

Diss. ETH ex. B

DISS. ETH NO. 11887

OPTICAL SPECTROSCOPY ON SINGLE PERYLENE MOLECULES IN *N*-NONANE

A DISSERTATION SUBMITTED TO THE

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

PRESENTED BY
MARCO L. PIROTTA
DIPLO. CHEM. ETH



BORN OCTOBER 27, 1966
CITIZEN OF EMMEN LU

ACCEPTED ON THE RECOMMENDATION OF
PROF. DR. URS P. WILD, EXAMINER
PROF. DR. ALFRED BAUDER, CO-EXAMINER

ZÜRICH 1996

SUMMARY

Molecules are building blocks of chemical synthesis, and the detection of a single molecule is the lowest limit achievable in analytical chemistry. Further, to obtain model functions for the characterization of ensemble properties, theoretical chemistry and physics start from single molecule properties.

Perylene molecules, embedded into a crystalline *n*-nonane matrix, were detected, and their properties were characterized at 1.7 K. The frequency-doubled light from a Ti:Sapphire laser was used to promote the molecule into the first excited singlet state, S₁. The optical setup with a total collection efficiency of 0.2% and a photo-sensitive detector gathered the emitted fluorescence photons, which were emitted during the relaxation process to the electronic ground state S₀.

Rotation and translation of perylene molecules within the matrix are suppressed at these low temperatures. However, in spite of this fixation, the position of the absorption profile of single molecules was often not invariant with time, and for the same molecule different absorption frequency maxima were measured at different points of time. The number of times the absorption maxima for these so-called “spectrally jumping” molecules changed, was found to be sensitive to the laser irradiation intensity. One molecule spectrally jumped between three absorption maximum positions, separated by 32 MHz and 50 MHz on the frequency axis, every few seconds (of effective irradiation time).

A fluorescing molecule, as a single quantum system, cannot be interpreted as a classical light source. As long as the molecule stays in its singlet subsystem, it can be optically pumped by the *cw*-laser and fluoresce. The photons, separated by short time intervals on the order of the fluorescence lifetime, can be detected. As soon as the molecule crosses into the triplet state, the emission

of fluorescence photons ceases. The resulting dark interval, which is experimentally accessible as well, depends upon the lifetime of the triplet sublevel. Two different decaying distributions of dark intervals were measured. Their inverse decay rates were interpreted as the lifetimes of two (of the three) triplet sublevels ($\tau_{T_1, 1} = 4.4$ ms and $\tau_{T_1, 2} = 0.5$ ms). Two triplet state population rates, which depended on the laser pump intensity, were found for the two triplet sublevels. The $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing quantum yield was extrapolated to $\Phi_{ISC} = 3.1 \times 10^{-6}$ from the number of photons emitted during the time the molecule remained in the singlet subsystem.

The sharp absorption frequency of single molecules are very sensitive to local and external fields. Therefore, a single molecule serves as a highly sensitive probe to investigate the surrounding matrix. The application of an external electrical field, for example, reversibly relocates the absorption frequency position of the molecule. The magnitude of the frequency shift is a measure of the (induced) dipole moment difference and the polarizability of the molecule. Linear displacements up to 400 MHz per 1 kV/cm applied field strength were observed in Stark effect experiments on single perylene molecules. The largest values resulted from induced dipole moment differences of 0.6 D and indicated strong (on the order of MV/cm) local electric field strengths within the crystal. The distribution of the displacements was similar for molecules within a small area of the sample, at constant polarization direction of the excitation light and over a small wavelength region. The distribution changed as soon as, for example, the polarization was rotated around the propagation direction.

Spectral jumps were also observed during the Stark effect experiments. They were recognized by the displacement of the absorption maximum in the two-dimensional area spanned by the laser frequency and the applied electric field strength. The molecule and the disturbance, causing the spectral jump of the molecule, were assumed to be represented by electrical dipoles. The maximum distance between these two dipole was then estimated from experimental data to be $r_{max} \approx 6$ nm.

ZUSAMMENFASSUNG

Moleküle sind die Bausteine in der chemischen Synthese, und die Detektion einzelner Moleküle stellt die untere Nachweisgrenze der Analytik dar. Um Grundlagen und Modell-Systeme für die Berechnungen von Ensembleeigenschaften zu erhalten, befassen sich Theoretiker mit den Eigenschaften einzelner Moleküle.

Bei einer Temperatur von 1.7 K wurden einzelne Perylen-Moleküle, eingebettet in einem *n*-Nonan Wirtskristall, detektiert, spektroskopiert und schliesslich charakterisiert. Dazu wurden sie mit Hilfe des frequenz-verdoppelten Ti:Saphir Laserlichtes in den Singulett-Zustand S₁ angeregt. Der optische Aufbau mit einem sehr lichtempfindlichen Detektor erfasste das bei der Relaxation in den elektronischen Grundzustand S₀ emittierte Fluoreszenz-Photon mit einer totalen Sammeleffizienz von 0.2%.

Die Perylen Moleküle sind bei diesen tiefen Temperaturen in der Matrix eingefroren, so dass sowohl Rotation als auch Translation verhindert sind. Das Absorptions-Maximum eines einzelnen Moleküls war jedoch trotz dieser Fixierung zeitlich nicht stabil, und für dasselbe Molekül wurden oft mehrere Absorptionsfrequenzen zu verschiedenen Zeitpunkten gefunden. Die Häufigkeit des Auftretens verschiedener Absorptionsmaxima für solche "spektral hüpfende" Moleküle war abhängig von der eingestrahlten Laserleistung. Ein Molekül zum Beispiel "hüpfte" spektral etwa alle paar Sekunden (effektiver Bestrahlungsdauer) zwischen drei Absorptionspositionen hin und her, welche auf der Frequenzachse jeweils 50 MHz und 35 MHz auseinander lagen.

Ein fluoreszierendes Molekül, als einzelnes Quantensystem, kann nicht als klassische Lichtquelle interpretiert werden. Solange das Molekül in seinem Singulett-Subsystem bleibt, kann es mit dem cw-Laser optisch gepumpt wer-

den und fluoreszieren. Die Fluoreszenz-Photonen, voneinander getrennt durch Intervalle, welche durch die Fluoreszenz-Lebenszeit bestimmt sind, können dann detektiert werden. Sobald das Molekül jedoch in seinen Triplett-Zustand fällt, werden keine Fluoreszenz-Photonen mehr emittiert. Die folgende Dunkelzeit, die experimentell ebenso zugänglich ist, hängt von der Lebenszeit des besetzten Triplett-Zustandes ab. Zwei unterschiedliche, exponentielle zerfallende Verteilungen von Dunkelperioden wurden gemessen. Deren Zerfallsraten wurden als die inversen Lebenszeiten zweier Triplett Unter-Niveaus interpretiert ($\tau_{T_1, 1} = 4.4 \text{ ms}$ und $\tau_{T_1, 2} = 0.5 \text{ ms}$). Zwei unterschiedliche Bevölkerungsraten, die in ihren Werten von der Pump-Intensität des Lasers abhängig waren, wurden für die beiden Triplett-Subniveaus beobachtet. Aus der Anzahl der Photonen, welche während der Zeit, in der das Molekül im Singulett-Subsystem verweilte, emittiert wurden, konnte die $S_1 \rightarrow T_1$ Interkombinations-Quantenausbeute zu $\Phi_{ISC} = 3.1 \times 10^{-6}$ extrapoliert werden.

Die scharfen Absorptions-Frequenzen einzelner Moleküle sind leicht beeinflussbar durch lokale und äussere Felder. Somit dienen einzelne Moleküle als hochsensitive Sonden zur Untersuchung der sie umgebenden Matrix. Durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes zum Beispiel verschiebt sich die Absorptionsfrequenz des Moleküls reversibel. Die Grösse der Verschiebung ist ein Mass für die (induzierte) Dipolmoment-Differenz und die Polarisierbarkeitsdifferenz des Moleküls zwischen dem Grund- und angeregten Zustand. In Stark-Effekt Messungen an einzelnen Perylen-Molekülen wurden lineare Verschiebungen der Absorptionsmaxima bis zu 400 MHz pro 1 kV/cm angelegter Feldstärke beobachtet. Die grössten gemessene Werte resultierten für induzierte Dipolmoment-Differenzen von 0.6 D und wiesen auf starke (im MV/cm-Bereich) lokale Feldstärken innerhalb des Kristalles hin. Die Verteilung der Verschiebungen war ähnlich für Moleküle innerhalb eines sehr eng begrenzten lokalen Gebietes in der Probe, bei gleicher Polarisation des Anregungslichtes und über einen kleinen Wellenlängenbereiche. Die Verteilung ändert sich jedoch schon dadurch, dass beispielsweise die Polarisation des anregenden Laserlichtes um die Ausbreitungsrichtung gedreht wurde.

“Spektral hüpfende” Moleküle konnten auch während den Stark-Effekt Messungen beobachtet werden. Sie waren durch einen Sprung der Absorptionsmaxima im zweidimensionalen Raum, aufgespannt durch die Laser Frequenz und die angelegte elektrische Feldstärke, erkennbar. Das Molekül und die Störung, welche das Molekül zum “spektralen Hüpfen” bringt, wurden als elektrische Dipole angenommen. Die maximal mögliche Distanz zwischen den zwei Dipolen wurde aus den Messungen zu $r_{\text{max}} \approx 6 \text{ nm}$ abgeschätzt.