

Optodynamik

Die Zusammenarbeit von Physikern, Chemikern und Biologen im Rahmen der Optodynamik könnte es zum Beispiel ermöglichen, genetisch optimierte natürliche Photorezeptoren technologisch zu nutzen.

Torsten Meier und Stephan W. Koch

Das Kürzel Optodynamik steht für „optisch induzierte dynamische Prozesse in kondensierter Materie“, also in anorganischen, organischen und biologischen Systemen. In der Natur gibt es eine große Vielfalt von Prozessketten, die darauf beruhen, dass Materialien durch Lichtbestrahlung aus ihrem Gleichgewicht angeregt werden. In der Regel zerfällt der so erzeugte Nichtgleichgewichtszustand mit der Zeit. In der Optodynamik interessiert man sich für die Abfolge von Wechselwirkungs- und Umwandlungsprozessen der elementaren Materialanregungen, die sich, angefangen beim Ultrakurzzeitregime, oft über viele zeitliche Größenordnungen erstrecken.

Optische Untersuchungen werden heute meist mit Lasern durchgeführt, die – abhängig davon, welche Prozesse studiert werden sollen – Licht geeigneter Wellenlänge und Intensität liefern. Um dynamische Phänomene zu untersuchen, ist es oft von Vorteil, wenn die Impulsdauer der optischen Anregung hinreichend kurz ist, sodass sich die Abfolge der relevanten Prozesse zeitlich gut trennen lässt. Gemessen werden dann transmittierte, reflektierte und gebeugte Lichtfelder, oder aber man detektiert spontan erzeugtes Licht (Photolumineszenz), das der primären Anregung folgt. Generell unterscheidet man hierbei optisch lineare und nicht lineare Untersuchungen, wobei sich die Linearität bzw. Nichtlinearität auf die Abhängigkeit der Systemantwort von der Amplitude des anregenden Lichtfeldes bezieht. Lineare Experimente testen mögliche optische Übergänge und induzieren eine Materialpolarisation. Diese optische Polarisation wird durch die quantenmechanische Superposition des angeregten mit dem unangeregten Systemzustand beschrieben und ist eine kohärente Größe, d. h. charakterisiert durch Amplitude und Phase.

In der linearen Spektroskopie kommt es zu keiner Anregung des Materials in dem Sinne, dass Elektronen in höhere Zustände gehoben würden. Solche Anregungsdichten (Besetzungen) bauen sich erst durch die Wechselwirkung von Polarisationen mit dem Lichtfeld auf und existieren daher im nichtlinearen optischen Regime. Die Optodynamik beschäftigt sich in der Regel mit nichtlinearen optischen Prozessen, wobei bereits die Umwandlungsdynamik von Polarisationen in Anregungsdichten sowie der Übergang vom phasensensitiven kohärenten in das inkohärente Regime interessant

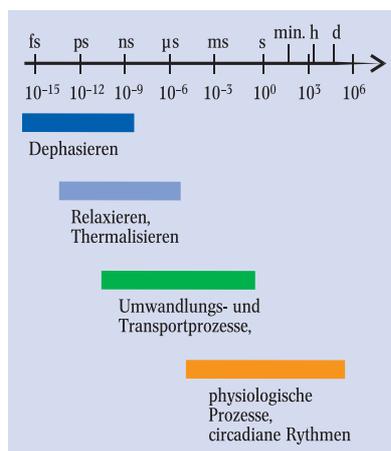


Abb. 1: Die Optodynamik beschäftigt sich mit optisch induzierten Primär- und Sekundärprozessen, deren Zeitskalen sich über bis zu 20 Größenordnungen erstrecken, von Femtosekunden bis zu Tagen.

te Teilaspekte sind. (Zur Theorie siehe Infokasten „Theoretische Beschreibung“) Viele nichtlineare optische Phänomene wurden ursprünglich an atomaren Systemen untersucht [1], denn dort lassen sich die optischen Prozesse meist sehr gut durch die gekoppelte Dynamik von Lichtfeld, induzierter Polarisation und Besetzung beschreiben. Inkohärente Prozesse und Dissipation werden üblicherweise durch Ankopplung an externe Reservoirs (Bäder) berücksichtigt.

Im Vergleich zu Atomen gibt es in kondensierter Materie eine viel größere Vielfalt von Wechselwirkungsprozessen, die zum Teil auf sehr kurzen Zeitskalen ablaufen. Kohärente und inkohärente Dynamik lassen sich daher oft nicht so leicht voneinander trennen. Zudem wirken in kondensierter Materie die optischen und elektronischen Anregungen als ihr eigenes Reservoir und tragen somit selbst zum zeitlichen Abklingen der Kohärenz spezieller Anregungszustände bei.

Die Anregungsbedingungen, also die Eigenschaften der verwendeten Lichtfelder, beeinflussen die optisch induzierte Dynamik entscheidend. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Optodynamik durch maßgeschneiderte Laserimpulse in eine *gewünschte* Richtung zu lenken. Ein Beispiel dafür ist die kohärente Kontrolle, bei der sich durch phasenkontrollierte Impulssequenzen physikalische Wechselwirkungen oder sogar chemische Reaktionen manipulieren lassen [2].

In anorganischen und organischen Materialien ist die Dynamik des optisch angeregten Elektronensystems von fundamentalem Interesse, insbesondere für Prozesse, die im Zusammenhang mit möglichen Anwendungen der Optoelektronik diskutiert werden. Hierbei hat

Priv.-Doz. Dr.
Torsten Meier,
Prof. Dr. Stephan W.
Koch, Fachbereich
Physik, Universität
Marburg, Renthof 5,
35032 Marburg

1) Ein anderes Beispiel sind Bloch-Oszillationen, die in Übergitterstrukturen aufgrund der vergrößerten effektiven Elementarzelle und der reduzierten Streuwahrscheinlichkeit von Elektronen beobachtbar werden [7].

sich gezeigt, dass es für ein grundlegendes Verständnis entscheidend ist, das korrelierte Vielelektronensystem adäquat zu beschreiben [3–5]. Auch Wechselwirkungen zwischen dem angeregten Elektronensystem und dem Kristallgitter der Rumpfatome, welche zu Relaxations- und Thermalisierungsprozessen der Elektronen führen, sind relevant. Diese Prozesse charakterisieren sehr kurze Zeitskalen typischerweise im Femto- bis Pikosekundenbereich. In jüngster Zeit diskutierte mögliche Anwendungen dieser Materialien im Rahmen der Quanteninformationstechnologie beruhen gerade auf solchen kohärenten Kurzzeitphänomenen.

Verglichen mit anorganischen Materialien ist in *weicheren* organischen und noch viel mehr in biologischen Systemen die Kopplung des Elektronensystems an das Gittersystem der Rumpfatome oft noch wichtiger für die Dynamik optischer Anregungen. Die Optodynamik kann das Umklappen einzelner chemischer Bindungen oder sogar Strukturänderungen auf größeren Skalen beinhalten. Daher können sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des angeregten Systems stark von denen des unangeregten Systems unterscheiden. Weiter können sich im Laufe der Zeit durch Bewegung von Elektronen und auch Protonen Ionen und elektrische Potentiale bilden, die auch die Umgebung des optisch angeregten Systems modifizieren und dadurch nachfolgende Transportprozesse anstoßen.

In der Natur gibt es eine Vielzahl biologischer Systeme, deren Strukturen die oben beschriebenen Prozes-

se in möglichst optimaler Weise ausnutzen, um spezifische, physiologische Aufgaben zu erfüllen. Die hierbei relevanten Zeitskalen überstreichen bis zu zwanzig Größenordnungen. Der Prozess der optischen Anregung selbst kann auf einer Femtosekundenskala stattfinden, doch danach erstrecken sich Strukturänderungen, Aufbau elektrischer Potentiale und Transportprozesse meist über sehr viel längere Zeiten (Abb. 1).

Generell bestimmen in kondensierter Materie die mikroskopischen Elementaranregungen die Dynamik optisch induzierter Prozesse. Im Detail lassen sich diese Prozesse daher auf der Basis der Quantenmechanik wechselwirkender Vielteilchensysteme analysieren. Die Komplexität der lichtinduzierten Dynamik nimmt dabei typischerweise von anorganischen über organische bis hin zu biologischen Systemen zu. Darüber hinaus bilden sich in unterschiedlichen Materialien an Ober- und Grenzflächen spezielle Zustände aus, deren optische Eigenschaften sich oft von denen periodisch angeordneter ausgedehnter Systeme und isolierter Moleküle unterscheiden. Ober- und Grenzflächeneffekte lassen sich daher nicht in eine feste Materialklassen einordnen und werden im Folgenden separat vorgestellt.

Anorganische Halbleiter

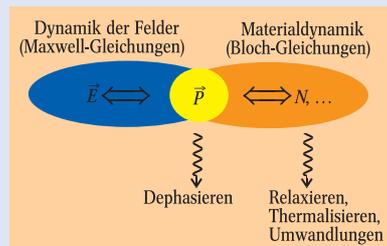
Die große wirtschaftliche Bedeutung von Halbleitern und Halbleiter-Nanostrukturen basiert auf deren vielfältigen Anwendungen in Elektronik und Optoelektronik. Aber auch aus rein wissenschaftlicher Sicht sind Halbleiterstrukturen äußerst interessant. Moderne Wachstums- und Präparationsverfahren ermöglichen es, Proben auf Nanometerskalen herzustellen und zu manipulieren. Die physikalischen Eigenschaften der relevanten Materialanregungen lassen sich so gezielt modifizieren. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von „Designermaterialien“ oder „Band-Gap-Engineering“. Die oft nahezu perfekte Periodizität der Kristallgitter in gewissen oder allen Raumrichtungen, die wohldefinierte chemische Zusammensetzung sowie die relativ sauberen Grenz- und Oberflächen erlauben es, selbst komplizierte, nichtlinear optische Phänomene auf der Grundlage der Vielteilchen-Quantenmechanik und realistischer, mikroskopischer Modelle streng zu beschreiben [3–5]. Beginnend mit dem gezielten Wachstum in modernen Epitaxieanlagen bis hin zu Untersuchungen im Ultrakurzzeitbereich, bei denen die optische Kohärenz manipuliert wird, sind mesoskopisch strukturierte Halbleiter-Heterostrukturen nahezu ideale Festkörpersysteme, an denen sich grundlegende Fragen der aktuellen Wissenschaft untersuchen lassen.

Durch die Strukturierung auf mesoskopischen Skalen kann man die effektive Dimensionalität des Systems definieren und somit physikalische Effekte in niederdimensionalen Festkörpern untersuchen. Bei Einschränkung der Elektronenbewegung bilden sich so genannte Quantenfilme, Quantendrähte oder Quantenpunkte aus, die gegenüber den Volumenmaterialien teilweise signifikant modifizierte Eigenschaften haben. Durch die Strukturierung wird einerseits die Bedeutung verschiedener Wechselwirkungsbeiträge geändert, sodass z. B. die Coulomb-Wechselwirkung zu verstärkten exzitonischen Signaturen in niederdimensionalen Halbleitern führen [3].¹⁾

Neben solchen mehr grundlagenorientierten Fragen spielt in dem Gebiet mesoskopisch strukturierter Festkörper speziell auch der Anwendungsaspekt eine große Rolle. Die zunehmende Nachfrage nach immer schnel-

Theoretische Beschreibung

Die Dynamik des Lichtfeldes \vec{E} wird durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Ein klassisches elektromagnetisches Feld hat seine Quellen in den Ladungsdichten q und Strömen \vec{j} . Zur Diskussion optisch induzierter Anregungen in dielektrischer Materie



ist es vorteilhaft, die Licht-Materie-Kopplung durch die makroskopische Polarisation \vec{P} , deren zweite Zeitableitung in den Maxwell-Gleichungen als Quelle auftaucht, zu charakterisieren. Wie das Feld \vec{E} ist auch die Polarisation ein Vektor \vec{P} und trägt Phaseninformation, das heißt beide Größen sind durch Amplitude und Phase charakterisiert und damit interferenzfähig. Die Dynamik des durch das Licht bewirkten Anregungszustandes der Materie wird durch Bloch-Gleichungen beschrieben. Diese Gleichungen beinhalten die Wechselwirkung der Polarisation mit einer Vielzahl weiterer Materialanregungen, zum Beispiel elektronischen Besetzungen N .

Zeitliche Änderungen der Materialpolarisation \vec{P} führen zur Abstrahlung von elektromagnetischen Feldern. Da-

her liefert die Detektion dieser Felder Informationen über die Dynamik der durch das Licht in der Materie induzierten Anregungszustände.

Im Allgemeinen lässt sich \vec{P} durch ein kompliziertes Funktional $\vec{P}(\vec{E}, \dots)$ beschreiben, welches von den Materialeigenschaften und dem eingestrahlten Lichtfeld abhängt. Die gesamte Polarisation lässt sich gemäß $\vec{P} = \vec{P}_{\text{lin}} + \vec{P}_{\text{nonlin}}$ in zwei Anteile zerlegen. Der erste Term beschreibt den im elektrischen Feld linearen Anteil $\vec{P}_{\text{lin}} = \chi^{(1)}\vec{E}$. $\chi^{(1)}$ ist hierbei die lineare Materialsuszeptibilität, welche im Allgemeinen ein Tensor ist, sodass die Feldrichtung in Vakuum und Materie unterschiedlich sein können. \vec{P}_{nonlin} beinhaltet alle Terme jenseits der linearen Abhängigkeit von $\vec{P}(\vec{E})$. In der Berechnung von \vec{P}_{nonlin} müssen neben den Polarisationen auch weitere Materialanregungen, zum Beispiel die Besetzungen N , berücksichtigt werden. Unter bestimmten restriktiven Voraussetzungen, wie sie z. B. im rein kohärenten Fall ohne inkohärente Anregungen erfüllt sind, kann man diesen im Prinzip sehr komplizierten Term näherungsweise durch eine Potenzreihenentwicklung im Lichtfeld [6] $\vec{P}_{\text{nonlin}} = \vec{P}_{\text{nonlin}}(\vec{E}) \approx \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots$ beschreiben. Die auftretenden nichtlinearen Suszeptibilitäten $\chi^{(n)}$ sind Tensoren höherer Stufe. Es lässt sich ganz allgemein zeigen, dass die geraden Suszeptibilitäten $\chi^{(2)}, \chi^{(4)}, \dots$, aus Symmetriegründen in Materialien mit Inversionssymmetrie verschwinden.

leren und kleineren elektronischen und optoelektronischen Bauelementen hat zweifellos wesentlich zur rasanten Entwicklung dieses Gebiets beigetragen. Als Beispiele bereits realisierter praktischer Systeme seien z.B. lichtemittierende Dioden oder Laser mit Halbleiter-Quantenfilmen [8] und zunehmend auch Quantenpunkten [9] als aktiven Materialien genannt.

Die Bildung gebundener Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) in Halbleitermaterialien ist ein konkretes und in vielen Aspekten typisches Beispiel der Optodynamik [10]. Nach der semiklassischen Maxwell-Theorie induziert ein kurzer Laserimpuls eine optische Polarisation \vec{P} in dem Halbleitermaterial. Bei einer Anregung vom Valenz- ins Leitungsband zerfällt diese kohärente Elektron-Loch-Paar-Polarisation aufgrund der Wechselwirkung der beteiligten Quasiteilchen auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala, wobei Elektron- und Lochbesetzungen entstehen, die keiner thermischen Verteilung entsprechen. Die Anfangsverteilungen der Ladungsträger sind dabei im Wesentlichen durch die spektralen Eigenschaften des anregenden Laserpulses bestimmt. Wie in Abb. 2a gezeigt, relaxieren diese Nichtgleichgewichtsverteilungen aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern sehr schnell hin zu quasi-thermischen Fermi-Dirac-Verteilungen der Elektronen und Löcher in ihren jeweiligen Bändern. Da die Coulomb-Wechselwirkung die Gesamtenergie des Elektron-Loch-Systems nicht verändert, ist die effektive Temperatur (die „elektronische Temperatur“) des Ladungsträgersystems durch die Überschussenergie des anregenden Lasers bestimmt. Andererseits kommt es aber auch zur nichtelastischen Wechselwirkung von Elektronen und Löchern mit Gitterschwingungen (Phononen), sodass sich die Ladungsträger Temperatur allmählich an die Gittertemperatur annähert. In der Realität finden natürlich Coulomb- und Phononenwechselwirkung bereits während der Anregung statt, doch kann man unter geeigneten Umständen die verschiedenen Zeitskalen der jeweiligen Relaxationsprozesse durchaus experimentell beobachten.

Falls die Gittertemperatur hinreichend niedrig und die Ladungsträgerdichte nicht zu hoch ist, ist die Abschirmung der Elektron-Loch-Coulomb-Anziehung hinreichend schwach und es können sich gebundene Elektron-Loch-Paare, die Exzitonen, aus Teilen des Elektron-Loch-Plasmas bilden (Abb. 2b). Diese Exzitonen sind die elementaren Dipolanregungen des Halbleiters. Sie haben ein wasserstoffartiges Anregungsspektrum, das für die Signaturen mit der geringsten Energie in optischen linearen Absorptionsspektren verantwortlich ist. Der dynamische Prozess, der von Einteilchen-Besetzungen im Leitungs- und Valenzband ausgehend zur Bildung von Exzitonen führt, ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Neben der Ankopplung der Elektronen an das Kristallgitter (Phononen) sind Vielteilcheneigenschaften der korrelierten Elektronen in diesem Zusammenhang sehr wichtig [10]. Da die theoretische Analyse insbesondere zeigt, dass auch schon reine Einteilchen-Besetzungen zu einer Lumineszenz an der spektralen Position des Exzitons führen, kann diese Lumineszenz nicht unkritisch als ein Maß für die Exzitonenbesetzung angesehen werden.

Paare von Exzitonen können sich zu Biexzitonen binden, dem Analogon der Wasserstoffmoleküle. Da Exzitonen in ihrem Grundzustand aus zwei Fermionen mit antiparallelem Spin aufgebaut sind, verhalten sie

sich in gewissen Grenzfällen fast wie Quasiteilchen mit bosonischer Statistik. Daher vermutet man, dass es Parameterbereiche geben könnte, in denen stark gebundene Exzitonen ein Bose-Kondensat bilden. Diese Möglichkeiten und speziell auch die relevanten Zeitskalen sind Gegenstand der aktuellen Forschung.

Neben den angesprochenen Szenarien gibt es noch viele andere optisch induzierte dynamische Prozesse, die in Halbleitern intensiv erforscht werden. Wichtige Beispiele der kohärenten Optik sind der optische Stark-Effekt, nichtlineares Wellenmischen, kohärente Kontrolle etc. Ein anderes Beispiel sind optisch gepumpte Halbleiterlaser, bei denen die durch Pumpfelder induzierte optische Polarisation in Elektron-Loch-Paarverteilungen zerfällt, die dann relaxieren und thermalisieren. Bei genügend hoher Dichte kommt es zur Inversion, sodass sich für einige optische Übergänge mehr Elektronen im angeregten als im Grundzustand befinden. Diese Inversion führt zu negativer Absorption, d. h. optischem Gewinn (engl. *gain*) in einem gewissen Frequenzbereich. In geeigneten Resonatoren kann der Gain dann wiederum in Laseremission umgesetzt werden.

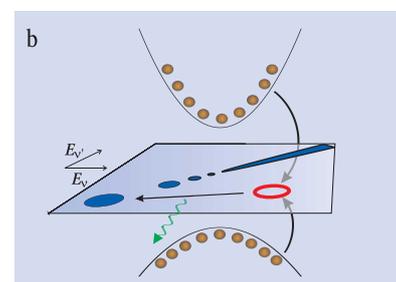
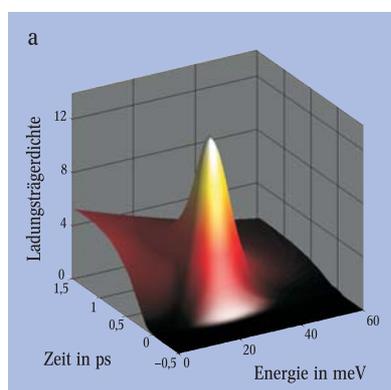


Abb. 2:
Zeitliche Entwicklung einer optisch erzeugten Nichtgleichgewichts-Elektronenverteilung
► a) Ein kurzer Laserpuls erzeugt Elektronen etwa 20 meV oberhalb der Bandkante. Durch Streuprozesse verbreitert sich die Verteilung mit der Zeit und entwickelt sich innerhalb von Pikosekunden in eine thermische Fermi-Dirac-Quasigleichgewichtsverteilung.
► b) Das Schema zeigt ein Leitungs- und ein Valenzband mit parabolischen Dispersionen. Orangene Kreise symbolisieren die Einteilchen-Besetzungen in den beiden Bändern. Die Resonanzen der

gebundenen Exzitonzustände liegen energetisch unterhalb der Bandlücke des Halbleiters. Wenn v und v' jeweils einen bestimmten Exzitonzustand beschreiben, so bilden sich aufgrund von Vielteilchen-Korrelationen bei hinreichend tiefen Temperaturen und niedriger Dichte aus den Einteilchen-Besetzungen zunächst nichtdiagonale exzitoniche Kohärenzen mit $v \neq v'$ (rot). Durch Ankopplung an Phononen entwickeln sich hieraus auf relativ langen Zeitskalen (ca. 100 ps) diagonale exzitoniche Besetzungen (blau), die strahlend zerfallen können.

Ober- und Grenzflächen

Getrieben durch den ständig wachsenden Bedarf an elektronischen Speichern, hochintegrierter Elektronik und Optoelektronik schreitet die Miniaturisierung der Bauelemente immer weiter fort. Bei Halbleitersystemen werden bereits jetzt Strukturgrößen im Nanometerbereich diskutiert und in wenigen Jahren auch kommerziell realisiert sein. Durch diese fortschreitende Verkleinerung wächst natürlich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen in den Heterostrukturen, und für Anwendungen wird es wichtiger denn je, die grundlegenden physikalischen Eigenschaften und Limitierungen der Strukturen aufgrund ihrer Ober- und Grenzflächen zu verstehen.

Neben den Halbleiterbauelementen, bei denen es an

Grenz- und Oberflächen zu Ladungsträgerrekombination und -lokalisierung kommt, spielen Oberflächen auch bei der Adsorption, der Katalyse und in Aspekten der Photochemie eine wichtige Rolle. Darüber hinaus sind Ober- und Grenzflächen als Prototypen von Systemen reduzierter Dimensionalität von großem grundsätzlichen Interesse. Auf atomarer Ebene sind Ober- und Grenzflächen in der Regel nicht perfekt. Neben der Existenz von Fehlstellen, Stufen und anderen Versetzungen kommt es zur Durchmischung benachbarter Materialien bei inneren Grenzflächen sowie zu Verunreinigungen durch Fremdatome und -moleküle bei äußeren Oberflächen. Aus diesen Gründen sind bereits die zerstörungsfreie atomare Charakterisierung von Ober- und Grenzflächen sowie deren reproduzierbare, hochqualitative Herstellung durchaus nicht triviale Herausforderungen.

Die Elektronendynamik von Oberflächenzuständen wird in Halbleitern und Metallen vielfach durch die

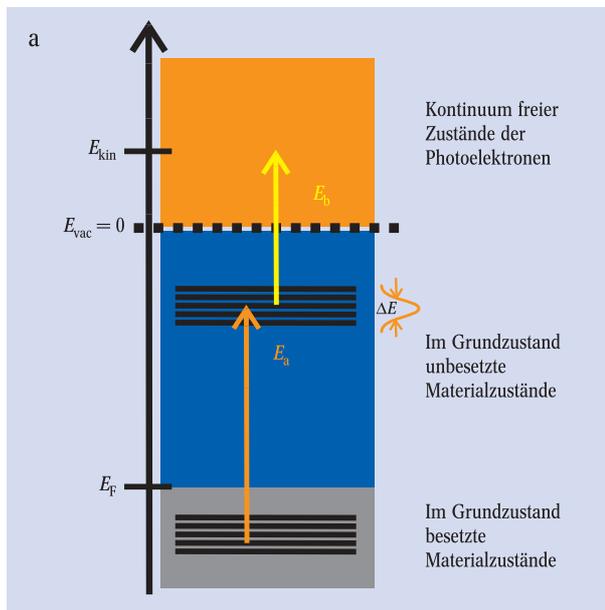
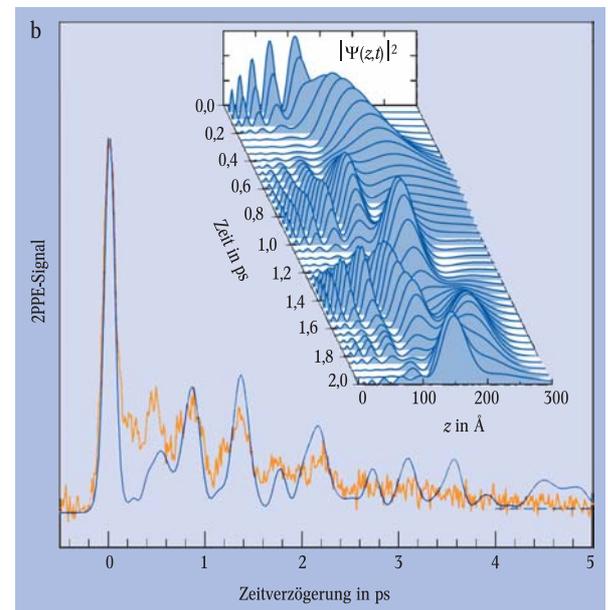


Abb. 3:
 ▶ a) Bei zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) werden durch zwei geeignete Laserpulse Elektronen eines Materials in höhere Zustände angeregt. Danach ist deren Energie größer als die Vakuumschwelle, sodass die angeregten Photoelektronen das Material verlassen und somit spektroskopiert werden können.
 ▶ b) Die dicke orange Linie in der unteren Abbildung zeigt gemessene 2PPE-Signale als Funktion der Zeitverzögerung zwischen einem Pump- (E_a) und einem Probepuls (E_b). Die Signalmodulationen rühren daher, dass der zeitlich kurze Pump-puls eine kohärente Überlagerung von Zuständen innerhalb eines Energieintervalls ΔE (siehe a) erzeugt, die sich nach der Anregung als ein oszillierendes Wellenpaket ausbreiten. Die berechnete Ortsraumdynamik des in diesem Beispiel untersuchten Wellenpakets von so genannten Spiegelladungszuständen vor einer Cu(100)-Oberfläche ist im Inset gezeigt. Die dünne blaue Linie zeigt das hieraus berechnete 2PPE-Signal, welches proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wellenpakets nahe der Oberfläche ($z=0$) ist. (Ref. [12]).

Ankopplung an das dreidimensionale System des Kristallinneren dominiert. Die Stärke dieser Ankopplung bestimmt die oft extrem kurze Lebensdauer der Oberflächenanregungen. In manchen Fällen existieren jedoch langlebige Oberflächenzustände, die weniger stark an das Kristallinnere gekoppelt sind. Diese lassen sich dann mit Methoden der Kurzzeitspektroskopie untersuchen, um Informationen über den Einfluss spezifischer struktureller Eigenschaften der Oberflächen auf

die Optodynamik des Elektronensystems zu gewinnen.

Einige Methoden profitieren davon, dass die reduzierte Symmetrie der Oberfläche auch nichtlineare optische Prozesse erlaubt, die in inversionssymmetrischen Volumenmaterialien verboten sind (siehe Infokasten). Ein Beispiel hierfür ist die Erzeugung der zweiten Harmonischen und die Summenfrequenzbildung an Oberflächen. Eine andere Methode, die speziell in den letzten Jahren entwickelt wurde, ist die zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission (2PPE, Abb. 3a). Detaillierte Studien von zeit- oder frequenz aufgelösten 2PPE-Signalen sowie deren Abhängigkeit von den Eigenschaften der anregenden Laserstrahlen erlauben oft recht genaue Aussagen über die beteiligten optisch angeregten Zustände. Neben der Untersuchung von elektronischen Anregungen in Halbleitern und insbesondere in Metallen [11] eignet sich die 2PPE insbesondere auch zum Studium spezieller Oberflächenzustände. Mittels der 2PPE gelang es zum Beispiel, kohärente



Quantenschwebungen von Spiegelladungszuständen zu beobachten [12], (Abb. 3b). Da die 2PPE direkte Informationen über den Elektronenimpuls parallel zur Oberfläche liefert, lässt sich diese Methode zum Studium von elektronischen Lokalisierungsvorgängen und deren Dynamik einsetzen [13].

Organische Systeme

Die organische Synthese ermöglicht es, eine Vielzahl von Materialien mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zu realisieren. Mittlerweile existieren organische Leiter, sogar Supraleiter, und auch organische Halbleiter. Die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften spezieller organischer Systeme sind denen anorganischer Strukturen gleichwertig oder sogar in einzelnen Aspekten überlegen. Zudem lassen sich organische Substanzen oft sehr preiswert und in großen Mengen herstellen und auf große Flächen auftragen. Probleme bereiten hierbei zum Teil die strukturelle Stabilität und die Kompatibilität mit anderen Systemelementen [14, 15]. Von der Grundlagenseite her sind organische Systeme derzeit in der Regel bei weitem nicht so gut untersucht und verstanden wie anorganische Systeme. Allerdings zeichnet sich hier seit einigen Jahren ein Wandel ab. Experimentelle und theoretische Methoden, die in anorganischen Systemen

erfolgreich waren, werden zunehmend auch für die Klärung von offenen Fragen bei organischen Materialien eingesetzt. Die Entwicklungen in der Optodynamik organischer Systeme sind weltweit rasant und beruhen nicht zuletzt auf dem Erfolg, den physikalische Methoden bei der Erforschung der Licht-Materie-Wechselwirkung anorganischer Systeme mit sich brachten.

In vielen organischen Systemen hängen die optoelektronischen Eigenschaften signifikant von der Ein-

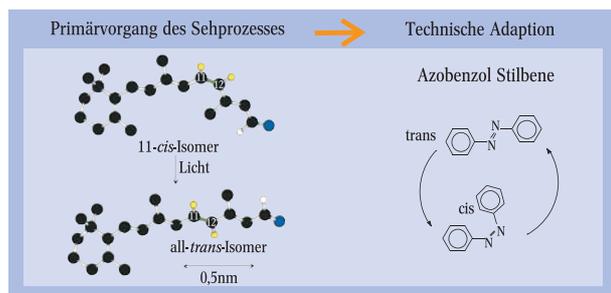


Abb. 4: Für die Speicherung optischer Information kann die Gestaltsänderung (Isomerisierung) von Farbstoffmolekülen verwendet werden. Dieser Vorgang beruht auf demselben Prinzip, das die Natur für den Sehprozess entwickelt hat. Das menschliche Auge enthält Photorezeptorzellen, die auf Lichtbestrahlung mit der Isomerisierung einer Farbstoffgruppe reagieren (links). Um diesen Prozess für die optische Speicherung zu verwenden (rechts), werden synthetisch hergestellte isomerisationsfähige Farbstoffe benutzt, welche in organische filmgebende, darunter auch polymere Materialien eingebaut sind.

bettung der Funktionsgruppen (z.B. Farbstoffgruppen) in die Umgebung ab. Diese Umgebung kontrolliert Phänomene wie Absorption, Emission, Isomerisierung, sowie den Transport von Anregungsenergie und Ladungen. Ein konkretes Beispiel sind die Wirt-Gast-Systeme organische Leuchtdioden oder elektro-optische Modulatoren. Diese setzen sich zusammen aus Chromophoren als Gastmolekül und amorphen Matrizen, vorzugsweise Polymermatrizen. Die oft nicht genau charakterisierten oder weitgehend ungeordneten Umgebungen der Funktionsgruppen erschweren die detaillierte Analyse von experimentellen Untersuchungen optoelektronischer Eigenschaften organischer Systeme.

Als Beispiel für die Optodynamik organischer Systeme zeigt Abb. 4 die lichtinduzierte Isomerisierung (Gestaltsänderung), die sich zur optischen Speicherung verwenden lässt. Der Isomerisierungsprozess des Sehsystems braucht nur einige Pikosekunden und ist damit sehr schnell. Der in der realisierten technischen Adaption verwendete Prozess benötigt abhängig von der Umgebung Nanosekunden bis zu Millisekunden. Damit die lichtinduzierten Gestaltsänderungen zu großen optischen Effekten führen, werden einachsige flüssigkristalline Materialien verwendet. Experimentell kann man mit linear polarisiertem Licht auch in festen Filmen eine signifikante Drehung der optischen Achse erreichen, welche mit Änderungen des Brechungsindex um 0,3 einhergehen. Hervorzuheben ist noch, dass dieser Speicherprozess reversibel ist, d.h. das System kann in den Ausgangszustand zurückgeführt werden, bzw. mit in eine andere Richtung polarisiertem Licht lässt sich die Ausrichtung entsprechend drehen [16].

Optische Untersuchungen organischer Materialien setzen die gezielte Präparation von Funktionsgruppen sowie deren Einbindung in organische strukturierte Systeme voraus. Optodynamische Experimente sind oft sehr ähnlich zu denen der anorganischen Systeme und

beinhalten zeitaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen, kohärente nichtlineare Methoden sowie Time-of-Flight-Methoden zur Untersuchung des Transports optisch induzierter beweglicher Ladungen.

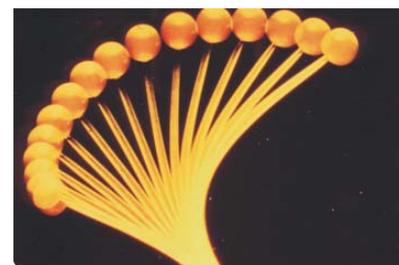
Biologische Systeme

Das Sonnenlicht ist die Energiequelle aller Organismen, die Photosynthese nutzen. Die Photosynthese ist inzwischen auch ein recht gut verstandener Prototyp einer optodynamischen Reaktionsabfolge. Dem anfänglichen, ultraschnellen Lichtabsorptionsprozess folgen viele weitere Schritte der Energieübertragung bis hin zur Umwandlung in chemisch verwertbare Energie. Details hierzu finden sich in [17]. Sonnenlicht spielt aber auch eine wesentliche Rolle bei der räumlichen und zeitlichen Orientierung in der Umwelt. Deshalb haben viele Organismen im Laufe der Evolution geeignete Photorezeptoren und innere Uhren entwickelt.

Sensorische Photorezeptoren können verschiedene Typen von biologischen Funktionen übernehmen, die darauf ausgerichtet sind, Licht als Informationsquelle zu verwerten und zur Steuerung von Lebensvorgängen einzusetzen. Daher besitzen Photorezeptoren eine Schlüsselrolle bei der Zeitmessung, bei der Steuerung von Differenzierungs- und Wachstumsvorgängen, bei Sehprozessen und bei der Photoorientierung. Pflanzen, Pilze und Bakterien besitzen beispielsweise Blaulichtrezeptoren [18], welche zahlreiche Differenzierungs- und Bewegungsreaktionen auslösen. Der einzellige Pilz *Phycomyces* hat große Vorzüge als Modellorganismus, da ihm im Gegensatz zu Pflanzen die störenden rotlicht-absorbierenden Phytochrome und Photosynthesepigmente fehlen und er so ein Minimalsystem darstellt. Wie Abb. 5 zeigt, beugt sich der Fruchtkörper bei einseitiger Bestrahlung zum Licht hin (Phototropismus). Bei abruptem Wechsel der Beleuchtungsrichtung ändert sich die Ausrichtung des Pilzes transient. Neben



Abb. 5: Phototropismus des einzelligen Pilzes *Phycomyces*:
 ▶ a) Nach einseitiger Blaulichtbestrahlung von rechts.



▶ b) Die Reaktion auf abrupten Wechsel von isotroper zu einseitigen Bestrahlung. Die einzelnen Aufnahmen wurden im Abstand von 3 Minuten aufgenommen (Foto: D.S. Dennison)

den spektralen Eigenschaften des Blaulichtphotorezeptors wird der Phototropismus auch von optischen, geometrischen und Material-Eigenschaften bestimmt [19].

Im Vergleich zu „gewöhnlichen“ anorganischen und organischen Lichtabsorbieren sind biologische Photorezeptoren wesentlich komplexer aufgebaut. Sie bestehen aus verschiedenen Proteindomänen, die modulartig spezifische Funktionen der primären Photochemie und der Signalwandlung übernehmen. Während sich die primäre Photochemie der Photorezeptoren auf Zeitskalen abspielt, die auch für anorganische und organische Absorber üblich sind, geschieht die Signalwandlung auf

wesentlich langsameren Zeitskalen.

Die primären Absorptionsprozesse in den bekannten sensorischen Photorezeptoren sind an informationswandelnde oder katalytische Prozesse gekoppelt. Diese Kopplung ist eine Besonderheit unter lichtabsorbierenden Materialien und als die physikalische Manifestation einer evolutionären Entwicklung aufzufassen, die die Lichtabsorption für spezifische biologische Funktionen nutzbar macht. Um solche komplexen Systeme mit den physikalischen optodynamischen Methoden untersuchen zu können, ist es sinnvoll, zunächst Minimalsysteme zu studieren, die mithilfe molekularbiologischer Techniken von ihren informationswandelnden und katalytischen Domänen entkoppelt sind.

Ähnlich wie der Transfer der für anorganische Halbleiter entwickelten experimentellen und theoretischen Methoden auf organische Halbleiter einen Übergang von phänomenologischem zu mikroskopisch begründetem Verständnis bewirkt, soll auch die Übertragung dieser Methoden die Erforschung der Optodynamik biologischer Systeme befruchten. Hat man sie erst einmal im mikroskopischen Detail verstanden, sollten biologische Funktionen, die sich über Jahrtausende entwickelt haben, einer technisch nutzbringenden Anwendung zugänglich werden. Wegen der komplexeren Strukturierbarkeit gehen die potenziellen Anwendungsmöglichkeiten sogar über die der anorganischen Halbleiter hinaus.

Interdisziplinäre Perspektiven

Sehr viele wissenschaftliche und technische Fortschritte in den innovativen Bereichen der Optoelektronik, Informationswissenschaft, Datenkommunikation, Sensorik und z. T. auch im Bereich „Life Sciences“ basieren auf neuartigen Materialien mit sehr speziellen Eigenschaften. Für die Entwicklung solcher „Designermaterialien“ ist es nicht nur notwendig, die relevanten atomaren und molekularen Charakteristika gut zu kennen, sondern man muss die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften sowie die charakteristischen, oftmals nichtlinearen kollektiven Anregungen quantitativ verstehen.

Zunehmende Relevanz gewinnt in den letzten Jahren speziell auch die Analyse und Übertragung von Funktionsweisen und Designkonzepten, die in der Natur bereits realisiert sind. Hierzu bieten sich neben der Verwendung künstlich hergestellter Stoffe besonders auch Stoffe auf der Basis von Naturprodukten an, die bereits das Ergebnis einer biologischen Optimierung im Laufe der langen Evolution sind. Als Pendant zur epitaktischen Halbleiterherstellung auf molekularer Ebene lassen sich z.B. Photorezeptoren und ihre spektroskopischen Eigenschaften durch molekulargenetische Techniken gezielt verändern. Als Fernziel ist es vorstellbar, die phylogenetisch optimierten, natürlichen Photorezeptoren als künstliche Bauelemente technologisch einzusetzen.

Um solchen weitgesteckten Zielen näher zu kommen, ist es notwendig, die Expertise von Halbleiterexperten, Oberflächenphysikern, Physikochemikern und Biologen zusammenzuführen. Genau dies ist das Ziel der interdisziplinären Optodynamik, die ein sehr hohes Synergiepotenzial in sich trägt.

*

Für viele Diskussionen, Kommentare und Beiträge zu diesem Artikel möchten wir unseren Marburger Kollegen P. Galland, U. Höfer, P. Thomas und J. H. Wendorff danken.

Literatur

- [1] L. Allen, J.H. Eberly, Optical Resonance and Two-Level Atoms, Wiley, New York (1975)
- [2] T. Brixner, G. Gerber, Phys. Blätter, April 2001, S. 35
- [3] H. Haug, S.W. Koch, Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors, 3. Auflage, World Scientific, Singapore (1994)
- [4] D.S. Chemla, J. Shah, Nature **411**, 549 (2001)
- [5] W. Schäfer und M. Wegener, Semiconductor Optics and Transport Phenomena, Springer, Berlin (2002)
- [6] N. Bloembergen, Nonlinear Optics, Benjamin Inc., New York (1965)
- [7] J. Feldmann, Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics **32**, 81 (1992); V.G. Lyssenko et al., Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics **38**, 225 (1999); T. Meier, P. Thomas, S.W. Koch, in: Ultrafast Phenomena in Semiconductors, K.T. Tsen (Hrsg.), Springer, New York, S. 1-92 (2001)
- [8] W.W. Chow, S.W. Koch, Semiconductor-Laser Fundamentals: Physics of the Gain Materials, Springer, Berlin (1999)
- [9] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, Quantum Dot Heterostructures, Wiley, London (1999)
- [10] M. Kira, F. Jahnke, S.W. Koch, Phys. Rev. Lett. **83**, 4675 (1999); M. Kira et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 176401 (2001)
- [11] H. Petek, S. Ogawa, Prog. Surf. Sci. **56**, 239 (1997)
- [12] U. Höfer et al., Science **277**, 1480 (1997)
- [13] A.D. Miller et al., Science **297**, 1163 (2002); C. Gahl et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 107402 (2002).
- [14] U. Lemmer, C. Kallinger und J. Feldmann, Phys. Blätter, Jan. 2000, S. 25
- [15] A.J. Heeger, Angew. Chem. **113**, 2660 (2001)
- [16] T. Fuhrmann, J.H. Wendorff, Int. J. Polym. Mater. **45**, 621 (2000); A. Stracke et al., Liquid Crystals **27**, 1049 (2000)
- [17] J. Köhler, Phys. Blätter, Januar 2000, S. 47; T. Ritz, K. Schulten, Phys. Blätter, Februar 2001, S. 49.
- [18] C. Lin, Trends Plant. Sci. **5**, 337 (2000)
- [19] P. Galland, Photochem. Photobiol. **52**, 233 (1990); P. Galland, in: Photomovement, ESP Review Series on Photobiology, D.-P. Häder, M. Lebert (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, Kap. 22 (2001)

Die Autoren

Stephan W. Koch ist Professor für Theoretische Physik in Marburg und adjunct Professor am Optical Sciences Center, University of Arizona, Tucson. Dort verbringt er zur Zeit ein Freisemester und beschäftigt sich neben der theoretischen Beschreibung und Modellierung elektronischer und optischer Vielteilcheneffekte in Halbleitern mit Wanderungen in der Wüste und den Gebirgen Arizonas sowie dem Suchen und Sammeln von Mineralien. Koch erhielt 1997 den Leibniz- und 1999 den Max-Planck-Forschungspreis.



Torsten Meier studierte Physik in Marburg. Nach seiner Promotion 1994 verbrachte er zwei Jahre als Postdoc an der University of Rochester in den USA.



Anschließend kehrte er nach Marburg zurück, wo er 2000 habilitierte und zur Zeit als DFG-Heisenberg-Stipendiat forscht und lehrt. Zu seinen Forschungsschwerpunkten zählt die Beschreibung von optischen Anregungen in Halbleitern und anderen Materialsystemen, insbesondere kohärente Kurzzeitphänomene wie Quantenschwebungen und Bloch-Oszillationen. In seiner Freizeit läuft er gerne lange Strecken bis hin zum Marathon.