

Dissertation ETH Nr. 10707

## Spektroskopie einzelner Moleküle

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

**Frank Güttler**

Master of Science, State University of New York at Albany, USA

Diplom-Physiker, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, BRD.

geboren am 10. Juli 1961

in Aschaffenburg, Deutschland

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. U. P. Wild, Referent

Prof. Dr. M. Quack, Korreferent



## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine zur Spektroskopie einzelner Moleküle in Festkörpermatri-zen entwickelte Apparatur vorgestellt. Sie basiert auf einer neuartigen Methode, Apertur-Methode oder Pinhole-Methode genannt. Dabei werden die einzelnen Gastmoleküle mit einem durch eine Mikroblende in seinem Querschnitt reduzierten Laserstrahl angeregt. Die Blende verringert das Beobachtungsvolumen in der Probe auf wenige  $10 \mu\text{m}^3$  so dass eine wirkungsvolle Detektion der Moleküle stattfinden kann.

Die Apparatur zeichnet sich durch einfache Handhabung, hohe Zuverlässigkeit und geringen technischen Aufwand aus.

An dem System Pentazen in p-Terphenyl wurde die Apparatur erprobt und die Vorteile der Einzelmolekülspektroskopie demonstriert:

- Die in der triklinen Tieftemperaturphase von p-Terphenyl postulierten strukturellen Domänen konnten zum ersten mal im Experiment direkt nachgewiesen werden.
- Die bisher völlig unbekannte Zuordnung der energetischen Notation  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  und  $O_4$  der vier Pentazen-Sites zu den kristallographischen Einbaupositionen  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  und  $M_4$  wurde von 24 auf 2 Möglichkeiten reduziert.
- Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Pentazen-Molekülen demonstrierten eindrücklich die Messung mikroskopischer Parameter, welche aufgrund von Ensemblemittelung bei hochkonzentrierten Proben nicht erhalten werden können. So konnte gezeigt werden, dass die Moleküle verschiedene Polarisierbarkeitsunterschiede  $\Delta\alpha_{\perp\perp}$  zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand besitzen. Bei einigen Molekülen konnten schwache, lokale Kristallfelder unterschiedlicher Richtung nachgewiesen werden.

## Summary

A new experimental setup to perform spectroscopy on single guest molecules in a solid matrix is presented in this work. The apparatus is based on a novel method, called the aperture- or pinhole-method. Guest molecules are excited by a laser beam which has been decreased in diameter by a pinhole. The aperture reduces the investigated sample volume to a few tens of  $\mu\text{m}^3$  in order to individually detect the molecules.

The setup has the advantage of low technical requirements, resulting in easy handling and high reliability.

The setup was tested with the system of pentacene in p-terphenyl, and the advantages of single molecule spectroscopy have been demonstrated:

- The postulated structural domains in the low temperature phase of p-terphenyl could for the first time directly be observed in an experiment
- The completely unknown assignment of the energetic notation  $O_1, O_2, O_3$  and  $O_4$  of the four pentacene sites to the crystallographic position  $M_1, M_2, M_3$  and  $M_4$  has been reduced from 24 possibilities to 2 possibilities.
- Stark-effect measurements on single pentacene molecules demonstrated the measurement of microscopic parameters, which can't be obtained on high concentration samples because of the observation of ensemble average. It was demonstrated that the molecules have different polarizability differences  $\Delta\alpha_{\perp L}$  between the ground and excited states. For some of the molecules weak crystal fields with varying directions were observed.