



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Low-temperature spectroscopic studies of single molecules in 3-D and on 2-D hosts

Smit, R.

Citation

Smit, R. (2024, June 12). *Low-temperature spectroscopic studies of single molecules in 3-D and on 2-D hosts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3762935>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3762935>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

SAMENVATTING

Spectroscopische studies aan enkele fluorescerende moleculen in organische gecondenseerde materie geven niet alleen informatie over het molecuul zelf, maar ook over zijn directe omgeving. Met name bij lage temperaturen, waarbij door trillingen geïnduceerde verbreding van de spectraallijnen onderdrukt worden, kunnen door middel van het volgen van de nauwe spectraallijnen variaties in lokale elektrische velden waargenomen worden. Deze variaties kunnen bijvoorbeeld plaatsvinden door subtiele veranderingen in de lokale ladingsverdeling of minieme veranderingen in het kristalrooster. De moleculen zijn daarom gevoelige sensoren voor het bestuderen van natuurkundige processen op nanoschaal.

Deze gevoeligheid van spectraallijnen voor minieme veranderingen in de directe omgeving van het molecuul werkt alleen wanneer deze spectraallijnen nauw genoeg zijn. In het beste geval bereiken ze een minimale lijnbreedte gedictieerd door de vervaltijd van de excitatie. Het is echter verre van het geval dat ieder fluorescerend molecuul in een willekeurig organisch materiaal deze nauwe spectraallijnen zal geven bij lage temperatuur. Tot zover zijn er maar een zeer beperkt aantal combinaties van fluorescerende moleculen in organische kristallen bekend die daadwerkelijk nauwe spectraallijnen geven. Wat maakt dan een goede combinatie? Een belangrijke vuistregel is dat de elektronische energieniveaus van het kristalrooster ver van die van het fluorescerend molecuul liggen, zodat er geen energie van de excitatie van het molecuul verloren gaat door overdracht. Dit zal leiden tot verlies van fluorescentie. Daarnaast moet het kristalrooster stabiel zijn en is een zwakke koppeling van het fluorescerende molecuul aan de roostertrillingen gewenst. Als laatste is het empirisch gezien een vereiste dat het fluorescerende molecuul en de moleculen van het kristalrooster in grootte en vorm redelijk met elkaar overeenstemmen, zodat het fluorescerende molecuul op een stabiele manier ingekapseld kan worden in het kristal. Een duidelijke wet die beschrijft wat wel en niet werkt is echter nog niet voorhanden. Bovendien kan, wanneer aan bovenstaande eisen is voldaan, het kristal nog vergaande invloed hebben op de eigenschappen van het ingekapselde fluorescerende molecuul.

Om meer voorbeelden te vinden van combinaties die nauwe spectraallijnen geven van de moleculen die er in vast zitten, heb ik in dit proefschrift twee nieuwe organische kristallen bestudeerd voor de incorporatie van de fluorescerende moleculen peryleen (hoofdstuk 2) en terryleen (hoofdstuk 4). In beide gevallen geven de fluorescerende moleculen nauwe spectraallijnen, die vrijwel de lijnbreedte bereiken die wordt gesteld door de vervaltijd van de excitatie. De gemeten eigenschappen van deze moleculen worden echter ook beïnvloed door het kristalrooster zelf. Zo vinden we in hoofdstuk 2 dat peryleen in een kristal van dibenzothiofeen bij een sterke excitatie een stabielere fluorescentie geeft dan normaliter het geval is. Bij zwakke excitatie vertoont peryleen zoals gebruikelijk lange onderbrekingen in de fluorescentie door geregeld naar een niet-fluorescerende toestand over te gaan, namelijk de triplet-toestand. Door sterke excitatie wordt echter de duur van verblijf in deze

triplet-toestand sterk verlaagd, waardoor netto meer fluorescentie uit het molecuul behaald kan worden. Hoewel dit effect bekend is van andere onderzoeken, is het nog niet eerder waargenomen bij een dergelijk lage temperatuur van onder de 4 Kelvin. Voor terryleen in hoofdstuk 4 heb ik vastgesteld dat de gevoeligheid van de spectraallijnen voor elektrische velden versterkt is. Dit blijkt het gevolg te zijn van een asymmetrische verdeling van moleculen in het kristal om terryleen heen. Het kristal beïnvloedt hierdoor de ladingsverdeling in de grondtoestand en geëxciteerde toestand van terryleen, waardoor er een effectief dipoolmoment ontstaat. Het ontstane dipoolmoment zorgt ervoor dat terryleen's spectraallijnen duidelijk verschuiven door elektrische velden en maakt dit kristal daardoor met name interessant voor het in kaart brengen van elektrische velden of het traceren van enkele ladingen. Om echter het in kaart brengen van elektrische velden zo betrouwbaar mogelijk te kunnen doen, heb ik een chip gefabriceerd waarmee voor ieder terryleen molecuul de oriëntatie van zijn dipoolmoment gemeten kan worden, zodat niet alleen de veldsterkte, maar ook de richting van het elektrische veld dat er aan koppelt bepaald kan worden.

De twee bestudeerde kristallen in hoofdstuk 2 en hoofdstuk 4 hebben een driedimensionale structuur, maar sinds de ontdekking van grafeen zijn er legio voorbeelden van tweedimensionale kristallen. Één daarvan is hexagonaal boornitride (hBN). De elektronische en structurele eigenschappen van hBN maken het materiaal een veelbelovend substraat voor fluorescerende moleculen. Dit hebben we uitvoerig getest voor het fluorescerende molecuul terryleen, zoals beschreven in hoofdstuk 5. Bij lage temperatuur observeren we nauwe spectraallijnen met een breedte die ongeveer 10 à 20 keer wijder zijn dan de door de levensduur van de excitatie bepaalde limiet. Ook vertonen de spectraallijnen een diffusie door koppeling aan dynamische processen in de directe omgeving van het molecuul. Door het hBN voor de depositie van de moleculen te verhitten en daardoor te ontdoen van de meeste verontreinigingen, het zogenaamde ontharden, kunnen we de spectraallijnen stabiliseren. Naast terryleen, onderzochten we ook of het mogelijk was andere moleculen op het hBN substraat te leggen. Dit deden we met grafeen quantum dots, die moeilijk te incorporeren zijn in driedimensionale kristallen. Ook hier namen we nauwe spectraallijnen waar, die mede inzicht gaven in het vibrationele spectrum van deze nieuw ontwikkelde moleculen.

In resterende hoofdstukken 3 en 6 rapporteer ik over onze studies die niet alleen het licht uit de fluorescerende toestand omvatten, namelijk de geëxciteerde singlet-toestand, maar die uit de triplet-toestand, ook wel bekend als fosforescentie. In hoofdstuk 3 gebruikte ik het onderzochte kristal uit hoofdstuk 2 om de fosforescentie van peryleen te kunnen detecteren. Om dit zwakke signaal te kunnen meten, maakten we triplet-excitaties in het kristal zelf, zodat deze konden migreren naar de beperkte hoeveelheid peryleen moleculen in het kristal. Met het fosforescentiespectrum als resultaat kon ik de energie van de triplet-toestand nauwkeurig bepalen. In hoofdstuk 6 ga ik vervolgens verder met de opbouw van een experiment waarmee vanuit de grondtoestand een directe excitatie naar de triplet-toestand gedaan zou kunnen worden. De energie van de gebruikte laser moet hierbij afgestemd worden over een bandbreedte die gegeven wordt door het fosforescentie spectrum en de onzekerheid daarin. Uiteindelijk kan dit de mogelijkheid geven om op een enkel molecuul niveau overgangen naar de triplet-toestand te kunnen meten. Zo kunnen de kwantummechanische eigenschappen van deze toestand bestudeerd worden, bijvoorbeeld die van koppeling met kernspins rondom het molecuul. Dit zou bovendien de mogelijkheid geven om de moleculen te gebruiken als sensoren voor niet alleen elektrische, maar ook magnetische velden.