



Doctoral Thesis

Laser induced luminescence of molecules near interfaces

Author(s):

Fattinger, Christof

Publication Date:

1987

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000413940> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No 8222

Laser Induced Luminescence of Molecules near Interfaces

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

CHRISTOF FATTINGER
diplomierter Physiker ETH
born October 3ed, 1954
citizen of Arlesheim BL

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. W. Lukosz, *examiner*
Prof. Dr. W. Hunziker, *co-examiner*

Zürich 1987



Juris Druck + Verlag Zürich
1987

Abstract

The emission and absorption of light by fluorescent molecules (or luminescent centers in a solid) located on or close to an interface is drastically affected by their "optical environment": The presence of an interface changes the radiation pattern, i.e., the angular distribution of the luminescent light, respectively the excitation probability as a function of the angle of incidence of the exciting radiation, and the radiative lifetime.

We present a theory for calculating the electromagnetic fields of an arbitrary multipole-emitter embedded in a planar stratified layer system. Explicit expressions for the angular distribution of the emitted radiation and for the total radiated power are derived for a multipole of any order (l,m) . Further the total radiated power is calculated for a coherent superposition of electric and magnetic dipoles and electric quadrupoles. With the reciprocity theorem the absorption of electromagnetic radiation by a multipole (l,m) is attributed to its emission properties.

We describe a new instrument dedicated to angle- and time-resolved measurements of laser-induced luminescence. It permits to scan the angular distributions of the luminescent light, without having to move the laser or the detecting system (i.e. the monochromator and the photomultiplier). With this instrument we investigated the luminescence of emitters located in the vicinity of a glass surface on the one hand, on the other hand the experimental technique was used to study interfacial phenomena:

1) The angular distributions of the luminescence of EuBTF (europium benzoyl-trifluoro-acetone chelate) layers of thickness $d_0 \approx 30$ nm evaporated on a glass hemicylinder are measured for several emission- and absorption-lines of the Eu^{3+} ion. This yields the multipolarity l and the orientational distribution of the transition moments. The observed electric and magnetic emission- and absorption-dipoles are oriented isotropically, even with direct polarized excitation of the Eu^{3+} ion.

2) For submonomolecular layers of fluorescent dye molecules (e.g. Rhodamine 6G) on optically polished glass substrates we were able to determine precisely the orientation of their

emission- and absorption-dipoles relative to the glass surface. The fluorescent molecules were deposited on the glass hemicylinders by spin coating of dilute solutions of the dye in ethanol.

3) The selective excitation of fluorescent molecules with evanescent waves, generated by total internal reflection of a laser beam at the interface between a prism and the sample, has interesting applications. In a liquid sample, containing dissolved fluorescent molecules, only those molecules are excited which are in the immediate vicinity of the interface. From measurements of the radiation patterns of the fluorescent light we obtain information about the adsorption of the fluorescent molecules at the interface liquid-glass and about their orientation relative to the interface.

4) We describe a new experimental method for the investigation of wetting films which interpose between a glass substrate and a third non-wetting phase. The wetting films are "made visible" by evanescent-wave-induced fluorescence of dye molecules dissolved in the wetting phase. The solubility of the added dye in the non-wetting phase should be small. A transition from complete wetting to non-wetting, i.e., the disappearance of the wetting film, is accompanied with a decrease of the fluorescence intensity as a function of time. The radiation patterns of the evanescent-wave-excited boundary layer also reveal the wetting transition. From a comparison of measured with calculated radiation patterns we obtained approximately the thickness of the wetting films; in our experiments the film thickness was slightly smaller than the penetration depth (≈ 80 nm) of the evanescent wave.

A new phenomenon, the "Surface Pressure Induced Wetting Transition" was observed: In very narrow gaps (or capillaries) the transition from complete wetting to non-wetting is caused by the surface pressure which appears at curved phase boundaries. Then complete wetting of the walls is observed only above a critical gap width $d_{o,c}$, below $d_{o,c}$ the wetting films are unstable. From the critical gap width $d_{o,c}$ and from the thickness of the wetting films in gaps of width $> d_{o,c}$ information about the interfacial energies is obtained.

Kurzfassung

Die Licht-Emission und -Absorption von Farbstoffmolekülen (oder lumineszierenden Zentren in Festkörpern) die sich an oder nahe an einer Grenzfläche befinden, wird durch den Einfluss ihrer "optischen Umgebung" drastisch verändert: Umgebungsabhängig ist die Richtcharakteristik, d.h. die Winkelverteilung des Lumineszenz-Lichts bzw. die Anregungs-Wahrscheinlichkeit als Funktion des Einfallswinkels der Anregungs-Strahlung und die Lumineszenz-Lebensdauer.

Es wird eine Theorie vorgestellt, die es erlaubt, die elektromagnetischen Felder eines beliebigen Multipol-Strahlers welcher sich in einem planar geschichteten Medium befindet zu berechnen. Explizit angegeben werden Ausdrücke für die Winkelverteilung der emittierten Strahlung und für die total abgestrahlte Leistung eines Multipols beliebiger Ordnung (l,m) . Ferner wird die total abgestrahlte Leistung einer kohärenten Ueberlagerung von elektrischen und magnetischen Dipolen und elektrischen Quadrupolen berechnet. Die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch einen Multipol (l,m) wird mit Hilfe des Reziprozitäts-Theorems auf die Emission zurückgeführt.

Eine neu aufgebaute Apparatur für zeit- und winkelaufgelöste Messungen von laser-induzierter Lumineszenz wird beschrieben. Sie erlaubt Winkelverteilungen des von den lumineszierenden Molekülen emittierten oder absorbierten Lichts zu messen, ohne dabei den Laser oder das Detektionssystem (Monochromator und Photomultiplier) bewegen zu müssen. Mit dieser Apparatur wurde einerseits die Lumineszenz von Emittlern in der Nähe einer Glas-grenzfläche untersucht; andererseits wurde die experimentelle Technik zur Untersuchung von Grenzflächenphänomenen benutzt:

1) An auf Glas-Halbzylinder aufgedampften EuBTF (Europium-Benzoyltrifluoroazeton-Chelat)-Schichten der Dicke $d_0 \approx 30$ nm haben wir die Winkelverteilung der Lumineszenz für verschiedene Emissions- und Absorptionslinien des Eu^{3+} Ions gemessen. Daraus wurde auf die Multipolarität l und die Orientierung der Uebergangsmomente geschlossen. Die Richtung der beobachteten elektrischen und magnetischen Emissions- und Absorptions-Dipole ist

isotrop verteilt, auch bei direkter polarisierter Anregung des Eu^{3+} Ions.

2) Für submonomolekulare Schichten fluoreszierender Farbstoffe (z.B. Rhodamin 6G) auf optisch polierten Glassubstraten konnten zum ersten Mal genaue Angaben über die Orientierung der Emissions- und Absorptions-Dipole relativ zur Glasoberfläche gemacht werden. Das Aufbringen der fluoreszierenden Moleküle auf die Halbzylinder erfolgte durch Aufschleudern einer verdünnten Lösung des Farbstoffs in Aethylalkohol.

3) Die selektive Anregung von fluoreszierenden Molekülen mit quergedämpften Wellen, erzeugt durch Totalreflexion eines Laserstrahls an der Grenzfläche zwischen einem Prisma und der Probe, ist für Anwendungen von besonderem Interesse. In einer flüssigen Probe welche gelöste fluoreszierende Moleküle enthält, fluoreszieren nur Moleküle in der Nähe der Grenzfläche. Aus den Richtcharakteristiken wurden Informationen über die Adsorption von Farbstoffmolekülen an der Grenzfläche Glas/Flüssigkeit und über ihre Orientierung dazu gewonnen.

4) Es wird eine neue experimentelle Methode beschrieben, die es erlaubt, benetzende Flüssigkeitsfilme zwischen einem Glassubstrat und einer das Glas nicht benetzenden dritten Phase nachzuweisen und deren Dicke abzuschätzen. Dabei wird die Methode der durch quergedämpfte Wellen induzierten Fluoreszenz angewandt, um einen Farbstoff anzuregen, welcher in der das Substrat benetzenden Phase gelöst ist. Die Löslichkeit des Farbstoffs in der nicht benetzenden Phase sollte möglichst gering sein. Verschwindet der die Glaswand benetzende Film bei einem Uebergang von "vollständiger" zu "teilweiser" Benetzung, so äussert sich dies in einer Abnahme der Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit. Aus gemessenen Richtcharakteristiken der Fluoreszenz bei Anregung mit quergedämpften Wellen tritt der Benetzungsübergang ebenfalls klar zutage. Durch Vergleich von gemessenen mit berechneten Richtcharakteristiken lässt sich die Dicke des benetzenden Films näherungsweise bestimmen; in unseren Experimenten war sie ein wenig kleiner als die Eindringtiefe (≈ 80 nm) der quergedämpften Welle.

Ein neuartiger Benetzungsübergang (Surface Pressure Induced Wetting Transition) wurde beobachtet: In sehr engen Spalten

(oder Kapillaren) kann der Uebergang von vollständiger zu teilweiser Benetzung durch den Oberflächendruck verursacht werden, welcher an gekrümmten Phasengrenzen auftritt. Man beobachtet dann nur oberhalb einer kritischen Spaltbreite $d_{o,c}$ vollständige Benetzung der Wände, unterhalb von $d_{o,c}$ sind die benetzenden Filme nicht stabil. Aus der kritischen Spaltbreite $d_{o,c}$ und aus der Dicke des benetzenden Films für Spaltbreiten $> d_{o,c}$ können Informationen über Grenzflächenenergien gewonnen werden.