



# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО ЛАЗЕРА C-WAVE В СПЕКТРОСКОПИИ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Т. Утикал, Max Planck Institute for the Science of Light, Германия, [tobias.utikal@mpl.mpg.de](mailto:tobias.utikal@mpl.mpg.de),  
Н. Ваасем, [niklas.waasem@hubner-germany.com](mailto:niklas.waasem@hubner-germany.com),  
Hübner GmbH & Co. KG, Германия

В статье обсуждается возможность использования оптических параметрических генераторов C-WAVE в качестве перестраиваемого лазерного источника для спектроскопии высокого разрешения. Представлены спектры возбуждения флуоресценции одиночных органических молекул кристаллов, измеренные при сверхнизких температурах. В качестве перестраиваемого лазерного источника использовался оптический параметрический генератор C-WAVE, который обладает широким диапазоном перестройки (450–650 нм), узкой шириной спектральной линии (<1 МГц) и перестройкой длины волны без перескока моды (>25 ГГц).

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования молекулярных процессов и их особенностей играют важную роль во многих областях науки, таких как медицина, биология, химия и физика. Флуоресцентная спектроскопия одиночных молекул позволяет расширить понимание их свойств и воздействий, которые оказывает на них среда. Однако изучение свойств одиночных молекул в веществе является сложной задачей с высокими требованиями к используемым детекторам и источникам лазерного излучения [1]. В данной статье обсуждается возможность применения перестраиваемых непрерывных источников лазерного излучения для различных методов спектроскопии.

## ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка изображена на рис.1. Пучок перестраиваемого источника фокусируется на образце кристалла нафталина, содержащем молекулы красителя DBATT

# SINGLE MOLECULE SPECTROSCOPY USING C-WAVE

Dr. T. Utikal,  
Max Planck Institute for the Science of Light, Erlangen,  
Germany, [tobias.utikal@mpl.mpg.de](mailto:tobias.utikal@mpl.mpg.de),  
Dr. N. Waasem,  
Hübner GmbH & Co. KG, Kassel, Germany, [niklas.waasem@hubner-germany.com](mailto:niklas.waasem@hubner-germany.com)

This report discusses the applicability of C-WAVE for high-resolution spectroscopy. The fluorescence excitation spectra of single organic molecules in a solid state crystal are measured at cryogenic temperatures. As a tunable laser light source, the optical parametric oscillator C-WAVE is employed. C-WAVE exhibits promising features as a laser light source for spectroscopy applications, like a broad tuning range from 450 to 650 nm, a narrow linewidth <1 MHz, and mode-hop-free tuning over >25 GHz.

## INTRODUCTION

Investigations of molecular processes and their characteristics play an important role in many scientific disciplines, like medicine, biology, chemistry, and physics. Fluorescence spectroscopy of single molecules gives fundamental insights into their properties and the influence of their surroundings [1, 2]. However, studying single molecules in a host material is a challenging task with high demands on the detectors and on the laser light sources [3]. This report examines the applicability of a new tunable continuous-wave (cw) laser light source for various spectroscopy methods.

## EXPERIMENT

The experimental setup is illustrated in Fig. 1. A frequency-tunable laser beam is focused onto a sample containing dibenzanthanthrene (DBATT) molecules hosted in a naphthalene crystal. The laser beam is tuned to resonances of the DBATT molecules, leading to their excitation and subsequent fluorescence. The fluorescence light is filtered and measured with a single photon detector, SPCM-AQR from Perkin Elmer. A High-Finesse WS/6-200 wavemeter monitors the

(dibenzanthanthrene). Лазерное излучение настроено в резонанс с молекулярными колебаниями молекул DBATT, что приводит к их возбуждению и последующей флуоресценции. Излучение флуоресценции проходит через фильтр и регистрируется с помощью детектора одиночных фотонов (SPCM-AQR от Perkin Elmer). Контроль частоты лазерного излучения осуществляется с помощью высокоточного волномера WS/6-200. Более подробное описание эксперимента приведено в работе [1].

### ЛАЗЕРНЫЙ ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ

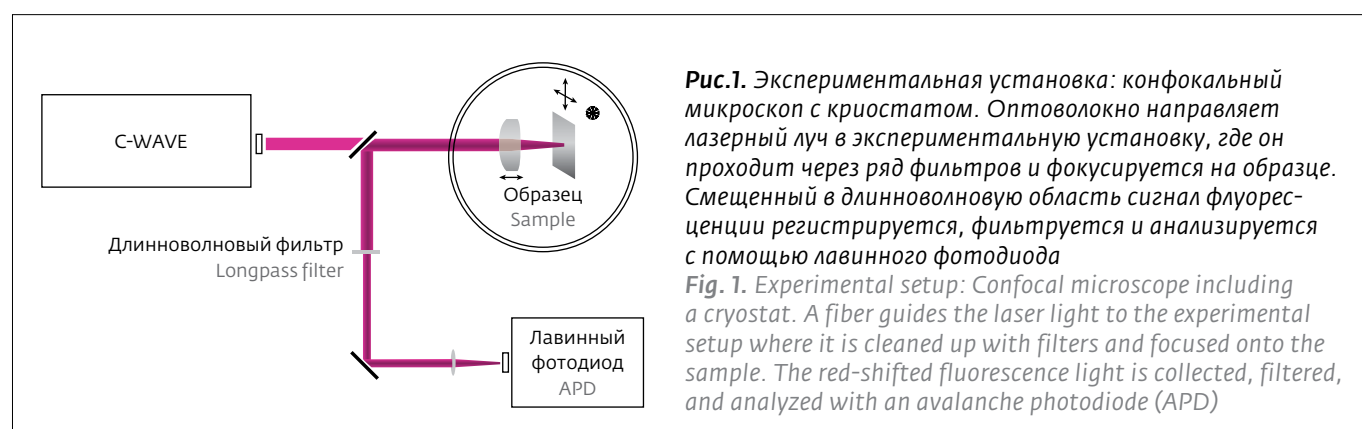
Одиночные молекулы в кристалле можно рассматривать как идеальные двухуровневые системы с естественной шириной спектральной линии в диапазоне от 10–50 МГц. Из-за дефектов кристалла переходы отдельных молекул неоднородно распределены в области выше 1 ТГц. С помощью узкополосного лазера, настроенного на частоту конкретного перехода, одиночные молекулы можно выделить из ансамбля. Таким образом, лазер для возбуждения одиночных молекул должен обладать шириной спектральной линии уже естественной ширины спектральной линии молекул и перестраиваться в широком спектральном диапазоне без переключения моды. Другими важными требованиями к источнику лазерного излучения являются: свобода в выборе центральной длины волны (для различных молекулярных соединений), мощность выходного излучения более 200 мВт и низкий уровень шума.

Как правило, для подобных экспериментов используются лазеры на красителях, Ti:Sa лазеры или перестраиваемые диодные лазеры. Титан-сапфировые лазеры ограничены диапазонами длин волн 700–1000 нм и 350–500 нм (вторая гармоника). Лазеры на красителях требуют

frequency of the excitation laser. A more detailed description of the experimental methods is given, e.g. in [3].

### SUITABLE EXCITATION LASERS

Single molecules in a solid state crystal can be regarded as nearly ideal two-level systems with natural linewidths in the range of 10–50 MHz. Due to imperfections in the crystal the transitions of individual molecules are inhomogeneously distributed over more than 1 THz. With a narrow-band laser tuned to an individual transition single molecules can be isolated from the ensemble. Therefore, the laser is a crucial component for the excitation of single molecules: It requires a linewidth below the natural linewidth of the molecules and a mode-hop-free tunability over a broad spectral range to address many molecules. Furthermore the flexibility in choosing the center wavelength for different kinds of molecule-host combinations, an output power well above 200 mW, and low intensity noise are other relevant parameters. Commonly, dye lasers, Ti:Sa lasers, or tunable diode lasers are used for such experiments. Ti:Sa lasers are restricted to the wavelength ranges 700–1000 nm and 350–500 nm when frequency-doubled. Dye lasers require a change of the dye or even of the pump laser used, when switching between wavelength ranges. Diode lasers are typically restricted to small tuning ranges and low output powers in the visible wavelength range. Optical parametric oscillators (OPO) offer an attractive alternative: The wavelength coverage of OPOs can be designed according to the experimental requirements, OPOs are solid-state systems which do not rely on consumables such as dyes, and they deliver relatively high output powers.



**Рис.1.** Экспериментальная установка: конфокальный микроскоп с криостатом. Оптоволокно направляет лазерный луч в экспериментальную установку, где он проходит через ряд фильтров и фокусируется на образце. Смещенный в длинноволновую область сигнал флуоресценции регистрируется, фильтруется и анализируется с помощью лавинного фотодиода

**Fig. 1.** Experimental setup: Confocal microscope including a cryostat. A fiber guides the laser light to the experimental setup where it is cleaned up with filters and focused onto the sample. The red-shifted fluorescence light is collected, filtered, and analyzed with an avalanche photodiode (APD)

замены красителя или даже лазера накачки для перестройки длины волны излучения. Диодные лазеры, как правило, ограничены небольшим диапазоном перестройки и обладают низкой выходной мощностью в видимом диапазоне. В связи с этим оптические параметрические генераторы (ОПГ) являются перспективной альтернативой этим источникам: диапазон перестройки длины волны излучения ОПГ может быть подобран специально под нужды конкретного эксперимента, они представляют собой твердотельные системы, которые не зависят от расходных материалов, таких как красители, а также обладают довольно высокой мощностью излучения.

Представленные измерения были проведены с помощью ОПГ C-WAVE, работающего в непрерывном режиме. Этот ОПГ с блоком для генерации второй гармоники излучает в диапазонах 450–650 нм и 900–1300 нм. Выходная мощность излучения находится в диапазоне до 500 мВт, ширина спектральной линии составляет менее 1 МГц. Перестройка частоты может осуществляться без перескока моды в диапазоне более 25 ГГц. Изменения центральной частоты на несколько ГГц, так же как и длины волны излучения, полностью управляются компьютером. Превосходное качество пучка обеспечивает высокую эффективность соединения ОПГ с оптоволокном, а следовательно, позволяет легко интегрировать источник в существующую экспериментальную схему.

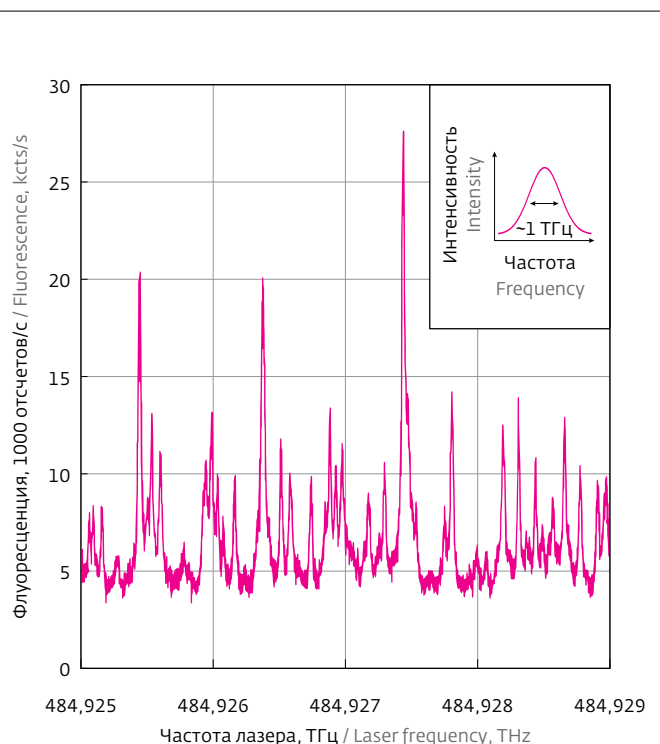
## РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры флуоресценции молекул DBATT были измерены на длине волны 618 нм в диапазоне 1 ТГц путем сшивания нескольких разверток по частоте, полученных в режиме без перескока моды. На рис.2 в увеличенном масштабе представлена одна из таких разверток. Сигнал флуоресценции молекул, смещенный в длинноволновую область, измерялся с помощью лавинного фотодиода в процессе перестройки частоты лазера. Измеренные спектры обладают несколькими узкими спектральными линиями, которые соответствуют отдельным молекулам DBATT [2]. Используемый источник лазерного излучения C-WAVE позволяет зафиксировать частоту лазера с высокой точностью (определяется точностью волномера) таким образом, чтобы попасть в резонанс с колебаниями одной молекулы для изучения ее фотофизических свойств и динамики фотонов.

For this report, the commercially available cw-OPO "C-WAVE" is employed. This OPO with SHG unit covers the wavelength ranges 450–650 nm and 900–1300 nm. The output power is in the 500 mW range and the linewidth is below 1 MHz. C-WAVE can be swept mode-hop-free over more than 25 GHz. Changes of the center frequency of several GHz as well as large variations of the wavelength are fully computer controlled. The good beam profile allows high coupling efficiencies into optical fibers and therefore a simple integration into existing setups.

## RESULTS

Fluorescence spectra of DBATT molecules have been measured at a center wavelength of 618 nm and over a range of 1 THz by stitching several mode-hop-free frequency sweeps. Figure 2 shows a zoom in one of the mode-hop-free



**Рис.2.** Зависимость интенсивности сигнала флуоресценции молекул DBATT в кристалле нафталина от частоты возбуждения. Вставка: Схематическое изображение неоднородного уширения линий, соответствующих молекулам DBATT с шириной линии 1 ТГц

**Fig. 2.** Fluorescence intensity of DBATT molecules hosted in a naphthalene crystal versus excitation frequency. Inset: Schematics of the inhomogeneous broadening of DBATT molecules with a linewidth of 1 THz



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная установка позволяет измерять спектры возбуждения флуоресценции одиночных молекул в прозрачных средах. Такие источники лазерного излучения, как титан-сапфировый лазер и ОПГ C-WAVE, отлично подходят для измерения узких линий спектра в широком диапазоне частот. Сочетание этих лазерных источников позволяет почти полностью охватить диапазон длин волн от 450 до 1300 нм с автоматическим управлением длиной волны и без необходимости замены лазерных сред или дополнительной юстировки системы. Все это делает представленную схему эксперимента удобным, легко поддающимся изменениям и чувствительным спектрометром для измерения характеристик одиночных молекул, центров окраски и полупроводниковых квантовых точек.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **G.Wrigge et al.** Efficient coupling of photons to a single molecule and the observation of its resonance fluorescence. – *Nature Phys.* 4, 60 (2008).
2. **F.B.Zhelezko et al.** Spectroscopic characteristics of single dibenzanthanthrene molecules isolated in a low-temperature naphthalene matrix. – *Appl.Spectrosc.* 66, 334 (1999).

scans. The molecules' redshifted fluorescence signal is measured with the APD while the laser frequency is scanned. The measurement shows several narrow spectral features corresponding to individual DBATT molecules [4]. With C-WAVE it is also possible to lock the laser frequency with wavemeter-precision to one single molecule resonance in order to study its photo-physics and photon dynamics.

## SUMMARY

The presented setup enables the measurement of fluorescence excitation spectra of single molecules in transparent host materials. Both laser light sources, Ti: Sa lasers and C-WAVE, are well suited for measuring narrow spectral features over wide frequency ranges. A combination of these laser sources allows a nearly complete wavelength coverage from 450–1300 nm with fully automatic wavelength control and no need to change laser media or perform realignments. This makes the presented setup a user friendly, flexible and sensitive spectrometer for characterizing single molecules, color centers and semiconductor quantum dots.