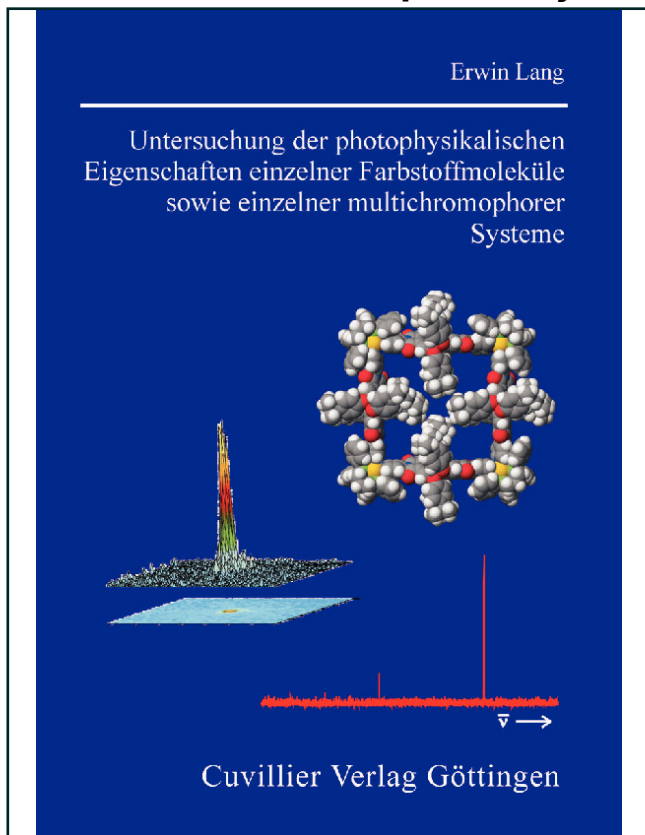




Erwin Lang (Autor)

**Untersuchung der photophysikalischen  
Eigenschaften einzelner Farbstoffmoleküle sowie  
einzelner multichromophorer Systeme**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2071>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Kapitel 1

## Einleitung

In den letzten Jahrzehnten konnten in vielen Bereichen der Forschung und Entwicklung vor allem durch eine fortlaufende Miniaturisierung große Fortschritte erzielt werden. Der Erfolg dieser Vorgehensweise zeigt sich z. B. in immer kleineren Dimensionen elektronischer Bauteile oder in der Zunahme der Speicherdichte in modernen Speichermedien [1]. Diese grundlegende Strategie, ausgehend von großen Strukturen diese immer kleiner und mit verbesserter Funktionalität zu fertigen, wird auch als „Top-down“-Ansatz bezeichnet [2, 3]. In verschiedenen Bereichen zeichnet sich heute allerdings eine Grenze der konventionellen Mikrostrukturierung ab, weshalb der Bedarf an grundlegend neuen Lösungskonzepten steigt. Einen erfolgversprechenden Ansatz stellt die „Bottom-up“-Strategie dar [2–4], bei der immer komplexere Strukturen gezielt aus einfachen atomaren bzw. molekularen Einheiten aufgebaut werden. Die Natur demonstriert eindrucksvoll das Potential dieses Ansatzes und realisiert auf diese Weise eine unglaubliche Vielfalt unterschiedlicher, sehr spezifischer Makromoleküle, wie z. B. Proteine, Nukleinsäuren, Lipide, bis hin zu den verschiedensten Lebensformen. Ein äußerst prominentes Beispiel stellen u. a. Lichtsammelkomplexe von Purpurbakterien dar, die eine wichtige Rolle in der Photosynthese spielen [5, 6]. Die Lichtsammelkomplexe im Photosyntheseapparat bestehen aus einer ringförmigen Anordnung von Bakteriochlorophyll *a* Molekülen, die das Sonnenlicht absorbieren und anschließend in mehreren Schritten sehr effizient an ein Reaktionszentrum weiterleiten, in dem ein Ladungstrennungsprozess zur chemischen Speicherung der Energie stattfindet [7–9].

In der heutigen Zeit gewinnen multichromophore Systeme, die den Beispielen aus der Natur nachempfunden sind und aus verschiedenen funktionalisierten Molekülen aufgebaut werden, zunehmend an Bedeutung. Hierzu wurden in der supramolekularen Chemie verschiedene Methoden entwickelt, um aus relativ einfachen Molekülen ( $\sim 1$  nm) durch Selbstorganisationsprozesse große supramolekulare Strukturen (1–1000 nm) herzustellen [10–13]. Die einfachen Moleküle können dabei durch konventionelle chemische Methoden synthetisiert und funktionalisiert werden, während die Selbstaggregation der molekularen Bausteine nur in engen

Grenzen, z. B. durch die Wahl des Lösungsmittels, der Temperatur oder der Konzentration, beeinflusst werden kann [14]. Das Konzept der molekularen Vierecke, bei denen zweifach linear koordinierte Liganden nicht-kovalent an Metallzentren gebunden sind, wurde von Fujita *et al.* eingeführt [15–17]. Die Geometrie solcher supramolekularer Strukturen, z. B. eine dreieckige oder quadratische Anordnung der Liganden, wird vor allem durch die gegenseitige Orientierung der beteiligten Bindungsstellen bestimmt.

Würthner *et al.* haben das Konzept der Metall-Ligand Koordinierung angewendet, um stark fluoreszierende Perylenbisimidfarbstoffe (PBI-Farbstoffe) mittels Selbstorganisation zyklisch anzuordnen. Durch die Koordinierung von vier PBI-Liganden und vier Platin-Metallkomplexen ist es auf diese Weise möglich, verschiedene Perylenbisimidvierecke (PBI-Vierecke) herzustellen [18, 19]. Die Topologie dieser multichromophoren Systeme ist somit ähnlich zu derjenigen von natürlichen Lichtsammelkomplexen von Purpurbakterien. Die PBI-Vierecke stellen auf Grund ihrer einfachen Geometrie ein Modellsystem für die Untersuchung von zyklischen multichromophoren Systemen dar und bilden einen interessanten Ansatzpunkt für die Entwicklung von künstlichen Lichtsammelkomplexen. Die Perylenbisimide sind als Fluorophore sehr interessant, da sie sich einerseits durch eine außerordentliche Photostabilität und einen hohen Absorptionswirkungsquerschnitt auszeichnen [20, 21] und sie andererseits im Sinne des „Baukastenprinzips“ auf vielfältige Weise funktionalisiert werden können. So können sowohl an den beiden Imidgruppen als auch an den vier Seitengruppen („bay-position“) der PBI-Moleküle verschiedene Substituenten eingeführt werden [14, 19, 21–24]. Des Weiteren können an den Seitengruppen des PBI-Moleküls bis zu vier zusätzliche Farbstoffmoleküle, wie Pyrene oder Ferrocene, angehängt werden, wodurch bereits multichromophore Systeme mit zwei verschiedenen Typen von Farbstoffen entstehen [25, 26]. Wie Würthner *et al.* nachweisen konnten, bilden diese PBI-Bausteine bei der Selbstaggregation ebenfalls stabile molekulare PBI-Vierecke. Dadurch entstehen multichromophore Systeme bestehend aus vier PBI-Liganden und 16 zusätzlichen Farbstoffmolekülen, wodurch sich der Absorptionswirkungsquerschnitt weiter vergrößert [26–28]. Die PBI-Farbstoffe zeichnen sich jedoch auch durch eine hohe Fluoreszenzrate aus, was insbesondere für die Untersuchung dieser multichromophoren Aggregate einen großen Vorteil bietet, da man über die Fluoreszenz Informationen über diese Systeme erhalten kann. In diesem Zusammenhang ergeben sich wichtige Fragen zu den grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen und den möglichen Energietransferprozessen innerhalb dieser multichromophoren Systeme [25, 28].

Zur Vollständigkeit sei an dieser Stelle erwähnt, dass in den Gruppen von K. Müllen, F. de Schryver, J. Hofkens und Th. Basché eine Reihe weiterer faszinierender Perylenimid- bzw. Perylendiimid-Derivate synthetisiert bzw. charakterisiert wurden. Sie stellten u. a. verschiedene Perylenimid-Dimere her und entwickelten die Chemie der Dendrimere, die entweder an der Peripherie oder im Innern Perylenimide enthalten [29, 30]. Durch die Kombination von Terrylendiimiden und (dendritischen) Perylenimiden konnten sie multichromophore Systeme synthetisieren, die

im Hinblick auf künstliche Lichtsammelkomplexe ebenfalls sehr interessante Eigenschaften aufweisen [31]. So konnten u. a. mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie die photophysikalischen Eigenschaften dieser Systeme, wie Energie- und Ladungstransferprozesse zwischen einzelnen Farbstoffen, untersucht werden [32–38]. Das große Interesse an funktionalisierten Perylenbisimiden zeigt sich in den Forschungsaktivitäten weiterer Arbeitsgruppen [39–43]. Außerdem sind PBI-Farbstoffe für technische Anwendungen in Solarzellen von Bedeutung [44, 45].

Eine weitere sehr interessante Klasse von multichromophoren Systemen sind die so genannten J- oder Scheibe-Aggregate<sup>1</sup>, die unabhängig voneinander von Jelley und Scheibe bereits im Jahr 1936 entdeckt wurden [46, 47]. Sie werden u. a. als Sensibilisatoren in der Silberhalogenidphotographie eingesetzt [48, 49] und gelten als vielversprechendes Material für die Entwicklung von neuen optoelektronischen Bauteilen [50]. J-Aggregate bestehen aus hunderten von nichtkovalent gebundenen Farbstoffmolekülen in verschiedenen Geometrien und weisen eine charakteristische Absorptionsbande auf, die so genannte J-Bande. Diese ist gegenüber der Monomerbande rotverschoben und durch eine deutlich geringere Linienbreite gekennzeichnet. Beobachtet wurde die Bildung von J-Aggregaten u. a. für verschiedene Zyaninfarbstoffe [51–56], insbesondere des Pseudoisozyanin- (PIC) [57–59] und des amphiphilen Pseudoisozyaninfarbstoffs (amphi-PIC) [60, 61]. In einer Vielzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten [51, 55, 62–68] wurden sowohl die elektronischen Anregungszustände als auch die verschiedenen Anordnungen der Farbstoffmoleküle, wie z. B. als lineare Kette, in einer Ebene oder als Zylinder, von J-Aggregaten untersucht. Die starke Rotverschiebung der J-Bande und die drastische Zunahme der Oszillatorenstärke gegenüber der Monomerabsorptionsbande wurden auf kollektive Anregungen vieler Farbstoffmoleküle zurückgeführt, die mit Hilfe der Theorie der Frenkel Exzitonen beschrieben werden können [69–71]. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Anregungszustände von einer Vielzahl verschiedener, miteinander verknüpfter Parameter bestimmt werden. In diesem Zusammenhang wurde in der Vergangenheit immer wieder über den Grad der Lokalisierung der optischen Anregungen innerhalb eines J-Aggregats diskutiert. Insbesondere wurde immer wieder die Frage erörtert, ob es Anzeichen für eine Einschränkung der Anregung auf relativ kleine Bereiche bzw. Segmente der J-Aggregate gibt [62, 72, 73].

Die Eigenschaften der elektronischen Anregungszustände und die gegenseitigen Wechselwirkungsmechanismen in den verschiedenen (supra-)molekularen Systemen können mit der optischen Spektroskopie aufgeklärt werden. In einem ersten Schritt lassen sich die elektronischen Anregungszustände der Farbstoffmoleküle und deren supramolekularen Aggregate durch die Ensembleabsorptions- und Emissionsspektroskopie untersuchen. Dabei erhält man jedoch stets Mittelwerte und keine Information über die Verteilungen der verschiedenen Parameter. Um thermische Einflüsse zu minimieren, kann man solche Systeme bei tiefen Temperaturen untersuchen. Bei kryogenen Temperaturen führen Inhomogenitäten in

---

<sup>1</sup>Da heutzutage überwiegend der Begriff J-Aggregate gebräuchlich ist, wird in dieser Arbeit diese Bezeichnung verwendet.

der Probe jedoch zu etwas unterschiedlichen Übergangsfrequenzen der Farbstoffmoleküle bzw. beeinflussen die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren eines Aggregats. Diese inhomogene Verbreiterung der Absorptionsbande lässt sich mit konventionellen spektroskopischen Untersuchungsmethoden am Ensemble jedoch nur zum Teil, z. B. mit der Lochbrennspektroskopie [74–76], umgehen. Bei der Spektroskopie von heterogenen Systemen, z. B. J-Aggregaten, mit einer gewissen strukturellen und energetischen Unordnung werden Einzelheiten in den Ensemblespektren ausgemittelt. Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieser Arbeit Techniken der Einzelmolekülspektroskopie angewendet, um die photophysikalischen Eigenschaften verschiedener PBI-Derivate, PBI-Vierecke sowie *amphiphilic* J-Aggregate genauer zu untersuchen. Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass alle Mittelungsprozesse, die bei Ensemblesmessungen vorhanden sind, vollständig vermieden werden. Auf diese Weise erhält man die Verteilungen von Parameterwerten, die mehr Information beinhalten als die entsprechenden Mittelwerte. Die Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht z. B. die Bestimmung der Triplettkinetik von Farbstoffmolekülen, die im Ensemble nur durch die Synchronisation vieler Moleküle untersucht werden könnten [77, 78]. Außerdem können mit dieser Methode dynamische Prozesse der Matrix beobachtet werden, da die Übergangsfrequenzen der Farbstoffmoleküle sehr empfindlich auf äußere Veränderungen der Matrix reagieren. Durch die Spektroskopie einzelner J-Aggregate ist es z. B. möglich, die zeitliche Entwicklung der exzitonischen Anregungszustände zu verfolgen und weitere Details in den Spektren aufzuklären. J-Aggregate wurden zum Teil bereits mit Einzelmolekül-Techniken untersucht. Diese Experimente waren jedoch entweder auf Raumtemperaturstudien beschränkt, bei denen relativ breite und unstrukturierte Spektren beobachtet werden konnten, oder sie wurden als bildgebende Verfahren eingesetzt [50, 79–81].

Die Einzelmolekülspektroskopie ist mittlerweile eine weit verbreitete Untersuchungsmethode, die seit den ersten erfolgreichen Experimenten im Jahre 1989 durch W. E. Moerner und L. Kador [82] und ein Jahr später durch M. Orrit und J. Bernard [83] eine rasante Entwicklung vollzogen hat. Vor allem in der Biologie, der Biochemie und den Bereichen der Nanotechnologien hat sie große Fortschritte gebracht, wobei in diesen Disziplinen überwiegend Methoden zur Detektion einzelner Moleküle bei Raumtemperatur angewendet werden [84–89]. Ein Nachteil dieser Methoden sind die kurzen Beobachtungszeiten von einzelnen Molekülen von einigen 10s bei Raumtemperatur, bevor sie irreversibel durch Photobleichprozesse zerstört werden [90]. Bei tiefen Temperaturen können solche photochemischen Prozesse in der Regel vernachlässigt werden, so dass einzelne Moleküle über einen sehr langen Zeitraum beobachtet werden können. Der größte Vorteil der Tieftemperaturspektroskopie ist jedoch, dass die Linienbreiten der Nullphononenlinien bei kryogenen Temperaturen um etliche Größenordnungen kleiner sind als die optischen Frequenzen des Anregungslichtes, weshalb z. B. relative Änderungen der Resonanzfrequenzen einzelner Moleküle sehr genau registriert werden können [91, 92]. Außerdem können bei tiefen Temperaturen viele herkömmliche spektroskopische Methoden auch erfolgreich in der Einzelmolekülspektroskopie an-

gewendet werden, um die elektronischen Anregungszustände einzelner Moleküle zu untersuchen [91–94].

Die vorliegende Abhandlung gliedert sich in folgende Abschnitte: In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen molekularer Anregungen eingeführt und auf gekoppelte molekulare Systeme erweitert. Es folgt in Kapitel 3 die Beschreibung der untersuchten Proben, der Probenpräparation und des experimentellen Aufbaus. In Kapitel 4 werden drei verschiedene Perylenbisimid-Derivate hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften charakterisiert und die Ergebnisse in Bezug auf die Triplettkinetik, Fluoreszenzquantenausbeute und Übergangsdipolmomente diskutiert. Außerdem werden die dynamischen Einflüsse der Matrix auf die Übergangsfrequenzen einzelner Moleküle erläutert, die als spektrale Diffusion der Resonanzlinien beobachtet werden können. In Kapitel 5 werden erste Messungen an einzelnen Perylenbisimid-Vierecken vorgestellt und die erhaltenen Spektren hinsichtlich möglicher elektronischer Anregungszustände in diesen multichromophoren Systemen diskutiert. Kapitel 6 widmet sich der Untersuchung der elektronischen Anregungszustände sowie der Aufklärung der strukturellen Zusammensetzung von *amphi*-PIC J-Aggregaten. Außerdem werden die Einflüsse der Temperatur und eines kationischen Tensids auf die J-Bande einzelner *amphi*-PIC J-Aggregate beschrieben. In Anhang A werden drei unterschiedliche Mikroskopiemethoden mittels ihres Signal-Untergrund-Verhältnisses quantitativ miteinander verglichen. Schließlich werden in Anhang B die Ergebnisse eines quantitativen Vergleichs der Empfindlichkeit verschiedener Detektoren zusammengefasst.



# Kapitel 2

## Grundlagen molekularer Anregungen

In diesem Kapitel werden, ausgehend vom einfachen Zwei-Niveau-System, die theoretischen Grundlagen von molekularen Anregungen zusammengefasst und erläutert. Die Theorie der Zwei-Niveau-Systeme lässt sich unter Einbeziehung der Tripletzustände auf reale molekulare Gegebenheiten erweitern. Für eine umfassendere Darstellung sei an dieser Stelle auf die Referenzen [95–97] verwiesen. Anregungen in multichromophoren Systemen, die aus identischen Molekülen aufgebaut sind, lassen sich in der Näherung gekoppelter einfacher Zwei-Niveau-Systeme durch Frenkel-Exzitonen beschreiben. Es folgen deshalb in weiteren Unterkapiteln Betrachtungen über die Theorie exzitonischer Anregungen in einfachen multichromophoren Systemen wie molekularen Vierecken und deren Erweiterung auf molekulare Aggregate mit vielen Monomereinheiten.

### 2.1 Das optische Zwei-Niveau-System

Die elektronischen Anregungszustände eines Moleküls lassen sich in stark vereinfachter Form durch ein Zwei-Niveau-System beschreiben, das aus einem Grundzustand und einem angeregten Zustand besteht. Seien  $|\phi_1\rangle$  und  $|\phi_2\rangle$  die beiden Eigenzustände des ungestörten Hamilton-Operators  $H_0$  mit den Energieeigenwerten  $E_1$  und  $E_2$ , so dass gilt

$$H_0 |\phi_i\rangle = E_i |\phi_i\rangle, \quad (i = 1, 2), \quad (2.1)$$

wobei  $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle\}$  eine orthonormierte und vollständige Basis des Hilbertraumes sei. Beschreibe  $|\Psi(t)\rangle$  den Zustand des Systems zur Zeit  $t$ , so lässt sich dieser als Linearkombination aus den beiden Basisvektoren darstellen, wobei  $|\Psi(t)\rangle$  normiert sei:  $|\Psi(t)\rangle = a_1(t) |\phi_1\rangle + a_2(t) |\phi_2\rangle$ . Die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes ist



dann im Dichtematrixformalismus durch die *Von-Neumann-Gleichung* gegeben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \varrho], \quad \varrho = |\Psi\rangle \langle \Psi| = \begin{pmatrix} a_1^* a_1 & a_1^* a_2 \\ a_2^* a_1 & a_2^* a_2 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Werden die beiden Zustände durch das Einstrahlen eines Lichtfeldes miteinander gekoppelt, können Übergänge zwischen den beiden ungestörten Niveaus induziert werden. Dies ist jeweils mit der Absorption bzw. stimulierten Emission von Lichtquanten durch das Molekül verbunden. In der optischen Spektroskopie wird meist ein Laser als kohärente Lichtquelle verwendet. Das Laserfeld sei gegeben durch  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 \cos(2\pi\nu_L t)$  und das Übergangsdipolmoment durch  $\boldsymbol{\mu}_{12} = e \langle \phi_1 | \mathbf{r} | \phi_2 \rangle$ . Die Kopplung des Zwei-Niveau-Systems an das Laserfeld lässt sich durch eine Erweiterung des ungestörten Hamilton-Operators  $H_0$  um einen zeitabhängigen Störterm ausdrücken. Der Hamilton-Operator  $H$  lautet somit

$$H = \frac{E_2 - E_1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - \boldsymbol{\mu}_{12} \cdot \mathbf{F} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{h\nu_{12}}{2} \sigma_z - h\Omega_R \cos(2\pi\nu t) \sigma_x, \quad (2.3)$$

wobei  $\sigma_x$  und  $\sigma_z$  die bekannten Pauli-Spin-Matrizen sind.  $\Omega_R = \boldsymbol{\mu}_{12} \cdot \mathbf{F} / h$  heißt Rabi-Frequenz und ist über die Wechselwirkung zwischen dem Übergangsdipolmoment und dem elektromagnetischen Feld definiert. Bei resonanter Einstrahlung mit Laserlicht der Frequenz  $\nu = \nu_{12} = (E_2 - E_1) / h$  werden durch diesen Störterm (für  $\nu_{12} \gg \Omega_R$ )<sup>1</sup> Übergänge zwischen den beiden Zuständen  $|\phi_1\rangle$  und  $|\phi_2\rangle$  induziert. Die Besetzung der beiden Zustände  $|\phi_1\rangle$  und  $|\phi_2\rangle$  ist zu jedem Zeitpunkt durch die beiden Diagonalelemente der Dichtematrix  $\varrho_{11}$  bzw.  $\varrho_{22}$  gegeben. Die beiden Nichtdiagonalelemente  $\varrho_{12}$  und  $\varrho_{21}$  heißen Kohärenzen.

Wie erstmals Feynman *et al.* gezeigt haben, sind alle Zwei-Niveau-Systeme mathematisch äquivalent und unterliegen dem gleichen mathematischen Formalismus [98]. In Anlehnung an die mathematische Beschreibung von Spin 1/2-Systemen in der NMR-Spektroskopie heißen deshalb die ausformulierten Gleichungen 2.2 optische Bloch-Gleichungen. Man kann deshalb in Analogie zur Magnetisierung in der NMR-Spektroskopie eine vektorielle Größe für das Zwei-Niveau-System definieren, die Bloch-Vektor bzw. Pseudo-Spin genannt wird:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\varrho_{12} + \varrho_{21}) \\ i(\varrho_{12} - \varrho_{21}) \\ (\varrho_{11} - \varrho_{22}) \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

$r_z$  stellt in dieser Definition die Besetzungsdifferenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand dar. In optischen Experimenten kann man auf Grund des großen Abstandes der Energieniveaus gegenüber der thermischen Energie ( $\Delta E \gg kT$ ) praktisch immer davon ausgehen, dass wegen der Boltzmann-Statistik nur der Grundzustand des Zwei-Niveau-Systems besetzt ist. Wird das System aus diesem Gleichgewichtszustand angeregt, wird es versuchen, diesen Gleichgewichtszustand

<sup>1</sup>Diese Näherung ist als „rotating wave approximation“ bekannt.

wieder zu erreichen. Da in dem oben beschriebenen Formalismus Relaxationsprozesse, wie z. B. die spontane Emission, nicht enthalten sind, müssen diese – wie in der NMR – phänomenologisch eingeführt werden. Dies entspricht in der Dichtematrixschreibweise einer Multiplikation der Matrixelemente mit exponentiell abfallenden Dämpfungsgliedern.

Die Besetzungsänderung der beiden Zustände wird in Analogie zu Spin 1/2-Systemen als longitudinale Relaxation bezeichnet. Die typische Zerfallszeit  $T_1$  des angeregten Zustandes ist durch die Lebensdauer von  $|\phi_2\rangle$  gegeben. Sie ist vor allem durch die spontane Emission bestimmt und wird auch als longitudinale Relaxationszeit bezeichnet. Typische Lebensdauern von dipolerlaubten Übergängen liegen im Bereich einiger Nanosekunden (z. B. 4,4 ns für Terrylen in *n*-Hexadekan [93], 9,4 ns für Dibenzanthrazen in *n*-Hexadekan [99], 22 ns für Pentazen in *p*-Terphenyl [100]).

Es muss noch ein weiterer Relaxationsmechanismus berücksichtigt werden, der zu einer reinen Dephasierung der beiden Zustände führt und transversale Relaxation genannt wird. Dieser Prozess wirkt sich auf die Nicht-Diagonalelemente der Dichtematrix aus. Für  $r_x$  und  $r_y$  des Pseudospinvektors  $\mathbf{r}$  bedeutet dies einen Zerfall der Phasenkohärenz in der x,y-Ebene des Bloch-Raumes mit der transversalen temperaturabhängigen Relaxationszeit  $T_2^* = T_2^*(T)$ . Dies kann z. B. durch die Wechselwirkung mit Phononen verursacht werden.

Bis jetzt wurde der Fall betrachtet, dass das Zwei-Niveau-System resonant angeregt wird. Gilt  $\nu \neq \nu_{12}$ , lassen sich die optischen Blochgleichungen nur in bestimmten Fällen analytisch lösen. Für niedrige Anregungsintensitäten ergibt sich eine lorentzförmige Absorptionslinie [95]:

$$I(\nu - \nu_{12}) = I_0 \frac{\Gamma_0/2\pi}{(\nu - \nu_{12})^2 + (\Gamma_0/2)^2}. \quad (2.5)$$

$I_0$  ist dabei eine Normierungskonstante und  $\Gamma_0$  bezeichnet die volle Halbwertsbreite (FWHM von „full width at half maximum“) der Resonanzlinie. Sie hat folgenden Zusammenhang mit den Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2^*$ :

$$\pi\Gamma_0(T) = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*(T)} = \frac{1}{T_2(T)}. \quad (2.6)$$

Durch diese Beziehung wird ebenfalls die effektive Phasenkohärenzzeit  $T_2 = T_2(T)$  definiert. Das ist die Zeit, in der ein kohärent angeregtes Ensemble von Zwei-Niveau-Systemen seine Kohärenz verliert. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Anzahl an Stößen von Phononen mit den Farbstoffmolekülen ab, was zu einer Verlängerung der reinen Dephasierungszeit  $T_2^*$  führt. Im Grenzfall  $T_2^* \rightarrow \infty$  für  $T \rightarrow 0$  K ist die Linienbreite nur durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes gegeben. Diese wird als homogene bzw. natürliche Linienbreite einer Spektrallinie bezeichnet.