

电场操控单分子荧光特性的研究进展

陈瑞云 张国峰 秦成兵 高岩 肖连团* 贾锁堂

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, 山西 太原 030006

摘要 近年来,单分子光学已经成为研究物理、化学和生命科学中微观现象和物质组成的重要工具。单分子荧光的有效操控对构建基于单分子的量子器件以及测量化学反应与生命现象具有重要作用。介绍了利用电场操控单分子荧光方面的研究进展,主要包括利用电场对单分子荧光的调制、电场诱导单分子荧光迟滞效应以及单分子荧光开关的制备。

关键词 光谱学; 单分子荧光; 电场; 操控; 电子转移

中图分类号 O561 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.020003

Progress in Single Molecule Fluorescence Manipulated by Electric Field

Chen Ruiyun Zhang Guofeng Qin Chengbing Gao Yan Xiao Liantuan Jia Suotang

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

Abstract Single-molecule optical detection has been shown as an important tool for the research in physics, chemistry and biology in recent years. Effective manipulation of single-molecule fluorescence is of great significance for the preparation of quantum devices and for the detection of chemical reactions and biological phenomena. In this review, recent studies on manipulating and controlling single-molecule fluorescence are summarized, including electric field induced single-molecule fluorescence modulation, hysteresis of single-molecule fluorescence and fabrication of single-molecule based fluorescence switch.

Key words spectroscopy; single molecule fluorescence; electric field; manipulation and control; electron transfer

OCIS codes 300.6280; 180.2520; 300.2530

1 引言

单分子科学研究小分子、原子团簇以及生物分子本身及其吸附在表面或者处于复杂凝聚相环境中的物理和化学性质,已经成为研究物理、化学、材料科学、生物科学中微观现象和物质组成的重要工具。2014年的诺贝尔化学奖授予了三位从事单分子研究的科学家 Eric Betzig、Stefan Hell 和 William E Moerner,以表彰他们在超分辨单分子荧光显微技术领域的卓越贡献。

人们之所以对单分子体系感兴趣,其原因可归纳为:1) 在量子通信与量子计算等领域的发展过程中,以光子和分子为信息载体的研究在量子信息的物理实现方面占有举足轻重的地位,加上其物理上的易操控性,目前已成为被广泛研究的对象。光与单分子相互作用的量子效应以及精密光谱测量是实现量子信息处理、发展相关的量子控制手段和关键量子器件的重要基础,而且对凝聚态物理体系,包括强关联电子体系、高温超导等进行可控量子模拟的研究具有重要意义^[1];2) 基于摩尔定律的电子元器件最终会发展到原子、分子结构的纳米尺寸。人们希望制备出单分子器件,实现某些特定功能,如分子开关、分子储存单元等。在分子电子学领域,搭建单分子器件并研究其输运性质已成为当前的热点之一^[2];3) 对宏观体系的研究往往会引

收稿日期: 2015-09-28; 收到修改稿日期: 2015-10-19; 网络出版日期: 2016-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(11374196,11204166,11504216,11174187)、国家重大科研仪器研制项目(61527824)

作者简介: 陈瑞云(1985—),男,博士,讲师,主要从事单分子光学方面的研究。E-mail: chenry421@163.com

*通信联系人。E-mail: xlt@sxu.edu.cn

入系综平均的信息,而对单分子体系的研究消除了系综平均^[3]。对单分子进行观测和操纵,能够把化学反应的研究深入到单分子层次,实现真正意义的态态反应,可以更直接地得到化学反应过程中的量子信息^[4];4)目前生命现象研究已经发展到单个细胞和生物分子以及亚分子层次^[5],单分子科学研究手段为分子生物学的研究提供了强有力的工具。

单分子荧光光谱是单分子光学探测的主要研究手段。由于单分子荧光信号非常微弱,单分子荧光探测常常受限于分子荧光量子产率、来自样品的背景噪声以及分子自身的光稳定性和荧光强度,严重制约了基于单分子的量子器件与光电器件的发展。通常分子荧光操控方案是通过分子结构修正^[6]、化学改性^[7]、物理低温^[8]等手段,可以在宏观上实现大量分子的荧光操控,但是基于单分子的量子器件和分子光电器件要求在纳米尺度上实现对单个分子荧光的操控,系综分子的操控手段无法满足要求。外场操控单分子荧光动力学是实现微观环境中原子分子体系量子态操控的有效手段^[9-11],可以用于改善单分子荧光光谱特性。

目前普遍应用金属纳米粒子作为纳米光学天线实现单分子荧光强度调控。金属表面和金属纳米颗粒由于具有光局域效应,产生较强的吸收特性和局域场增强效应,已经被广泛应用于单分子检测领域。基于表面增强拉曼效应,分子的拉曼信号被纳米结构的倏逝场增强,能够实现单分子量级的检测^[12-15]。单分子荧光光谱对其周围环境纳米结构的形态、大小和材料性质非常敏感,通过制备不同的金属纳米结构,人们实现了对单分子荧光的有效操控^[16-21]。在一个典型的实验中^[16],圆形金属纳米颗粒作为纳米天线被吸附在针形光纤的末端,通过控制纳米颗粒与单分子之间的相对距离,单分子的荧光可以被增强或淬灭。金属纳米颗粒与单分子距离较远时,金属纳米颗粒引起的局部场增强可以提高激发几率,从而导致分子荧光增强。利用金属纳米天线,Sandoghdar研究小组^[17]将单分子荧光增强20倍,同时分子的激发态寿命为增强前的1/20。在分子荧光的增强过程中,金属纳米颗粒的等离激元共振起到关键作用。但是,当金属纳米颗粒与单分子距离很近时,分子到金属纳米颗粒的非辐射能量转移使分子荧光量子产率下降,与金属纳米颗粒对激发几率的场增强效应相竞争,从而导致分子荧光淬灭。另一种常用的纳米结构是领结状的纳米天线^[22]。利用光蚀刻构造领结状金属纳米天线,使纳米天线的等离激元共振波长和单分子的吸收和发射光谱重叠,这样单分子的吸收和辐射率都受到领结状纳米天线影响,能够使单分子荧光增强1000多倍。基于近场光学显微系统的单分子荧光操控具有高分辨率,可以研究接近于纳米物体和表面的电磁场,实现纳米尺度量子体系的操控。

采用电场操控单分子光物理特性是近年来发展起来的有效手段,由于其功耗低、易于制备、操控速率快,在分子器件中电场被广泛应用于操控分子的光电特性。利用电场实现单分子荧光的操控有利于实现基于分子的光电器件的功能化和集成化。电子转移是单分子系统的重要物理特性,是单分子激发态的弛豫通道之一,可以导致单分子荧光强度中断和荧光寿命的变化。在复杂环境中,单分子与周围环境存在电子转移,在光场作用下分子从激发态通过电子隧穿到达电荷转移态。单分子与周围环境之间的电子转移可以被电场有效操控。电场可以改变分子周围环境中电子受体的分布,或者改变单分子与周围环境相互作用势,从而实现对单分子荧光强度的有效操控。

本文主要介绍利用电场对单分子荧光实现有效操控的相关研究,包括电场对单分子荧光的有效调制、单分子荧光迟滞效应以及单分子荧光开关。

2 电场操控单分子荧光特性

单分子被激光激发到激发态,处于激发态的分子可以通过以下几种弛豫途径回到基态:1)分子向外发射一个荧光光子,从激发态跃迁到基态;2)分子通过系间跨越弛豫到与激发态能级相同的跃迁禁戒的三重态,由于三重态有相对较长的寿命,分子在三重态停留一段时间后跃迁到基态;3)处于激发态的分子可以内转换为所处环境的热能弛豫回到基态;4)通过与环境中俘获态发生电子转移,单分子可以通过无辐射跃迁回到基态。处于激发态的分子很容易受到其周围环境的影响,可以通过改变分子的荧光辐射,包括增强分子的辐射弛豫率以及增强定向辐射来提高探测效率。

2.1 电场对单分子荧光调制

共轭聚合物和有机染料分子已经被广泛应用于光发射二极管^[23]、场效应管^[24-25]、太阳能电池^[26]等领域,这些有机分子器件的功能主要取决于所处纳米环境结构的性质。

聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔](MEH-PPV)共轲聚合物是广泛使用的有机材料^[27-29],与刚性分子相比具有很好的折叠性和自聚集性,常常被用于有机分子器件中。在系综实验中,人们发现纯净PPV薄膜的荧光可以被电场淬灭^[30-32],这是由于电场诱导分子中电子空穴对分离造成的;同时荧光强度淬灭与电场的平方成正比,在强电场(300 V/ μm)作用下,荧光淬灭与光诱导自由电荷呈线性关系^[32],利用Marcus电子转移理论可以很好地解释这一现象^[33]。2001年,Barbara小组研究了电场对MEH-PPV薄膜的荧光调制效应,发现荧光调制是由电场诱导聚合物薄膜局部载流子密度变化引起的^[34]。Smith等^[35]研究了电场作用下MEH-PPV低聚物的荧光特性,发现电场诱导低聚物荧光淬灭强度随着聚合物链长的增加而增大。链间相互作用使电荷分离更容易,且低聚物链形成的极化环境能够使电荷分离态更为稳定。

为了消除系综探测所引起的平均效应,人们研究了电场作用下单个共轲聚合物分子的荧光响应特性^[36-39]。2004年,Park等^[36]将电场施加于单个MEH-PPV分子,研究了单个共轲聚合物分子的电荷注入和光致氧化,发现电场可以周期性调制单个MEH-PPV分子的荧光,分子的荧光产率由于光致氧化效应而减小,如图1所示。外加电场用于控制电荷注入会改变分子荧光量子产率。Hania等^[37]发现电场可以诱导单个共轲聚合物分子荧光淬灭与荧光闪烁,电场诱导的长时间电荷分离态是引起激发态淬灭的主要因素,单个MEH-PPV分子的荧光对振荡电场的响应产生显著的调制效应^[38]。将单个MEH-PPV分子掺杂于两种不同的基质—聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)—中,发现PMMA中单分子的荧光调制深度明显大于PS中单分子的荧光调制深度(图2),表明PMMA中包含可以导致荧光淬灭的电子受体。

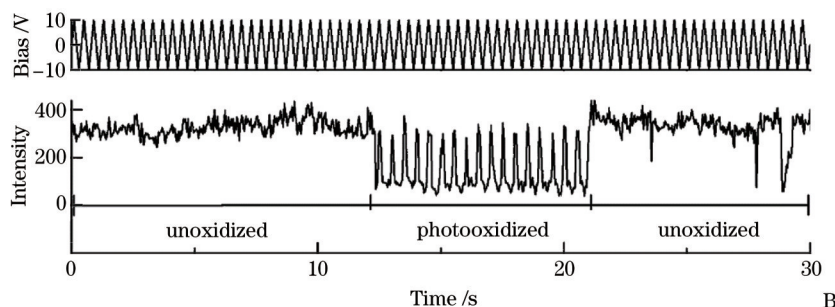


图1 光致氧化和电场诱导单个MEH-PPV分子荧光调制^[36]

Fig.1 Photo-oxidation and electrical bias induced fluorescence modulation of a single MEH-PPV molecule^[36]

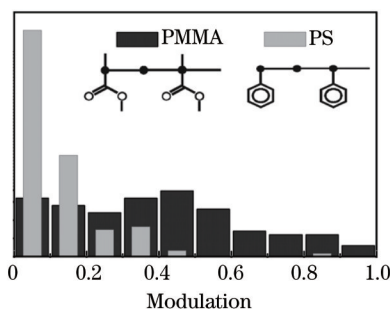


图2 电场诱导PMMA基质中111个MEH-PPV单分子和PS基质中193个MEH-PPV单分子荧光调制深度分布^[38]

Fig.2 Distribution of electric field induced fluorescence modulation for single MEH-PPV molecules in PMMA (111 molecules) and in PS (193 molecules), respectively^[38]

单个共轲聚合物分子包含几百至上千个荧光发色团,是典型的多发色团体系,链与链之间的电荷转移以及聚合物链构型的变化会增加研究电场诱导分子荧光调制的复杂度。而单个有机分子是单量子体系,有效避免了多发色团体系中链间作用和大聚合物链构型变化的影响,可以在纳米尺度上研究环境和电场对分子荧光的作用。

基于共焦荧光探测系统,Chen等^[40]研究了单个有机分子荧光对电场的响应特性。依次将PMMA的甲苯溶液、单个方酸衍生轮烷(SR)分子(浓度为 10^{-9} mol/L)的水溶液以及另一个PMMA甲苯溶液旋转涂覆于制作有铝电极的玻璃基片上,SR分子在两层PMMA薄膜中形成“三明治”结构,以避免电极对分子的电荷注入并减小单分子样品的快速光漂白。通过对电极施加电压,发现单分子荧光在电场作用下的荧光调制效应。图3为电场作用下单分子的典型响应。部分单分子的荧光可以被电场增强,而部分单分子荧光被电场淬灭。分子荧

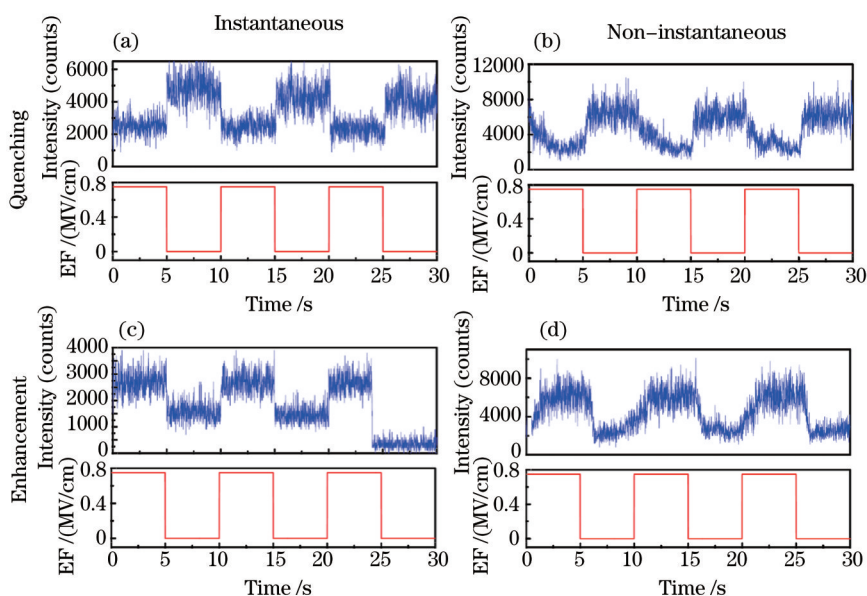


图3 PMMA基质中单个SR分子的不同荧光响应特性,电场强度为 $0.75 \text{ MV/cm}^{[40]}$

Fig.3 Diverse fluorescence response of single SR molecules in PMMA matrix as function of time at an electric field of $0.75 \text{ MV/cm}^{[40]}$

光的响应时间也有明显区别,一些分子显示出对方波电场的即时响应,而另一些显示出延时效应。

电子转移被认为是引起荧光淬灭的重要通道,可以被外部电场可逆控制。PMMA中脂基 $-\text{COOCH}_3$ 具有 1.6 Debye 的偶极矩^[41],脂基中的碳酰基满足电子受体的条件,引起单分子荧光的淬灭^[38]。电子受体随机分布在分子周围,分子与电子受体之间的相互作用不同导致分子荧光对电场响应也不同。当分子与周围电子受体之间的耦合作用被电场增强时,分子和电子受体之间的向前电子转移增强,而向后电子转移减弱,从而导致荧光量子产率减小;当耦合强度被电场抑制时,分子的荧光强度增强。这种单分子对外部电场的响应也为研究电场作用下聚合物基质的极化动力学提供了方案^[42]。由于PMMA聚合物存在偶极矩,在电场作用下产生两种主要的极化效应:电子极化和取向极化。两种极化效应都会引起分子周围电子受体重新分布。然而,电子极化诱导的电荷受体重新分布要远远快于取向极化引起的分布变化。如果电子极化在聚合物中占主导,分子荧光对电场具有即时响应;如果取向极化在聚合物中占主导,分子荧光对电场响应有时间延迟效应。

图4显示了单分子在电场作用下的延迟响应特性。电场开启时分子的荧光被淬灭,而电场关闭时分子的荧光恢复。分子荧光淬灭响应时间约为 1.22 s ,而恢复时间约为 0.28 s ,如图4(b)和4(c)所示。图4(d)所示为电场作用下分子的迟滞响应时间分布。可以看到,当施加电场较小时,聚合物链在电场作用下取向时间较长,电子受体需要相对较长的时间重新达到平衡状态。但是,如果施加电场较大时,聚合物链取向导致较短的单分子荧光响应时间。当电场关断时,荧光的慢速弛豫过程主要由聚合物的粘性决定,因此在不同电场强度下荧光恢复时间相似。

2.2 电场诱导单分子荧光迟滞效应

迟滞效应是广泛应用于物理、生物和材料科学中的物理效应^[43-45]。单分子水平迟滞效应的研究有利于制备分子水平的存储器件。在单个MEH-PPV聚合物分子中,人们发现在电场作用下分子荧光出现明显的迟滞效应。Stark效应被认为是电场诱导分子荧光变化的基本因素之一,单个MEH-PPV分子的荧光光谱可以被电场有效调制^[39]。图5所示为 5 K 低温下电场诱导单个MEH-PPV分子荧光光谱的Stark频移以及相应的线性和迟滞响应。Stark频移中发现的迟滞效应已经被应用于单分子开关和存储元件。

Zhou等^[46]研究了聚合物基质中单个有机染料分子荧光在电场作用下的迟滞效应。单个SR分子被掺杂在PMMA聚合物薄膜中,观测单分子荧光相对于电场变化的响应特性,发现单分子荧光强度存在迟滞效应。图6为正弦电场作用下的单分子荧光调制。图6(d)所示为明显的非对称荧光淬灭和恢复过程,呈现出迟滞效应。

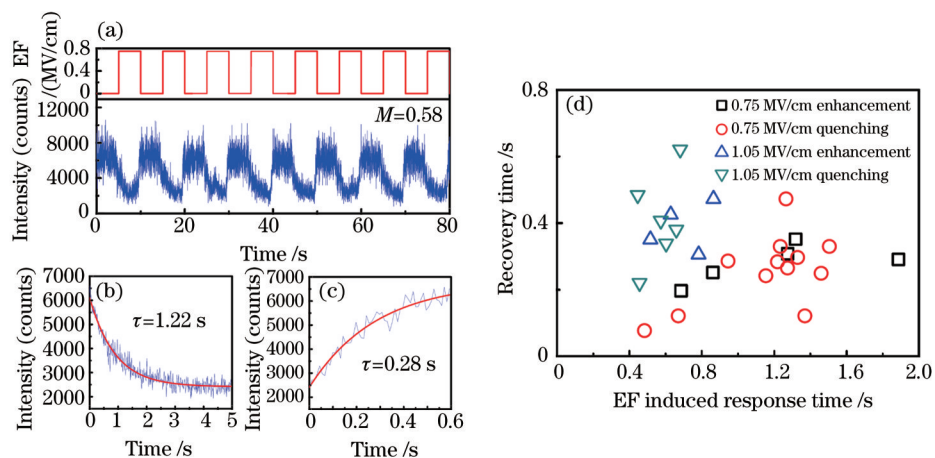


图4 电场作用下单分子延迟响应。(a) 0.75 MV/cm方波电场下单个SR分子荧光轨迹。电场导致分子荧光淬灭,且存在延迟响应。当电场关闭后,分子荧光恢复较快;(b)、(c)分别为荧光淬灭和荧光恢复曲线的指数拟合,图中轨迹为7个周期的平均轨迹;(d)两个不同电场下分子荧光淬灭和增强响应时间分布^[42]

Fig.4 Non-instantaneous response of single molecules to the electric field. (a) Photoluminescence trace of individual SR molecule at an electric field of 0.75 MV/cm. The field resulted in quenching in the fluorescence and slow decay time. When the field was turned off, faster recovery of the fluorescence was found; (b),(c) exponential fits of quenching and recovery time constants of same molecule, respectively, averaged over 7 complete cycles; (d) distribution of the transient response for field induced fluorescence quenching molecules and field induced fluorescence enhancement molecules under two different electric fields^[42]

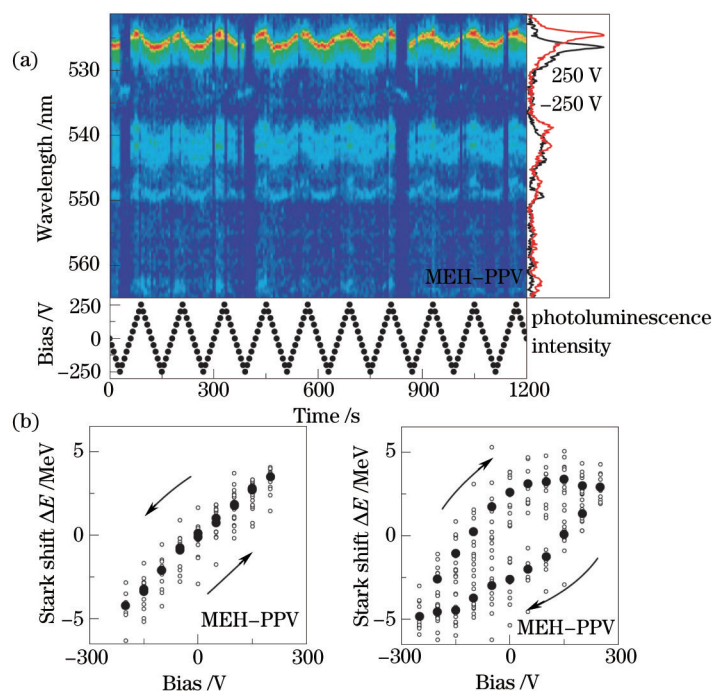


图5 (a) 单个 MEH-PPV 分子荧光光谱与施加电场的关系。荧光对电场存在线性响应,出现与电场频率相同的调制;(b) 光谱峰值与施加电压的关系,图中为两个不同分子的响应特性,对10个周期信号取平均值。平均峰值以实心点表示,左侧分子显示出即时和线性响应,右侧分子显示出迟滞效应^[39]

Fig.5 (a) Fluorescence spectrum of a single MEH-PPV chromophore in dependence of the voltage applied to the electrons shown as function of time. The response to the voltage is linear and occurs at the same frequency as the voltage modulation; (b) peak position as function of applied bias over 10 cycles shown for two different molecules. The average peak position is indicated by filled circles. The molecule on the left shows an immediate and linear response, whereas the molecule on the right shows hysteretic behavior^[39]

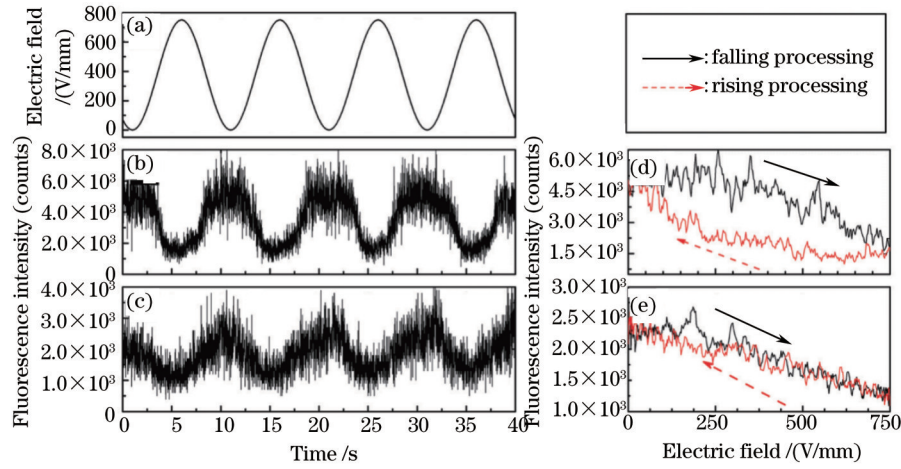


图6 (a) 施加于单分子的正弦电场示意图; (b)、(c) 分别表示两种不同的单分子荧光轨迹响应, 最大电场强度为 750 V/mm; (d)、(e) 表示两个分子对应的非对称和对称荧光响应^[46]

Fig.6 (a) Sine wave electric field applied to single molecules; (b),(c) two types of fluorescence trajectories of single molecule response to electric field with maximum strength of 750 V/mm; (d),(e) corresponding asymmetric and symmetric fluorescence intensity versus electric field, achieved by averaging the profiles of Fig. 6(b) and Fig. 6(c), respectively^[46]

电子转移和空间电荷弛豫效应可以用来解释聚合物基质中单分子荧光强度的迟滞效应。首先考虑分子与其周围基质中的电子受体之间的电子转移, 由电子转移诱导的荧光变化可以表示为

$$\Delta I_1[F(t)] = I_0 \eta F^2(t), \quad (1)$$

式中 I_0 为没有电场时的初始荧光强度, $F(t)$ 为电场, η 为与基质中电子受体密度和单个分子的标准 Gibbs 自由能隙有关的系数^[33]。电子转移引起的荧光变化与电场的二次方成正比。另外, 电场会诱导聚合物薄膜中空间电荷弛豫变化特性, 从而改变分子周围电子和空穴的局部密度。相对于直接电子转移, 空间电荷弛豫对荧光强度的影响相对较慢。荧光变化不仅取决于当前时刻 t 的电场, 还取决于之前电场的作用。

$$\Delta I_2[F(t)] = I_0 k \int_{-\infty}^t F^{t_i} \exp\left(-\frac{t-t_i}{\tau}\right) dt_i, \quad (2)$$

式中 $F(t_i)$ 为 t_i 时刻的电场, τ 为衰减常数, k 为与分子周围环境有关的系数。 k 的正负取决于分子周围是电子聚集还是空穴聚集。

实验中周期正弦电场可以表示为 $F(t) = A[\sin(\omega t) + 1]$, 则电子转移和空间电荷弛豫对荧光总的的影响可以表示为

$$I[F(t)] = I_0 + \Delta I_1[F(t)] + \Delta I_2[F(t)] = I_0 \eta A^2 [\sin(\omega t) + 1] + I_0 k A \left[\frac{\tau \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2} \sin(\omega t - \delta)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \tau \right]. \quad (3)$$

图7所示为利用(3)式对迟滞和线性荧光响应的拟合结果。从图中可以看出, 迟滞效应主要取决于 PMMA 聚合物中的空间电荷弛豫过程。参数 k 和 τ 是与单分子周围环境有关的变量, 例如 PMMA 浓度和环境温度。电子转移和空间电荷弛豫效应所构造的模型很好地解释了电场诱导单分子荧光的迟滞效应。

2.3 电场诱导单分子荧光开关

单分子的光学开关和光存储单元是分子器件与量子器件的重要基础^[47-53]。可控单分子荧光开/关转换需要具有与单分子荧光辐射相竞争的弛豫通道, 即单分子激发态的弛豫通道, 例如由周围环境引起的光谱扩散和光谱跳跃、与三重态暗态之间的系间跨越、与俘获态之间的电子转移以及激发能量转移等。当这些因素可以被可逆控制, 即可实现单分子荧光开关。

单分子开关可以基于光诱导单分子的光物理参数变化实现。通过在低温下控制光诱导单分子荧光光谱跳跃, 可以获得在两个吸收态之间可逆变化的单分子开关^[47-48]。低温下(低于 3 K)的单个分子激发光谱远窄于室温下的单分子激发光谱。光诱导可逆频率跳跃可以使分子与激发光共振(或非共振), 从而导致单分子荧光开启(或关闭)。基于荧光共振能量转移, Irie 等^[49]第一次在室温下实现了单分子的荧光开关。供体发

色团和受体发色团之间存在能量转移,受体发色团可以通过光活化或钝化,从而控制供体发色团荧光开关。Heilemann等^[50]在传统的单个碳菁染料分子上利用双色激光激发实现了相似的单分子光开关。与供体-受体能量转移不同的是,他们通过改变激发光波长控制单个Cy5分子达到发出荧光或不发出荧光的状态,如图8所示。他们获得了开关速度达到毫秒量级的可逆单分子荧光开关。

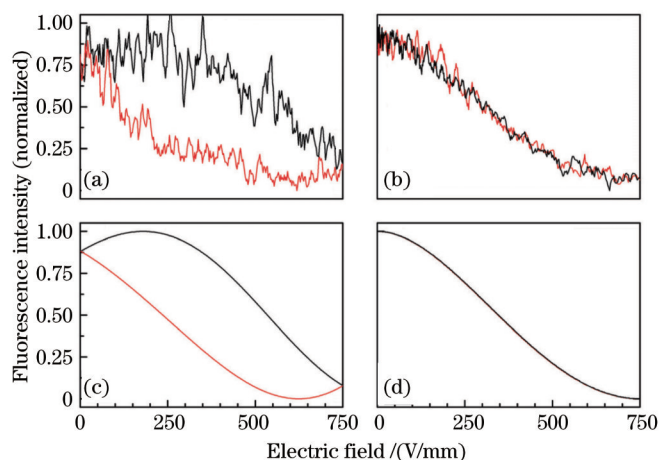


图7 (a)、(b)分别为迟滞响应和线性响应的电场强度与荧光强度对应曲线;(c)、(d)分别为图7(a)和7(b)实验数据的理论拟合结果,拟合参数:(c)中 $\tau=0.65$, $k=-100$, (d)中 $\tau=0$, $k=-100$ ^[46]

Fig.7 (a),(b) Electric field strength - normalized fluorescence curves with and without hysteresis; (c),(d) simulation results of Fig. 7(a) and Fig. 7(b), the simulation parameters in the case Fig. 7(c) are $\tau=0.65$ and $k=-100$, while in the case Fig. 7(d) are $\tau=0$ and $k=-100$ ^[46]

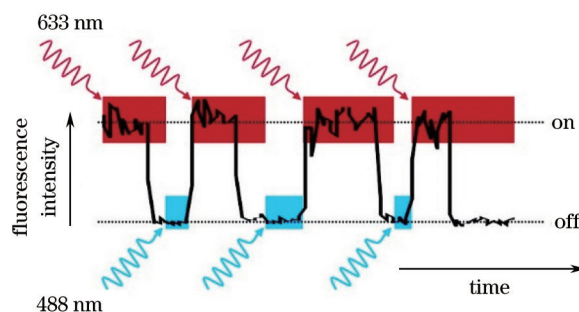


图8 单个Cy5分子可逆光开关示意图。通过交替变换633 nm和488 nm激发光,分子的荧光强度在亮态和暗态之间可逆变换^[50]

Fig.8 Principle schematic of Cy5 single molecule as efficient reversible single-molecule optical switch, where the molecular fluorescence intensity is switched between on and off states by applying alternating excitation at 633 nm and 488 nm^[50]

外部电场激励是实现单分子光开关的有效手段。通过施加外部电场,单个量子纳米棒的荧光可以被有效控制,实现荧光的开关^[51]。电场诱导光谱红移被认为是引起纳米棒荧光强度减弱的原因。电场控制单个量子纳米棒充电过程是引起荧光变换的另一主要因素。电场还可以控制单分子构型变化实现单分子光开关。通过对单分子施加偏置电压,Meded等^[52]发现单分子的伏安特性可以在亮暗之间切换。他们提出偏置电压可以改变单分子的构型,从而构造基于伏安特性的分子开关。

基于电场诱导单分子电子转移,Wu等^[53]实现了可逆的单分子荧光开关。当施加一个特定外加电压时,分子的荧光被完全淬灭,荧光强度和基底背景荧光强度相当。这个特定电压被定义为关断电压。通过重复开关电场实现了可逆的单分子光开关。图9所示为不同电场作用下玻璃基片上单分子的荧光成像。初始不施加电场时单分子的成像如图9(a)所示。当对样品分子施加400 V/mm电场时,一些分子的荧光被完全淬灭,而另一些分子直到电场增大到1000 V/mm时荧光才被完全淬灭。然而,当电场被关断后,一些分子重新发光。在实验过程中没有被光漂白的分子显示出明显的随交替电场变化的荧光开关效应。

图10(a)为三角波电场作用下单分子的荧光轨迹。随着电场强度的增加,分子的荧光强度逐渐淬灭。定义90%的单分子荧光被淬灭时的电场强度为关断电场(E_{off})。图10(b)为371个单分子的荧光关断电压 E_{off}

的统计分布图。关断电压最可几值为 593 V/mm, 分布的半峰全宽(FWHM)为 259 V/mm。图 10(c)所示为 0.1 Hz 方波电场作用下图 9 中单分子 6 荧光的开关效应。为了定量描述分子荧光淬灭程度, 定义淬灭率 $Q = (I_i - I_q) / (I_i - I_b) \times 100\%$, 其中 I_i 、 I_q 和 I_b 分别为初始荧光强度、淬灭后荧光强度和背景信号。当电场打开时, 单分子的荧光被完全淬灭, 荧光强度接近于背景信号; 当电场关断时, 分子荧光立即恢复。

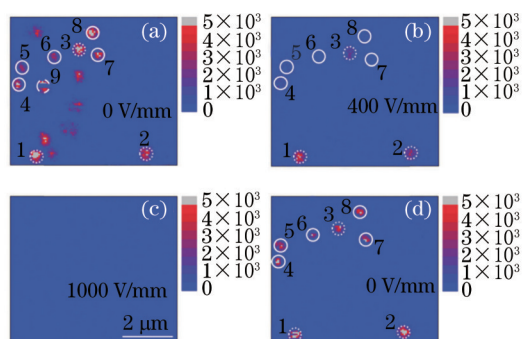


图9 不同电场下玻璃基片上单个SR分子的共焦荧光成像。成像区域为 $18 \mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$ 。(a) (b) (c) (d) 分别为按时间顺序施加 0, 400, 1000 V/mm 和恢复 0 V/mm 电场下的荧光成像。在 400 V/mm 时分子 1~3 荧光强度变弱, 分子 4~8 荧光被完全淬灭; 而在 1000 V/mm 电场下所有分子的荧光都被淬灭^[53]

Fig.9 Confocal fluorescence images of single SR dye molecules on a bare glass substrate within the same area ($18 \mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$) by applying the external electric field of (a) 0 V/mm, (b) 400 V/mm, (c) 1000 V/mm, and (d) the recovered 0 V/mm in sequence. Note the different fluorescence intensities amongst the molecules: molecules 1~3 show weaker fluorescence at 400 V/mm, while the fluorescence of molecules 4~8 is absent. All molecules underwent fluorescence quenching completely at 1000 V/mm^[53]

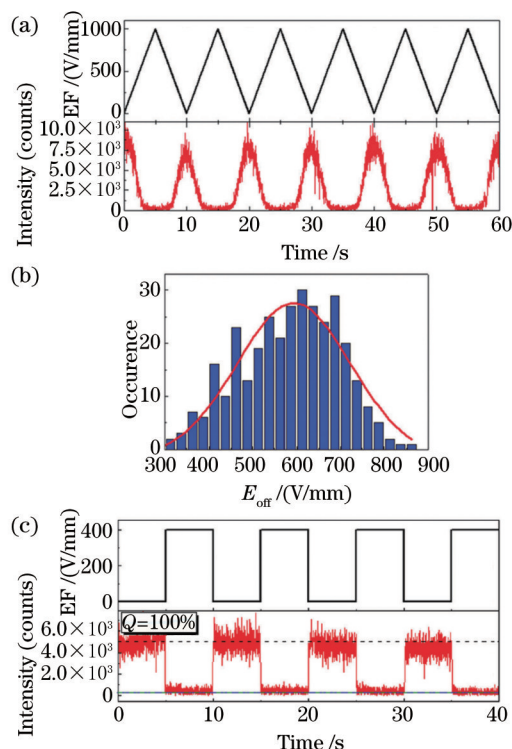


图 10 (a) 三角波电场诱导玻璃基片中 SR 分子的荧光淬灭效应; (b) 371 个单分子荧光关断电场分布, 关断电场最可几值为 593 V/mm, 半峰全宽为 259 V/mm; (c) 400 V/mm 电场下单个 SR 分子荧光开关效应^[53]

Fig.10 (a) Periodic triangle-wave electric field-induced fluorescence quenching of the SR molecule on bare glass. The fluorescence is gradually quenched with the increasing electric field; (b) histogram of E_{off} for 371 single molecule fluorescence switches. The most probable E_{off} is 593 V/mm and the FWHM is 259 V/mm; (c) fluorescence of a single SR molecule is quenched by a square-wave EF with the amplitude of 400 V/mm^[53]

通常导致单分子荧光变化的因素包括 Stark 效应、构型变化、分子间电子转移和分子内电子转移等。电场诱导 Stark 频移取决于场的强度和单分子基态和激发态之间固有偶极矩差异。电场诱导分子激发光谱频移量约为 5 GHz, 远远小于室温下单分子吸收或发射光谱线宽(10^4 GHz), 因此, 很容易排除 Stark 效应对荧光的影响。当前所施加的电场强度不足以引起单个 SR 分子的构型变化, 所以构型变化同样不可能是实验中单分子荧光变化的原因。分子间电子转移和分子内电子转移容易被电场操控, 然而基于单分子与周围基质之间的分子间电子转移不能导致单分子荧光强度的完全淬灭。所以, 这里引起单分子荧光开关的主要因素为分子内电子转移。如图 11 所示, SR 分子中的苯胺环和羰基氧可以成为电子供体, 而四组分的碳基可以作为电子受体。电场可以控制单分子激发态电荷密度的分布, 从而引起单分子荧光的淬灭。

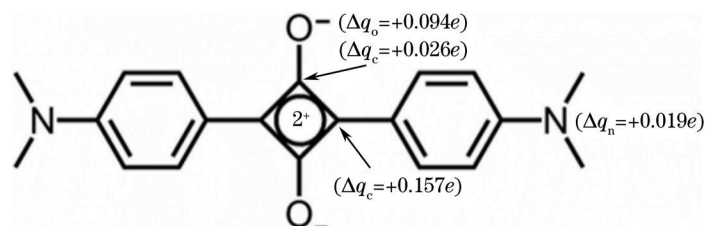


图 11 单电子能级 HOMO 到 LOMO 激发时分子内部主要原子间的净电子转移^[53]

Fig.11 Net electron transfer of the dominant atoms for bis (4-dimethylaminophenyl) squaraine at the one-electron level HOMO to LOMO excitation^[53]

3 结论与展望

单分子荧光的有效操控不仅可以改善单分子荧光探测, 而且对基于单分子的量子态制备与操控以及基于单分子的分子光电器件的制备具有重要意义。与传统的系综操控手段相比, 电场可以实现纳米环境中单个分子荧光的操控, 且具有低功耗、高操控速率的优势, 是实现单分子量子操控和单分子光电器件的重要途径。主要介绍了电场对单分子荧光的操控。基于单分子和周围纳米环境之间的电子转移实现单分子荧光强度的调制; 基于电子转移和空间电荷弛豫效应的单分子荧光的迟滞效应以及基于单分子内电子转移的单分子荧光开关。这种基于电场操控的单分子荧光特性潜在的应用包括: 1) 单分子的高信噪比、高灵敏光谱可以探测分子周围纳米环境; 2) 单分子荧光的电场效应可应用于有机场效应管、单光子光电调制器、有机光发射二极管等器件; 3) 单分子荧光的迟滞效应可以应用于纳米尺度存储器件, 实现信息的电子书写和光读出; 4) 可控的单分子荧光开关可以应用于基于单分子荧光随机亮暗态的超分辨成像, 实现生物系统的高分辨成像。

参考文献

- 1 Bennett C H, Divincenzo D P. Quantum information and computation[J]. Nature, 2000, 404(6775): 247-255.
- 2 Keane Z, Ciszek J W, Tour J, *et al.*. Three-terminal devices to examine single-molecule conductance switching[J]. Nano Letters, 2006, 6(7): 1518-1521.
- 3 Peng Shuangyan, Huang Tao, Wang Xiaobo, *et al.*. Identifying and distinguishing single-molecule based on the fluorescence photon statistic measurement[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2006, 43(1): 49-55.
彭双艳, 黄涛, 王晓波, 等. 用荧光光子统计测量作单分子识别与分辨[J]. 激光与光电子学进展, 2006, 43(1): 49-55.
- 4 Varnavski O P, Ostrowski J C, Sukhomlinova L, *et al.*. Coherent effects in energy transport in model dendritic structures investigated by ultrafast fluorescence anisotropy spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(8): 1736-1743.
- 5 Lee H, Cheng Y C, Fleming G R. Coherence dynamics in photosynthesis: Protein protection of excitonic coherence[J]. Science, 2007, 316(5830): 1462-1465.
- 6 Zheng Q, Juette M F, Jockusch S, *et al.*. Ultra-stable organic fluorophores for single-molecule research[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(4): 1044-1056.
- 7 Single S M. Molecule-sensitive fluorescent sensors based on photoinduced intramolecular charge transfer[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(16): 1790-1793.
- 8 Navarro P, Tian Y, Van Stee M, *et al.*. Stable single-molecule lines of terylene in polycrystalline para-dichlorobenzene at

- 1.5 K[J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(14): 3032–3039.
- 9 Kador L, Müller A, Richter W. Single-molecule spectroscopy and persistent hole burning of terrylene in p-terphenyl: External-field effects[J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals Science & Technology*, 1996, 291(1): 23–29.
- 10 Koole M, Thijssen J M, Valkenier H, *et al.*. Electric-field control of interfering transport pathways in a single-molecule anthraquinone transistor[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5569–5573.
- 11 Chen R Y, Wu R X, Zhang G F, *et al.*. Electron transfer-based single molecule fluorescence as a probe for nano-environment dynamics[J]. *Sensors*, 2014, 14(2): 2449–2467.
- 12 Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, *et al.*. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(9): 1667–1670.
- 13 Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102–1106.
- 14 Le Ru E C, Etchegoin P G. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2012, 63: 65–87.
- 15 Zhou Zenghui, Wang Guiying, Xu Zhizhan. Advances and applications of surface-enhanced Raman spectroscopy in life science and single molecule studies[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, 42(10): 9–13.
周增会, 王桂英, 徐至展. 表面增强拉曼光谱术在生命科学及单分子研究中的应用与进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, 42(10): 9–13.
- 16 Anger P, Bharadwaj P, Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(11): 113002.
- 17 Kühn S, Håkanson U, Rogobete L, *et al.*. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(1): 017402.
- 18 Bharadwaj P, Anger P, Novotny L. Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(4): 044017.
- 19 Rigneault H, Capoulade J, Dintinger J, *et al.*. Enhancement of single-molecule fluorescence detection in subwavelength apertures[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(11): 117401.
- 20 Bharadwaj P, Novotny L. Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement[J]. *Optics Express*, 2007, 15(21): 14266–14274.
- 21 Chen Y, Munekhika K, Ginger D S. Dependence of fluorescence intensity on the spectral overlap between fluorophores and plasmon resonant single silver nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 690–696.
- 22 Kinkhabwala A, Yu Z, Fan S, *et al.*. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(11): 654–657.
- 23 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, *et al.*. Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539–541.
- 24 Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers[J]. *Science*, 1998, 280(5370): 1741–1744.
- 25 Jäckel F, Watson M D, Müllen K, *et al.*. Prototypical single-molecule chemical-field-effect transistor with nanometer-sized gates[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(18): 188303.
- 26 Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(4): 1324–1338.
- 27 Huser T, Yan M, Rothberg L J. Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2000, 97(21): 11187–11191.
- 28 Schwartz B J. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, 54(1): 141–172.
- 29 Schindler F, Lupton J M, Feldmann J, *et al.*. A universal picture of chromophores in π -conjugated polymers derived from single-molecule spectroscopy[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(41): 14695–14700.
- 30 Kersting R, Lemmer U, Deussen M, *et al.*. Ultrafast field-induced dissociation of excitons in conjugated polymers[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 73(10): 1440–1443.
- 31 Deussen M, Scheidler M, Bässler H. Electric field-induced photoluminescence quenching in thin-film light-emitting diodes

- based on poly (phenyl-p-phenylene vinylene)[J]. *Synthetic Metals*, 1995, 73(2): 123-129.
- 32 Esteghamatian M, Popovic Z, Xu G. Carrier generation process in poly(p-phenylene vinylene) by fluorescent quenching and delayed-collection-field techniques[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(32): 13716-13719.
- 33 Hilczar M, Traytak S, Tachiya M. Electric field effects on fluorescence quenching due to electron transfer[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(24): 11249-11253.
- 34 McNeill J D, O'connor D B, Adams D M, *et al.*. Field-induced photoluminescence modulation of MEH-PPV under near-field optical excitation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(1): 76-82.
- 35 Smith T M, Hazelton N, Peteanu L A, *et al.*. Electrofluorescence of MEH-PPV and its oligomers: Evidence for field-induced fluorescence quenching of single chains[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(15): 7732-7742.
- 36 Park S-J, Gesquiere A J, Yu J, *et al.*. Charge injection and photooxidation of single conjugated polymer molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(13): 4116-4117.
- 37 Hania P, Scheblykin I. Electric field induced quenching of the fluorescence of a conjugated polymer probed at the single molecule level[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 414(1): 127-131.
- 38 Hania P R, Thomsson D, Scheblykin I G. Host matrix dependent fluorescence intensity modulation by an electric field in single conjugated polymer chains[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(51): 25895-25900.
- 39 Schindler F, Lupton J M, Müller J, *et al.*. How single conjugated polymer molecules respond to electric fields[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(2): 141-146.
- 40 Chen R, Gao Y, Zhang G, *et al.*. Electric field induced fluorescence modulation of single molecules in PMMA based on electron transfer[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, 13(9): 11130-11140.
- 41 Van Krevelen D W, Te Nijenhuis K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*[M]. Oxford: Elsevier, 2009.
- 42 Chen R, Zhang G, Gao Y, *et al.*. Single molecules probe the polarization dynamics of poly (methyl methacrylate) in external electric field[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(20): 203118.
- 43 Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, *et al.*. Magnetic bistability in a metal-ion cluster[J]. *Nature*, 1993, 365(6442): 141-143.
- 44 Zhao X, Xiao B, Fletcher A J, *et al.*. Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2004, 306(5698): 1012-1015.
- 45 Pomerening J R, Sontag E D, Ferrell J E. Building a cell cycle oscillator: Hysteresis and bistability in the activation of Cdc2 [J]. *Nature Cell Biology*, 2003, 5(4): 346-351.
- 46 Zhou H, Qin C, Chen R, *et al.*. Electric field induced fluorescence hysteresis of single molecules in poly (methyl methacrylate) [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(15): 153301.
- 47 Moerner W, Plakhotnik T, Irgartinger T, *et al.*. Optical probing of single molecules of terylene in a Shpol'kii matrix: A two-state single-molecule switch[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(30): 7382-7389.
- 48 Kulzer F, Kummer S, Matzke R, *et al.*. Single-molecule optical switching of terylene in p-terphenyl[J]. *Nature*, 1997, 387(6634): 688-691.
- 49 Irie M, Fukaminato T, Sasaki T, *et al.*. Organic chemistry: A digital fluorescent molecular photoswitch[J]. *Nature*, 2002, 420(6917): 759-760.
- 50 Heilemann M, Margeat E, Kasper R, *et al.*. Carbocyanine dyes as efficient reversible single-molecule optical switch[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(11): 3801-3806.
- 51 Rothenberg E, Kazes M, Shaviv E, *et al.*. Electric field induced switching of the fluorescence of single semiconductor quantum rods[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(8): 1581-1586.
- 52 Meded V, Bagrets A, Arnold A, *et al.*. Molecular switch controlled by pulsed bias voltages[J]. *Small*, 2009, 5(19): 2218-2223.
- 53 Wu R, Chen R, Qin C, *et al.*. An electric field induced reversible single-molecule fluorescence switch[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(34): 7368-7371.

栏目编辑: 吴秀娟