

室温单分子偶极取向与量子化再取向 动力学实验研究^{*}

张国峰 张 芳 程峰钰 孙建虎 肖连团[†] 贾锁堂

(山西大学物理电子工程学院,量子光学与光量子器件国家重点实验室,太原 030006)

(2008 年 7 月 11 日收到,2008 年 8 月 8 日收到修改稿)

对室温下染料单分子进行了偶极取向和偶极再取向动力学的实验研究.利用共焦扫描显微镜光学系统与荧光偏振探测分析相结合的方法分别测量了聚合物薄膜中的单分子和无聚合物薄膜的单分子偶极方向变化特性.经采样统计测量镶嵌于聚合物薄膜中的单分子发生偶极再取向的概率约为 5%—9%,无聚合物薄膜的单分子发生偶极再取向的概率约为 26%.通过测量单分子荧光的偏振度轨迹曲线发现,偶极再取向存在着在多个偏振态之间的量子化跳跃行为.

关键词:单分子,偶极取向,再取向,量子化跳跃

PACC:3310E, A250

1. 引 言

20 世纪 90 年代以来人们对单分子光学探测及单分子光谱开展了大量的理论和实验研究,由于单分子实验消除了系综平均从而能够在纳米尺度上直接探测单个分子的光物理特性以及分子与周围纳米环境相互作用的动力学特性^[1-3].通过对单分子的光学测量,人们能够研究单分子的荧光强度、谱线跳跃、荧光寿命、三重态寿命及系间跨越率等量子动力学特性^[4-6].

监控和跟踪分子的偶极取向在生物、化学与物理上都有着非常重要的意义.偶极取向与偶极再取向能够应用于观察和理解蛋白质折叠、蛋白酶、复合体、通道、肌动蛋白等的宏观分子运动^[7,8].荧光共振能量转移的效率依赖于供体与受体荧光团的相对取向^[9],所以高精度的单分子取向信息能够获得高效地改善共振能量的转移效率.另外,对单分子取向的监控对制备单分子光量子器件^[10-12]具有重要的意义,也可用于分析分子尺度上的微观运动和聚合物的位置异构^[13,14].

在室温工作状态下,人们利用近场光学显微镜测量了植于聚乙烯薄膜中的单个若丹明染料分子的再取向动力学特性,用远场显微镜方法在玻璃转变温度之上观察了聚合物薄膜中的单分子取向运动现象^[15,16],以及通过偏振调制的方法对聚合物薄膜中的单分子进行了再取向动力学的实验研究^[17].由于单分子的热运动效应,单分子的偶极取向和再取向动力学呈现出转动扩散与随机变化的行为^[18].

这里,我们利用共焦扫描显微镜系统结合荧光偏振探测的方法对单个染料分子进行了偶极取向和再取向动力学的测量,测量了不同厚度的聚合物薄膜中的单分子发生偶极转动的特性,研究发现单分子偶极再取向存在量子化跳跃的行为.

2. 实 验

实验中采用的样品染料分子为 DiD(1,1'-dioctadecyl-3,3',3',3'-tetramethylindodicarbocyanine)和 SRfluor(SRfluor 680 Phenyl,SR-1001,MTTI),它们的吸收峰为 640 nm,荧光发射峰为 660 nm.将 50 μ L 约溶有 10^{-10} — 10^{-9} mol 的 DiD 或 SRfluor 分子、0.2

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10674086)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB921603,2006CB921102)、国家基础科学人才培养基金(批准号:J0730317)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-06-0259)、山西省自然科学基金(批准号:2007011006)和山西省青年学术带头人基金资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: xlt@sxu.edu.cn

mg 的 PMMA (poly methyl methacrylate) 的甲苯溶液滴在盖玻片(尺寸为 $60\text{ mm} \times 24\text{ mm} \times 0.16\text{ mm}$, 玻片经丙酮、KOH 溶液、超纯水超声清洗)上,以转速分别为 1800, 2400, 3000 r/min 旋转 60 s, 在玻片上形成厚度大约分别为 90, 70, 50 nm 厚度的包含单分子的 PMMA 薄膜。

皮秒脉冲二极管激光器 (PDL808 PicoQuant) 作为激发光源, 其内触发重复频率为 40 MHz, 激光波长为 635 nm. 激发光通过起偏器和 $\lambda/4$ 波片形成圆偏振光进入倒置显微镜 (Nikon ECLIPSE TE2000-U). 利用放倍率为 100、数值孔径为 1.3 的油浸显微镜物镜 (Nikon) 用来聚焦激发光到样品分子上并收集来自样品分子的荧光信号. 荧光信号通过二向色镜、发射滤光片、陷波器 (BrightLine, Semrock) 后聚焦到直径为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的针孔内进行空间滤波, 滤波后的荧光信号通过偏振分束棱镜进入两个正交的单光子探测器 (SPCM-AQR-15) 分别进行水平 (P) 偏振荧光探测与垂直 (S) 偏振荧光探测. 分子样品放置于一个三维纳米位移平台 (Tritor 200/20 SG) 上进行 x-y-z 三维扫描, 利用 LabVIEW 程序来控制三维纳米位移平台的移动并分析处理单分子荧光信号。

3. 结果与讨论

图 1(a) 为由 P 偏振探测的单光子探测器 (SPCM1) 与 S 偏振探测的单光子探测器 (SPCM2) 同时采集得到的单分子荧光图像, 盖玻片上的 SRfluor 分子荧光成像在 $13.5\text{ }\mu\text{m} \times 13.5\text{ }\mu\text{m}$ 区域内, 成像像素为 150×150 , 每一像素的荧光采样积分时间为 10 ms, 三维纳米位移平台的扫描速率为 100 Hz, 扫描成像区域所用时间为 225 s. 用脉冲宽度为 50 ps、重复频率为 40 MHz、功率密度约为 1.5 kW/cm^2 的脉冲光激发玻片上的单分子, 图中各个明亮点分别来自于不同 SRfluor 分子的荧光信号, 典型光斑的全宽半高 (FWHM) 约为 $0.3\text{ }\mu\text{m}$, 由于每个分子的偶极取向及所处局部环境的不同所得到的荧光光斑大小也略有差别, 最大荧光强度约为 20 K/s. 图 1(b) 为 SPCM1 对 P 偏振方向的成像, 图 1(c) 为 SPCM2 对 S 偏振方向的成像, 即偶极取向为 P 方向的分子成像在图 1(b) 中, 偶极取向为 S 方向的分子成像在图 1(c) 中, 偶极取向在其他位置的分子会同时成像在图 1(b) 和图 1(c) 中. 图 1 中的各图像是利用 OriginLab 软件对单光子探测器的采集数据进行绘图得到的。

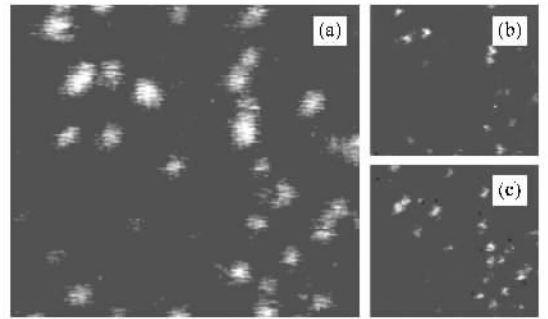


图 1 盖玻片上的 SRfluor 分子的荧光成像 ($13.5\text{ }\mu\text{m} \times 13.5\text{ }\mu\text{m}$) 扫描成像区域所用时间为 225 s (a) 为 P, S 正交探测通道同时探测得到的单分子荧光图像 (b) 为 P 偏振探测的荧光成像 (c) 为 S 偏振探测的荧光成像

单分子偶极取向的改变会直接导致发射的荧光光子偏振方向的变化, 我们通过测量不同偏振方向上的荧光强度确定单分子的偶极再取向. 实验用脉冲激光激发单分子同时利用双通道计数程序采集 P, S 两个偏振方向上的荧光信号得到如图 2 所示的荧光轨迹曲线, 双通道计数程序的采样速率为 100 Hz. 图 2(a) 为 P 偏振方向上的荧光计数随时间的变化曲线, 图 2(b) 为 S 偏振方向上的荧光计数随时间变化的曲线, 我们观察到在 96 s 时图 2 中的两个偏振方向的光子计数瞬间同时变为背景计数, 表明单分子此刻被光漂白, 两个偏振方向的荧光信号同时熄灭也可确定探测到的两个通道的信号是来自一个单分子的荧光, 即激发的分子为单个分子. 从图上我们还可以清楚地观察到在 56, 75, 86 s 时两个偏振方向上的信号强度同时发生突变, 当一个偏振通道的计数突然变弱时, 另外一个通道的计数值会突然增强. 这种现象就是由于分子偶极矩的取向发生变化, 即分子偶极矩出现了再取向行为, 导致单分子发射的荧光光子的偏振方向改变使得两个正交探测通道上的光子计数发生反关联性变化。

实验测量了不同厚度的 PMMA 薄膜中的 DiD 分子发生明显偶极再取向的概率, 在厚度分别约为 90, 70, 50 nm 的 PMMA 薄膜中发生明显偶极再取向的概率分别约为 5%, 7%, 9%, 这些统计分别来自于对 100 个单分子的实验测量数据. 另外, 实验还测量了直接涂于玻片上的 SRfluor 分子的偶极取向, 在测量的 130 组数据中出现明显偶极再取向的概率约为 26%.

从统计测量的实验数据中可以看出聚合体薄膜越薄时发生明显偶极再取向的概率越大, 这是由于

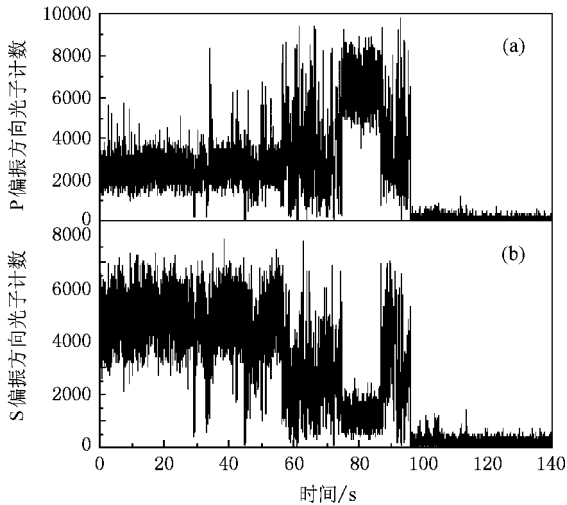


图2 P,S两个偏振探测方向上的荧光强度变化特性. 采样速率为100 Hz.(a)为P偏振方向的荧光强度.(b)为S偏振方向的荧光强度.在56,75,86 s时两支曲线发生关联性变化,在96 s时单分子发生光漂白.

聚合物薄膜越薄时,聚合物分子对染料单分子的热扰动作用越明显,单分子偶极取向越容易出现转动.当完全没有聚合物薄膜时,染料单分子仅在一个平面上与玻璃分子相互作用,同时有分子自身的热运动,那么在这种情况下,单分子发生明显偶极再取向的概率达到了极大值.室温条件下出现这种分子偶极再取向行为来自于分子所处的局部环境对单分子的热扰动或是激光诱导作用,其中热扰动为主要原因^[19-22].

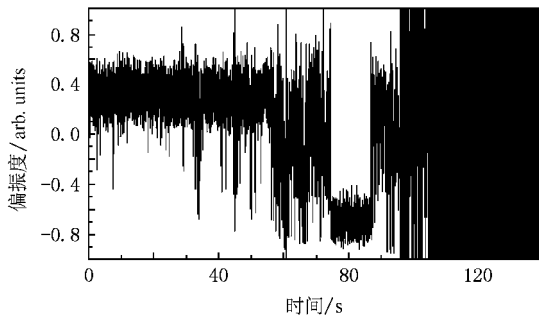


图3 单分子发生偶极再取向的偏振度值随时间的变化特性

为了定量描述单分子偶极取向的变化,我们引入了偏振度.偏振度的值可以根据P,S两个正交探测通道的荧光计数获得,我们定义

$$D(t) = \frac{S(t) - P(t)}{S(t) + P(t)}, \quad (1)$$

其中 $D(t)$ 表示含时的偏振度,取值在 $[-1, +1]$ 之

间; $P(t), S(t)$ 分别为含时的P,S偏振通道的光子强度计数值.这样的数据处理方法可以消除激光强度起伏、三重态跳跃、光谱扩散等对偏振度带来的影响.图3所示的单分子偏振度曲线由图2曲线的数据计算得到的,由图中可以看到,在56,75,86 s时偏振度值瞬时分别跳跃到不同的偏振态上,其标定了单分子偶极取向的瞬时转动.在96 s之后,单分子被光漂白,此时的偏振度值在 $[-1, +1]$ 间出现随机的无序分布,显示了背景噪声的无规性.

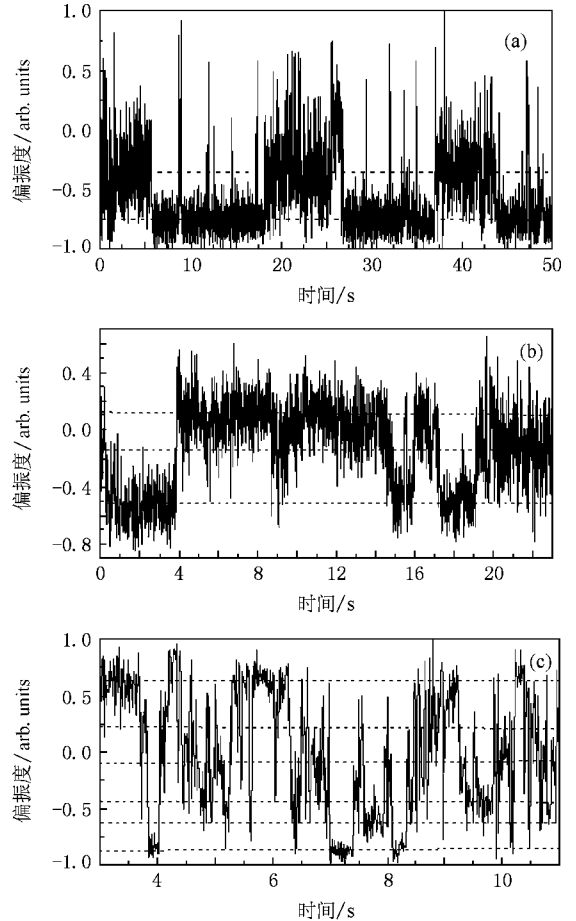


图4 (a)(b)和(c)分别为三个不同的单分子发生偶极再取向,其偏振度值随时间变化的特征曲线.图中各虚线标定了偶极取向到各偏振态上的中心位置.

由于每一个单分子所处的局部环境及自身的荧光发射特性等的差别,所以不同的单分子的再取向量子化跳跃也各不相同.图4中的(a)(b)和(c)三个偏振度曲线分别来自于三个不同的单分子,图中用虚线标出了分子偶极取向到各偏振态上的中心位置,它们各自偏振度值随时间的跳跃分布反映了分子偶极的再取向.图4(a)所示的单分子在50 s的观察时间内,偶极取向主要分布在以 -0.35 和 -0.75

(图中两条虚线所对应的位置)为中心的两个偏振态上,所占时间分别为 21.35 和 23.65 s 显示出量子编码行为.图 4(b)中单分子的偶极取向主要分布在以 -0.51 , -0.15 和 $+0.1\chi$ (图中三条虚线所对应的位置)为中心的三个偏振态上.图 4(c)中单分子的偶极取向分布在更多的偏振态上显示出快速的量子跳跃.

4. 结 论

通过对室温下染料单分子偶极取向的测量及跟

踪测量单分子偶极再取向行为,发现偶极再取向具有在多个偏振态之间的量子化跳跃特性.研究表明,单分子所处的聚合体薄膜的厚度直接影响着单分子偶极转动,薄膜的厚度越薄则单分子发生偶极再取向的概率越大,对于无聚合体薄膜的单分子此时发生偶极再取向的概率达到了极大值.这里通过测量两个正交偏振探测通道的荧光光子关联强度所得到的偏振度值来标定单分子偶极再取向的变化.实验结果将用于外场和纳米偶极天线操控分子的研究^[23-25].这种单分子量子化偶极转动的效应也是实现分子镊和量子逻辑门的重要基础.

- [1] Moerner W E , Orrit M 1999 *Science* **283** 1670
- [2] Weiss S 1999 *Science* **283** 1676
- [3] Xie X S , Trautman J K 1998 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49** 441
- [4] Dickson R M , Cubitt A B , Tsien R Y , Moerner W E 1997 *Nature* **388** 355
- [5] Lu H P , Xie X S 1997 *Nature* **385** 143
- [6] Veerman J A , Garcia-Parajo M F , Kuipers L , van Hulst N F 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2155
- [7] Lu H P , Xun L Y , Xie X S 1998 *Science* **282** 1877
- [8] Bopp M A , Sytnik A , Howard T D , Cogdell R J , Hochstrasser R M 1999 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96** 11271
- [9] Ha T J , Ting A Y , Liang J , Deniz A A , Chemla D S , Schultz P G , Weiss S 1999 *Chem. Phys.* **247** 107
- [10] Knill E , Laflamme R , Milburn G J 2001 *Nature* **409** 46
- [11] Dong S L , Huang T , Liu Y , Wang J , Zhang G F , Xiao L T , Jia S T 2007 *Phys. Rev. A* **76** 063820
- [12] Wang X B , Huang T , Shao J H , Jiang Y Q , Xiao L T , Jia S T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 617 (in Chinese) [王晓波、黄涛、邵军虎、降雨强、肖连团、贾锁堂 2005 物理学报 **54** 617]
- [13] DeMaggio G B , Frieze W E , Gidley D W , Zhu M , Hristov H A , Yee A F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1524
- [14] Mounir E S , Takahara A , Kajiyama T 1999 *Polym. J.* **31** 550
- [15] Deschenes L A , Vanden Bout D A 2001 *Science* **292** 255
- [16] Tomczak N , Vallée R A L , van Dijk E , García-Parajó M , Kuipers L , van Hulst N F , Vancso G J 2004 *Eur. Polym. J.* **40** 1001
- [17] Weston K D , Goldner L S 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 3453
- [18] Bopp M A , Tarrach G , Lieb M A , Meixner A J 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1423
- [19] Ha T , Glass J , Enderle T , Chemla D S , Weiss S 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 2093
- [20] Vallée R A L , Tomczak N , Kuipers L , Vancso G J , van Hulst N F 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 038301
- [21] Bidault S , Brasselet S , Zyss J 2004 *Opt. Lett.* **29** 1242
- [22] Foreman M R , Sherif S S , Torok P 2007 *Opt. Express* **15** 13597
- [23] Kühn S , Hakanson U , Rogobete L , Sandoghdar V 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 017402
- [24] Taminiau T H , Stefani F D , Segerink F B , van Hulst N F 2008 *Nature Photon* **2** 234
- [25] Moerland R J , Taminiau T H , Novotny L , van Hulst N F , Kuipers L 2008 *Nano Lett* **8** 606

Experiment study of orientation and reorientation quantum dynamics of single dye molecules at room temperature^{*}

Zhang Guo-Feng Zhang Fang Cheng Feng-Yu Sun Jian-Hu Xiao Lian-Tuan[†] Jia Suo-Tang

(*State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, College of Physics and Electronics Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(Received 11 July 2008; revised manuscript received 8 August 2008)

Abstract

We have studied experimentally the dipole orientation and reorientation dynamics of single dye molecules at room temperature. The dipole rotation of individual dye molecules which are physisorbed to glass and embedded in spin-cast polymer films is measured with the confocal scanning optical microscopy and the method of fluorescence polarization analysis, the probability of reorientation of single molecules found to be about 5%—9% when embedded in polymer, and about 26% when absorbed to glass by using the statistic analysis. It is found the quantum jumps for molecule dipole reorientation are distributed in several different polarization states by measuring the polarization degree of fluorescent photons.

Keywords : single dye molecules, dipole orientation, reorientation, quantum jumps

PACC : 3310E, A250

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674086), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB921603, 2006CB921102), the National Science Foundation for Fostering Talents in Basic Science of China (Grant No. J0730317), the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-06-0259), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2007011006) and the Foundation for Leaders of Disciplines in Science of Shanxi Province, China.

[†] Corresponding author. E-mail: xlt@sxu.edu.cn