

一种共轭聚合物单分子发色团吸收和发射特性动态演变过程的实时测量

石莹 李耀 周海涛 陈瑞云 张国峰 秦成兵 高岩 肖连团 贾锁堂

Real-time measurement of dynamic evolution of absorption and emission properties of chromophores in single conjugated polymer molecules

Shi Ying Li Yao Zhou Hai-Tao Chen Rui-Yun Zhang Guo-Feng Qin Cheng-Bing Gao Yan Xiao Lian-Tuan Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 048201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181986

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181986>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

共轭聚合物单分子构象和能量转移特性研究

The role of chain conformation in energy transfer properties of single conjugated polymer molecule

物理学报. 2017, 66(24): 248201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248201>

利用单分子光学探针测量幂律分布的聚合物动力学

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

物理学报. 2016, 65(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.218201>

共轭聚合物中均匀无序对极化子输运动力学的影响

Effects of uniform disorder on polaron dynamics in conjugated polymers

物理学报. 2015, 64(6): 067201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.067201>

杂质离子对有机共轭聚合物中极化子动力学性质的影响

Dynamics of polarons in organic conjugated polymers with impurity ions

物理学报. 2016, 65(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.067202>

高度取向的半导体聚合物薄膜的溶液浸涂法生长及其电荷传输特性研究

Growth and carrier transport properties of highly oriented films of the semiconducting polymers via solution dip-casting

物理学报. 2017, 66(15): 156801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.156801>

一种共轭聚合物单分子发色团吸收和发射特性动态演变过程的实时测量*

石莹¹⁾²⁾ 李耀¹⁾²⁾ 周海涛¹⁾²⁾ 陈瑞云¹⁾²⁾† 张国峰¹⁾²⁾
秦成兵¹⁾²⁾ 高岩¹⁾²⁾ 肖连团¹⁾²⁾‡ 贾锁堂¹⁾²⁾

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)

(2018年11月7日收到; 2018年12月16日收到修改稿)

利用频域信息重构的散焦宽场成像测量了 Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole](PFO-DBT) 共轭聚合物单分子发色团的吸收与发射特性及其动态演变过程. 通过调制用于激发共轭聚合物单分子的超短脉冲对的相对相位, 对单分子荧光进行傅里叶变换的频域测量, 跟踪发色团吸收偶极取向变化; 通过测量散焦荧光成像光斑探测发色团发射偶极取向变化. 研究发现, PFO-DBT 共轭聚合物单分子发色团存在吸收和发射偶极取向均保持不变、其中之一变化以及两者同时变化三种情况. 这种对共轭聚合物单分子发色团吸收和发射偶极取向演化过程的实时测量可用于分析共轭聚合物构象变化及其对能量转移过程的影响.

关键词: 共轭聚合物, 单分子光谱, 散焦成像, 跃迁偶极取向

PACS: 82.37.-j, 78.66.Qn, 42.65.Jx, 33.50.-j

DOI: 10.7498/aps.68.20181986

1 引言

共轭聚合物因其具有优良的半导体和光学性质, 在物理、材料和化学等领域受到广泛关注^[1-4], 已经在光学传感器^[5,6]、发光二极管^[7,8]和太阳能电池^[9-11]等方面得到广泛应用. 理想的共轭聚合物链由于 π 电子离域特性形成共轭单元, 表现为独立的发色团. 在实际情况中, 由于共轭聚合物链的扭曲或化学缺陷等的存在使 π 电子离域受到限制, 聚合物分子形成多个共轭单元, 即多发色团体系. 共轭聚合物链上的发色团是其吸收和发射光动力学

过程的载体, 其相互作用影响共轭聚合物的光物理特性, 包括荧光偏振、寿命、激发能量转移以及弛豫过程等^[12,13], 并且对基于共轭聚合物的有机光电器件的性能和工作寿命有着至关重要的影响. 对共轭聚合物发色团吸收和发射特性的实时测量有助于理解共轭聚合物中激子的非辐射弛豫通道和暗态形成机制及聚合物荧光的淬灭机制. 但是, 共轭聚合物分子微观结构的各向异性和丰富的发色团相互作用使得共轭聚合物呈现非常复杂的发色团吸收和发射动力学特性.

单分子光谱^[14]具有消除系综平均的独特优势^[15-17], 已经在共轭聚合物光学特性的研究方面

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0304203)、国家自然科学基金 (批准号: 61527824, 11504216, 61675119, 11434007, 61605104, U1510133)、教育部长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT13076) 和山西省“1331工程”重点学科建设计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenry@sxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xlt@sxu.edu.cn

取得了长足的进展. Barbara 研究组首先将单分子光谱技术应用于聚苯乙烯中的共轭聚合物 poly-*para*-phenylene vinylene-poly-*p*-pyridyl vinylene (PPV-PPyV), 发现具有多发色团的共轭聚合物单分子表现出单个发射体性质^[18]. 此后, 通过测量时间分辨的荧光轨迹获得共轭聚合物单分子的光物理特性得到广泛的应用^[19,20]. 然而, 基于荧光轨迹测量无法观测共轭聚合物单分子发色团吸收和发射动力学过程. Schroevers 等^[21]通过荧光寿命和散焦发射模式的同步探测区分了单个共轭聚合物链上的不同荧光发射发色团. Habuchi 研究组^[22]利用超分辨技术标记了共轭聚合物单分子中的发射位点. 2004年, Lupton 研究组^[23]在低温下通过偏振相关的激发和发射光谱测量, 发现共轭聚合物单分子吸收和发射偏振特性的转换, 研究了共轭聚合物的超快分子内能量转移. 另外, 利用计算机模拟对共轭聚合物分子进行荧光激发和发射偏振各向异性测量^[24], 可以表征其结构各向异性^[25,26]和能量转移特性^[27]. 2008年, Lin 等^[28]在低温环境下利用荧光激发和发射各向异性测量研究了单个共轭聚合物链内吸收和发射偏振的相关性和其中的能量迁移过程. 2017年, Orrit 研究组^[29]通过光热显微技术和荧光成像获得了共轭聚合物单分子的吸收和荧光发射成像. 然而, 这些方法都不能用于实时跟踪共轭聚合物单分子吸收激发光和发射荧光的发色团的动态演变过程.

本文利用相对相位调制的超短脉冲对激发共轭聚合物单分子获得共轭聚合物单分子荧光时域成像和频域重构成像, 通过调制用于激发的超短脉冲对的相对相位, 并对共轭聚合物单分子荧光做傅里叶变换, 获得共轭聚合物单分子发色团的吸收特性; 通过测量共轭聚合物单分子散焦光斑探测其发射偶极取向; 进而实时观测共轭聚合物单分子发色团吸收和发射特性的动态演化过程.

2 实验

2.1 样品制备

实验研究的共轭聚合物分子 Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole](PFO-DBT)(最高已占分子轨道为 3.53 eV, 最低未占分子轨道为 5.4 eV, 重均分子量约为 10000—50000, Sigma-Aldrich) 是由宽

带隙的 9,9-dioctylfluorene (DOF) 和窄带隙的 4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole (DBT) 通过 Suzuki 偶联反应形成的交替共轭聚合物^[30], 窄带的 DBT 单元形成激子陷阱, DOF 上的激子通过分子内能量转移到 DBT 单元并被局域. PFO-DBT 样品用甲苯溶剂溶解并稀释, 并与 0.5% 的 poly(methylmethacrylate) (PMMA, Sigma-Aldrich) 宿主基质混合, 得到 PFO-DBT 分子浓度为 1×10^{-8} mol/L 的溶液. 混合液以 2500 r/min 的转速旋转涂覆于盖玻片上, 获得掺杂于 PMMA 聚合物薄膜中的分散的共轭聚合物分子样品. 共轭聚合物单分子样品的制备条件对聚合物分子链的构象有很大的影响^[12]. 我们之前的研究发现, 利用甲苯溶剂制备的 PFO-DBT 共轭聚合物链呈现折叠构象, 发色团之间由于有效的链间能量转移导致 PFO-DBT 单分子表现出单个发射体发射特性^[13]. PFO-DBT 共轭聚合物单分子掺杂于基质 PMMA 聚合物薄膜中, 有效避免了由氧气导致的共轭聚合物单分子快速光漂白, 同时 PMMA 聚合物用来固定 PFO-DBT, 阻止了共轭聚合物链主链的扭转运动.

2.2 实验装置

基于散焦宽场显微系统的单分子荧光成像装置如图 1(a) 所示. 脉冲宽度为 400 fs 的脉冲激光器 (FemtoFiber pro TVIS, Toptica, 中心波长 532 nm, 重复频率 20 MHz) 发出的水平偏振超短脉冲光被 50/50 分束器 (BS) 分束后, 分别被两个反射镜反射, 并重新在 BS 处合为一束, 构成迈克耳孙干涉结构的超短脉冲对激发系统. 其中一束光路中放置四分之一波片 ($\lambda/4$), 脉冲光往返两次经过 $\lambda/4$ 波片后, 水平偏振光被转换为垂直偏振光. 另一路光通过电光调制器 (EOM, New Focus, 4002), 用于调制合束后脉冲对之间的相对相位. 合束后的超短激光脉冲对序列用来激发单分子样品. 这里脉冲对之间彼此偏振垂直, 以消除脉冲对自身干涉引起的激光强度的波动. 激发光被长焦透镜聚焦到油浸物镜的后焦平面, 经物镜后平行出射激发样品. 共轭聚合物单分子发出的荧光通过相同的物镜收集, 并且经过二向色镜 (Semrock, LPDO2-532RU) 和长通发射滤波片 (Chroma, ET5421p) 滤除残余激发光和背景荧光, 最后经一个 3.3 倍成像透镜放大进入电子倍增电荷耦合器件 (EMCCD, Princeton

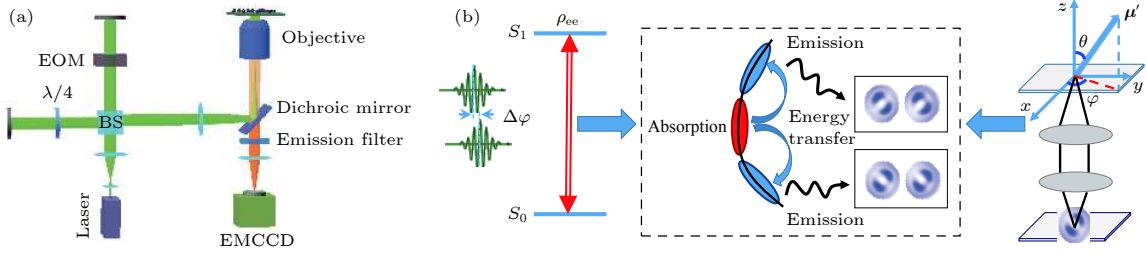


图 1 (a) 实验装置示意图; (b) 利用相对相位调制的脉冲对对激发的共轭聚合物单分子散焦宽场成像原理示意图

Fig. 1. (a) Schematic of the experimental setup; (b) schematic diagram of defocused wide-field imaging of single conjugated polymer molecules excited with phase-modulated ultrashort laser pulse pairs.

Instruments, ProEM512B) 进行单分子成像, 获得的成像区域约为 $(24.6 \times 24.6) \mu\text{m}^2$. 通过将样品朝向物镜移动接近 $1 \mu\text{m}$ 实现共轭聚合物单分子散焦成像.

2.3 实验原理

共轭聚合物分子被光激发后, 激发态局域于一个发色团, 然后通过能量转移到邻近的能量最低的发色团发出荧光, 如图 1(b) 所示. 发色团具有特定的吸收偶极矩和发射偶极矩. 因此, 可以通过测量共轭聚合物单分子吸收和发射跃迁偶极取向的变化实现对其吸收和发射特性动态演化的实时跟踪.

首先考虑相对相位差为 $\Delta\varphi$ 的正交激光脉冲对与单个发色团的相互作用. 第一个激光脉冲与发色团相互作用会将发色团制备到基态和激发态叠加的某个状态, 用布洛赫球表示体现为布洛赫矢量从基态旋转到叠加态; 相位差 $\Delta\varphi$ 的第二个脉冲与发色团相互作用会继续旋转布洛赫矢量, 最终的位置决定于脉冲对之间的相对相位. 与脉冲对相互作用后发色团的激发态布居概率可以表示为

$$\rho_{ee} = \frac{1}{2} \times (1 - \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\Delta\varphi), \quad (1)$$

其中 θ_1 和 θ_2 分别为两个脉冲的无量纲脉冲面积, 代表了布洛赫矢量的章动角. 考虑到实验中两个脉冲的脉冲面积远小于 π , 上式可以近似表示为

$$\rho_{ee} \approx \frac{\theta_1\theta_2}{4} (\theta_1/\theta_2 + \theta_2/\theta_1 + 2\cos\Delta\varphi). \quad (2)$$

假设发色团的吸收偶极矩与第一个脉冲偏振方向的夹角为 β , 则偏振垂直的两个脉冲的脉冲面积可以表示为:

$$\theta_1 = \theta_0 \cos(\beta), \quad (3)$$

$$\theta_2 = \theta_0 \sin(\beta), \quad (4)$$

其中 $\theta_0 = -\mu \cdot E_0 \cdot T/\hbar$, 这里 T 是脉冲持续时间, μ 是发色团的吸收跃迁偶极矩, E_0 是光场强度.

将 (3) 和 (4) 式代入到 (2) 式中, 最终得到激发态布居概率 ρ_{ee} 的表达式:

$$\rho_{ee} \approx \frac{\theta_0^2}{4} \left(1 + \frac{2}{\tan\beta + \cot\beta} \cos\Delta\varphi \right). \quad (5)$$

从 (5) 式中的可以看出, 激发态布居概率不仅决定于脉冲对的相对相位, 而且与发色团的吸收跃迁偶极取向有关. 调制脉冲对的相对相位可以实现激发态布居概率的调制. 相应共轭聚合物单分子荧光发射的概率与被激光激发的发色团激发态布居概率有关, 通过调制脉冲对相对相位可以调制单分子荧光. 我们对共轭聚合物单分子荧光信号做傅里叶变换, 可以在相应的相位调制频率处得到其频谱信息. 傅里叶变换后频谱信息的相位在 $0 \leq \beta \leq \frac{\pi}{2}$ 和 $-\frac{\pi}{2} \leq \beta < 0$ 之间出现反转. 因此, 通过测量共轭聚合物荧光信号并进行傅里叶变换得到相位信息, 可以跟踪发色团的吸收跃迁偶极取向的变化.

共轭聚合物单分子的发射跃迁偶极取向可以通过散焦宽场荧光成像测量. 我们在之前的研究中发现利用甲苯制备的 PFO-DBT 共轭聚合物单分子显示出单个发色团发射特性^[13], 即每一时刻只有一个能量最低的发色团发射荧光. 在散焦宽场荧光成像中, 单个发色团的荧光在 EMCCD 上的散焦投影显示出特定的双瓣状强度分布模式, 这种强度分布模式明显区别于多个发色团同时发射形成的环形或圆形强度分布, 且其分布模式取决于单个发色团发射跃迁偶极取向. 基于散焦系统成像基本理论^[31,32], 通过计算可以得到不同取向跃迁偶极子辐射对应的散焦模式. 实验观测到的散焦成像与最接近的理论模型匹配, 得到共轭聚合物单分子的发射偶极取向. 图 1(b) 右半部分为发射跃迁偶极矩

为 μ' 的共轭聚合物单分子散焦成像示意图. 其中蓝色箭头代表发射跃迁偶极取向; z 轴是光束传播方向; θ 为天顶角, 是偶极矩与 z 轴的夹角; φ 是偶极矩在 $x-y$ 平面内的投影与 x 轴的夹角, 称为方位角; 发射跃迁偶极矩可以用这两个角来表示. 跟踪每个分子的散焦光斑强度分布随时间的变化可获得分子发射偶极取向的变化.

利用傅里叶变换方法和散焦成像技术可以得到发色团吸收与发射偶极特性并且实时分析其动力学演化. 对于发射偶极取向动态演化的测量, 其时间分辨率主要受限于 EMCCD 的积分时间和共轭聚合物单分子荧光的信号背景比. 理论上, 如果共轭聚合物单分子具有足够高的信号背景比, 对发射偶极取向动态演化分析的时间分辨率可以达到 EMCCD 的分辨极限 33 ms. 同时, 由于受到宽场成像 EMCCD 的最高时间分辨率 33 ms 的限制, 在通过对荧光信号傅里叶变换得到调制频谱信息时, 根据采样定律, 所能选取的最大调制频率约为 15 Hz. 若要通过傅里叶变换得到调制频谱信息, 需要对至少一个周期的调制信号采样分析, 采样帧数至少需要 3 帧以上, 对应的吸收偶极取向动态演化最高时间分辨率约为 100 ms. 而在实验过程中,

考虑到单分子荧光信号背景比对实验的影响, 我们选取调制频率为 1 Hz, 散焦宽场成像积分时间为 100 ms, 傅里叶变换帧数为 50 帧, 以获得足够的荧光信号实现对吸收和发射特性的分析. 如果样品的信号背景比足够高, 采用时间分辨率更高的探测装置并选取更大的调制频率, 对吸收和发射特性动态演化的测量可以获得更高的时间分辨率.

3 结果与讨论

图 2 所示为掺杂于 PMMA 中的 PFO-DBT 共轭聚合物单分子散焦宽场成像时域序列图和利用相对相位调制的脉冲对激发并对共轭聚合物单分子荧光傅里叶变换获得的频域信息重构的序列图. 图 2(a)—(c) 分别显示了同一区域 PFO-DBT 单分子在 5, 10 和 15 s 时的散焦成像, 以及相应的拟合结果. 从图中可以看出, 旋转涂覆的共轭聚合物单分子具有随机的发射偶极取向分布. 图中白色箭头方向代表用黄色圆圈标出的三个典型共轭聚合物单分子的发射偶极取向的方位角方向. 图 2(d)—(f) 显示了与图 2(a)—(c) 所示序列相同的频域信息重构成像图和相应的拟合结果. 图中共轭聚合物

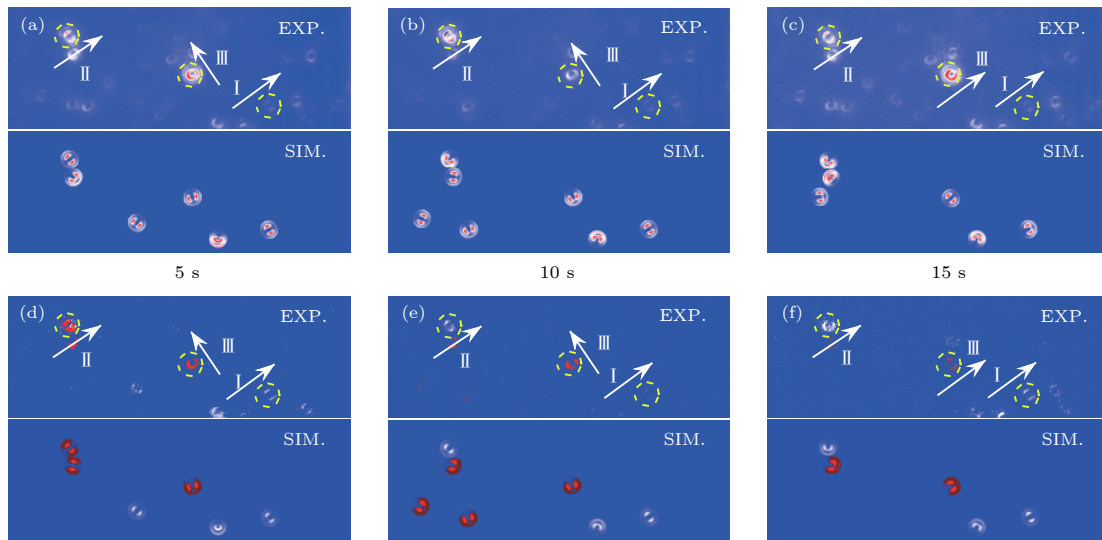


图 2 共轭聚合物单分子散焦宽场荧光成像时域序列图与利用傅里叶变换频域信息重构的成像序列图 (a)—(c) 上半部分为实验测得的散焦宽场荧光成像随时间变化序列, 下半部分为相应的拟合结果; (d)—(f) 为与散焦宽场荧光成像同样区域分子的频域信息重构成像图, 不同颜色代表相位的差异, 其中红色代表正相位, 白色代表负相位, 上半部分为直接重构成像结果, 下半部分为拟合结果

Fig. 2. Schematic of the time-domain imaging sequence and reconstructed frequency-domain imaging by Fourier transform for single conjugated polymer molecules based on defocused wide-field fluorescence imaging. The upper part of (a), (b) and (c) gives the experimental results of defocused wide-field fluorescence imaging, while the lower part shows the simulation results. (d), (e) and (f) are the reconstructed frequency-domain imaging at the same area, where red color represents positive phase and white represents negative phase, the upper part gives the results of reconstructed imaging, while the lower part shows the simulation results.

单分子频域重构成像颜色的变化反映出相位的变化,即吸收偶极取向发生变化,其中红色代表正相位,白色代表负相位.由于受到共轭聚合物单分子荧光信号背景比的限制,在对单分子时域成像和频域重构成像的过程中,信号背景比差的单分子难以进行有效拟合;并且,在实验过程中有些单分子发生快速光漂白或在中间过程出现长时间的暗态,无法提取有效信号.所以在对共轭聚合物单分子时域成像和频域重构成像拟合过程中将上述两类分子排除.从图2中所示的三个典型的共轭聚合物分子的时域成像和频域重构成像序列,可以发现在发光过程中共轭聚合物单分子很好地保持了单个发色团发射的特征,即双瓣模式的光斑强度分布.对于分子I,光斑强度分布在整个成像时间内没有发生变化,表明其发射偶极取向未发生变化.同时,从频域重构成像中可以看出,分子I的相位也保持恒定,表明其吸收偶极取向也没有发生变化.而对于分子II,分子的发射偶极取向没有发生明显变化,但是分子的相位在6 s之后发生了明显的改变,由正相位变为负相位,这表明分子II的吸收偶极取向发生了变化.相比之下,分子III在整个成像过程中频域信息没有变化,但光斑强度分布在10 s与15 s发生了变化.也就是说,分子III的吸收偶极取向没有明显变化,但其发射偶极取向发生变化.利用频域信息重构的散焦宽场成像,我们对共轭聚合物单分子发色团吸收和发射跃迁偶极取向不同变化实

现了有效区分,并跟踪了其动态演化过程.

图3所示为图2中黄色圆圈所标示的 PFO-DBT 单分子 I, II 和 III 的荧光调制轨迹和发射偶极取向方位角随时间变化的轨迹.图3(a)表示施加在 EOM 上的调制信号,用于调制脉冲对之间的相对相位;图3(b)—(d) 对应分子的荧光调制轨迹.由图3(b) 可以看到,分子 I 的荧光调制信号与施加在 EOM 上的锯齿波信号保持反相,表明分子 I 参与光吸收的发色团保持不变.同时,共轭聚合物单分子发射偶极取向方位角几乎保持恒定不变.我们对方位角角度进行统计分析,得到其平均值为 $34.0^\circ \pm 0.1^\circ$,如图3(e) 所示.在约 11 s 后没有显示相应的角度变化,是由于分子荧光信号变弱,难以提取有效的角度信息或对角度拟合不准确.由于 PMMA 宿主基质阻止了聚合物链的扭转运动,而分支结构的不同也会导致临近发色团的发射偶极取向有很明显的差异^[23],因此,可以认为在成像过程中聚合物单分子发射荧光的发色团也没有改变.对于分子 II,初始时共轭聚合物单分子荧光调制轨迹与 EOM 的调制信号轨迹同相,而在 6 s 后反相,如图3(c) 所示.但是共轭聚合物单分子方位角角度保持恒定,其平均值为 $47.7^\circ \pm 1.9^\circ$,如图3(f) 所示.因此分子 II 参与光吸收的发色团发生变化,但始终由同一能量最低的发色团发射荧光.对于分子 III,荧光调制轨迹与 EOM 的调制信号保持同相(图3(d)),而方位角角度在正、负值之

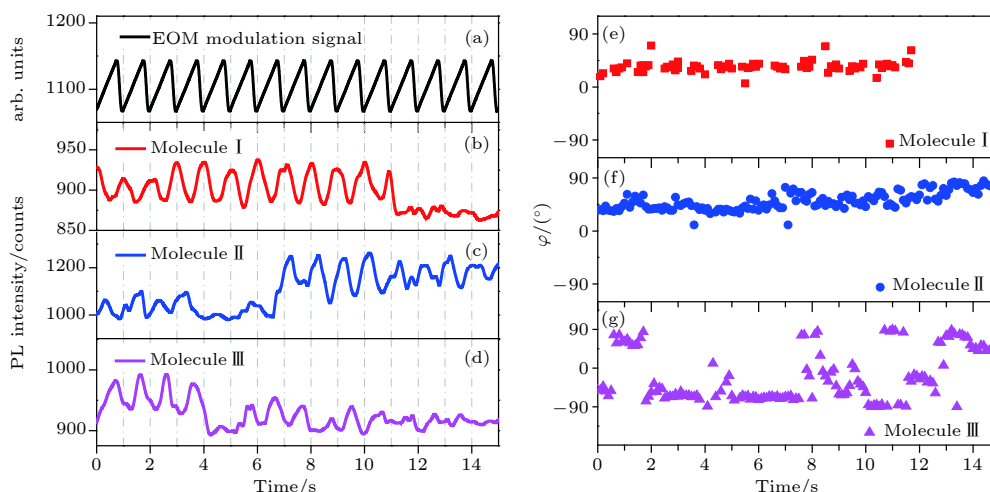


图3 共轭聚合物单分子 I, II 和 III 的荧光调制轨迹和相应发射偶极取向向发射角的变化 (a) 施加在 EOM 上的锯齿波信号; (b), (c), (d) 每个分子的荧光调制轨迹; (e), (f), (g) 角度的变化

Fig. 3. Modulated fluorescence trajectories and corresponding emission angle of single conjugated polymer molecules I, II and III: (a) The sawtooth wave signal applied on EOM that used for phase modulation of pulse pairs; (b), (c), and (d) the modulated fluorescence trajectories of each molecule; (e), (f), and (g) the change of the angle for molecules I, II and III, respectively.

间频繁变化, 其统计结果出现两个明显的峰值, 分别为 $70.9^\circ \pm 7.9^\circ$ 和 $-67.2^\circ \pm 0.8^\circ$ (图 3(g)). 也就是说, 分子 III 参与光吸收的发色团没有明显变化, 但其发射偶极取向频繁变化, 表明发射荧光的发色团发生了变化. 从图 3 中可以发现, 分子 I 和分子 II 在实验时间内只有一个发色团发出荧光. 相比而言, 分子 III 可能存在两个甚至三个能量最低的发色团依次发射荧光. 这与我们之前研究发现的 PFO-DBT 共轭聚合物单分子发射荧光的发色团数目分布一致^[13].

PFO-DBT 分子还存在吸收偶极矩和发射偶极矩同时变化的情况, 如图 4 所示. 在实验时间内分子 1 的散焦光斑模式和频域重构成像的相位未发生变化, 表明分子 1 有固定的吸收跃迁偶极矩和

发射跃迁偶极矩. 从图 4(f) 和图 4(h) 中可以看到, 分子 1 的荧光调制轨迹与 EOM 上施加的锯齿波信号 (图 4(e)) 反相, 发射偶极取向的方位角角度总是负值 ($-81.2^\circ \pm 0.1^\circ$). 与之相比, 分子 2 的发射偶极取向方位角角度在实验时间内发生了明显变化, 并且分子的频域重构成像相位也发生了变化, 表明分子 2 的吸收跃迁偶极取向和发射跃迁偶极取向都发生了变化. 图 4(g) 和图 4(i) 所示荧光调制轨迹和角度随时间的轨迹同样显示了这一变化. 在约 5 s 之后, 荧光调制轨迹和锯齿波信号之间的相关性从反相变为同相, 而共轭聚合物单分子 2 的发射偶极取向方位角也显示出明显变化, 存在约三个明显的峰值位置 ($-76^\circ \pm 0.2^\circ$, $-17.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 和 $15.1^\circ \pm 2.7^\circ$). 吸收和发射偶极取向同时发生变

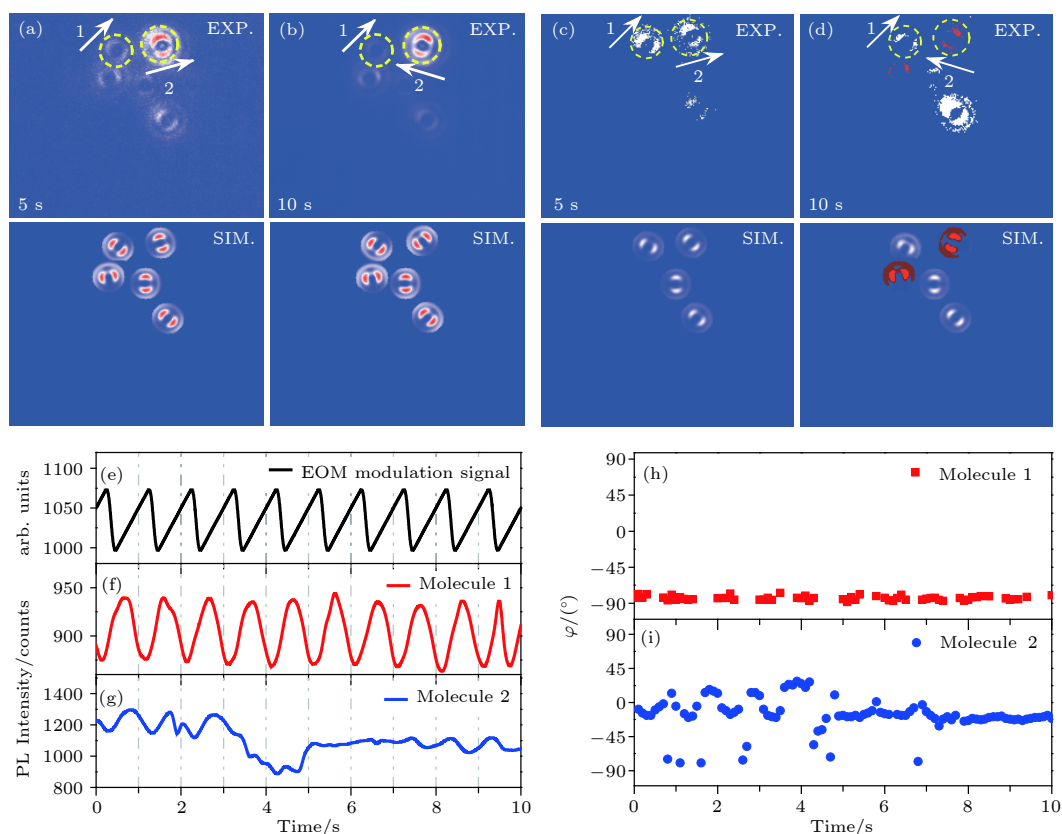


图 4 (a), (b) 共轭聚合物单分子散焦宽场成像时域序列图和相应模式的拟合结果; (c), (d) 频域信息重构成像和相应的拟合结果, 其中红色代表正相位, 白色代表负相位; (e) 施加在 EOM 上的锯齿波信号; (f), (g) 分别显示分子 1 和 2 的荧光调制轨迹; (h), (i) 分别显示分子 1 和 2 的发射角的变化; 图中展示了共轭聚合物单分子吸收和发射偶极取向均保持恒定 (分子 1) 以及吸收和发射偶极取向同时发生变化 (分子 2) 的情况

Fig. 4. (a) and (b) are the snapshots of time-domain imaging based on defocused wide-field fluorescence imaging of single conjugated polymer molecules and corresponding simulation results; (c) and (d) show the reconstructed frequency-domain imaging and corresponding simulation results, where red color represents positive phase and white represents negative phase; (e) the sawtooth wave signal applied on EOM that used for phase modulation of pulse pairs; (f) and (g) show the fluorescence modulation trajectories of molecules 1 and 2, respectively; (h) and (i) show the change of emission angle of molecules 1 and 2, respectively. The absorption and emission dipole orientation of single conjugated polymer molecule 1 keep constant, while that of molecule 2 change simultaneously.

化,表明部分 PFO-DBT 共轭聚合物单分子存在多个发色团依次吸收激光且多个发色团依次发射荧光,显示出共轭聚合物单分子中复杂的能量转移过程.

我们实验测得了 PFO-DBT 共轭聚合物单分子参与光吸收和荧光发射的发色团的三种动态过程. 共轭聚合物单分子吸收偶极取向和发射偶极取向均保持恒定,说明 PFO-DBT 中参与光吸收和荧光发射的为同一个发色团;或者参与光吸收和荧光发射的为不同发色团,但是实验过程中没有发生改变. 吸收和发射偶极取向同时发生变化,说明在这个过程中,至少有两个发色团依次参与了光吸收并且依次发射. 也就是说,初始由一个发色团吸收光子后,发出荧光,在发色团被淬灭后,由另一个发色团吸收光子并发出荧光,两个发色团的取向有明显差异. 而吸收或发射偶极取向其中之一发生变化,说明在实验过程中由同一个发色团吸收,至少两个发色团依次发射;或者同一个发色团发射,至少两个发色团依次参与光吸收.

4 结 论

本文研究了 PFO-DBT 共轭聚合物单分子发色团吸收和发射特性的动态演变过程. 采用相对相位调制的脉冲对激发技术,通过傅里叶变换分析相位调制激发脉冲对诱导的共轭聚合物单分子荧光调制信息,揭示了发色团吸收特性的动态演变过程;通过在散焦宽场成像中拟合共轭聚合物单分子的散焦成像光斑解析发色团发射特性的演化. 研究发现,共轭聚合物单分子参与光吸收和荧光发射的发色团均保持恒定、吸收或发射发色团发生变化以及吸收和发射发色团同时变化三种情况. 共轭聚合物单分子发色团吸收和发射特性动态演化过程的实时测量可用于分析共轭聚合物构象和能量转移特性,进而改善优化基于共轭聚合物的有机光电器件性能.

参考文献

- [1] Hofmann F J, Vogelsang J, Lupton J M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 1074
- [2] Moliton A, Hiorns R C 2004 *Polym. Int.* **53** 1397
- [3] Pron A, Rannou P 2002 *Prog. Polym. Sci.* **27** 135
- [4] Vohra V, Anzai T 2017 *J. Nanomater.* **2017** 1
- [5] Li X, Li Z, Yang Y W 2018 *Adv. Mater.* **30** 7
- [6] Rochat S, Swager T M 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 4488
- [7] Alsallhi M S, Alam J, Dass L A, Raja M 2011 *Int. J. Mol. Sci.* **12** 2036
- [8] Vohra V, Giovannella U, Tubino R, Murata H, Botta C 2011 *ACS Nano* **5** 5572
- [9] Huang Y, Kramer E J, Heeger A J, Bazan G C 2014 *Chem. Rev.* **114** 7006
- [10] Li G, Chang W H, Yang Y 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17043
- [11] Xiao S, Zhang Q, You W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601391
- [12] Vacha M, Habuchi S 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 134
- [13] Qin Y Q, Chen R Y, Shi Y, Zhou H T, Zhang G F, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 248201 (in Chinese) [秦亚强, 陈瑞云, 石莹, 周海涛, 张国峰, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 2017 物理学报 **66** 248201]
- [14] Orrit M, Bernard J 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2716
- [15] Orrit M, Ha T, Sandoghdar V 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 973
- [16] Chen R Y, Wu R X, Zhang G F, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2014 *Sensors* **14** 2449
- [17] Li B, Zhang G F, Jing M Y, Chen R Y, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 218201 (in Chinese) [李斌, 张国峰, 景明勇, 陈瑞云, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 2016 物理学报 **65** 218201]
- [18] Vanden Bout D A, Yip W T, Hu D H, Fu D K, Swager T M, Barbara P F 1997 *Science* **277** 1074
- [19] Becker K, Lupton J M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 6468
- [20] Huser T, Yan M, Rothberg L J 2000 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 11187
- [21] Schroyers W, Vallee R, Patra D, Hofkens J, Habuchi S, Vosch T, Cotlet M, Mullen K, Enderlein J, de Schryver F C 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 14310
- [22] Habuchi S, Onda S, Vacha M 2009 *Chem. Commun.* **334** 4868
- [23] Müller J G, Lupton J M, Feldmann J, Lemmer U, Scherf U 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1183
- [24] Hu D H, Yu J, Wong K, Bagchi B, Rossky P J, Barbara P F 2000 *Nature* **405** 1030
- [25] Ebihara Y, Vacha M 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 12575
- [26] Kobayashi H, Onda S, Furumaki S, Habuchi S, Vacha M 2012 *Chem. Phys. Lett.* **528** 1
- [27] Camacho R, Tubasum S, Southall J, Cogdell R J, Sforzini G, Anderson H L, Pullerits T, Scheblykin I G 2015 *Sci. Rep.* **5** 11
- [28] Lin H, Tabaei S R, Thomsson D, Mirzov O, Larsson P O, Scheblykin I G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 7042
- [29] Hou L, Adhikari S, Tian Y, Scheblykin I G, Orrit M 2017 *Nano Lett.* **17** 1575
- [30] Hou Q, Xu Y S, Yang W, Yuan M, Peng J B, Cao Y 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2887
- [31] Dedecker P, Muls B, Deres A, Ujii H, Hotta J, Sliwa M, Soumillion J P, Müllen K, Enderlein J, Hofkens J 2009 *Adv. Mater.* **21** 1079
- [32] Patra D, Gregor I, Enderlein J 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 6836

Real-time measurement of dynamic evolution of absorption and emission properties of chromophores in single conjugated polymer molecules*

Shi Ying¹⁾²⁾ Li Yao¹⁾²⁾ Zhou Hai-Tao¹⁾²⁾ Chen Rui-Yun^{1)2)†} Zhang Guo-Feng¹⁾²⁾
 Qin Cheng-Bing¹⁾²⁾ Gao Yan¹⁾²⁾ Xiao Lian-Tuan^{1)2)‡} Jia Suo-Tang¹⁾²⁾

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

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

(Received 7 November 2018; revised manuscript received 16 December 2018)

Abstract

Conjugated polymers have been widely used in optical sensors, light-emitting diodes and solar cells, due to their attractive optical and semiconducting properties. It is widely accepted that the optical and electrical properties of conjugated polymer molecules depend on the conjugated segments, i.e., chromophores in conjugated polymer molecule. The study of the evolution of the absorption and emission properties of single conjugated polymer molecules is essential to provide complementary information for the influence of conformation of conjugated polymer on its energy transfer process, as well as on the performance of optoelectronic devices based on conjugated polymers. Although the extensive studies have been reported to elucidate the optical properties of conjugated polymers with single molecule spectroscopy, simultaneous revealing their absorption and emission properties and their real-time evolution are rarely reported. In this paper, we simultaneously measure the absorption and emission properties of chromophores in single Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole](PFO-DBT) conjugated polymer molecules and their real-time evolution by frequency-domain reconstructed defocused wide-field imaging. The emission dipole orientation of chromophore is achieved by applying defocused wide-field fluorescence imaging. The change of defocused patterns of individual polymer chain describes the angular distribution of emitted light and thus the emitting dipole orientation. Meanwhile, the absorption dipole orientation of chromophore in single conjugated PFO-DBT polymer molecule can be clarified in reconstructed frequency-domain imaging by modulating the relative phase of the pulse pairs and performing Fourier transform to the photoluminescence response. The population density of excited state of absorbing chromophore depends both on the relative phase between the ultrashort pulse pairs and on the orientation of absorption transition dipole moment of the chromophore. By extracting the frequency-domain information of fluorescence that is proportional to the population density of excited state, the evolution of absorption dipole orientation of chromophore can be derived. We distinguish three cases for the evolution of chromophores of single PFO-DBT conjugated polymer molecules: the absorption and emission chromophores both keep constant in single PFO-DBT conjugated polymer molecules; one of the dipole orientations of absorption and emission changes, while the other remains unchanged; both of them change simultaneously. The results may pave the way for the further understanding of the role of conformation in the energy transfer pathway in both natural and artificial light harvesting systems at nano- and micro-level.

Keywords: conjugated polymers, single molecule spectroscopy, defocused imaging, transition dipole orientation

PACS: 82.37.-j, 78.66.Qn, 42.65.Jx, 33.50.-j

DOI: 10.7498/aps.68.20181986

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0304203), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61527824, 11504216, 61675119, U1510133, 61605104, 11434007), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT13076), and the 1331KSC Program, Shanxi Province, China

† Corresponding author. E-mail: chenry@sxu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xlt@sxu.edu.cn