

Single molecule spectroscopy

Doctoral Thesis

Author(s):

Croci, Mauro Giulio Luigi

Publication date:

1997

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001850963>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

SINGLE MOLECULE SPECTROSCOPY

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
MAURO GIULIO LUIGI CROCI
Dipl. Chem. ETH
born on January 18, 1966
citizen of Mendrisio (TI)



CalE

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Urs P. Wild, examiner
Prof. Dr. Alfred Bauder, co-examiner

Zürich 1997

Abstract

The ultimate limit of analytical detection in the condensed phase was eventually reached in 1989 by the optical detection of a single chromophore trapped deep in a solid at liquid helium temperatures. Single Molecule Spectroscopy (SMS) removes the ensemble averaging that occurs when large number of molecules are probed at the same time, making the distribution of a physical quantity directly accessible. Furthermore, in this new regime new experiments become possible and new physical behavior might be observed.

The application of pressure changes to a spectroscopic system allows a subtle and reversible change of the environment of the optically active center. The main effect is a modification of the intermolecular interactions due to the reduction of the average separation of the molecules. Single molecules are ideally sensitive probes of changes in their nanoenvironment. The feasibility of such an experiment is demonstrated in this work in the classical SMS system pentacene doped *p*-terphenyl. Single molecules in the inhomogeneously broadened $S_1 \leftarrow S_0$ absorption band of the O_1 site (592.32 nm) were selected. In the low pressure regime ($\Delta p \leq 600$ hPa), all molecules showed a linear and reversible frequency shift to the red, which varied from -0.74 to -1.0 MHz/hPa. To precisely measure the frequency shifts of narrow spectral features over a long period of time a stable external reference was built.

The quest for new matrices and chromophores is crucial to the development of this new spectroscopic tool. A new system for single molecule spectroscopy, terylene doped into benzophenone is presented here and characterized. The peculiarity of this matrix consists of its polymorphism. Single terylene molecules were detected in the polycrystalline phase of the benzophenone host. In the glassy phase of the matrix, single molecules were not resolved. An upper limit for the homogeneous width of the terylene molecules in the glassy phase was obtained from hole-burning experiments.

Single molecules were found to undergo spontaneous and light induced transition frequency changes, even in ordered hosts. Although "spectral diffusion" in amorphous systems was known from previous site selective techniques, it is only with the advent of SMS that these spectral dynamics could be studied with a great detail. Some terylene molecules doped in *n*-hexadecane exhibited a multistate behavior: their $S_1 \leftarrow S_0$ transition frequency was suddenly changing (jumping) to positions tens to hundreds of MHz far away in the time scale of seconds. The data acquisition setup was modified for taking continuous frequency scans of a few milliseconds per point lasting for hours. The "states" of such a molecule were stable in time and the jumping probability was found to be laser power dependent. These molecules were coupled to a few degrees of freedom of the guest/host system. A discussion of the possible origin of these degrees of freedom is presented.

Kurzfassung

Die ultimative Nachweisgrenze in kondensierten Phasen wurde 1989 erreicht mit der optischen Detektion eines einzelnen Farbzentrum, eingefangen in einem Festkörper bei flüssig-Helium-Temperaturen. Einzelmolekülspektroskopie umgeht jegliche Mittelung über einem Ensemble, wie es automatisch stattfindet bei der Untersuchung von vielen Teilchen gleichzeitig. Es wird dann direkt die statistische Verteilung einer physikalischen Grösse zugänglich gemacht. In dieser neuen Auflösung werden neue Experimente ermöglicht und neue physikalische Effekte kommen zum Erscheinen.

Einzelmoleküle sind ideal empfindliche Sonden von kleinen Änderungen in deren unmittelbarer Umgebung. Kleine Druckänderungen an einer Probe verursachen eine subtile und reversible Veränderung der Umgebung der optischen aktiven Verunreinigungen. Der Haupteffekt ist eine Modifikation der intermolekularen Wechselwirkungen, bewirkt durch eine Verkleinerung der mittleren Abstände der Moleküle. Eine Messung vom Druck-Effekt wurde hier im klassischen System Pentazen in *p*-Terphenyl demonstriert. Es wurden einzelnen Moleküle aus der inhomogen verbreiterte $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsbande der O_1 Site (592.32 nm) untersucht. Im kleinen Druckbereich zeigen alle Moleküle eine lineare und reversible Frequenzverschiebung nach kleineren Frequenzen bei steigendem Druck, in der Grösse von -0.74 bis -1.0 MHz/hPa. Um Frequenzverschiebungen kleiner spektraler Strukturen über eine lange Zeitspanne genauer zu messen, wurde eine externe Referenzkavität gebaut und aktiv an einen stabilen Laser gekoppelt.

Die Suche nach neuen Matrizen und Chromophoren ist entscheidend für die zukünftige Entwicklung dieses neuen spektroskopischen Werkzeugs. Ein neues System für Einzelmolekülspektroskopie, Benzophenon dotiert mit Terrylen, wurde hier vorgestellt und charakterisiert. Es handelt sich um eine polymorphe Matrix. Einzelne Terrylen-Moleküle wurden in der polykrystallinen Phase detektiert. In der Glasphase der Gastmatrix wurden keine einzelnen Moleküle aufgelöst. Die obere Grenze für die Linienbreite in dieser amorphen Phase wurde aus Lochbrennenexperimenten abgeschätzt.

Einzelne Moleküle wiesen spontane oder lichtinduzierte Übergangsfrequenzänderungen auf, und dies auch in geordneten Systemen. Das bekannte Phänomen der "spektrale Diffusion", besser benannt spektralen Dynamik, bekannt aus früheren seitenselektiven Methoden in amorphen Matrizen, konnte nun erstmals mit Einzelmolekülspektroskopie detailliert charakterisiert werden. Einige Terrylen Moleküle eingebaut in *n*-Hexadekan zeigten ein dynamisches Verhalten mit diskreten Zuständen: ihre $S_1 \leftarrow S_0$ Uebergangsfrequenz wechselte sprunghaft zu Werten zehn bis hundert von MHz entfernt in einer Zeitspanne von Sekunden. Die Messapparatur wurde modifiziert um eine kontinuierliche stundenlangen Registrierung von Frequenzscans mit einer zeitlichen

Auflösung von wenigen Millisekunden per Punkt zu erlauben. Diese "Zustände" blieben stabil in der Zeit und die Sprungwahrscheinlichkeit war von der Anregungsintensität abhängig. Diese Moleküle sind gekoppelt an wenige Freiheitsgrade des Wirt/Gast Systems. Es wurde spekuliert über den möglichen Ursprung dieser Freiheitsgrade.

Riassunto

Il limite ultimo nella detezione analitica in fasi condensate è stato raggiunto nel 1989 con la detezione ottica di un singolo cromoforo intrappolato all'interno di un solido a temperature di alcuni gradi Kelvin. La spettroscopia di singole molecole evita ogni media statistica su un insieme, come la si ottiene automaticamente in esperimenti spettroscopici classici, rendendo così la distribuzione statistica di una grandezza fisica direttamente accessibile. Inoltre, a questo nuovo limite, si rendono possibili nuovi esperimenti e vengono osservati nuovi effetti.

Singole molecole sono sonde idealmente sensibili a piccole perturbazioni nelle loro vicinanze. Cambiamenti di pressione applicati a un sistema spettroscopico provocano leggere perturbazioni dell'ambiente locale di un'impurità attiva otticamente. L'effetto principale è quello di modificare le interazioni intermolecolari variando le distanze fra le molecole. La misurazione dell'effetto della pressione sugli spettri di singole molecole è stata dimostrata in questo lavoro nel sistema classico pentacene in *p*-terfenile. Sono state studiate singole molecole appartenenti alla banda inomogenea del sito O_1 (592.32 nm). A bassa pressione la frequenza di risonanza di tutte le molecole si spostava verso basse energie proporzionalmente all'aumento di pressione applicato, ed in maniera reversibile. La grandezza del coefficiente di proporzionalità variava da -0.74 a -1.0 MHz/hPa. Per poter misurare la posizione di segnali spettrali per un lungo periodo in maniera precisa è stata costruita una cavità esterna, stabilizzata attivamente a un laser di riferimento.

La ricerca di nuove matrici e di cromofori è di fondamentale importanza per lo sviluppo di questa nuova tecnica spettroscopica. Un nuovo sistema, in cui la spettroscopia di singole molecole è possibile, viene qui presentato e caratterizzato. La peculiarità di questa matrice consiste nel suo polimorfismo. Singole molecole sono state detettate nella sua fase policristallina ma non nella fase amorfa. Esperimenti con buchi spettrali nella fase amorfa sono stati effettuati per ottenere indicazioni sulla larghezza di banda omogenea.

Si è osservato sin dall'inizio che alcune singole molecole cambiavano la loro frequenza di transizione anche in sistemi ordinati in maniera spontanea o indotta dall'assorbimento di luce. Anche se questa dinamica spettrale era già conosciuta con il nome di "diffusione spettrale" in esperimenti con tecniche di selezione di banda, è stato solo con l'avvento della spettroscopia di singole molecole che una sua dettagliata caratterizzazione si è resa possibile. Alcune molecole di terrylene drogate in *n*-esadecano avevano diversi stati: la loro frequenza di transizione $S_1 \leftarrow S_0$ variava alcune volte per minuto, improvvisamente, saltando a nuove posizioni lontane da alcune decine a poche centinaia di MHz. Questi stati erano stabili nel tempo, e la frequenza dei salti cresceva all'aumentare dell'intensità dell'eccitazione.