ETH zürich

ETH Library

Two-photon single molecule spectroscopy

Doctoral Thesis

Author(s):
Walser, Daniel

Publication date:
1999

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-003833152

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No. 13323

Two-Photon Single Molecule Spectroscopy

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

Daniel Walser

Dipl. Natw. ETH

born March 3, 1969

citizen of Grabs (SG)

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Urs P. Wild, Examiner

Prof. Dr. Frédéric Merkt, Co-examiner

Zürich 1999

Abstract

The field of optical probing of individual molecules has been rapidly growing and diversifying during the last decade and has attracted the interest of researchers from various disciplines. Several techniques have been applied to detect single molecules in different environments. Spectroscopic investigations on individual absorbers remove the ensemble averaging that occurs when a whole population is probed simultaneously, and can directly provide the distribution and time trajectory of an observable. Of particular interest in this regard are optical resonance frequency fluctuations of single dopants in a solid environment, which occur due to guest–host interactions.

This thesis is concerned with two-photon excitation spectroscopy of single dopant molecules in a solid matrix. Two-photon absorption is one of the most basic non-linear optical processes and its study on the level of a single quantum system is of fundamental interest. Further, two-photon confocal microscopy is a technique featuring a reduced background if compared with conventional confocal microscopy. Its use for single-molecule imaging opens many possibilities to investigate new materials. One subject of this work is the demonstration of two-photon excitation as an additional technique for single-molecule spectroscopy, and the study of the molecular response to effects which are particularly related to two-photon excitation.

Two-photon spectroscopy of single diphenyloctatetraene molecules in a n-tetradecane matrix was accomplished at cryogenic temperatures. The experiment was made possible by means of a confocal optical design providing a low background and a high photon collection efficiency. Further, the right choice of chromophore–matrix pair was of crucial importance. By comparing one- and two-photon spectra of the same electronic transition, interactions between the individual molecules and the solid matrix were investigated, with the main focus on IR-induced spectral dynamics in two-photon experiments. Studies of spectral features as a function of temperature and laser power showed the importance of four mechanisms for the analysis of two-photon spectra: (i) the ac-Stark shift at intense laser irradiation, (ii) the activation of local phonons by a laser-induced heating in the excitation volume, (iii) the interaction with non-equilibrium phonons, and (iv) dynamics of tunneling two-level systems that are accelerated by the IR irradiation and the non-equilibrium conditions in the sample.

Another subject of this work is the development of a novel spectroscopic technique that is based on the autocorrelation of fast frequency scans. The method allows for the determination of single-molecule line-shapes at time resolutions down to microseconds. Its application to two-photon excitation of diphenyloctatetraene revealed a line narrowing with decreasing measuring times. This effect was attributed to IR-induced spectral diffusion processes which saturate on a time scale of a second. This kind of spectral diffusion was absent in corresponding one-photon spectra. The new correlation technique appears to be a powerful tool for the study of all kinds of single-molecule time trajectories.

Kurzfassung

Optische Messungen an einzelnen Molekülen haben sich im vergangenen Jahrzehnt zu einem schnell wachsenden und diversifizierenden Forschungsgebiet entwickelt und das Interesse von Wissenschaftlern aus verschiedenen Disziplinen geweckt. Spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Molekülen heben die Mittelung über ein Ensemble auf, welche immer auftritt, wenn eine Messung an einer ganzen Population vorgenommen wird. Damit wird sowohl die Verteilung einer physikalischen Messgrösse als auch deren Zeit-Trajektorie direkt zugänglich. Von besonderem Interesse in diesem Zusammenhang sind Fluktuationen der optischen Resonanzfrequenz einer einzelnen Dotierung im Festkörper, die aufgrund von Gast–Wirt Wechselwirkungen auftreten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Zwei-Photonen Anregungs-Spektroskopie einzelner Dotierungsmoleküle in einer festen Matrix. Die Zwei-Photonen-Absorption ist einer der fundamentalsten nicht-linearen optischen Prozesse; deren Erforschung anhand einzelner Quantensysteme ist von grundlegendem Interesse. Die Zwei-Photonen Konfokal-Mikroskopie zeichnet sich im Vergleich zu konventioneller konfokaler Mikroskopie durch einen reduzierten Untergrund aus. Die Verwendung dieser Technik für die abbildende Detektion von Einzelmolekülen würde neuartige Möglichkeiten bei der Untersuchung neuer Materialien eröffnen. Ein Teilaspekt dieser Arbeit war, Zwei-Photonen-Anregung als eine weitere Technik für die Spektroskopie an einzelnen Molekülen zu realisieren. Des weiteren sollten Änderungen ihrer Spektrallinien untersucht werden, die speziell im Zusammenhang mit der Zwei-Photonen-Anregung auftreten.

Mit Hilfe eines konfokalen optischen Aufbaus, der einen tiefen Untergrund und eine hohe Photonenausbeute liefert, gelang es, einzelne Diphenyloktatetraen-Moleküle in n-Tetradekan mittels Zwei-Photonen-Spektroskopie zu untersuchen. Dabei war die richtige Wahl des Gast–Wirt Systems von äusserster Wichtigkeit, und die Probe musste auf flüssig-helium Temperatur abgekühlt werden. Anhand von Vergleichen der spektralen Linienformen unter Ein- und Zwei-Photonen-Anregung desselben elektronischen Übergangs wurden Wechselwirkungen zwischen Einzelmolekülen und der Matrix erforscht. Besonderes Interesse galt der IR-induzierten spektralen Dynamik in Experimenten mit zwei Photonen. Untersuchungen in Abhängigkeit der Probentemperatur und der Laserleistung zeigten die Bedeutung von vier Mechanismen für die Analyse von zwei-Photonen-Spektren: (i) des ac-Stark Effekts bei hohen Laserintensitäten, (ii) der Aktivierung von lokalen Phononen infolge eines laser-induzierten Temperaturanstiegs im angeregten Probevolumen, (iii) der Wechselwirkung mit Nicht-Gleichgewichts-Phononen, und (iv) der Dynamik von Tunnel-Systemen in der Matrix,

welche beschleunigt ist durch die IR-Einstrahlung und die Nicht-Gleichgewichtsbedingungen in der Probe.

Ein weiterer Teilaspekt dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuartigen spektroskopischen Methode, die auf der Autokorrelation von schnellen Frequenzscans basiert. Die Methode ermöglicht die Messung von Einzelmolekül-Spektren mit Mikrosekunden-Zeitauflösung. Bei der Anwendung dieser Korrelationstechnik auf die Zwei-Photonen-Anregung von Diphenyloktatetraen zeigte sich eine Verschmälerung der Spektrallinien mit abnehmender Messzeit. Der Effekt wurde IR-induzierten spektralen Diffusionsprozessen zugeschrieben, welche auf einer Sekunden-Zeitskala gesättigt sind. Diese Art spektraler Diffusion trat in entsprechenden Ein-Photonen-Spektren nicht auf. Die neue Korrelationstechnik stellt ein äusserst nützliches Werkzeug dar, um verschiedene Arten zeitabhängigen Verhaltens von Einzelmolekülen zu untersuchen.