



# Zwei-Photonen-Absorption in Organischen Molekülen

## *Two-Photon-Absorption*

Zwei-Photonen-Absorption (2PA) ist ein Prozess der nichtlinearen Optik, welcher heute viele moderne Anwendungen in Bereichen der Medizin, der Biologie, der Datenspeicherung und der Mikrostrukturierung ermöglicht. Bei der 2PA werden zwei Photonen simultan absorbiert, wobei sie gleiche oder verschiedene Energie besitzen können. Theoretisch wurde 2PA schon 1931 von Maria Göppert-Mayer vorhergesagt, konnte aber mangels starker Lichtquellen erst 30 Jahre später, nach der Erfindung des Lasers, experimentell nachgewiesen werden.

Man kann sich den Prozess der 2PA als eine zweimalige lineare Absorption von Photonen über ein virtuelles Energieniveau, welches aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation nur während einer kurzen Zeitspanne existieren kann, vorstellen. Das Energiediagramm dazu ist in Abb.1 zu sehen. Die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von der Intensität des eintreffenden Lichtes gehorcht hier einem quadratischen Gesetz.

Diese Intensitätsabhängigkeit kann man nutzen um eine große Mannigfaltigkeit von Prozessen mit dreidimensionaler Auflösung zu initiieren. Dies liegt darin begründet, dass wenn man einen hinreichend starken Laser fokussiert, die Wahrscheinlichkeit eines durch 2PA ausgelösten Prozesses in Laserrichtung mit der vierten Potenz vom Abstand von der Brennebene abnimmt. Deshalb kommt es nur innerhalb eines stark eingegrenzten Gebietes zu 2PA Prozessen. Zusätzlich werden auch räumlich weniger begrenzte lineare Absorptionsprozesse vermieden, da die für die 2PA verwendeten Photonen nur etwa die

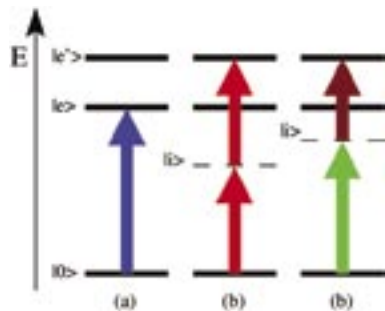


Abb. 1: Energiediagramm (a) zeigt die lineare Absorption vom Grundzustand in einen angeregten Zustand, (b) zeigt die „degenerate“ 2PA in einen angeregten Zustand und (c) zeigt die „non-degenerate“ 2PA, bei welcher die Energien der zwei Photonen nicht mehr gleich sind.

halbe Energie besitzen um in einem Ein-Photonen-Prozess absorbiert werden zu können. Damit kommt es zu hohen Eindringtiefen auch in Stoffen mit hoher Absorption.

Diese Eigenschaften erlauben eine Vielzahl von Anwendungen: Die Erstellung von hoch aufgelösten 3D Bildern biologischen Gewebes (ein Beispiel dafür zeigt Abb.2), sowie die lokale Untersuchung physiologischer Prozesse, dreidimensionales Schreiben mit hohen Datendichten oder fotolithografisches räumlich aufgelöstes Herstellen kleinster Strukturen. Dafür werden Moleküle benötigt, welche einen hohen 2PA Wirkungsquerschnitt haben, einerseits um mit niedrigen Laserintensitäten arbeiten zu können und um das Material möglichst nicht zu beschädigen, andererseits um gerade in der Datenverarbeitung schnelle Schreib- und Lesevorgänge durchzuführen.

### 2PA am Institut für Festkörperphysik

Ao.Univ.-Prof. DI Dr. Egbert Zojer vom Institut für Festkörperphysik an der TU Graz kooperiert nun schon seit vielen Jahren mit der Gruppe von Prof. Jean-Luc Brédas, welche die weltweit führende Gruppe auf dem Gebiet der Berechnung von 2PA in organischen Molekülen ist. Diese Kooperation ist soweit vertieft, dass Prof. Zojer noch bis Mitte 2005 am Georgia Institute of Technology in dieser Gruppe als tätig sein wird. Meine Diplomarbeit entstand während eines Forschungsaufenthaltes in enger Kooperation mit den Gruppen von Prof. Marder (Synthese) und Prof. Perry (Spektroskopie). Mittlerweile entstand auch bereits eine weitere Diplomarbeit auf der TU Graz (DI Christian Fink), die sich mit der Simulation nichtlinearer Absorptionsprozesse beschäftigt.

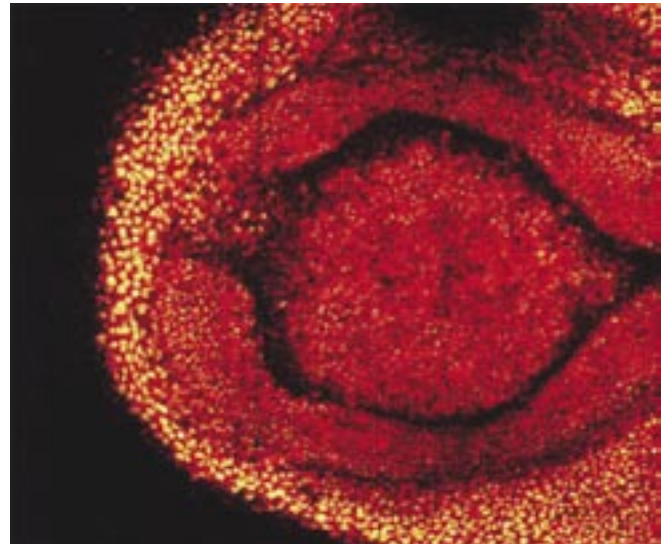


Abb. 2: Dieser Schnitt durch das Auge eines vier Tage alten Wachtelembryos zeigt die Anwendung der Zwei-Photonen-Fluoreszenzmikroskopie in der Biologie. Bildnachweis: Mary Dickinson at Caltech (1997)

### Ergebnisse

In meiner Diplomarbeit, welche mit dem Förderpreis 2004 der TU Graz ausgezeichnet wurde, zeige ich anhand sogenannter Structure-Property-Relationships auf, wie man bei organischen Molekülen, durch Substitution verschiedener Akzeptor- und Donatorgruppen, den 2PA Wirkungsquerschnitt maximieren kann. Die Entwicklung derartiger Richtlinien soll Chemikern in Zukunft beim Design verbesserter Materialien helfen und dabei die Entwicklungszeiten stark verkürzen. Die präsentierte Arbeit behandelt dabei den Fall oktopolarer Moleküle. Unsere Berechnungen der Non-Degenerate 2PA, also der 2PA mit zwei Photonen unterschiedlicher Energie, waren in exzellenter Übereinstimmung mit den von unseren Kooperationspartnern auf der University of Central Florida (CREOL) durchgeführten Messungen. Auch die Entwicklung von sog. „few-states-models“ war eine Aufgabenstellung meiner Diplomarbeit. Diese Modelle erlauben es, auf anschauliche Weise, die großen Unterschiede in den nichtlinearen optischen Eigenschaften verschiedener Materialklassen zu verstehen.

### *Two-Photon-Absorption*

*Two-Photon-Absorption (2PA) has gained considerable interest over the last few years due to the number of promising applications, such as Two-Photon-Fluorescence Microscopy for cell- and cancer research in biology and medicine, high density optical data storage in three dimensions, and 3D micro and nano fabrication. For all these applications, molecules with a high 2PA cross-section are needed to provide fast processing speeds and to be able to work with low light intensities, thus preventing damage to the material. The close cooperation of Prof. Egbert Zojer with the world's leading group for theoretical treatment of 2PA in organic materials, where he has been working for many years, allowed me to write my diploma theses in this group. The diploma thesis provides guidelines for certain classes of molecules to further enhance the 2PA cross-section to support chemists in designing new molecules and to save research time. Simple few states models are applied to describe the origin of peaks in 2PA spectra and to enhance the understanding of nonlinear optical properties of different classes of materials. Our calculations of non-degenerate 2PA (that is, 2PA with two photons of different energy) were found to be in good agreement with experimental data provided by our collaborators from the University of Central Florida (CREOL).*