



Markus Bauer (Autor)

**Hochauflösende Beobachtung der Effekte interner
und externer Felder an einzelnen Molekülen bei
tiefen Temperaturen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2349>

Copyright:

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

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

Einleitung

An atom is a body which cannot be cut in two. A molecule is the smallest possible portion of a particular substance. No one has ever seen or handled a single molecule. Molecular science, therefore, is one of those branches of study which deal with things invisible and imperceptible by our senses, and which cannot be subjected to direct experiment.

— J. C. Maxwell

Der Gedanke, bei fortwährender Teilung von Materie schließlich an eine Grenze, das *a-tomon* (Unteilbare), zu stoßen, wurde erstmals von LEUKIPP und DEMOKRIT im 5. Jhd. v. Chr. formuliert. Ihr Denkmodell setzte sich jedoch nicht gegen die nachfolgende Vier-Elemente-Hypothese des ARISTOTELES durch. In der Neuzeit wurde das Atom — basierend auf naturwissenschaftlicher Beobachtung — gegen Ende des 18. Jhd. in der Chemie “wiederentdeckt” (LAVOISIER, AVOGADRO). Die Existenz von wenigen Arten (Elemente) von kleinsten unteilbaren Einheiten vermochte auf einfache Weise die große Stoffvielfalt und die stöchiometrischen Mengenverhältnisse in chemischen Reaktionen zu erklären. In der Physik wurde die Atomhypothese ab Mitte des 19. Jhd. durch MAXWELL und BOLTZMANN populär [1, 2]. Die von ihnen erdachte kinetische Gastheorie und deren weitreichende Implikationen waren jedoch sehr lange Zeit umstritten. So pflegte der Wiener ERNST MACH auf die Frage nach Atomen oder Molekülen “*Habens’ schon eins gesehen?*” zu erwidern. Als Lehrmeinung wurde die atomistische Theorie erst 1895 auf der Lübecker Naturforscherversammlung allgemein akzeptiert. In den folgenden Jahren vermehrte sich die Erkenntnis vom Aufbau der Materie auf der atomaren Skala nahezu explosiv, z.B. durch Arbeiten von BECQUEREL, RUTHERFORD und MILLIKAN. Jedoch wurde auch zunehmend deutlich, dass viele in der klassischen Erfahrungswelt gewonnene Gesetze nicht direkt auf Atome und Moleküle anwendbar sind. Die wegweisenden Ideen von PLANCK, EINSTEIN und BOHR führten schließlich zur Entwicklung der Quantenmechanik, welche heutzutage — in Form der Quantenelektrodynamik — als die am besten überprüfte physikalische Theorie schlechthin gilt. Trotz der fortschreitenden technischen Entwicklung und der immer innigeren Kenntnis der *Mikrowelt* war es jedoch auch nach dem Durchbruch der Quantenmechanik über Jahrzehnte hinweg Konsens, dass man wohl nie *direkt* (im Sinne von ERNST MACH) einzelne Atome oder Moleküle würde beobachten oder manipulieren können [3].

In einem visionären Vortrag [4, 5] mit dem Titel “*There’s Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*” forderte 1959 RICHARD FEYNMAN jedoch zu einer solchen aktiven Hinwendung zum “Kleinsten” hin auf, und er sah auch die Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen und elementaren Informationsspeichern bis hin zu atomaren Längenskalen voraus. Urteilte man nach dem inflationären Gebrauch der schmückenden Vorsilbe “*Nano*” (die Google-Suchmaschine findet mehr als eine Million Verweise auf Begriffe wie “(Bio)NanoTech”, “NanoMobil”, “Nanowissenschaft”, “Nanomaterial” oder Ähnliches), so wäre FEYNMANS Vision bereits Realität. Mit Ausnahme der *Mikroelektronik* und einiger weniger invasiver Spezialgebiete sind der routinemäßige Zugang, die Kontrolle und die Manipulation von Materie auf atomarer Ebene jedoch nach wie vor eine Herausforderung für die Zukunft.

Die erstmalige Detektion und experimentelle Untersuchung einzelner Atome oder Moleküle gelang auf mehreren Gebieten in kurzer Folge in den 80er Jahren: BINNIG, ROHRER und andere [6, 7, 8] entwickelten das Raster-Tunnel- und das Raster-Kraft-Mikroskop und demonstrierten dessen Eignung zur Abbildung atomarer Oberflächenstrukturen. Die Speicherung und Adressierung einzelner Ionen in einer Penning-Falle gelang erstmals ITANO und Mitarbeitern [9] sowie DEHMELT [10]. MOERNER und KADOR [11, 12] detektierten 1989 erstmals optisch einzelne in einem Festkörper eingebaute Farbstoffmoleküle bei tiefen Temperaturen in einem aufwändigen Doppelmodulations-Absorptionsexperiment. Im Vergleich zu isolierten Objekten im Hochvakuum oder auf kristallinen Oberflächen ist eine Festkörpermatrix eine “natürlichere” Umgebung, welche zudem wegen der vielfältigen Wechselwirkungen eine “reichere Physik” verspricht. ORRIT und BERNARD [13] demonstrierten ein Jahr später, dass einzelne Chromophore durch ihre Fluoreszenz sehr viel einfacher und mit sehr viel besserem Signal-Rausch-Verhältnis nachgewiesen werden können. Nur wenig später detektierten SHERA und Mitarbeiter [14] einzelne Chromophore bei Raumtemperatur in einer wässrigen Lösung. Die Spektroskopie oder Detektion einzelner Moleküle durch ihre Fluoreszenz ist seitdem die fast ausschließlich angewandte Methode in dem nach wie vor expandierenden Gebiet. Immobilisierte Chromophore bei Raumtemperatur wurden zunächst mit der optischen Nahfeldmikroskopie nachgewiesen durch BETZIG, TRAUTMAN, XIE und anderen [15, 16, 17, 18, 19]. Die Nahfeldtechnik besitzt jedoch einige spezifische Nachteile gegenüber den einfacheren Fernfeldtechniken. Seit Ende der 90er Jahre werden deshalb hauptsächlich die Konfokal- und Weitfeldmikroskopie eingesetzt, sofern hohe Ortsauflösung nicht Priorität hat.

Mit dem jetzigen Wissen ist es ferner auch möglich, ein Experiment derart zu präparieren, dass geeignete einzelne Farbstoffmoleküle *direkt* mit dem dunkeladaptierten und deshalb sehr empfindlichen Auge beobachtet werden können. (Es kann abgeschätzt werden, dass bei “hoher” Anregungsleistung und unter günstigen Umständen die hierbei maximal erreichbare Helligkeit eines einzelnen Moleküls etwa der des Polarsterns am Nachthimmel entspricht.) Die rhetorische Frage des Positivisten ERNST MACH kann somit auch im doppelten Sinne wortgetreu positiv

beschrieben werden (*“Eines? Viele!”*), und vermutlich wäre die schlichte Beobachtung der Fluoreszenz eines einzelnen Chromophors rückblickend selbst mit den damaligen technischen Mitteln möglich gewesen. Dennoch profitiert das Gebiet nach wie vor von technischen Entwicklungen — insbesondere bei den Lichtdetektoren. Neuartige sehr schnell auslesbare CCD-Chips, welche ultimativ Einzelphotonempfindlichkeit besitzen und in einem weiten Spektralbereich eine Quantenausbeute von mehr als 60% aufweisen [20, 21], werden die Grenzen, welche durch die apparative Empfindlichkeit gesteckt sind, ein weiteres Mal verschieben.

Trotzdem hat sich die Spektroskopie und die optische Detektion einzelner Moleküle in den wenigen Jahren längst über den schlichten Demonstrationsaspekt hinweg erhoben und sich statt dessen als eine physikalische Untersuchungsmethode neben anderen etabliert. Eine Vielzahl von spektroskopischen Experimenten, welche zuvor bei tiefen Temperaturen an Ensembles durchgeführt worden waren, wurden und werden mit größerem Informationsgewinn an einzelnen Chromophoren wiederholt. Es zeigte sich hierbei, dass praktisch alle photochemischen und photophysikalischen Parameter von Farbstoffmolekülen in Festkörpermatrizen breit verteilt sind. Beispiele derartiger Größen sind die optische Linienbreite [22, 23], die Fluoreszenzlebensdauer [24] oder die Übergangsraten zwischen Energieniveaus [25]. Der Grund hierfür ist, dass Farbstoffmoleküle gleichsam als hochsensitive Sonden mit (inhärent) sub-*mikroskopischer* Auflösung von ihrer individuellen Nahumgebung berichten, welche selbst in kristallinen Wirtssystemen auf Grund von Gitterfehlstellen oder von Isotopenverteilungen nie exakt identisch ist. In Experimenten an einzelnen Objekten sind weiterhin Zusammenhänge zwischen physikalischen Größen unmittelbar zugänglich. Die Form der Verteilungen von Größen und deren Korrelationen sind ein wesentlich strengerer Test für mikroskopische Theorien als ein schlichter gemittelter Zahlenwert. Sind hingegen tatsächlich nur Mittelwerte von Interesse, so besitzt die statistische Untersuchung vieler Einzelobjekte den Vorteil, dass der Mittelungsprozess kontrollierbar ist. Eine Reihe von physikalischen Größen oder Effekten können im weiteren ohnehin nur an einzelnen Objekten beobachtet werden. Beispiele hierfür sind das “Blinken”, Quantenfluktuationen oder das Photon-*Antibunching* [26]. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Detektion einzelner Chromophore ist die Erkenntnis, dass viele — insbesondere ungeordnete — Systeme nicht ergodisch sind. Es ist somit unter Umständen unmöglich, aus der Trajektorie einer physikalischen Größe, die an einem Einzelobjekt über eine beliebig lange Zeitspanne beobachtet wird, auf den Ensemblemittelwert zu schließen. Im Umkehrschluss bedeutet dies jedoch, dass es offensichtlich nicht möglich ist, aus Beobachtungen an Ensembles auf alle möglichen Zustände des Systems zu schließen. Seltene Ereignisse, welche in Messungen an Ensembles nicht nachweisbar sind, können teilweise hierzu gezählt werden. In katalytischen Reaktionen oder in biologischen Systemen sind diese unter Umständen trotz ihrer geringen Häufigkeit sehr bedeutend. Ein Beispiel hierfür ist die Entstehung bösartiger Krebszellen.

Zunehmend bedienen sich deshalb auch die Biologie oder die Biochemie der in der Detektion einzelner Moleküle entwickelten Methoden. Das Studienobjekt wird

hierzu mit einem geeigneten Farbstoffmolekül markiert, und kann sodann indirekt beim Verrichten seiner biologischen Funktion beobachtet werden. Mit dieser Methode konnte bereits die *in-vivo*-Infektion einer Zelle durch ein Virus [27] untersucht werden. Andere Beispiele sind die Diffusion von Phospholipiden in Zellmembranen, die Bewegung des Motormoleküls Kinesin entlang von Mikrotubuli [28] oder die ATP-Umwandlung durch einzelne Myosin-Moleküle [29]. Durch Einschleusung geeigneter Gensequenzen (z.B. vom *Green Fluorescent Protein* oder dessen Mutanten) können biologische Systeme teilweise auch selbst zur Produktion fluoreszierender Proteine veranlasst werden, so dass das Markieren mit Farbstoffen entfallen kann [30, 31, 32]. Anwendungen bei Raumtemperatur sind in der Regel apparativ weitaus weniger aufwändig, jedoch ist die Photostabilität der Farbstoffe in vielen Fällen problematisch.

Die vorliegende Abhandlung versucht, einen Beitrag zu leisten im Bereich der hochauflösenden Spektroskopie bei tiefen Temperaturen. Da die Breiten der Nullphononenlinien aromatischer Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen sieben bis acht Größenordnungen kleiner als die absoluten optischen Frequenzen sind, können selbst winzige relative Verstimmungen der Resonanzfrequenz einzelner Chromophore mit hoher Genauigkeit beobachtet werden. In Kapitel 3 wird damit der Zusammenhang zwischen der Druckverschiebung und der elektrischen Feldverschiebung der Resonanzfrequenz einzelner Farbstoffmoleküle in einer amorphen Matrix untersucht. Die Größe der beiden Verschiebungsparameter (und auch die absolute Absorptionsfrequenz) ist bestimmt durch die (unregelmäßige) Anordnung der Matrixmoleküle in der unmittelbaren Nahumgebung der Farbstoffmoleküle [33, 34, 35]. Es wurde ein unerwartet starker Zusammenhang zwischen den beiden *a priori* völlig unabhängigen Verschiebungsparametern gefunden. Monte-Carlo Simulationen (und analytische Rechnungen) können den experimentellen Befund erklären.

Gläser weisen bei tiefen Temperaturen unabhängig von ihrer konkreten chemischen Zusammensetzung einige erstaunlich universelle Charakteristika auf. So ist die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität oder der Wärmeleitfähigkeit sehr verschieden von derjenigen kristalliner Materie, innerhalb der Klasse der amorphen Matrizen jedoch sehr ähnlich. Andere universelle Anomalien im Vergleich zu Kristallen betreffen die Schallgeschwindigkeit, die Ultraschallabsorption oder den zeitlichen Verlauf der Wärmeabgabe. Als Erklärung für die Anomalien amorpher Festkörper bei tiefen Temperaturen und deren Universalität wurde 1972 von ANDERSON, HALPERIN und VARMA [36] und unabhängig davon von PHILLIPS [37] das (Glas-)Standardmodell entwickelt. Die sehr erfolgreiche Theorie [38] postuliert die Existenz von niederenergetischen lokalisierten Matrixanregungen in amorphen Festkörpern, welche durch (nicht näher spezifizierte) Zwei-Niveau-Systeme (TLS) beschrieben werden. Mikroskopisch handelt es sich hierbei um Atome, Moleküle oder Gruppen hiervon, welche zwischen zwei metastabilen Gleichgewichtslagen wechseln. Die universellen anomalen Eigenschaften des Glaszustands beruhen also auf "Dynamik in der Unordnung". Die Hauptaussagen des Standardmodells be-

treffen die Verteilungen der Parameter der Zwei-Niveau-Systeme. Die Frage nach der Gültigkeit des Standardmodells, dessen Grenzen und notwendigen Modifikationen (bzw. einer umfassenderen Theorie im mittleren Temperaturbereich) ist noch immer Gegenstand intensiver Untersuchungen. Insbesondere noch nicht gut verstanden ist die Beobachtung, dass Gläser in einem höheren Maße universelle Charakteristika aufweisen, als es auf Grund des Standardmodells zu erwarten wäre [39]. Die Spektren einzelner Chromophore in einer amorphen Matrix haben auf Grund der Wechselwirkungen des Farbstoffmoleküls mit Zwei-Niveau-Systemen in der Regel keine Lorentz-Form, sondern sind komplex und unter Umständen auch zeitabhängig [40]. Kapitel 4 demonstriert, wie aus der Abhängigkeit (geeigneter) Einzelmolekülspektren von einem elektrischen Feld oder der Temperatur alle relevanten Parameter einzelner Zwei-Niveau-Systeme gewonnen werden können. In Umkehrung ist dies eine sehr direkte und fundamentale Bestätigung für die (abstrakten) Zwei-Niveau-Systeme des Standardmodells. Jedoch wurden an einer ganzen Reihe von Einzelmolekülspektren auch direkt Erscheinungen beobachtet, welche nicht im Einklang mit den Annahmen des Standardmodells stehen (z.B. wechselwirkende Zwei-Niveau-Systeme).

Kapitel 5 widmet sich — wiederum an Hand von Einzelbeispielen — der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und der molekularen Resonanzfrequenz in einem Temperaturbereich, in welchem das Standardmodell nicht mehr gilt. Die beiden Messgrößen weisen eine breite Verteilung auf. Die Ursache hierfür ist eine inhomogene lokale thermische Ausdehnung (oder Kontraktion) und die Aktivierung einer weiteren Art von Anregungen in amorphen Festkörpern oberhalb weniger Kelvin. Es wird im allgemeinen angenommen, dass es sich hierbei um Schwingungsmoden handelt, die weitgehend lokalisiert sind. Die hier vorgestellten Messungen, in denen an den Einzelmolekülsonden ein unterschiedliches Temperaturverhalten beobachtet wurde, unterstützen diese These. *Quasi-lokale* Moden sind von großem Interesse, da eine Anomalie in deren Zustandsdichte mit dem Boson-Peak in Verbindung gebracht wird [41, 42, 43]. Diese nahezu universelle Erscheinung amorpher Festkörper — ein Maximum im Raman- oder Neutronen-Streuquerschnitt bei niedrigen Energien — ist auch nach Jahrzehnten intensiver Bemühungen noch nicht zufriedenstellend verstanden.

Für eine weitergehende Überprüfung des Standardmodells und dessen Gültigkeitsbereich wurde bei verschiedenen Temperaturen eine große Anzahl von Einzelmolekülspektren aufgezeichnet und in Zusammenarbeit mit YURI VAINER, ANDREI NAUMOV und ELI BARKAI ausgewertet und mit theoretischen Modellen verglichen (Kapitel 6). Wegen der räumlichen Verteilung der Zwei-Niveau-Systeme und der Verteilungen von deren Parametern sind die Spektren einzelner Moleküle in einer amorphen Matrix hinsichtlich ihrer Form teilweise sehr unterschiedlich. Erforderlich ist somit die statistische Analyse einer Verteilung von Linienformen. In bisherigen Arbeiten wurden die Spektren durch die Linienbreite charakterisiert und deren Verteilung zum Vergleich mit dem theoretischen Modell herangezogen. Die Definition einer Linienbreite für komplizierte Kurvenformen ist jedoch pro-

blematisch und lässt gerade die dem Chromophor nahe benachbarten und stark wechselwirkenden Zwei-Niveau-Systeme unberücksichtigt. In dieser Abhandlung werden die Spektren unter anderem charakterisiert durch ihre spektralen Momente oder Kumulanten.

In Kapitel 7 werden Messungen an einzelnen Chromophoren auf einem Siliziumkarbidsubstrat vorgestellt, in welchen nach dem schnellen Umschalten eines elektrischen Feldes ein langsames spektrales Kriechen der Einzelmolekülresonanzen beobachtet wird. Ein phänomenologisches Modell, das auf mikroskopische Inhomogenitäten in der elektrischen Leitfähigkeit beruht, vermag die ungewöhnlichen Relaxationseffekte zu erklären.

Anhang A handelt von der Verschiebung von Einzelmolekülresonanzen in einem magnetischen Feld. Im Gegensatz zu den anderen hier behandelten Themen hängt dieser Effekt nur von intramolekularen Eigenschaften ab. Aromatische Moleküle besitzen auf Grund ihres ausgedehnten π -Elektronensystems eine starke diamagnetische Anisotropie. Bei den experimentell erreichbaren magnetischen Feldstärken sind Änderungen des magnetischen Dipolmoments einzelner Moleküle beim Übergang zwischen dem elektronischen Grund- und Anregungszustand von weniger als ein Promille eines Bohrschen Magneton nachweisbar. Im Experiment wurde im Wesentlichen eine quadratische Verschiebung zu größeren Wellenlängen hin beobachtet.

Im Anhang B wird ein Modulationsexperiment zur gleichzeitigen Detektion einzelner Farbstoffmoleküle in Absorption und Fluoreszenz beschrieben. Verschiedene Versuche, das Signal-Rausch-Verhältnis in Absorption für potentielle Anwendungen zu verbessern, scheiterten jedoch. Ein weiteres kleines Kapitel im Anhang C zur Abhängigkeit der mittleren elektrischen Feldverschiebung und der "Helligkeit" einzelner Chromophore von der Position in der inhomogenen Bande beschließt diese Abhandlung.

Der Fokus der vorliegenden Abhandlung ist die Untersuchung von Tieftemperatureigenschaften oder -effekten, welche auf Unordnung und deren Dynamik in (amorphen) Festkörpermatrizen beruhen. Die Aussagen sind vermutlich auf eine ganze Reihe von Matrix-Wirt-Systemen übertragbar, da Unordnung als gemeinsames "Ordnungsprinzip" nur eine schwache Anforderung ist, wenngleich auch Unordnung in der Mikrowelt weniger häufig ist als in der Makrowelt. Ebenso wie in der Thermodynamik, der Statistik oder der Strukturbildung in chaotischen Systemen gebiert *das Positive in der Unordnung* in amorphen Systemen neue Gesetze — und somit Ordnung, denn *ein zusammengesetztes System ist mehr als die Summe seiner Teile* (WERNER HEISENBERG in [44]). ARISTOTELES hingegen glaubte, dass Unordnung ausschließlich negativ sei und dass ferner die Welt — da sie geordnet ist — endlich sei. In Letzterem hatte er (wahrscheinlich) nicht Unrecht.

L'Ordre est le plaisir de la raison, mais le desordre est la delice de l'imagination.

— Paul Claudel, französischer Diplomat

Kapitel 1

Einführung

If you want to build a ship, don't drum up people together to collect wood and don't assign them tasks and work, but rather teach them to long for the endless immensity of the sea.

— Antoine de Saint-Exupéry

1.1 Vorbemerkung

Wenn im Folgenden die Laserfrequenz angesprochen wird (z.B. in der Abszissenbeschriftung der Graphen), so ist damit immer der Wert relativ zum (willkürlichen) Startwert des Durchstimmbereichs gemeint. Dies ist in der hochauflösenden Spektroskopie üblich, da die absolute Frequenz in der Regel nur recht ungenau bekannt ist und da ohnehin meist nur relative Frequenzen von Interesse sind.

In dieser Abhandlung werden verschiedene energie-äquivalente Skalen parallel verwendet. Über die recht grobe, aber gut einprägsame Relation

$$2.5 \text{ eV} \cong 500 \text{ nm} \cong 20\,000 \text{ cm}^{-1} \cong 30\,000 \text{ Kelvin} \cong 6 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \cong 4 \cdot 10^{-12} \text{ erg} ,$$

welche eine typische Energie des sichtbaren Lichts mit anderen oft verwendeten Größen verknüpft, können verschiedenskalige Werte bequem verglichen werden.

Im Folgenden wird — ausgehend vom optischen Zwei-Niveau-System — eine kurze Einführung in die Grundlagen und Voraussetzungen der Einzelmolekülspektroskopie vorgestellt. Die Grundlagen zu den verschiedenen Themen und Problemstellungen, welche mit der Methode der Spektroskopie einzelner Chromophore untersucht wurden, finden sich dagegen in den jeweiligen Kapiteln.

1.2 Das optische Zwei-Niveau-System

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie wird — in maximal reduzierter Darstellung — als Übergang zwischen zwei Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ beschrieben, welcher mit der Absorption oder Emission eines Photons verbunden ist. $|i\rangle$ ($i=0,1$) seien die Energieeigenzustände des ungestörten Moleküls (d.h. ohne Ankopplung an *irgendwelche* Lichtmoden): $H|i\rangle = \mathcal{E}_i|i\rangle$. Die Entwicklung der zeitabhängigen Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle = C_0(t)|0\rangle + C_1(t)|1\rangle$ ist im Formalismus der Dichtematrix durch folgende Bewegungsgleichung gegeben:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(t) = \frac{i}{\hbar}[\varrho, H] \quad , \quad \varrho = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \begin{pmatrix} C_0^*C_0 & C_0^*C_1 \\ C_1^*C_0 & C_1^*C_1 \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

$|\Psi\rangle$ sei normiert, so dass ϱ hermitisch ist. Ursprünglich wurde der Dichtematrixformalismus zur Beschreibung von inkohärenten Ensembles von Molekülen oder Atomen entwickelt, welche identische Eigenzustände besitzen. Der Formalismus hat sich jedoch auch als sehr nützlich zur Beschreibung einzelner Objekte erwiesen, da die Relaxationsraten oder zusätzliche Niveaus relativ einfach integriert werden können und die Methode sich sehr gut zur Beschreibung von Kohärenzefekten wie in “*Pump-and-Probe*”-Experimenten [45] eignet. Zur Berücksichtigung der Kopplung des Laserfeldes $\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 \cos(2\pi\nu_L t)$ an das Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{10} = e\langle 1|\mathbf{r}|0\rangle$ wird in der Dipolnäherung (Molekülabmessung sehr viel kleiner als die Lichtwellenlänge) der Hamilton-Operator H um einen zeitabhängigen Störterm erweitert. Der Hamilton-Operator des optischen Zwei-Niveau-Systems in einem Lichtfeld lautet dann:

$$H = \frac{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - \boldsymbol{\mu}_{10}\mathcal{F} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{h\nu_{10}}{2}\sigma_z - h\Omega_R \cos(2\pi\nu_L t)\sigma_x \quad (1.2)$$

$\sigma_x, (\sigma_y,)$ σ_z sind die Pauli-Spin-Matrizen. Der Störterm durch das Laserfeld induziert bei resonanter Einstrahlung mit der Frequenz $\nu_L = \nu_{10} = (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)/h$ (für $\nu_{10} \gg \Omega_R$) Übergänge zwischen den Zuständen $\{|0\rangle, |1\rangle\}$. $\Omega_R = \boldsymbol{\mu}_{10}\mathcal{F}_0/h$, welches die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem elektromagnetischen Feld definiert, heisst Rabi-Frequenz. Auf die formale Äquivalenz des hier verwendeten Formalismus zu dem in der NMR-Spektroskopie für ein Spinsystem mit $S=1/2$ wurde erstmals von FEYNMAN hingewiesen [46]. Die explizit ausformulierten Gleichungen 1.1 heißen deshalb auch optische Bloch-Gleichungen. Die Analogie in der Beschreibung ist umso erstaunlicher, als der Ausgangspunkt in der NMR-Spektroskopie die (reellwertige) vektorielle Magnetisierung ist. Der tiefere mathematische Grund für die identische Beschreibung ist die große Ähnlichkeit der Gruppen $SU(2)$ und $SO(3)$ (die Erstere ist eine Überlagerungsgruppe der Zweiten). Umgekehrt kann deshalb allgemein für Zwei-Niveau-Systeme eine vektorielle Größe — der Bloch-Vektor oder Pseudo-Spin — definiert werden:

$$\mathbf{\Pi} = \begin{pmatrix} \Pi_x \\ \Pi_y \\ \Pi_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\varrho_{12} + \varrho_{21}) \\ i(\varrho_{12} - \varrho_{21}) \\ (\varrho_{11} - \varrho_{22}) \end{pmatrix} = (\text{Tr}\{\varrho\sigma_j\}) \quad \text{mit } j = x, y, z. \quad (1.3)$$