

Molecular Properties in an Optical Microcavity: From Ensembles to Single Molecules

Author: Wassie Mersha Takele

Supervisors: Prof. Dr. hab. Jacek Waluk (Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland) and Prof. Alfred J. Meixner (Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tuebingen, Germany)

Abstract

The resonance interaction between a confined optical mode within a microcavity and a molecular transition result in either enhancement of spontaneous emission rate in the weak coupling light-matter regime (the so-called Purcell effect) or alteration of energy levels of molecules through the formation of polaritonic states in the strong coupling regime. Due to these effects, light-matter interaction phenomena inside a microcavity can be used as a “physical” method to control the physical and chemical properties of molecules. Thus, this work aims to tailor the spectral, photophysical, and tautomeric properties of molecules by the confined optical fields of the microcavity.

A voltage tunable open IR-microcavity was prepared and characterized to study the influence of the confined field of the microcavity on the IR-absorption properties of molecules in a liquid phase. This cavity is a versatile tool to hybridize essentially any vibrational transition in the mid-IR regime with a cavity mode. Multimode vibrational strong coupling was demonstrated in methyl salicylate using this cavity. A coupled damped harmonic oscillator model was employed as a theoretical tool to describe the multimode vibrational strong coupling. The theoretical results revealed that absorption of uncoupled molecules and spectrally close off-resonance molecular vibrations, in addition to the resonance vibrations, must be simultaneously considered to describe the behaviour of the multimode vibrational strong coupling adequately. The same cavity was used to investigate the effect of vibrational strong coupling on the Raman scattering properties of selected systems. It has been found that vibrational polaritonic states are insensitive to Raman detection. Further investigations employing various configurations of polymer spaced microcavities confirmed that the previously reported Raman study contains artefacts from surface-enhanced Raman scattering.

The photophysical properties of individual phthalocyanine molecules embedded in PVA film were studied under the Purcell effect, using $\lambda/2$ -microcavity, confocal laser scanning microscopy, and a time-resolved fluorescence technique. The photophysical studies show that the occurrence of blinking and photobleaching of individual molecules inside a resonant cavity becomes less probable than for molecules embedded in PVA in free space. The change in transition dipole moment orientation due to tautomerization in single phthalocyanine molecules embedded in PVA in free space and inside a $\lambda/2$ -microcavity were probed employing confocal microscopy coupled with higher-order laser beams. The rate of tautomerization was slowed down in the case of the cavity samples. The reason for the modifications in photophysical and photoinduced tautomerization properties of single molecules inside a resonant cavity is identified as the reduction of the transfer of molecules into the triplet state due to the Purcell effect. Interestingly, these findings show that the weak light-matter coupling phenomenon can be used to steer photophysical and photochemical processes that occur in the triplet states to the desired direction.

Właściwości cząsteczek we wnęce optycznej: od zespołów do pojedynczych cząsteczek

Autor: Wassie Mersha Takele

Promotorzy: Prof. Dr. hab. Jacek Waluk (Instytut Chemii Fizycznej PAN) i Prof. Alfred J. Meixner (Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tuebingen, Germany)

Abstrakt

Oddziaływanie rezonansowe pomiędzy modem optycznym w mikrownęce prowadzi do zwiększenia stałej szybkości emisji w reżimie słabego sprzężenia (tzw. efekt Purcella) bądź też – w reżimie silnego sprzężenia - do przesunięcia poziomów energetycznych poprzez tworzenie polarytonów. Dzięki tym efektom, oddziaływanie światło-materia wewnątrz mikrownęki może być zastosowane jako „fizyczna” metoda kontroli fizycznych i chemicznych właściwości cząsteczek. Niniejsza praca ma na celu modyfikację spektralnych, fotofizycznych i tautomerycznych parametrów cząsteczek przez pola optyczne mikrownęki.

Zbudowano i scharakteryzowano otwartą, sterowaną napięciem mikrownękę działającą w podczerwieni, w celu zbadania wpływu pola wnęki na właściwości absorpcyjne cząsteczek w roztworze. Wnęka stanowi uniwersalne narzędzie pozwalające na dostrojenie się do dowolnego przejścia oscylacyjnego w obszarze średniej podczerwieni. Pokazano silne sprzężenie angażujące kilka oscylacji w cząsteczce salicylanu metylu. Do teoretycznego opisu tego zjawiska użyto modelu sprzężonych tłumionych drgań harmonicznym. Wykazano, że poprawna symulacja widm wymaga, oprócz uwzględnienia drgania będącego w rezonansie, także przejść bliskoleżących oraz absorpcji pochodzącej od niesprzężonych cząsteczek. Następnie użyto tej samej mikrownęki do badania wpływu silnego sprzężenia na widma ramanowskie wybranych układów. Nie wykryto wpływu tworzenia oscylacyjnych polarytonów na widmo Ramana. Dalsze badania, z użyciem rozmaitych konfiguracji wnęki polimerowej wykazały, że opisany wcześniej literaturze efekt był spowodowany przez powierzchniowe wzmocnienie widma Ramana (SERS).

Zbadano fotofizykę pojedynczych cząsteczek ftalocyaniny w warstwie alkoholu poliwinylowego (PVA) w $\lambda/2$ -mikrownęce w reżimie efektu Purcella. Zastosowano w tym celu konfokalną mikroskopię fluorescencyjną oraz techniki czasowo-rozdzielcze. Badania fotofizyczne wykazały spadek częstości migotania i fotowysielania pojedynczych cząsteczek

we wnęce w porównaniu z cząsteczkami w PVA umieszczonymi poza wnęką. Następnie, używając modów laserowych wyższego rzędu, dla obu tych konfiguracji przebadano zmiany orientacji momentu przejścia w pojedynczych cząsteczkach, będące konsekwencją tautomeryzacji.. Zaobserwowano spowolnienie tautomeryzacji dla cząsteczek we wnęce. Wytłumaczono powyższe efekty zmniejszeniem prawdopodobieństwa przejścia do stanu trypletowego w konsekwencji efektu Purcella. Istotne jest, że uzyskane wyniki pokazują możliwość wykorzystania słabego sprzężenia do kontroli wydajności fotofizycznych i fotochemicznych procesów zachodzących w stanie trypletowym.