

# Abbildende Einzelmolekül- Spektroskopie von Terrylen

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Irgartinger, Thomas Hermann Alban

**Publication date:**

1997

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001855087>

**Rights / license:**

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

Diss. ETH Nr. 12305

ABBILDENDE EINZELMOLEKÜL-SPEKTROSKOPIE  
VON TERRYLEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Thomas Hermann Alban Irgartinger

Diplom-Physiker, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

geboren am 5. November 1967

deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. U. P. Wild, Referent

Prof. Dr. M. Quack, Korreferent

Zürich 1997

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der orts aufgelösten Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie einzelner Moleküle. Die apparative Voraussetzung für effiziente spektroskopische Untersuchungen dieser Art war ein Mikroskop für den Einsatz bei tiefen Temperaturen, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Diese Optik besteht aus den Linsen eines kommerziellen Mikroskopobjektivs, die für den Einsatz bei tiefen Temperaturen ( $T < 10$  K) angepaßt wurden. Das Mikroskop zeichnet sich durch eine hohe Sammeffizienz aus, und es besitzt trotz der unkonventionellen Anwendung im flüssigen Helium ein gutes Auflösungsvermögen, mit Werten größer als  $1.6 \mu\text{m}$ . Ein sehr empfindlicher Kameradetektor gestattet die, in zwei räumlichen Dimensionen aufgelöste, Detektion der Probenfluoreszenz.

Dieser Mikroskopaufbau wurde einerseits eingesetzt, um die räumliche Verteilung der fluoreszierenden Terrylen Moleküle in Alkanmatrizen mit Strukturen der Probe zu vergleichen, welche im Transmissionsbild der Probe zu erkennen sind. In einem Polarisationsexperiment wurde eine bevorzugte Orientierung des Übergangsdipolmoments der Terrylenmoleküle in n-Hexadekan ermittelt. Die Eigenschaften der einzelnen Moleküle waren unabhängig von den im Weißlichtbild sichtbaren Strukturen. Die Strukturierung der n-Alkanproben konnte durch Beobachtung des Einfrierprozesses auf das Kristallwachstum der Probe und auf Ribbildung durch thermische Spannungen in der Probe zurückgeführt werden.

Andererseits war der Mikroskopaufbau das apparative Kernstück zur parallelen Spektroskopie einer großen Anzahl einzelner Moleküle. Er ermöglichte eine effiziente Analyse vieler Moleküle unter äquivalenten Bedingungen. Auf diese Weise gelang die Einteilung der spektralen Dynamik von bis zu siebzig einzelnen Molekülen in Gruppen mit irreversiblen, reversiblen und konstan-

tem Verhalten.

Die detaillierte Analyse der spektralen Dynamik eines einzelnen Moleküls zeigte, daß dieses Molekül nur zwischen zwei diskreten Resonanzfrequenzen mit  $(157 \pm 10)$  MHz Abstand hin und her sprang. Durch Veränderung der Intensität des Anregungslichts ließ sich die Verweildauer des Moleküls in den beiden Zuständen gezielt beeinflussen. Unter den geschilderten Rahmenbedingungen erlaubt dieses Experiment die aktive Kontrolle der Frequenzposition eines einzelnen Moleküls. Aus den Resultaten der beiden Experimente folgt, daß die spektrale Dynamik von Terrylenmolekülen in einer Hexadekanmatrix licht-induziert ist.

Als weitere ortsselektive Technik wurde die optische Nahfeldspektroskopie bei tiefen Temperaturen eingesetzt. Hierbei dient eine Glasfaserspitze mit wenigen zehn Nanometern Durchmesser als Lichtquelle, welche kleiner als das klassische optische Auflösungsvermögen ist. Mit dieser Technik wurde die Möglichkeit zur Adressierung einzelner Pentacenmoleküle und deren Beeinflussung mit Hilfe des Stark Effektes demonstriert.

Die Fluoreszenzmikroskopie kam bei tiefen Temperaturen weiterhin zum Einsatz, um die Wechselwirkung zwischen Terrylenmolekülen und der umgebenden Festkörpermatrix, durch Analyse der Linienbreiten einzelner Moleküle, zu studieren. Die Linienbreiten als Funktion der Proben temperatur lassen sich durch ein exponentielles Gesetz beschreiben. Dieses Verhalten zeigt an, daß der Verbreiterungsmechanismus in den Shpol'skii Matrizen, Dekan und Hexadekan, durch Kopplung zwischen quasilokalen Phononen und den Elektronen der Dotierungsmoleküle dominiert wird. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Ensemblemessungen ergibt für Terrylen in Dekan eine Aktivierungsenergie von  $\Delta E = (26 \pm 3) (h c)/cm$ . In der Hexadekanmatrix ergibt sich  $\Delta E = (18 \pm 2) (h c)/cm$ . Diese stimmt mit den Resultaten überein, die

aus den Messungen zum Temperaturverhalten weniger Einzelmoleküle ermittelt wurden. Diese Aktivierungsenergien werden weiterhin durch die Abstände der Phononenstrukturen von der entsprechenden ZPL gestützt, die sich in Spektren von Proben mit einer großen Anzahl Moleküle finden. Trägt man die Zahl der Moleküle als Funktion ihrer Linienbreite auf, so erhält man bei allen untersuchten Temperaturen zwischen 2K und 10K eine Verteilung dieser Werte. Dieses Resultat ( $T=2K$ ) deutet darauf hin, daß zur Linienbreite der Moleküle zusätzliche Prozesse beitragen, wie die, welche sich durch Wechselwirkung der Terrylenelemente mit Zweiniveausystemen (TLS) in der Matrix beschreiben lassen.

## ABSTRACT

The topic of the work presented here is the fluorescence excitation spectroscopy of single molecules spatially resolved in two dimensions. The technical requirement for efficient spectroscopic investigations was a low temperature microscope, which was developed in the context of this work. The optical system consisted of a commercially available microscope objective which was adapted for the use at low temperatures ( $T < 10$  K). The objective had a high collection efficiency, and despite the unusual conditions of the use in liquid helium, a resolving power of  $1.6 \mu\text{m}$  was reached. A very sensitive camera detector enabled the spatially resolved detection of the sample fluorescence.

The microscope setup was used to study the distribution of terylene molecules in alkane matrices. This distribution was compared with the structure of the sample which was observed in white light images. A polarization experiment showed that the transition dipole moment of terylene molecules in n-hexadecane samples had a preferential orientation. The properties of single molecules were independent of the sample structure which was observed. The structures of the n-alkane samples were explained by monitoring the solidification process of the sample. They were attributed to crystal growth and the formation of cracks under the stress of thermal expansion.

The microscope setup served as a parallel detector for the simultaneous spectroscopy of single molecules. It allows for an efficient analysis of a large number of molecules under similar experimental conditions. It was possible to classify the spectral dynamics of up to seventy molecules into groups with irreversible, reversible and constant spectral dynamics.

To get further information, the spectral dynamics of one individual molecule was thoroughly studied. It was found that it jumped back and forth between two spectral positions which were separated by  $(157 \pm 10)$  MHz. The time which

the molecule spent in these states was manipulated by changing the intensity of the illuminating light. Under the given conditions this experiment provided an active control of the frequency position of a single molecule. The results described above led to the conclusion that spectral jumps of single terrylene molecules in a hexadecane matrix are light induced.

Optical near-field spectroscopy was applied at low temperatures as a further spatially selective experimental technique. A fiber tip with a few tens of nanometers in diameter served as a light source, which was smaller than the classical optical resolution limit. Direct addressing of a single pentacene molecule and its manipulation by the Stark effect were demonstrated with this technique.

Low temperature fluorescence microscopy was further used to study the interaction between a single terrylene molecule and its surrounding matrix by analysing the linewidths of single emitters. The linewidths of single terrylene molecules in alkane matrices as a function of temperature can be described by an exponential law. This behaviour indicated that the broadening mechanism was dominated by the interaction of electrons and quasilocal phonons. Detailed analysis of the temperature dependence of the ensemble averaged results gave an activation energy of  $\Delta E = 26 \pm 3$  (h c)/cm for terrylene in decane and  $\Delta E = 18 \pm 2$  (h c)/cm for terrylene in hexadecane. These results agreed with the conclusions of the measurements of a few single molecules. They were supported by bulk sample measurements where phonon structures with corresponding energies were found. A plot of the number of molecules versus their linewidth gave for every point in temperature between 2 K and 10 K a distribution of the linewidths. This fact indicated that additional processes contribute to the linewidth (T=2K), like the interaction of individual molecules with so-called Two Level Systems in the matrix.