

氧气诱导单分子电子转移的动力学特性

吴瑞祥^{1,2}, 陈瑞云^{1,2}, 乔志星^{1,2}, 高岩^{1,2}, 张国峰^{1,2}, 秦成兵^{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, 山西 太原 030006;

² 极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006

摘要 通过测量单分子荧光亮态、暗态持续时间的概率密度统计特性,研究了氧气含量对单分子电子转移动力学特性的影响。在富氧环境下,单分子荧光闪烁由离子态的电子布居引起,呈现幂律分布;在贫氧环境下,单分子荧光闪烁主要源于三重态的电子布居,呈现指数截止型幂律分布;在特定氧气环境下,两种电子转移过程呈现明显的竞争效应,部分单分子荧光闪烁服从幂律分布,其余单分子荧光闪烁服从指数截止型幂律分布。

关键词 光谱学; 单分子; 氧气; 电子转移; 荧光闪烁; 概率密度分布

中图分类号 O561 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.053004

Oxygen-Induced Electron Transfer Dynamic Characteristics of Single Molecules

Wu Ruixiang^{1,2}, Chen Ruiyun^{1,2}, Qiao Zhixing^{1,2}, Gao Yan^{1,2}, Zhang Guofeng^{1,2},
Qin Chengbing^{1,2}, Xiao Liantuan^{1,2}, Jia Suotang^{1,2}

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

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

Abstract By measuring the probability density statistical characteristics of the duration time of single molecules fluorescence at on-and off-states, the effect of oxygen concentration on electron transfer dynamic characteristic of single molecules is studied. In the oxygen-rich environment, the fluorescence blinking of single molecules is caused by the electron population of ionic state and presents a power-law distribution. In the oxygen-poor environment, the fluorescence blinking of single molecules mainly stems from the electron population of triplet state and presents an exponential truncated power-law distribution. In the oxygen-specific environment, two kinds of electron transfer processes show an apparent competition effect, where part fluorescence blinking of single molecules follows a power-law distribution while the other part follows an exponential truncated power-law distribution.

Key words spectroscopy; single molecule; oxygen; electron transfer; fluorescence blinking; probability density distribution

OCIS codes 300.2530; 180.2520; 110.0180

1 引言

分子的电子转移特性^[1]已被广泛应用于太阳能、生物医药、分子传感及存储器件等领域^[2-6]。关于单分子电子转移动力学特性操控的研究对单分子量子态的制备与操控及分子量子器件的设计具有重要意义^[7-9], 基于电子转移引起的单分子荧光闪烁可被应用于单分子的超分辨成像技术中^[10]。单分子的电子转移容易

收稿日期: 2017-01-06; 收到修改稿日期: 2017-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(61527824, 11434007, 11374196, 11404200, 11504216, U1510133)、教育部创新团队发展计划(IRT13076)、山西省应用基础研究计划(201601D021016)、山西省留学回国人员科技活动择优资助项目

作者简介: 吴瑞祥(1989—),男,博士研究生,主要从事单分子光学方面的研究。E-mail: WuRX464628021@163.com

导师简介: 肖连团(1967—),男,博士,教授,主要从事激光光谱方面的研究。E-mail: xlt@sxu.edu.cn(通信联系人)

受到分子周围环境的影响,从而使得单分子荧光量子产率及光稳定性等特性发生明显变化^[9-11]。通过对单分子与周围环境之间电子转移的操控可调制单分子的荧光强度^[12];单分子电子转移能够诱导单分子荧光迟滞效应^[13];利用电场对单分子内部电子转移的操控可以实现单分子荧光开关^[14]。

最近研究发现,单分子所处环境中氧气含量的不同会引起单分子荧光特性的变化^[15-17]。Renn 等^[18]发现在富氧环境下氧气会淬灭单分子三重态,使得单分子辐射出的光子数目显著增多。Steinhauer 等^[19]在磷酸盐缓冲液里加入抗坏血酸来增加氧气的含量,从而控制单分子荧光暗态的持续时间。Zheng 等^[20]在分子溶液中通过添加耗氧基团、溶液添加剂或共轭保护剂,实现了贫氧环境中单分子暗态的抑制,从而提高了单分子荧光的稳定性。

上述研究大多通过观察单分子荧光强度与荧光闪烁特性间的变化关系,定性地研究氧气诱导的单分子三重态或离子态引起的电子转移过程。本文提出利用单分子荧光闪烁中亮态及暗态持续时间的概率密度分布定量地分析氧气含量对单分子电子转移的影响,测量了表征单分子电子转移的动力学参数。

2 实验系统

实验中所用的单分子为方酸衍生轮烷(SR, 1001, Molecular Targeting Technologies Inc., 美国)分子, SR 分子具有较高的荧光量子产率和光稳定性。将 SR 分子溶解到超纯水中,稀释至 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ mol/L,取 50 μ L 的稀释液,以 3000 r/min 的转速旋涂到清洗干净的玻璃基片上。将单分子样品放置到恒温腔中,通过控制恒温腔内的大气压强(气压)来改变 SR 分子周围的氧气含量,观察 SR 分子荧光特性的变化。

单分子荧光光谱通过激光扫描共聚焦显微成像系统^[21-23]进行测量。利用中心波长为 635 nm 的亚皮秒脉冲激光器(Femto Fiber Pro, Toptica 公司, 德国)作为光源激发单分子样品,激发光经显微镜物镜(LUCPLFLN60 \times , Olympus 公司, 日本)聚焦到样品表面,样品激发功率密度约为 5 kW/cm²。通过驱动扫描镜改变入射光角度,实现对样品的逐点、逐帧扫描激发。单分子发出的荧光被同一物镜收集,经过发射滤波片(ET655lp, Chroma 公司, 美国)和陷波片(ZET635nf, Chroma 公司, 美国)滤除残余激发光后,经由 100 μ m 的针孔滤去非共焦点产生的杂散光,由单光子探测器(τ -SPAD-50, PicoQuant 公司, 德国)进行探测,积分时间为 10 ms。实验中所用到的物镜带有可变校正环,用以校正恒温腔 0.5 mm 厚的熔融石英窗口引入的球差。

3 实验结果

图 1 表示大气气压为 95.06 kPa 的富氧环境和大气气压为 0.08 kPa 的贫氧环境下 SR 单分子的典型荧光轨迹。在富氧环境下,约有 70%(原子数分数)的 SR 单分子在光漂白之前发出稳定的荧光,如图 1(a)所示。SR 单分子荧光强度普遍大于 10^4 s⁻¹,但存活时间较短,在 10 s 左右发生不可逆转的荧光漂白。其余 30% 的 SR 单分子会出现荧光闪烁行为,如图 1(b)所示,荧光暗态的持续时间长达数秒。在贫氧环境下,如图 1(c)、(d)所示,SR 分子的荧光强度变小(约为 6×10^3 s⁻¹),但是分子存活时间增长(大于 20 s),这时所有的 SR 分子均呈现频繁的荧光闪烁,暗态的持续时间变短(约为 10 ms)。为了排除空气中氮气的影响,对恒温腔抽真空后,在腔内充入高纯氮气至气压为 84.79 kPa,发现 SR 单分子表现出与图 1(c)、(d)所示贫氧环境下的单分子相同的荧光特性,这表明单分子荧光特性的变化是由氧气含量的变化引起的。

在图 1 中,处于不同含氧环境下的 SR 单分子呈现出明显不同的荧光闪烁行为。这里通过分析荧光亮态及暗态持续时间的概率密度分布来研究荧光闪烁特性。为了区分单分子荧光闪烁行为中的荧光亮态和暗态,令阈值荧光强度 $I_{th} = I_{av} + 3\sigma$, 其中 I_{av} 是背景强度的平均值, σ 是背景起伏的标准差。强度高于阈值的荧光是荧光亮态,强度低于阈值的荧光是荧光暗态。单分子荧光的亮态和暗态持续时间的概率密度为 $P(t) = [N(t)/N_{Total}] \times (1/\Delta t_{av})$, 其中 $N(t)$ 是持续时间为 t 的荧光亮态(或暗态)出现的次数, N_{Total} 是总亮态(或暗态)的出现次数, Δt_{av} 是平均积分时间,实验中用到的积分时间是 10 ms。

图 2(a)~(d)分别是在大气气压 95.06, 0.80, 0.08 kPa 的空气环境及 84.79 kPa 的氮气环境下,典型的 SR 单分子荧光亮态和暗态持续时间的概率密度分布,图中实线是对应的拟合结果。在大气气压为 95.06 kPa 的环境

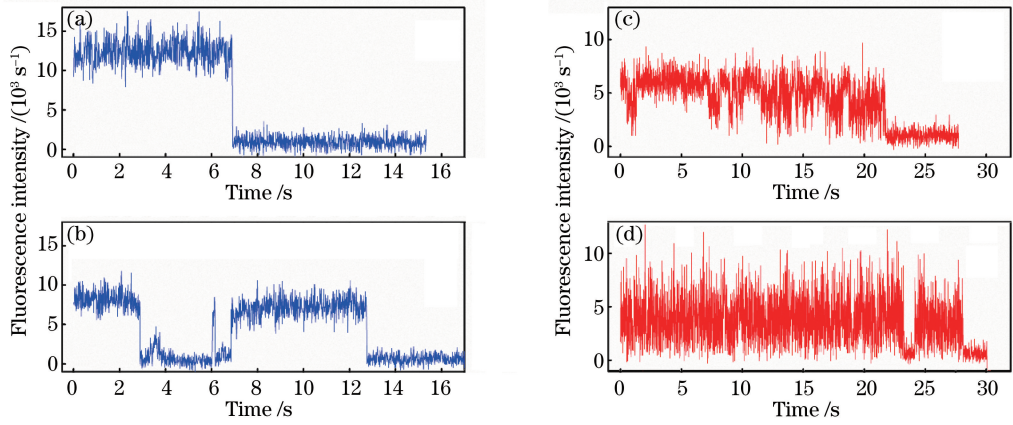


图1 处于不同含氧环境下的SR单分子荧光强度轨迹图。(a)富氧环境:稳定的荧光辐射,没有荧光闪烁现象;
(b)富氧环境:有荧光闪烁出现,且暗态持续时间长;(c)贫氧环境:频繁的荧光闪烁行为,长期处于亮态;
(d)贫氧环境:频繁的荧光闪烁行为,长期处于暗态

Fig. 1 Fluorescence intensity trajectories of SR single molecules under different oxygen environment.

(a) In oxygen-rich environment: stable fluorescence radiation without fluorescence blinking; (b) in oxygen-rich environment: fluorescence blinking with long off-state duration time; (c) in oxygen-poor environment: frequent fluorescence blinking behavior with single molecules in long-term on-state; (d) in oxygen-poor environment: frequent fluorescence blinking behavior with single molecules in long-term off-state

下,SR单分子荧光的亮态及暗态持续时间都比较长(0.01~1 s),其概率密度服从幂律分布^[24]:

$$P(\tau) = P_0 \tau^{-\alpha}, \quad (1)$$

式中 α 是幂指数, τ 为持续时间, P_0 为归一化系数。 α_{off} 和 α_{on} 分别为暗态和亮态概率密度分布的幂指数,如图2(a)所示,SR单分子荧光闪烁的 $\alpha_{\text{off}} > \alpha_{\text{on}}$,意味着SR分子长期处在荧光亮态,即持续辐射出荧光,荧光轨迹如图1(a)、(b)所示。在大气气压为0.80 kPa的环境下,部分SR单分子荧光的亮态及暗态持续时间概率密度分布如2(b)所示,明显偏离幂律分布,引入指数修正项对其进行拟合^[25]:

$$P(\tau) = P_0 \tau^{-\alpha} \exp(-\tau/t), \quad (2)$$

式中 t 是指数截止时间,表示从幂律分布向指数分布转变的时间。 t_{off} 和 t_{on} 分别是暗态和亮态概率密度分布的截止时间,在大气气压为0.08 kPa的环境下,SR单分子荧光亮态和暗态持续时间仅覆盖一个量级的时间尺度(0.01~0.1 s),如图2(c)所示,拟合得到 $\alpha_{\text{off}} < \alpha_{\text{on}}$ 、 $t_{\text{off}} > t_{\text{on}}$,表明SR分子长期处在荧光暗态,荧光轨迹如图1(c)、(d)所示。在大气气压为84.79 kPa的氮气环境下,SR单分子荧光闪烁特性和0.08 kPa贫氧环境下SR分子荧光闪烁特性呈现相似的截止型幂律分布,如图2(d)所示。

实验测试了包括氮气环境的十种不同的含氧环境,每种环境下进行了不少于100个单分子荧光闪烁特性的测量。表1为在不同氧气含量下,SR单分子荧光亮态及暗态持续时间概率密度分布的拟合结果。对比发现,当大气气压高于0.80 kPa时,亮态及暗态持续时间的概率密度服从幂律分布,幂指数变化较小,且 $\alpha_{\text{off}} > \alpha_{\text{on}}$,SR单分子趋于长期处在荧光亮态,持续辐射发出荧光。在大气气压为0.80 kPa的环境下,57%的SR单分子荧光闪烁行为依然服从幂律分布,但是其余43%的单分子服从指数截止型的幂律分布,表征单分子荧光动力学特性的幂指数 α_{off} 和 α_{on} 均变小。随着氧气含量的继续减小,SR单分子荧光亮态及暗态持续时间的概率密度都服从指数截止型的幂律分布,幂指数 α_{off} 和 α_{on} 逐渐变小,截止时间 t_{off} 和 t_{on} 也明显变小。在大气气压为0.08 kPa和氮气环境下,SR单分子荧光的 $\alpha_{\text{off}} < \alpha_{\text{on}}$ 、 $t_{\text{off}} > t_{\text{on}}$,与富氧环境下的结果相反,表明单分子趋向于处于荧光暗态。

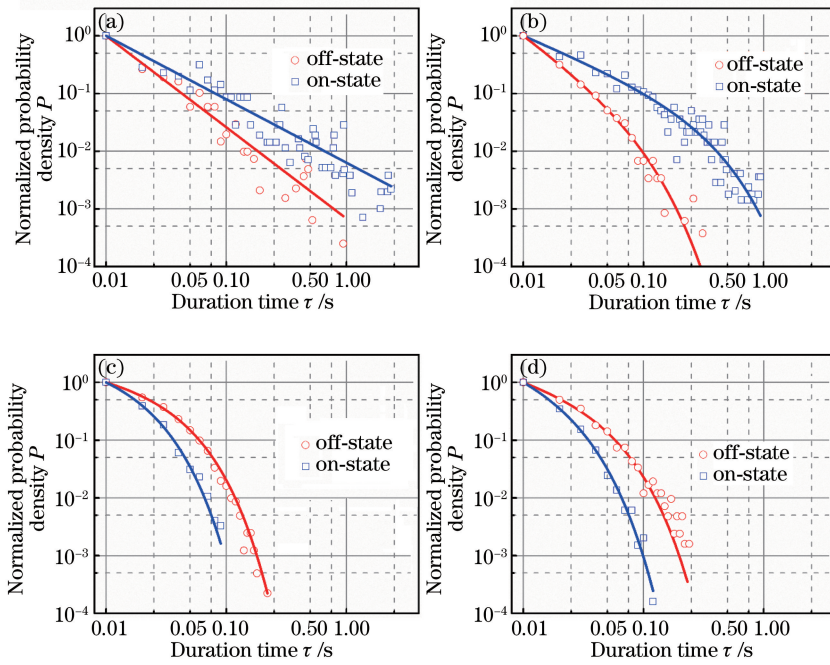


图 2 单分子荧光亮态和暗态持续时间的归一化概率密度分布。(a)大气气压为 95.06 kPa 的环境 ($\alpha_{\text{off}}=1.58, \alpha_{\text{on}}=1.10$); (b)大气气压为 0.80 kPa 的环境 ($\alpha_{\text{off}}=1.26, t_{\text{off}}=17 \text{ ms}, \alpha_{\text{on}}=1.10, t_{\text{on}}=290 \text{ ms}$); (c)大气气压为 0.08 kPa 的环境 ($\alpha_{\text{off}}=0.29, t_{\text{off}}=28 \text{ ms}, \alpha_{\text{on}}=0.31, t_{\text{on}}=14 \text{ ms}$); (d)大气气压为 84.79 kPa 的氮气环境 ($\alpha_{\text{off}}=0.54, t_{\text{off}}=36 \text{ ms}, \alpha_{\text{on}}=0.62, t_{\text{on}}=16 \text{ ms}$)

Fig. 2 Normalized probability density distribution of duration time of single molecules at on-and off-states. (a) Air atmosphere with pressure of 95.06 kPa ($\alpha_{\text{off}}=1.58, \alpha_{\text{on}}=1.10$); (b) air atmosphere with pressure of 0.80 kPa ($\alpha_{\text{off}}=1.26, t_{\text{off}}=17 \text{ ms}, \alpha_{\text{on}}=1.10, t_{\text{on}}=290 \text{ ms}$); (c) air atmosphere with pressure of 0.08 kPa ($\alpha_{\text{off}}=0.29, t_{\text{off}}=28 \text{ ms}, \alpha_{\text{on}}=0.31, t_{\text{on}}=14 \text{ ms}$); (d) nitrogen atmosphere with atmosphere pressure of 84.79 kPa ($\alpha_{\text{off}}=0.54, t_{\text{off}}=36 \text{ ms}, \alpha_{\text{on}}=0.62, t_{\text{on}}=16 \text{ ms}$)

表 1 不同氧气含量下 SR 单分子荧光亮态及暗态持续时间概率密度分布的拟合参数统计

Table 1 Statistic fitting parameters for probability density distribution of time durations of SR single molecules fluorescence at on-and off-states under different oxygen concentrations

Oxygen pressure /kPa	α_{off}	t_{off}/ms	α_{on}	t_{on}/ms
95.06	1.46 ± 0.74		1.00 ± 0.56	
63.60	1.38 ± 0.56		1.15 ± 0.66	
40.26	1.46 ± 0.80		0.92 ± 0.41	
19.06	1.54 ± 0.45		0.96 ± 0.61	
2.40	1.65 ± 0.74		0.84 ± 0.58	
0.80(57%)	1.51 ± 0.60		0.81 ± 0.70	
0.80(43%)	0.97 ± 0.44	98.1 ± 85.9	0.73 ± 0.38	827.5 ± 757.4
0.40	0.81 ± 0.21	21.8 ± 15.5	0.66 ± 0.12	121.6 ± 105.8
0.16	0.41 ± 0.16	20.3 ± 7.9	0.30 ± 0.25	23.3 ± 16.2
0.08	0.34 ± 0.17	24.4 ± 10.3	0.35 ± 0.20	20.4 ± 10.7
N ₂	0.37 ± 0.19	25.9 ± 10.8	0.44 ± 0.23	22.7 ± 10.2

4 分析与讨论

如图 3 所示,处于激发态 S_1 的电子,除了通过向下跃迁回到基态 S_0 并辐射发出荧光外,还可以通过系间跨越的方式跃迁到三重态 T_1 ,其中红色箭头表示的是特定环境下占主导的电子转移过程,黄色表示的是相应的暗态。通常情况下,三重态的寿命约为几百微秒^[26],当荧光探测的积分时间设定在 1 ms 以下时,可

以观测到三重态引起的快速荧光闪烁行为,单分子的荧光亮态和暗态持续时间的概率密度呈现单指数分布^[27]。此外,对于SR染料分子,三重态的电子还会转移到氧分子,染料分子变为带正电的阳离子 R^+ ,这个离子态的存在已经在电子自旋共振实验中得到了证实^[28],其能态的电子布居是引起荧光闪烁幂律分布的主要原因之一^[29],这个离子态通常被认为有较长的寿命,会引起长达数分钟的暗态持续时间^[30]。

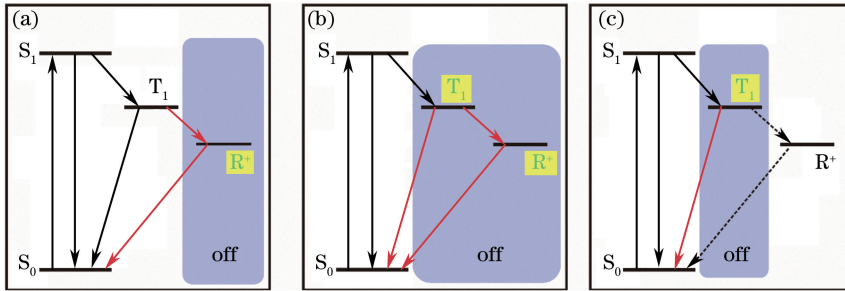


图3 不同环境下单分子电子转移过程。(a)富氧环境;(b)特定的氧气环境;(c)贫氧环境

Fig. 3 Electron transfer processes of single molecules in different environments. (a) Oxygen-rich environment; (b) oxygen-specific environment; (c) oxygen-poor environment

如图3(a)所示,在大气气压高于0.80 kPa的富氧环境下,SR单分子三重态的寿命^[31]约为0.1 ms,远小于实验测量的积分时间10 ms,三重态所引起的荧光闪烁特性因时间平均效应而不会被探测到。另一方面,氧气的作用使得三重态的电子有一定的几率转移到离子态^[32],此时会引起实验所观测到的长持续时间的荧光暗态,其概率密度服从幂律分布。但是,电子在离子态的布居几率较小,故SR单分子趋于持续辐射出荧光,荧光闪烁不频繁。

三重态寿命会随着氧气含量的减少而逐渐增大^[33],当大气气压为0.80 kPa时,三重态寿命与实验测量积分时间可比拟,三重态引起的荧光闪烁行为可被观测到。如图3(b)所示,由于三重态的寿命小于离子态的寿命,三重态引起的荧光暗态持续时间较短,43%的SR单分子荧光的亮态和暗态持续时间的概率密度分布需要引入指数修正项,服从指数截止型的幂律分布。而电子布居到三重态的几率相对于离子态的布居几率更大,因此荧光闪烁更加频繁。 T_1 和 R^+ 两个暗态通道在这个氧气条件下存在竞争关系,导致SR单分子的荧光闪烁呈现出不同的统计特性。

在图3(c)所示的大气气压低于0.80 kPa的贫氧环境下,由于氧气的缺失,离子态的电子布居受到抑制,因此SR单分子都呈现出指数截止型的幂律分布,且幂指数 α_{off} 和 α_{on} 逐渐减小。在大气气压为0.08 kPa和氮气气压为84.79 kPa的环境下,三重态的电子布居几率较高,SR单分子趋向于长期处在暗态。实验中,没有观测到SR单分子荧光亮态和暗态持续时间的概率密度服从单指数分布($\alpha=0$),这是由于实验中离子态的电子布居不能被完全消除。

5 结 论

通过测量不同氧气环境下单分子荧光亮态及暗态持续时间的概率密度的变化,研究了氧气含量对单分子电子转移动力学特性的影响。在富氧环境下,SR单分子的荧光强度较强,荧光闪烁较少,离子态引起的暗态持续时间较长,荧光亮态及暗态持续时间的概率密度均服从幂律分布,分子趋于持续发光。当氧气含量减少时,SR单分子的荧光强度变弱,存活时间变长,频繁出现荧光闪烁,与离子态相比,三重态引起的暗态持续时间变短,亮态及暗态持续时间的概率密度服从指数截止型的幂律分布,分子趋向于长期处在荧光暗态。在0.80 kPa空气环境下,SR分子的荧光闪烁行为体现了两种电子转移过程间的竞争关系。通过改变氧气含量可有效地操控单分子电子转移动力学过程,这对于分子传感器和分子开关的研究及应用具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Zhao J Z, Xu K J, Yang W B, *et al.* The triplet excited state of Bodipy: Formation, modulation and application[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(24): 8904-8939.

- [2] Pakh I, Kodis G, Fleming G R, *et al.* An artificial photosynthetic reaction center exhibiting acid-responsive regulation of photoinduced charge separation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(40): 10553-10562.
- [3] Roussakis E, Li Z X, Nichols A J, *et al.* Oxygen-sensing methods in biomedicine from the macroscale to the microscale [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(29): 8340-8362.
- [4] Zheng X C, Tang H, Xie C, *et al.* Tracking cancer metastasis in vivo by using an iridium-based hypoxia-activated optical oxygen nanosensor[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(28): 8094-8099.
- [5] Avellini T, Li H, Coskun A, *et al.* Photoinduced memory effect in a redox controllable bistable mechanical molecular switch[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(7): 1611-1615.
- [6] Zhang Shichao, Li Simin, Yang Guang, *et al.* Optimization of single molecules axial location precision in 3D stochastic optical reconstruction microscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(10): 1017003.
张世超, 李思颀, 杨光, 等. 3D-STORM 超分辨成像中单分子轴向定位精度优化研究 [J]. *光子学报*, 2015, 44(10): 1017003.
- [7] Zhang Haopeng, Jiang Tao, Gao Yongfeng, *et al.* Single molecule detection by SERS of a spaser-based bowtie nanoantenna[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(9): 0908002.
张昊鹏, 姜涛, 高永峰, 等. 表面等离子体受激辐射放大领结型纳米天线的 SERS 单分子探测 [J]. *中国激光*, 2014, 41(9): 0908002.
- [8] Wang Yali, Lin Ziyuan, Chai Yang, *et al.* Electrical control of photoluminescence spectrum of monolayer MoS₂ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, 45(7): 0730001.
王亚丽, 林梓愿, 柴扬, 等. 单层 MoS₂ 的电调制荧光光谱特性 [J]. *光子学报*, 2016, 45(7): 0730001.
- [9] Marx V. Probes: Paths to photostability[J]. *Nature Methods*, 2015, 12(3): 187-190.
- [10] Dertinger T, Heilemann M, Vogel R, *et al.* Superresolution optical fluctuation imaging with organic dyes[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(49): 9441-9443.
- [11] van de Linde S, Sauer M. How to switch a fluorophore: From undesired blinking to controlled photoswitching[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(4): 1076-1087.
- [12] Chen R Y, Zhang G F, 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.
- [13] Zhou H T, Qin C B, Chen R Y, *et al.* Electric field induced fluorescence hysteresis of single molecules in poly (methyl methacrylate) [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(15): 153301.
- [14] Wu R X, Chen R Y, Qin C B, *et al.* An electric field induced reversible single-molecule fluorescence switch[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(34): 7368-7371.
- [15] Mitsui M, Unno A, Azechi S. Understanding photoinduced charge transfer dynamics of single perylene diimide dyes in a polymer matrix by bin-time dependence of their fluorescence blinking statistics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(28): 15070-15081.
- [16] Banerjee S, Arzhakova O V, Dolgova A A, *et al.* Phosphorescent oxygen sensors produced from polyolefin fibres by solvent-crazing method[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 230: 434-441.
- [17] Lehner P, Staudinger C, Borisov S M, *et al.* Ultra-sensitive optical oxygen sensors for characterization of nearly anoxic systems[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4460.
- [18] Renn A, Seelig J, Sandoghdar V. Oxygen-dependent photochemistry of fluorescent dyes studied at the single molecule level[J]. *Molecular Physics*, 2006, 104(3): 409-414.
- [19] Steinhauer C, Forthmann C, Vogelsang J, *et al.* Superresolution microscopy on the basis of engineered dark states[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(50): 16840-16841.
- [20] Zheng Q S, Juetter M F, Jockusch S, *et al.* Ultra-stable organic fluorophores for single-molecule research[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(4): 1044-1056.
- [21] Chen Ruiyun, Zhang Guofeng, Qin Chengbing, *et al.* Progress in single molecule fluorescence manipulated by electric field[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(2): 020003.
陈瑞云, 张国峰, 秦成兵, 等. 电场操控单分子荧光特性的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(2): 020003.
- [22] 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.

- [23] Li Bin, Zhang Guofeng, Jing Mingyong, *et al.* Single molecule optical-probes measured power law distribution of polymer dynamics[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(21): 218201.
李斌, 张国峰, 景明勇, 等. 利用单分子光学探针测量幂率分布的聚合物动力学[J]. *物理学报*, 2016, 65(21): 218201.
- [24] Haase M, Hubner C G, Reuther E, *et al.* Exponential and power-law kinetics in single-molecule fluorescence intermittency[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(29): 10445-10450.
- [25] Tachikawa T, Majima T. Single-molecule, single-particle fluorescence imaging of TiO₂-based photocatalytic reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(12): 4802-4819.
- [26] Tachikawa T, Majima T. Single-molecule detection of reactive oxygen species: Application to photocatalytic reactions[J]. *Journal of Fluorescence*, 2007, 17(6): 727-738.
- [27] Mitsui M, Kawano Y, Takahashi R, *et al.* Photophysics and photostability of 9, 10-bis(phenylethynyl) anthracene revealed by single-molecule spectroscopy[J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(26): 9921-9931.
- [28] Zondervan R, Kulzer F, Orlinskii S B, *et al.* Photoblinking of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol): Radical dark state formed through the triplet[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(35): 6770-6776.
- [29] Haase M, Hubner C G, Nolde F, *et al.* Photoblinking and photobleaching of rylene diimide dyes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(5): 1776-1785.
- [30] Stennett E M, Ciuba M A, Levitus M. Photophysical processes in single molecule organic fluorescent probes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(4): 1057-1075.
- [31] Thomas K G, Thomas K J, Das S, *et al.* Photochemistry of squaraine dyes[J]. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1996, 92(24): 4913-4916.
- [32] Kozankiewicz B, Orrit M. Single-molecule photophysics, from cryogenic to ambient conditions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(4): 1029-1043.
- [33] Chiba T, Fujiwara H, Hotta J, *et al.* Experimental evaluation of diffusion constant in a thin polymer film by triplet lifetime analysis of single molecules[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, 238: 24-28.