

利用单分子光学探针测量幂律分布的聚合物动力学

李斌 张国峰 景明勇 陈瑞云 秦成兵 高岩 肖连团 贾锁堂

Single molecule optical-probes measured power law distribution of polymer dynamics

Li Bin Zhang Guo-Feng Jing Ming-Yong Chen Rui-Yun Qin Cheng-Bing Gao Yan Xiao Lian-Tuan  
Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 218201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.218201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.218201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

软物质实验方法前沿: 单分子操控技术

Frontier of soft matter experimental technique: single molecular manipulation

物理学报.2016, 65(18): 188706 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188706>

弹性蛋白力学特性的单分子力谱

Mechanical properties of elastomeric proteins studied by single molecule force spectroscopy

物理学报.2016, 65(18): 188703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188703>

驱动马达力学化学耦合机制研究进展

Advances in the mechanism of mechanochemical coupling of kinesin

物理学报.2016, 65(18): 188702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188702>

{Cu<sub>3</sub>} 单分子磁体在热平衡和磁场作用下的三体纠缠

Tripartite entanglement of {Cu<sub>3</sub>} single molecular magnet with magnetic field in thermal equilibrium

物理学报.2016, 65(12): 120301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.120301>

Au(111) 表面吸附单个八乙基钴卟啉分子的电子态和输运性质调控

Controlling the electronic states and transport properties of single cobalt(II)octaethylporphyrin molecule adsorbed on Au(111) surface

物理学报.2015, 64(7): 076803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076803>

# 利用单分子光学探针测量幂律分布的 聚合物动力学\*

李斌<sup>1)2)</sup> 张国峰<sup>1)2)†</sup> 景明勇<sup>1)2)</sup> 陈瑞云<sup>1)2)</sup> 秦成兵<sup>1)2)</sup> 高岩<sup>1)2)</sup>  
肖连团<sup>1)2)‡</sup> 贾锁堂<sup>1)2)</sup>

1) (山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

2) (山西大学极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2016年6月14日收到; 2016年7月31日收到修改稿)

研究聚合物薄膜纳米尺度的动力学特性对于高性能材料的制备具有重要的意义. 本文利用尼罗红单分子作为光学探针吸附在聚丙烯酸甲酯(PMA)聚合物链上, 研究该聚合物薄膜的动力学特性. 通过单分子散焦宽场荧光成像显微镜技术测量了单分子随PMA聚合物链转动弛豫的三维再取向特性, 当环境温度高于PMA的玻璃点温度19 K时, 发现处于PMA聚合物薄膜中的单分子光学探针的转动态和非转动态的持续时间概率密度服从指数截止的幂律分布. 研究结果表明该温度下PMA聚合物薄膜的纳米环境动力学仍存在空间和时间异构性.

**关键词:** 单分子, 聚合物动力学, 时空异构性, 幂律分布

**PACS:** 82.37.-j, 82.35.-x, 64.70.km, 64.70.P-

**DOI:** 10.7498/aps.65.218201

## 1 引言

单分子科学具有巨大的科研价值和广阔的应用前景<sup>[1]</sup>, 已经拓展到量子物理、分子电子学、纳米科学和生物化学等相关领域<sup>[2-8]</sup>. 基于单分子荧光探测的超分辨率荧光成像的研究工作获得了2014年诺贝尔化学奖<sup>[9]</sup>. 单分子消除了系综平均效应, 具有纳米量级的空间分辨率、高亮度的荧光辐射和对环境微弱变化的超灵敏性, 使得单分子可以用作光学探针探测其所处纳米环境的精细动力学特性<sup>[10-13]</sup>, 已经成为研究超冷液体、聚合物、混聚物、多孔氧化物、生物细胞组织等复杂材料体系的微纳结构及动力学等性质的一个重要工具<sup>[1,4,14-22]</sup>. 单分子处于聚合物基质中随着聚合物链结构的转动

弛豫而发生转动, 通过测量单分子的转动特性可以获得聚合物薄膜的动力学特征<sup>[11,22-27]</sup>. 这种单分子光学探针探测聚合物动力学特性可用于分析聚合物薄膜表面的非玻璃态的特性<sup>[28]</sup>、聚合物链的拓扑依赖的协作弛豫<sup>[27,29]</sup>和聚合物薄膜中单分子限制性扩散动力学<sup>[10]</sup>等.

聚合物的玻璃点温度( $T_g$ )指聚合物的液态与玻璃态间发生转变的温度<sup>[25,28,30-32]</sup>. 在该温度附近, 聚合物动力学具有非常大的异构性, 呈现出非指数弛豫动力学行为, 聚合物的黏度、聚合物链的片段及终端弛豫时间都会发生数量级的变化. 这里, 非指数弛豫行为意味着聚合物薄膜动力学的非均匀性, 即异构性, 而纯指数弛豫特性表示聚合物薄膜动力学的均一性. 单分子光学探针已经

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB921603)、国家自然科学基金(批准号: 61527824, 11434007, 11374196, 11404200, 11504216, U1510133)、教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT13076)、中国博士后科学基金(批准号: 2014M550151)和山西省留学回国人员科技活动择优项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guofeng.zhang@sxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xlt@sxu.edu.cn

揭示了在  $T_g$  附近聚合物薄膜表面及内部的动力学的空间和时间异构性 [25,28,30–32]。聚合物动力学异构性使得单分子的转动关联函数不能用纯指数函数拟合, 而必须要用一个拓展的指数函数来拟合 [25,28,30–32]。

聚合物聚丙烯酸甲酯PMA (poly(methyl acrylate),  $T_g = 281$  K) 是一种重要的消光固化剂, 研究其在室温环境附近的微观动力学信息对于制备高透明光学材料具有重要意义。人们通过拟合单分子转动关联函数来分析其异构性的大小和获得其转动关联时间来表征聚合物动力学的特性。特别地, 当聚合物温度比  $T_g$  高 19 K 时, 介电光谱与流变学的系综测量结果显示在该温度下聚合物的异构动力学将消失, 即由非指数弛豫的动力学行为转变为指数弛豫行为 [25]。

在本文中, 我们利用尼罗红 (NR) 单分子作为光学探针, 探测聚合物PMA薄膜在室温环境附近 (温度为  $T_g+19$  K) 的动力学特性。利用单分子散焦宽场荧光成像显微镜测量聚合物PMA薄膜中的

NR 单分子的转动特性来研究聚合物PMA薄膜的微观动力学。

## 2 实验

NR单分子具有较高的荧光产率、稳定的光化学性质以及较小的尺寸, 适合作为高灵敏的单分子光学探针 [33,34]。我们将NR分子 (Life Technologies) 和PMA ( $M_w = 40,000$ ,  $T_g = 281$  K, Sigma-Aldrich) 溶解到甲苯 (光谱纯) 溶剂中配置成PMA浓度为 1 wt.%, NR单分子浓度约  $10^{-9}$  mol/L 的溶液。NR分子和PMA聚合物的分子结构式分别如图 1 (b) 和图 1 (c) 所示。取 80  $\mu$ L 该溶液滴在清洗过的玻片上, 设置匀胶机的转速为 3000 r/min, 时间为 2 min, 将样品均匀地旋涂到玻片上, 形成PMA薄膜的厚度约 300 nm (原子力显微镜成像检测)。制备好的样品放置在真空干燥箱中约 6 h 以有效地消除PMA薄膜中的甲苯溶剂。

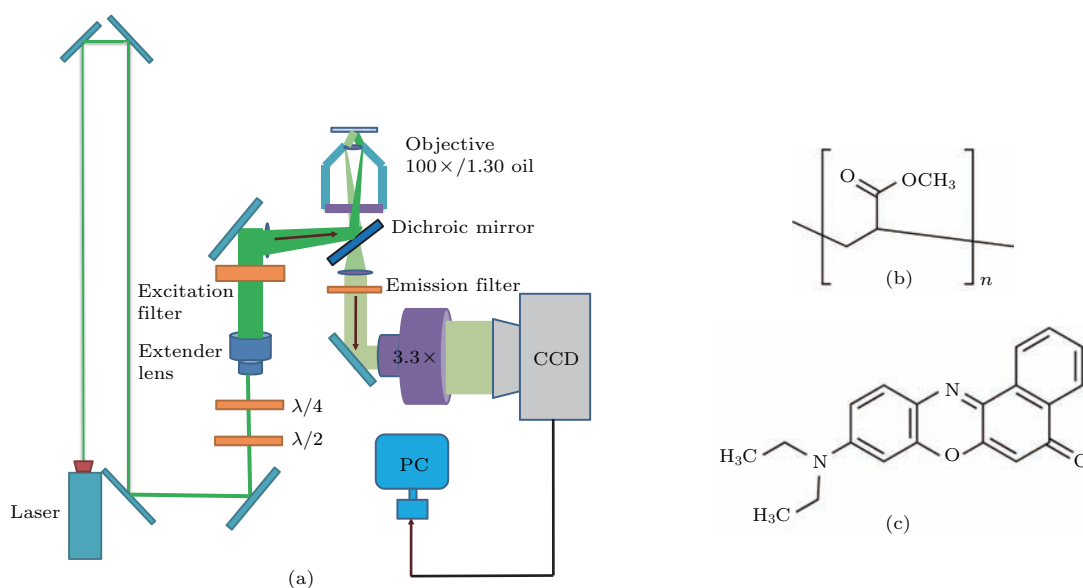


图 1 (网刊彩色) (a) 单分子散焦宽场荧光成像系统; (b) 聚合物PMA 的分子结构; (c) NR 的分子结构  
 Fig. 1. (color online) (a) Single-molecule defocused wide-field fluorescence imaging microscopy; (b) the chemical structure of PMA; (c) the chemical structure of nile-red (NR) molecule.

利用基于倒置荧光显微镜 (Olympus, IX71) 的单分子散焦宽场荧光成像系统对单分子的转动动力学进行测量, 如图 1 (a) 所示。半导体激光器 (Shanghai Laser, SDL-532-LN-300T) 的激光束经过  $\lambda/2$ ,  $\lambda/4$  波片后形成圆偏振光, 再通过一个 10 倍扩束器扩束后经过一个焦距为 500 mm 的聚焦透

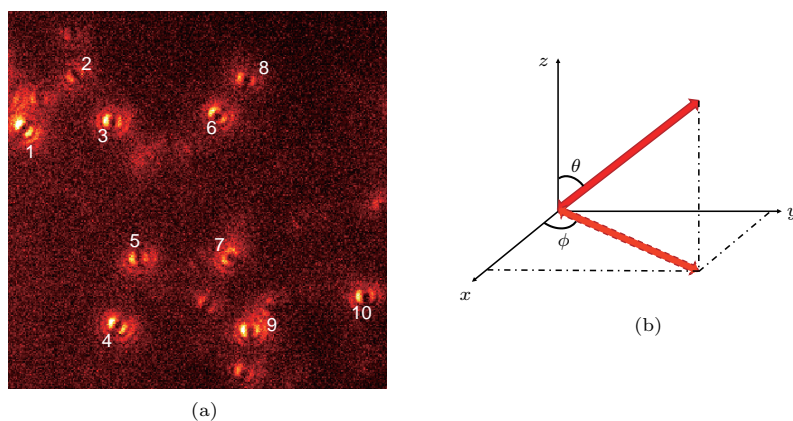
镜在显微镜的物镜 (Olympus, 100x oil,  $NA = 1.3$ ) 的后焦面上聚焦。激光经过一个窄带激发滤波片 (ZET532/10x) 滤波和一个二向色镜 (ZT532rdc, Chroma) 反射进入物镜, 以全内反射的方式激发放置于载物台上的恒温器内的样品。单分子荧光由相同的物镜收集后通过二向色镜, 经过一个长通发

射滤波片 (ET542lp, Chroma) 和一个 3.3 倍放大的成像透镜, 进入电子倍增电荷耦合器件 (EMCCD, Princeton Instruments, ProEM512B) 进行单分子成像. 将物镜从焦平面位置向样品方向移动约  $1\ \mu\text{m}$  的距离可以获得单分子的散焦成像, 成像的积分时间为 100 ms, 采集帧数为 5000 帧. 恒温器的温度设置为 300 K, 在开始测量散焦成像之前样品在该温度下放置 2 h, 以使聚合物薄膜在该温度下的动力学趋于稳定. 恒温器保证物镜、物镜浸油及样品之间的温度稳定, 从而避免由于温度改变而引起的散焦成像在测量过程中的漂移. 基于 MATLAB 编写的散焦成像模式匹配程序可对成像序列中的单分子散焦成像进行居中定位并有效地纠正约 300 nm 的位置漂移, 消除实验测量过程中系统的漂移对测量结果的影响. 样品在整个实验过程中置于高纯的  $\text{N}_2$  环境中以减小单分子的光漂白.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 PMA 薄膜中单分子的散焦成像

一个典型的 PMA 聚合物中的 NR 单分子的散焦成像图如图 2(a) 所示, 可以观察到大部分的单分子显示出明显的两瓣的散焦成像模式. 单分子能够在 EMCCD 上呈现出这种散焦图像的原因是: 单分子受到激发辐射荧光时荧光光场的分布可以等效为一个电偶极子所辐射的电磁场, 被收集到的荧光投射在 EMCCD 的感光面上, 每个单分子的不同偶极取向决定了独特的光场强度分布模式, 即单分子散焦图像. 对单分子的散焦成像可以进行理论模式匹配拟合获得单分子的三维取向角的分布, 如图 2(b) 所示, 图中  $z$  轴为光轴方向, 分子辐射跃迁偶极矩用红色实心箭头表示, 分子的三维偶极取向可由  $\phi$  角和  $\theta$  角来确定, 它们分别为偶极取向



序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
实验数据										
理论拟合										
$\phi/(\text{°})$	52	126	260	61	97	234	323	256	273	280
$\theta/(\text{°})$	101	91	88	86	62	67	44	89	66	69

图 2 (网刊彩色) (a) PMA 薄膜中的 NR 单分子的散焦成像 (成像区域为  $15 \times 15$ ); (b) 单分子作为一个偶极子在三维空间上的角度分布, 其中  $\theta$  为天顶角,  $\phi$  为方位角; (c) 对 (a) 图中的 NR 单分子的散焦图像进行理论拟合, 并通过模式匹配获得的角度信息

Fig. 2. (color online) (a) Defocused images of NR single molecules embedded in a thin PMA polymer film ( $15 \times 15$ ); (b) schematic of the decomposition of molecule's dipole moment,  $\theta$  is out-of-plane angle and  $\phi$  indicates the in-plane angle; (c) the angular information obtained by pattern matching the NR single molecules in (a).



在  $x$ - $y$  平面内的投影与  $x$  轴的夹角即方位角  $\phi$  (in-plane angle) 和偶极取向与  $z$  轴的夹角即天顶角  $\theta$  (out-of-plane angle) [32]. 我们利用基于 MATLAB 软件的程序对图 2(a) 上的单分子的散焦图像进行模式匹配拟合得到单分子的  $\phi$  和  $\theta$  的角度值, 如图 2(c) 所示. 通过对每一帧上的单分子散焦模式拟合得到单分子的偶极取向角随时间变化的轨迹曲线, 通过探测分子的取向随时间的演化信息获得单分子所在纳米环境的聚合物的微观动力学信息.

### 3.2 PMA 聚合物薄膜动力学的空间异质性

使用 MATLAB 程序对 EMCCD 所采集的每一帧散焦成像进行模式匹配, 获得 NR 单分子的三维

取向转动随时间变化的曲线, 如图 3(a)–(c) 所示的角度随时间的变化. 图 3(a) 和图 3(b) 显示对于短间歇性和长间歇性转动的 NR 单分子,  $\theta$  角和  $\phi$  角随时间在不断地变化.  $\psi$  是单分子偶极取向的 3D 角的变化, 定义为  $\psi = \arccos(\mathbf{n}_t \cdot \mathbf{n}_{t+\delta t})$ , 其中  $\mathbf{n}_t$  为  $t$  时刻单分子的偶极取向,  $\mathbf{n}_{t+\delta t}$  为  $t + \delta t$  时刻单分子的偶极取向,  $\psi$  即为两次取向的夹角.  $\psi$  角变化的快慢指示着聚合物动力学弛豫的快慢. 实验统计测量发现间歇性转动的 NR 单分子占到所测量的约 300 个单分子的 83%. 图 3(c) 所示的单分子在整个观测时间内  $\theta$  角和  $\phi$  角没有发生改变,  $\psi$  角始终为零, 这类不转动的单分子占到所测量的所有单分子的 17%. 由于单分子荧光强度的波动使得单分子的散焦成像模式发生微小的变化, 从图 3(c) 可以

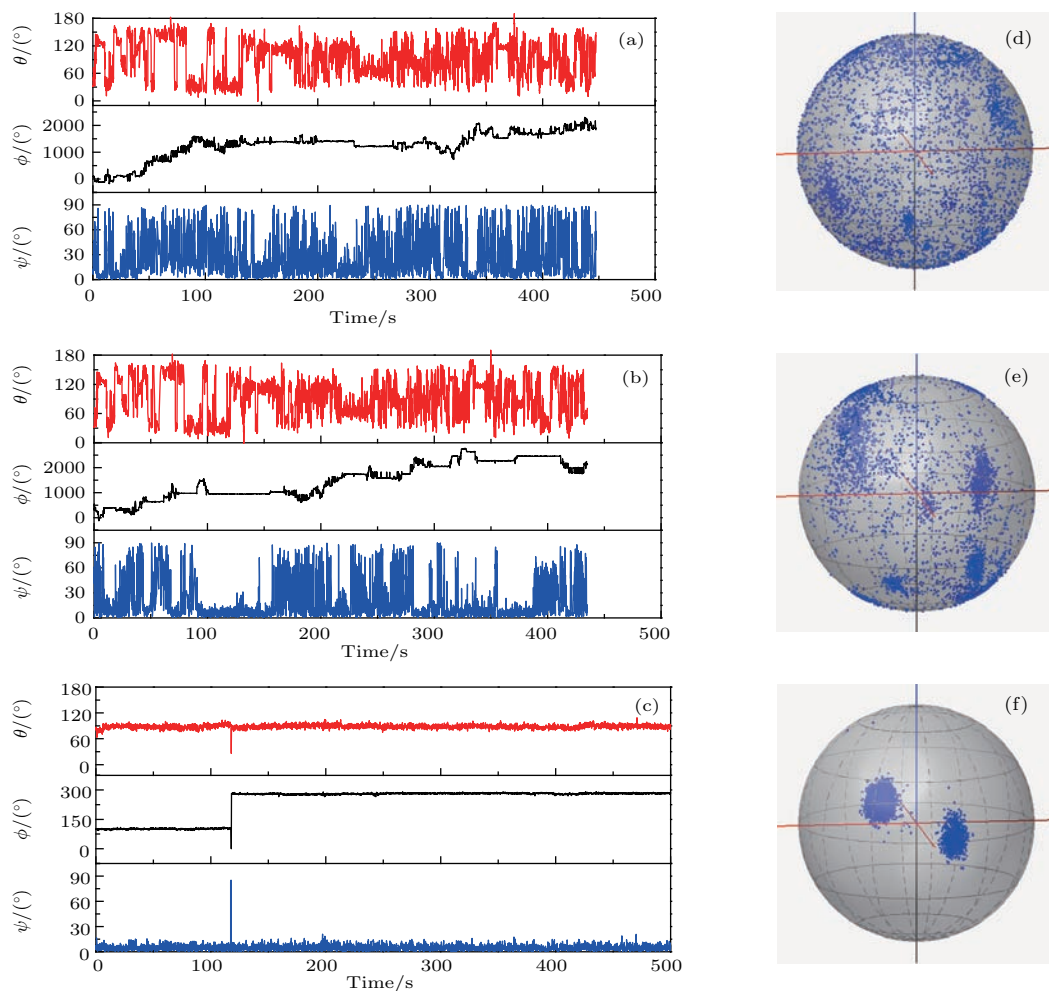


图3 (网刊彩色) PMA 薄膜中的 NR 单分子的三个典型的转动扩散模式 (a)–(c) 天顶角  $\theta$ 、方位角  $\phi$  和 3D 角  $\psi$  随时间变化的轨迹曲线; (d)–(f) 所对应的三维偶极取向分布; 其中, (a) 为短间歇性转动的分子; (b) 为长间歇性转动的分子; (c) 为不转动的分子

Fig. 3. (color online) Three typical rotational diffusion behaviors of NR single molecules in PMA thin film. (a)–(c) In- and out-of- plane and 3D representation angles as a function of time and (d)–(f) the corresponding 3D projection map. (a) An intermittent rotation of single molecule with short time; (b) an intermittent rotation of single molecule with long time; (c) no rotation of single molecule.

看到这类不转动的单分子的  $\psi$  角的波动值小于  $15^\circ$ . 短间歇性转动、长间歇性转动和不转动的单分子在整个观测时间内的三维偶极取向分布分别如图 3(d)—(f) 所示. 单分子的转动分布情况说明了 PMA 聚合物薄膜在  $T_g+19$  K 时仍然存在一定的空间异构性.

### 3.3 PMA 聚合物薄膜的动力学时间尺度分布

在单分子的转动扩散常数  $D_{\text{rot}}$  确定的情况下, 3D 旋转扩散方程如下式:

$$\frac{\partial h(\psi, t)}{\partial t} = D_{\text{rot}} \frac{1}{\sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \sin \psi \frac{\partial h(\psi, t)}{\partial \psi}, \quad (1)$$

其中  $h(\psi, t)$  是偶极分布函数.  $\cos \psi$  的平均值就可以用下式计算:

$$\langle \cos(\psi) \rangle = \int_0^\pi d(\psi) \sin(\psi) h(\psi, t) \cos(\psi). \quad (2)$$

自关联函数可用下式计算:

$$C(t) = \langle \cos(\psi) \rangle. \quad (3)$$

则可以得到如图 4(a) 所示单分子的三维立体角的自关联函数. 我们用 Kohlrausch-Williams-Watt 等式对其进行拟合:

$$C(t) = \sum_i \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{i\text{KWW}}} \right)^{\beta_{i\text{KWW}}} \right], \quad (4)$$

其中  $\tau_{\text{KWW}}$  是衰减常数, 当拟合参数  $\beta_{\text{KWW}} = 1$  时, 自关联函数将变为纯的单指数形式. 单分子转动的自关联时间为

$$\tau_c = \int_0^\infty C(t) dt. \quad (5)$$

我们测量了 183 个单分子, 得到了如图 4(b) 和图 4(c) 所示的  $\beta_{\text{KWW}}$  值和  $\tau_c$  值的统计分布图.  $\tau_c$  的大小反映了聚合物薄膜动力学的快慢,  $\tau_c$  值越大, 分子转速越小, 聚合物链的动力学弛豫就越慢.  $\beta_{\text{KWW}}$  的取值反映了 NR 单分子周围的聚合物的时间异构性,  $\beta_{\text{KWW}}$  值越小, 异构性越强. 从图 4(b) 可以看出, 约有 60% 的 NR 单分子的  $\beta_{\text{KWW}}$  值小于 1, 表明在  $T_g+19$  K 温度下 PMA 聚合物薄膜仍具有一定的时间异构性. 从图 4(c) 可以看到, NR 分子的关联时间分布的峰值所对应的位置在 3 s 附近并且具有较宽分布, 表明在 300 K 的温度下 PMA 聚合物薄膜的动力学的时间尺度约为 3 s.

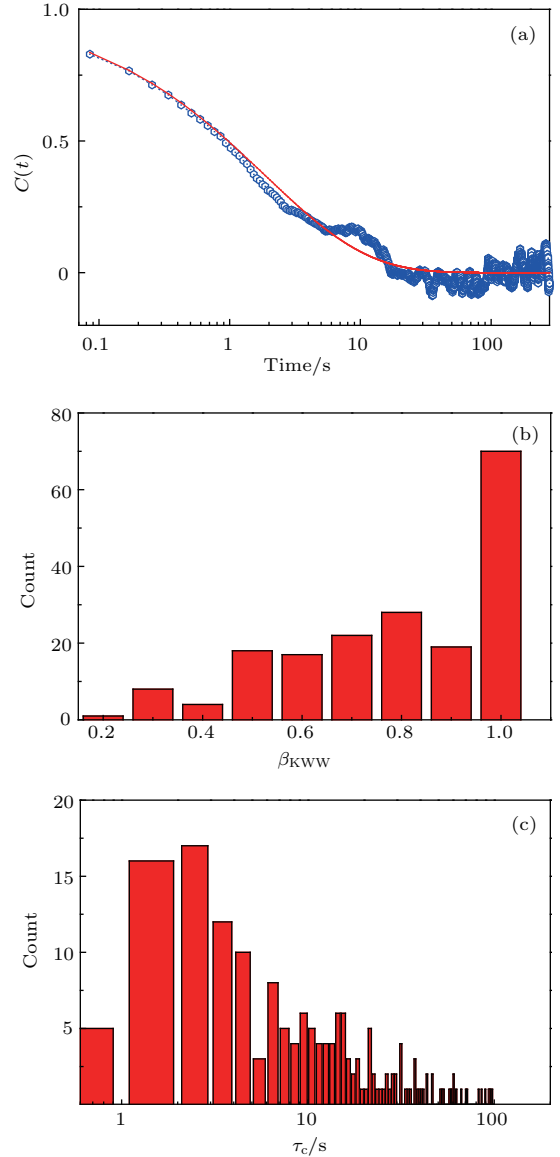


图 4 (网刊彩色) (a) PMA 薄膜中的 NR 单分子的转动自关联函数及其拓展的指数拟合 (拟合参数为  $\tau_c = 3.16$ ,  $\tau_{\text{KWW}} = 1.88$ ,  $\beta_{\text{KWW}} = 0.55$ ); (b)  $\beta_{\text{KWW}}$  值的柱状统计分布图; (c) 自关联时间  $\tau_c$  的柱状统计分布图, 来自于 183 个 NR 单分子的转动自关联函数中

Fig. 4. (color online) (a) The rotational autocorrelation function and the corresponding extended exponential fit for a NR single molecule in PMA ( $\tau_c = 3.16$ ,  $\tau_{\text{KWW}} = 1.88$ ,  $\beta_{\text{KWW}} = 0.55$ ); (b) histogram of  $\beta_{\text{KWW}}$  values for 183 rotational NR single molecules; (c) the correlation time  $\tau_c$  for 183 rotational NR single molecules.

### 3.4 PMA 聚合物动力学服从幂律分布的时间异构性

为了研究 PMA 聚合物薄膜动力学的时间异构性服从的规律, 我们定义了 3D 角的阈值  $\psi_{\text{th}}$ , 其可以将单分子的转动情况分为转动态和非转动态两

部分. 从图 3(c) 发现不转动的单分子具有小于  $15^\circ$  的波动, 这里我们将  $\psi < 15^\circ$  时定义为单分子处于非转动态, 当  $\psi \geq 15^\circ$  时单分子处于转动态, 如图 5(a) 所示. 通过统计转动态和非转动态的持续时间, 可以得到转动态和非转动态持续时间的概率密度. 这两种状态的持续时间出现的概率密度定义为 [35]

$$P_{\text{ro/nonro}}(\tau_{\text{ro/nonro}}) = \frac{N_{\text{ro/nonro}}(\tau)}{N_{\text{ro/nonro, total}}} \times \frac{1}{\Delta t}, \quad (6)$$

其中  $N_{\text{ro/nonro}}(\tau)$  表示在一次测量时间中出现的转动态或非转动态的持续时间为  $\tau$  事件的次数,  $N_{\text{ro/nonro, total}}$  表示转动态或非转动态出现的总的次数,  $\Delta t$  表示两个事件发现的平均时间间隔.

图 5(b) 和图 5(c) 分别为单分子的转动态和非转动态持续时间的概率密度. 通过分析发现, 聚合

物 PMA 薄膜中的单分子的偶极取向变化的转动态和非转动态持续时间的概率密度服从指数截止的幂律分布, 即可以用如下函数拟合:

$$P(\tau) = A \cdot \tau^{-\alpha} \cdot \exp(-\tau/\mu), \quad (7)$$

其中  $A$  为常数项;  $\alpha$  为幂律分布的幂指数;  $1/\mu$  是饱和率, 表示概率密度偏离幂律分布的程度. 图中拟合得到的非转动态持续时间的幂律分布的幂指数  $\alpha$  为 1.00474, 转动态持续时间的幂指数  $\alpha$  为 0.110465. 单分子的转动态和非转动态的概率密度服从指数截止的幂律分布, 指示着 PMA 聚合物薄膜的动力学服从指数截止的幂律分布. 表明在环境温度为  $T_g + 19$  K 时, PMA 聚合物链仍然存在着自俘获或相互俘获作用.

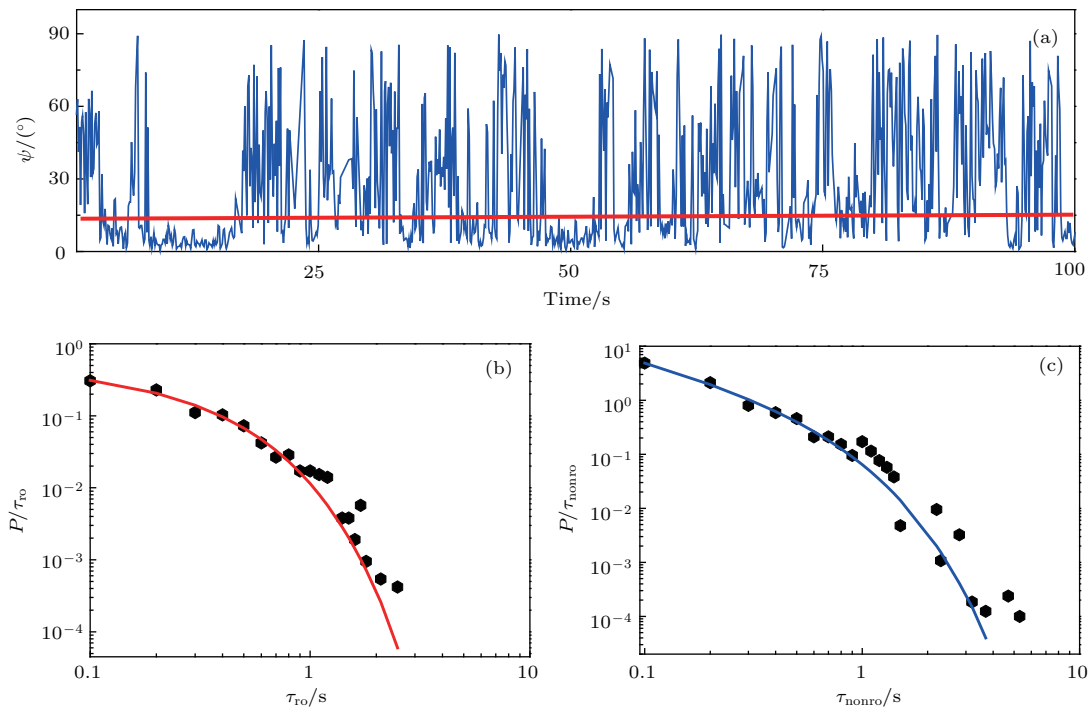


图 5 (网刊彩色) (a) 一个典型的掺杂在 PMA 聚合物薄膜中的 NR 单分子的  $\psi$  角的轨迹曲线, 红线上方指示着单分子的转动态, 红线下方指示着单分子的非转动态; (b) 和 (c) 分别为该单分子的转动态和非转动态的持续时间的概率密度分布, 图中实线是相应的指数截止的幂律拟合

Fig. 5. (color online) (a)  $\psi$  angular trajectories of a typical NR single molecule embedded in PMA; (b) and (c) are the normalized probability densities of rotational states and non-rotational states, respectively (the solid lines are fitted by a truncated power law).

## 4 结 论

我们利用单分子散焦宽场荧光显微镜测量了在  $T_g + 19$  K 时 PMA 聚合物薄膜的动力学特性, 发

现该温度下聚合物薄膜仍具有空间和时间异构性. 通过分析间歇性转动的单分子的转动态和非转动态的持续时间概率密度, 发现 PMA 聚合物薄膜纳米环境动力学的时间异构性服从指数截止的幂律分布, 表明在高于玻璃点转变温度 19 K 时, PMA

聚合物链之间仍然存在自俘获或相互俘获行为. 这种PMA聚合物的纳米环境动力学空间和时间异构性的研究对于新型高性能材料的制备具有重要作用.

## 参考文献

- [1] Orrit M, Ha T, Sandoghdar V 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 973
- [2] Janssen K P F, de Cremer G, Neely R K, Kubarev A V, van Loon J, Martens J A, de Vos D E, Roeffaers M B J, Hofkens J 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 990
- [3] Kern A M, Zhang D, Brecht M, Chizhik A I, Failla A V, Wackenhut F, Meixner A J 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 1263
- [4] Kozankiewicz B, Orrit M 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 1029
- [5] Stennett E M S, Ciuba M A, Levitus M 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 1057
- [6] van de Linde S, Sauer M 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 1076
- [7] Zheng Y J, Zhang Z Y, Zhang X Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8194 (in Chinese) [郑雨军, 张兆玉, 张西忠 2009 物理学报 **58** 8194]
- [8] Han B P, Zheng Y J, Hu F, Fan Q B 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 063303
- [9] Orrit M 2014 *Nat. Photon.* **8** 887
- [10] Oh H, Green P F 2009 *Nat. Mater.* **8** 139
- [11] Wöll D, Braeken E, Deres A, de Schryver F C, Uji-i H, Hofkens J 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 313
- [12] Gaiduk A, Yorulmaz M, Ruijgrok P V, Orrit M 2010 *Science* **330** 353
- [13] Hutchison J A, Uji-i H, Deres A, Vosch T, Rocha S, Muller S, Bastian A A, Enderlein J, Nourouzi H, Li C, Herrmann A, Mullen K, de Schryver F, Hofkens J 2014 *Nat. Nanotech.* **9** 131
- [14] Stigler J, Ziegler F, Gieseke A, Gebhardt J C M, Rief M 2011 *Science* **334** 512
- [15] Rezus Y L, Walt S G, Lettow R, Renn A, Zumofen G, Gotzinger S, Sandoghdar V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 093601
- [16] Puller V, Lounis B, Pistolesi F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 125501
- [17] Graves E T, Duboc C, Fan J, Stransky F, Leroux-Coyau M, Strick T R 2015 *Nat. Struct. Mol. Biol.* **22** 452
- [18] Sugo N, Morimatsu M, Arai Y, Kousoku Y, Ohkuni A, Nomura T, Yanagida T, Yamamoto N 2015 *Sci. Rep.* **5** 10662
- [19] Kulzer F, Xia T, Orrit M 2010 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49** 854
- [20] Paeng K, Kaufman L J 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 977
- [21] Piwonski H, Sokolowski A, Waluk J 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2477
- [22] Krause S, Neumann M, Frobe M, Magerle R, von Borczyskowski C 2016 *ACS Nano* **10** 1908
- [23] Bolinger J C, Traub M C, Adachi T, Barbara P F 2016 *Science* **331** 565
- [24] Zhang G F, Zhang F, Cheng F Y, Sun J H, Xiao L T, Jia S T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2364 (in Chinese) [张国峰, 张芳, 程峰钰, 孙建虎, 肖连团, 贾锁堂 2009 物理学报 **58** 2364]
- [25] Deres A, Floudas G A, Müllen K, van der Auweraer M, de Schryver F, Enderlein J, Uji-i H, Hofkens J 2011 *Macromolecules* **44** 9703
- [26] Vogelsang J, Brazard J, Adachi T, Bolinger J C, Barbara P F 2011 *Angew. Chem. Int. Edit.* **50** 2257
- [27] Abadi M, Serag M F, Habuchi S 2015 *Macromolecules* **48** 6263
- [28] Zhang G, Xiao L, Zhang F, Wang X, Jia S 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 2308
- [29] Habuchi S, Fujiwara S, Yamamoto T, Vacha M, Tezuka Y 2013 *Anal. Chem.* **85** 7369
- [30] Schob A, Cichos F, Schuster J, von Borczyskowski C 2004 *Eur. Polym. J.* **40** 1019
- [31] Vallee R A L, Cotlett M, van der Auweraer M, Hofkens J, Mullen K, de Schryver F C 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 2296
- [32] Uji-i H, Melnikov S M, Deres A, Bergamini G, de Schryver F, Herrmann A, Müllen K, Enderlein J, Hofkens J 2006 *Polymer* **47** 2511
- [33] Cser A, Nagy K, Biczok L 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 473
- [34] Yoo H, Furumaki S, Yang J, Lee J E, Chung H, Oba T, Kobayashi H, Rybtchinski B, Wilson T M, Wasielewski M R, Vacha M, Kim D 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 12878
- [35] Wang Z, Zhang G F, Li B, Chen R Y, Qin C B, Xiao L T, Jia S T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247803 (in Chinese) [王早, 张国峰, 李斌, 陈瑞云, 秦成兵, 肖连团, 贾锁堂 2015 物理学报 **64** 247803]



# Single molecule optical-probes measured power law distribution of polymer dynamics\*

Li Bin<sup>1)2)</sup> Zhang Guo-Feng<sup>1)2)†</sup> Jing Ming-Yong<sup>1)2)</sup> Chen Rui-Yun<sup>1)2)</sup> Qin Cheng-Bing<sup>1)2)</sup>  
Gao Yan<sup>1)2)</sup> Xiao Lian-Tuan<sup>1)2)‡</sup> Jia Suo-Tang<sup>1)2)</sup>

1) (Institute of Laser Spectroscopy, State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

( Received 14 June 2016; revised manuscript received 31 July 2016 )

## Abstract

The optical signals of single molecules provide information about structures and dynamic behaviors of their nanoscale environments, and eliminations of space and time averaging effect. These are particularly useful whenever complex structures or dynamic behaviors are present, especially in polymers. The single molecules absorbed onto polymer chains rotate with rotational relaxation of polymer chains. Thus, we can measure the dynamic properties of polymer thin films by measuring the rotational properties of single molecules. Here, we use single Nile Red (NR) dye molecules as nano-probes to measure polymer dynamic behaviors of poly (methyl acrylate) (PMA) polymer film. The polymer films are prepared on cleaned glass coverslips by spin-coating 1.0 wt.% solution of PMA containing  $\sim 10^{-9}$  mol/L NR molecules in toluene. Defocused wide-field fluorescence microscopy is used to measure the three-dimensional molecular rotational diffusion of single NR molecules in PMA polymer thin film. The local environmental change driven by heterogeneous dynamics of the polymer can be probed by parallel imaging of several molecules. It is found that at  $T_g+19$  K, rotations of NR single molecules in different nano-areas are in two different ways, i.e., rotational way (rotational molecules account for  $\sim 83\%$ ) and non-rotational way (non-rotational molecules occupy  $\sim 17\%$ ). The rotational molecules include the single molecules of intermittent rotation with a short time and a long time. The different rotational patterns indicate that there is still a spatial and temporal heterogeneity of dynamics in PMA polymer film at a temperature of  $T_g+19$  K. The autocorrelation function  $C(t)$  of angular change of dipole orientation of NR single molecules is calculated to reveal the property of polymer dynamics. The decay of  $C(t)$  can be fitted by Kohlrausch-Williams-Watt stretched exponential function. The averaged timescale of rotational diffusion  $\tau_c$  for 183 rotational NR single molecules indicates that the timescale of polymer dynamics at 300 K is  $\sim 3$  s. In order to investigate the temporal heterogeneity of PMA polymer dynamics, we define a threshold to separate the single molecular rotation into two parts: rotational state and non-rotational state. According to the statistics of duration time of rotational state and non-rotational state, we can obtain the probability densities of duration time of rotational states and non-rotational states of the single molecules. The probability densities obey a truncated power law, which indicates that there are still the behaviors of trapping and self-trapping in PMA polymer chains at  $T_g+19$  K. The researches of spatial and temporal heterogeneity of dynamics of PMA polymers in nano-environment have great significance for preparing the high performance materials.

**Keywords:** single molecules, polymer dynamics, spatial and temporal heterogeneity, truncated power law

**PACS:** 82.37.-j, 82.35.-x, 64.70.km, 64.70.P-

**DOI:** 10.7498/aps.65.218201

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921603), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61527824, 11434007, 11374196, 11404200, 11504216, U1510133), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT13076), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2014M550151), and the Fund Program for the Scientific Activities of Selected Returned Overseas Professionals in Shanxi Province, China.

† Corresponding author. E-mail: [guofeng.zhang@sxu.edu.cn](mailto:guofeng.zhang@sxu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [xlt@sxu.edu.cn](mailto:xlt@sxu.edu.cn)