnen Fasern beschrieben, und die dafür notwendige Apparatur vorgestellt. Desweiteren wurde der experimentelle Aufbau zur Realisierung der hochsensitiven Absorptionsspektroskopie dargestellt.

Es wurden zahlreiche gemessene Spektren organischer Moleküle, besonders von PTCDA, präsentiert und mit Messungen aus der aktuellen Literatur verglichen. Durch den Vergleich dieser Spektren wurden nicht nur die systematischen Besonderheiten durch das evaneszente Feld deutlich, sondern vor allem die Empfindlichkeit auf kleinste Moleküldichten.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Durch den Einsatz von ultra-dünnen Fasern als Sensoren, konnten dabei selbst Spektren von isolierten Molekülen aufgenommen werden. Damit sind schon 10^6 Molekülen einer Probe ausreichend, um qualitativ hochwertige spektroskopische Aufnahmen erzielen zu können

Der Vorteil unserer Methode findet sich aber nicht nur in der Sensitivität, sondern auch in der universellen Anwendbarkeit beim Nachweis verschiedenster Substanzen. Dieser einfache Aufbau sollte leicht in einem kompakten Gerät realisieren lassen und schnelle in-situ Messungen ermöglichen.

Die weitere Entwicklung zur Steigerung der Sensitivität der faseroptischen Spektroskopie wird es sein; durch Fertigstellung einer neuen Ziehanlage noch dünnere Fasern herzustellen. Der Einsatz von optimierten Fasern und rauschärmeren Spektrometern in naher Zukunft, kann die Detektion und Spektroskopie von kleinsten Probenmengen bis hin zu wenigen hundert Molekülen ermöglichen. Damit würde man dem ultimativen Ziel, der spektroskopischen Untersuchung von einzelnen Molekülen bei Raumtemperaturen, ein Stück näher kommen.

5 Literaturverzeichnis

- [B-B85] Bonch-Bruevich, A., Maksimov, Y., and Khromov, V. (1985).
Variation of the absorption spectrum of Na atoms when they are
adsorbed on a sapphire surface. *Optics Spectrosc.*, 58:854 - 856.
- [BL92] BIRKS, T.A. und Y.W. LI:
The Shape of Fiber Tapers.
Journal of Lightwave Technology, 10(4), 1992.
- [BR05] Vladimir Bordo and Horst-Günter Rubahn
Optics and Spectroscopy at Surfaces and Interfaces
JOHN WILEY & SONS 2005
- [Bul96] Bulovic, V.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Cronin, J. A.;
Thompson, M. E. *Chem. Phys.* 1996, 210, 1.
- [FLHB04] Fam Le Kien , J. Q. Liang, K. Hakuta, V. I. Balykin,
Field intensity distributions and polarization orientations in a
vacuum-clad subwavelength-diameter optical fiber
Preprint submitted to Elsevier Science 24 July 2004
- [Fri05] Torsten Fritz persönliche Mitteilungen
Institut für Angewandte Photophysik, TU Dresden
- [Kob03] Andrei Yu. Kobitski
Time-resolved Photoluminescence Theoretical Study
of Excitons in PTCDA
Dissertation, Technischen Universität Chemnitz
- [LH86] J.D. Love and W.M. Henry
„Quantifying loss minimisation in single-mode fiber tapers“,
Electronics Letters 22(17), 914 (1986)
- [LL80] Landau, L. and Lifshitz, E. (1980). *The Classical Theory
of Fields*. Pergamon Press, Oxford.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [MBS00] M.Mehravari, C.Bis, J.M.Scharfer
Fiber-Optic Biosensors -Trends and Advances
Analytical Sciences July 2000 Vol. 16
- [Mes99] D. Meschede
Optik, Licht und Laser
1999 B.G Teubner . Stuttgart. Leipzig
- [MTU99] Mechery, John S.; Thomas, Jayan; Unnikrishnan, K. P.;
Radhakrishnan, P.; Nampoory, V. P.; Vallabhan,
NO₂ detection with a fiber optic evanescent wave sensor
Proc. SPIE Vol. 3897, p. 173-178, Advanced Photonic Sensors
and Applications 1999
- [PRH96] Radislav A. Potyrailo, Vincent P. Ruddy, and Gary M. Hieftje
Kramers–Kronig analysis of molecular evanescent-wave absorption
spectra obtained by multimode step-index optical fibers
APPLIED OPTICS Vol. 35, No. 21 20 July 1996
- [Proe05] Holger Proehl, Robert Nitsche, Thomas Dienel, Karl Leo,
and Torsten Fritz
In situ differential reflectance spectroscopy of thin crystalline films
of PTCDA on different substrates
PHYSICAL REVIEW B 71, 165207 (2005)
- [Proe04] Holger Proehl, Thomas Dienel, Robert Nitsche, and Torsten Fritz
Formation of Solid-State Excitons in Ultrathin Crystalline Films of
PTCDA: From Single Molecules to Molecular Stacks
PhysRevLett.93.097403 (2004)
- [SL83] A. W. Snyder and J. D. Love, Optical Waveguide Theory
(Chapman & Hall, London, 1983)
- [Ste85] J. I. Steinfeld, An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy
MIT, Cambridge, Mass., 1985 , Chap. 1.
- [Tai87] Hideo Tai and Hiroaki Tanaka
Fiber-optic evanescent-wave methane-gas sensor using optical
absorption for the 3.392-Mm line of a He-Ne laser
June 1987 / Vol. 12, No. 6 / OPTICS LETTERS

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [Tei02] TEIPEL, JÖRN:
Herstellung und Charakterisierung von getaperten Fasern, 2002.
Diplomarbeit IAP Uni-Bonn
- [VHSR02] A.C. Vandaele,, C. Hermans, P.C. Simon, M. Van Roozendael
Fourier Transform Measurement of NO₂ Absorption Cross-sections
in the Visible Range at Room Temperature.
Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique
- [Zan88] Andrew Zangwill
Physics At Surfaces
Cambridge University Press 1988

5. LITERATURVERZEICHNIS

Erklärung Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn , in November 2005

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die beim Gelingen meines Studiums und dieser Diplomarbeit beigetragen haben. Ich danke...

- ganz besonders bei meiner Familie, die mein Studium durch ihre großzügige

Unterstützung ermöglicht hat.

- Prof. Meschede für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und den Einblick in die aktuelle Forschung
- Prof. Sokolowski für die Anregungen und Mitwirkung beim Projekt der Molekülspektroskopie.

- den Postdocs Arno Rauschenbeutel und Wolfgang Alt für die vielen guten Ratschläge, Diskussionen und Hilfestellungen.

- Florian Warken für Betreuung und Unterweisung bei der Faserherstellung.
- Guillem Sagué für die viele Rechenarbeit und die Mathematica-sheets.

- allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und des Instituts, die ich hier nicht erwähnt habe, für die tolle Atmosphäre.

- der AG Gießen für die Benutzung der Ziehanlage, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.