

Diss. ETH No. 12934

Spectral dynamics of single molecules

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

Hermann Bach

Diplom Chemiker, Philipps Universität Marburg

born January 9, 1969 in Mainz
Germany

Accepted on the recommendation of :

Prof. Dr. Urs P. Wild, Examiner

Prof. Dr. Frédéric Merkt, Co-examiner

Zürich 1998

Abstract

Single-molecule spectroscopy is employed to investigate dynamical interactions between spectroscopic probes and the host matrix. At liquid helium temperatures, the fluorescence excitation spectra of the probes are very narrow ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) and allow for the sensitive observation of effects that perturb the optical transition frequency. In particular, the frequency response of single probe molecules to controlled local perturbations in their environment is examined in this thesis. This new experimental approach provides an additional parameter for the analysis and the interpretation of spectral dynamics data, thus supplementing our understanding of probe-matrix interactions and simultaneously examining the prospect of controlled manipulation on the molecular level with optical methods.

A fluorescence microscope for the efficient monitoring of many molecules in parallel has been developed, which facilitates the search for molecules exhibiting interesting spectroscopic properties. It comprises a microscope objective adapted to working in superfluid helium, a video camera with image intensifier, an image processor, and a video disk to store up to 32000 frames. This setup allows the recording of fluorescence images as a function of time, laser frequency, and an externally applied electric field. For the purpose of illustration, it has been employed for tracing time dependent fluorescence excitation spectra of several tens of terrylene molecules in n-hexadecane in parallel. Microscopy has also been employed to illustrate the close relationship between the complementary techniques of spectral hole-burning and single molecule spectroscopy. The system terrylene in n-octane was chosen for this experiment. The spectral holewidth, as well as the single molecule linewidth distribution for 700 molecules are obtained from the analysis of a series of fluorescence images recorded during a laser frequency scan after spectral hole-burning. The accordance of the holewidth and the average linewidth shows that the SMS data of a few hundred molecules provide equivalent and representative information when compared to the results of a conventional spectral hole-burning experiment. Furthermore, it is demonstrated using terrylene molecules in naphthalene that also the fluorescence emission spectra of several molecules can be measured in parallel by employing spectral imaging.

Using the fluorescence microscope to select probe molecules exhibiting interesting behavior, electronic excitation transport processes have been monitored for the first time on the molecular level. In particular, the triplet exciton dynamics in naphthalene crystals doped with single terrylene molecules as local probes are investigated. Terrylene in naphthalene is a new guest-host system for single-molecule spectroscopy exhibiting very stable single molecule absorption lines. One spectroscopic site centered at 574.3 nm with an inhomogeneous bandwidth of about

220 GHz is observed. The average single-molecule linewidth is 60 MHz. Subsequent to triplet excitation of the matrix, reversible frequency excursions of the resonance frequency of probe molecules are observed for several seconds. For one molecule, the frequency excursions could be traced over 74 consecutive matrix excitation cycles. Analysis based on statistical models involving stationary and migrating excitations indicates that the data are consistent with an excitation migration model with a funnel of excitation trap sites of lower and lower energy approaching the impurity molecule. In order to examine the sensitivity of terrylene molecules to the perturbations, the Stark effect has been measured for several tens of molecules. Linear and quadratic Stark shifts with positive and negative signs are found. The average absolute linear Stark shift component is $2.8 \text{ MHz}/(\text{kVcm}^{-1})$ and the average absolute quadratic Stark shift component is $0.1 \text{ MHz}/(\text{kVcm}^{-1})^2$ corresponding to an average matrix induced dipole moment difference $\Delta\mu_E = 0.01$ Debye and an average polarizability difference $\Delta\alpha_E = 5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ (50 \AA^3) between the S_0 and S_1 states of terrylene. Since the electric field was only applied in one direction, these values are the components of the actual differences along the electric field direction. Using the dipole moment difference and estimating the corresponding value for naphthalene, the electrostatic interaction between probe and perturber is calculated. Stark shifting of the terrylene line by the electric dipole moment of the trapped excitations would be of the correct order of magnitude and could thus contribute to the interaction mechanism.

In order to examine the intermolecular interactions between two molecules, the effect of triplet excitation of naphthalene (triphenylene) on the $S_1 \leftarrow S_0$ transition frequency of perylene is probed on the level of single bichromophore molecules where the spectroscopic probe (perylene) and the perturber (naphthalene, triphenylene) are covalently linked by an alkyl chain ($(\text{CH}_2)_8 - (\text{CH}_2)_{23}$). The bichromophores have been synthesized by organic chemists for this project. N-heptane and n-octane were chosen as matrices. Reversible frequency shifts of the probe transition frequency upon perturber triplet excitation are simultaneously observed for several tens of molecules at constant laser frequency using the microscope. Statistical analysis of the data shows that the absorption lines shifted into resonance upon triplet excitation vanish during the perturber triplet decay that is simultaneously monitored by recording the phosphorescence signal. It is therefore concluded that the frequency shifts of the perylene moiety line of single bichromophore molecules in and out of resonance are caused by excitation and relaxation of the perturber moiety triplet state. This experiment opens a new perspective for single molecule spectroscopy. Besides investigations of the interaction of single probe molecules with their local environment, detailed studies of intermolecular interactions in artificial model systems are also feasible. In principle, this approach allows for the examination of electric and strain fields on molecular scales in a defined and thus quantitative way and might yield important information regarding manipulation

of molecular structures with optical methods. For one bichromophore comprising perylene and naphthalene linked by a $(\text{CH}_2)_{12}$ -alkyl chain, the Stark shift of the perylene moiety absorption line is measured for a few hundred molecules. Linear Stark shifts corresponding to average dipole moment differences of 0.8 Debye are found. The estimation of the dipolar coupling between probe and perturber based on this value shows that the magnitude of the frequency shifts are probably too large to be measured within the triplet state lifetime of the perturber.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die dynamische Wechselwirkung zwischen spektroskopischen Sonden und Festkörpermatrix mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie untersucht. Da die Fluoreszenzanregungsspektren der Sonden bei 1.8 K sehr schmal sind ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), können dynamische Effekte, die zu einer Änderung der optischen Resonanzfrequenz führen, mit grosser Empfindlichkeit gemessen werden. Ziel dieser Arbeit war es, die Wechselwirkung einzelner Sondenmoleküle mit lokalen, kontrollierten Störungen in der unmittelbaren Umgebung der Sonde zu untersuchen. Dieser neuartige Ansatz zur Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkung bietet zwei Vorteile. Einmal wird die Interpretation der spektroskopischen Daten dadurch erleichtert, dass die Ursache der spektralen Dynamik der Sonde bekannt ist. Ferner kann mit Hilfe derartiger Experimente die Möglichkeit der kontrollierten Manipulation der intermolekularen Wechselwirkung auf molekularer Ebene geprüft werden.

Zunächst wurde ein Fluoreszenzmikroskop weiterentwickelt, das die gleichzeitige Beobachtung mehrerer Moleküle erlaubt und damit die Suche nach Molekülen mit interessanten spektroskopischen Eigenschaften vereinfacht. Das Mikroskop besteht aus einem für Tieftemperaturanwendungen modifizierten Mikroskopobjektiv, einer Videokamera mit Bildverstärker, einem Bildprozessor und einem Videobildspeicher mit einer Kapazität von 32000 Bildern. Damit können Fluoreszenzbilder als Funktion der Zeit, der Laserfrequenz oder eines externen elektrischen Feldes aufgenommen werden. Die Vorteile dieses Versuchsaufbaus wurden durch die parallele Messung der zeitabhängigen Fluoreszenzanregungsspektren mehrerer Terrylen-Moleküle in n-hexadekan demonstriert. Ferner gelang es mit Hilfe des Mikroskops, die Verwandtschaft der beiden komplementären Methoden des spektralen Lochbrennens und der Einzelmolekülspektroskopie am System Terrylen in n-oktan aufzuzeigen. Durch die Analyse der Fluoreszenzbilder eines Anregungsspektrums nach dem Lochbrennprozess konnten sowohl die spektrale Lochbreite als auch die Linienbreiten für 700 Moleküle erfasst werden. Die Lochbreite und die mittlere Linienbreite stimmten gut überein. Dies zeigt, dass Experimente mit einigen hundert einzelnen Molekülen im Vergleich zum spektralen Lochbrennen äquivalente und repräsentative Ergebnisse liefern. Auch Emissionsspektren konnten gleichzeitig für mehrere Terrylen-Moleküle in Naphthalin durch spektrales Abbilden aufgenommen werden.

Mit Hilfe der Einzelmolekülmikroskopie wurden erstmals Energietransportprozesse auf molekularer Ebene untersucht. Als Modellsystem wurde Terrylen in Naphthalin ausgewählt. Einzelne Terrylen Moleküle dienen hier als Sonden für den Transport von Triplet-Anregungen im Naphthalin-Kristall. Terrylen in Naphthalin ist ein neues Wirt-Gast-System für die

Einzelmolekülspektroskopie, das sich durch die besondere spektrale Stabilität der Moleküle auszeichnet. Das Zentrum der Absorptionsbande liegt bei 574.3 nm, die inhomogene Linienbreite beträgt 220 GHz und die mittlere Linienbreite einzelner Moleküle 60 MHz. Nach der Triplet-Excitonenanregung wurden reversible Frequenzauslenkungen von Terrylen-Molekülen im Zeitraum von Sekunden beobachtet, in einem Fall für 74 aufeinanderfolgende Matrixanregungen. Der Vergleich der Daten mit Modellrechnungen zeigt, dass die spektrale Dynamik durch Wanderung der Triplet-Anregungen in einem Trichter aus Anregungsfallen in der unmittelbaren Nähe der Sonde erklärt werden kann. Um die Empfindlichkeit der Terrylen-Sonden auf Störungen zu untersuchen, wurde der Stark-Effekt für mehrere Moleküle gemessen. Sowohl lineare als auch quadratische Stark-Effekte mit positiven und negativen Vorzeichen wurden beobachtet. Im Mittel beträgt der Absolutwert des linearen Stark-Verschiebungskoeffizienten $2.8 \text{ MHz}/(\text{kVcm}^{-1})$ und der Absolutwert des quadratischen Verschiebungskoeffizienten $0.1 \text{ MHz}/(\text{kVcm}^{-1})^2$. Diese Werte entsprechen einer mittleren, matrixinduzierten Dipolmomentdifferenz $\Delta\mu_E = 0.01$ Debye beziehungsweise einer mittleren Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha_E = 5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ (50 \AA^3) zwischen dem S_0 - und dem S_1 -Zustand von Terrylen. Das elektrische Feld wurde bei diesen Messungen entlang einer Raumachse angelegt; die Werte sind daher die Komponenten der jeweiligen Differenzen entlang der Feldrichtung. Mit Hilfe der Dipolmomentdifferenz und einer Abschätzung der entsprechenden Differenz für Naphthalin konnte die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Sonde und Störung berechnet werden. Eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Terrylen-Sonde und benachbarten Matrixmolekülen würde zu einer Frequenzauslenkung in der beobachteten Größenordnung führen und könnte daher einen Beitrag zum Wechselwirkungsmechanismus liefern.

Um die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen zu untersuchen, wurden Experimente mit einzelnen Bichromophor-Molekülen in n-Alkan Matrizen (n-heptan, n-oktan) durchgeführt. Die Bichromophor-Moleküle bestehen aus einer Sonde (Perylen) und einem kovalent über eine Alkylkette ($(\text{CH}_2)_8$ -(CH_2)₂₃) gebundenen Störmolekül (Naphthalin, Triphenylen) und wurden von organischen Chemikern speziell für diesen Zweck synthetisiert. In diesem Experiment wurde die Frequenzantwort mehrerer Perylen-Moleküle auf die Triplet-Anregung des Störmoleküls bei fester Laserfrequenz mit Hilfe des Mikroskops gemessen. Reversible Frequenzsprünge der Sonde durch Triplet-Anregung des Störmoleküls konnten auch hier beobachtet werden. Die statistische Analyse der Daten ergab, dass diejenigen Perylen-Absorptionsbanden, die durch Triplet-Anregung von Naphthalin (Triphenylen) in Resonanz mit dem Laser verschoben wurden, innerhalb der Triplet-Lebenszeit, die gleichzeitig durch das Abklingen der Phosphoreszenz gemessen wurde, wieder verschwanden. Die Frequenzsprünge können daher auf die reversible Störung der Resonanzfrequenz der Sonde durch Triplet-Anregung und Relaxation des

Störmoleküls zurückgeführt werden. Dies zeigt, dass spektroskopische Untersuchungen auch an komplexeren Systemen auf der Ebene einzelner Moleküle durchgeführt werden können, und prinzipiell die Möglichkeit der kontrollierten Manipulation von Materie auf der Basis solcher Strukturen besteht. Für einen der Bichromophore, bestehend aus Perylen und Naphthalin, die mit einer $(\text{CH}_2)_{12}$ -Alkylkette verknüpft sind, wurde der Stark-Effekt der Perylen-Linie für mehrere hundert Moleküle gemessen. Es wurden lineare Linienverschiebungen beobachtet, die einer Dipolmomentdifferenz von 0.8 Debye entsprechen. Die Abschätzung der dipolaren Kopplung zwischen Sonde und Störmolekül legt den Schluss nahe, dass die Triplet-induzierte Frequenzverschiebung innerhalb der kurzen Triplet-Lebenszeit im Bereich weniger Sekunden nicht beobachtet werden kann.