

Scattering & and absorption of light by a single molecule under a subwavelength aperture

Doctoral Thesis

Author(s):

Gerhardt, Ilija

Publication date:

2006

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005279519>

Rights / license:

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

DISS. ETH NO. 16812

Scattering & Absorption of Light
by a Single Molecule
under a Subwavelength Aperture

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

ILJA GERHARDT

Dipl. Chem.
Humboldt University Berlin

born 11th November 1971

citizen of Germany

Prof. Vahid Sandoghdar, examiner
Prof. Tilman Esslinger, co-examiner

2006

Summary

In this dissertation an experiment is introduced, in which a single dye molecule is excited in the optical near field of a subwavelength aperture under cryogenic conditions. The response of the molecule is observed as a fingerprint on the excitation beam and by its red-shifted fluorescence. The experiment reveals an efficient coupling between the excitation light and the molecule.

Single molecule spectroscopy was developed at the end of the 1980s. The first experiments were performed in an absorptive configuration. The detection of molecules was achieved by focusing a laser beam down to a few micrometers and cooling down the sample to liquid helium temperatures. In order to record the weak fingerprint of the molecule on the laser beam, a double lock-in detection was used. Today single molecule spectroscopy is usually performed as fluorescence excitation spectroscopy. The molecules are detected by their red-shifted fluorescence and the excitation light is blocked by an optical long-pass filter. This allows a high signal-to-noise ratio in the detection and spectroscopy of single molecules, although at the cost of sacrificing the information on the narrow-band emission of the zero-phonon line.

In many applications it is desirable to detect a quantum emitter directly in transmission. Textbook formulae suggest that in order to observe the effect of a single molecule on a laser beam, one has to focus it tightly on a region comparable to the absorption cross-section. It turns out, that in practice, this is more subtle. In this thesis the main issues are discussed and experimental results in the method of targeting the absorption cross-section of a single molecule are shown. In our configuration we use a pulled and metal coated glass fiber with a subwavelength aperture at its end to excite single DBATT (dibenzanthanthrene) molecules in the near field. By cooling the sample to below 2K, we achieve narrow zero-phonon transitions and therefore large absorption cross-sections. Our experiments show the first extinction measurements of light in the near field of a single molecule with no further noise suppressing elements. The results show an effect that is more than 3 orders of magnitude larger than in other absorption type experiments on a single molecule, demonstrating the efficient coupling of light with a single emitter in the near field. This technique might also be applied to quantum dots or systems with very small STOKES shifts.

Zusammenfassung

In dieser Dissertation wird ein Experiment vorgestellt, in dem ein einzelnes Farbstoffmolekül im optischen Nahfeld einer subwellenlängengrossen Apertur bei tiefen Temperaturen angeregt wird. Die spektrale Antwort des Moleküls wird sowohl auf der Anregungswellenlänge, als auch über die Detektion der rotverschobenen Fluoreszenz gemessen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine starke Wechselwirkung vom eingestrahnten Licht mit dem Molekül.

Einzelmolekülspektroskopie wurde Ende der 1980er Jahre entwickelt. Die ersten Experimente wurden mit einer Transmissionsmessung realisiert, in dem der anregende Laserstrahl auf einen kleinen, Mikrometer grossen Punkt fokussiert wurde und in dem die Probe auf flüssig Heliumtemperatur abgekühlt wurde. Um den schwachen Effekt auf den anregenden Laserstrahl zu messen, wurde in diesem Experiment eine spezielle Modulationstechnik eingesetzt.

Heutzutage wird Einzelmolekülspektroskopie normalerweise als Fluoreszenzanregungsspektroskopie realisiert. Einzelne Moleküle werden über ihre rotverschobene Fluoreszenz detektiert, wohingegen das Anregungslicht effektiv mit einem Langpassfilter geblockt werden kann. Diese Methode erlaubt ein sehr hohes Signal-Rausch-Verhältnis bei der Einzelmoleküldetektion, allerdings kann die kohärente Reaktion des Moleküls auf der Anregungswellenlänge nicht mehr beobachtet werden.

In vielen Anwendungen wäre es hingegen wünschenswert ein einzelnes Quantensystem direkt in Transmission zu detektieren. Um eine optimale Kopplung zu erreichen, scheint es lediglich nötig zu sein den Anregungsstrahl auf die Grösse des Absorptionsquerschnitts zu fokussieren. Leider ist die Beschreibung des Absorptionsquerschnitts jedoch nur für die Anregung mit einer ebenen Lichtwelle definiert.

In der vorliegenden Arbeit sind die Grundlagen der Einzelmolekültransmissionspektroskopie erörtert und mehrere Versuche vorgestellt. In diesen wird eine metallbedampfte Glasfaser mit einer subwellenlängengrossen Apertur benutzt, um ein einzelnes DBATT (Dibenzanthanthren) Molekül anzuregen. In dem die Probe unter 2K gekühlt wird, zeigt das Molekül sehr schmalbandige Übergänge und einen sehr grossen Absorptionsquerschnitt. In dieser Arbeit werden die ersten direkten Extinktionsmessungen an einem einzelnen Molekül vorgestellt, in denen vollständig auf rauschunterdrückende Modulationstechniken verzichtet werden konnte. Das gemessene Signal von einem einzelnen Molekül ist mehr als 3 Grössenordnungen grösser, als alle vorhergehenden Messungen in Transmission an Einzelmolekülen und zeigt eine effektive Kopplung von Licht an ein einzelnes Molekül im optischen Nahfeld. Die vorgestellte Technik kann auf Messungen an Quantenpunkten oder an Molekülen mit einer kleiner Stokesverschiebung erweitert werden.