

文章编号:1004-4213(2010)s1-0006- 3

激光显微荧光光谱精密测量光量子特性的方法

方琰¹, 陈张海², 王防震²

(1 复旦大学 附属中山医院, 上海 200032)

(2 复旦大学 先进材料实验室, 上海 200433)

摘 要:提出了药物凝聚纳米晶体宏观光量子态体系的新概念和测量方法. 根据光量子特性可被大于纳米药物晶体带隙能的光子表征的原理, 采用 200~400 nm 和 350~850 nm 激光器, 自行搭建的光路系统和测量平台, 建立纳米药物晶体光电子耦合效应(光量子效应)的激光显微荧光光谱精密测量方法. 结果表明:激光显微荧光光谱计量纳米药物晶体光量子特性的 14 次重复测量波长相对不确定度是 0%, 小于德国国家标准研究院推荐的波长相对不确定度参考值 0.2%, 测量误差是 [1-0]%; 激光显微荧光光谱计量纳米药物晶体光量子特性的 14 次重复测量光强相对不确定度是 5.1%, 稍大于美国国家标准研究院光强相对不确定度校准参考值 3%, 测量误差是 [1+2.1]%. 波长和光强二维激光显微荧光光谱精密测量方法解决了原始测量标准的相对不确定度和光学计量溯源的两大关键瓶颈问题, 可满足纳米生物光晶体宏观量子态体系光电子耦合效应或电子结构带隙能检测的广泛需求, 在量子生物物理学和晶体发光精密测量上有普适性.

关键词:材料; 测量; 生物光学; 量子光学; 激光光学; 显微; 光谱学

中图分类号: Q616; 0734+.3

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb201039s1.0006

0 引言

近年来国内外纳米尺度测量和技术标准研究聚焦于研究纳米计量学中亟待解决的可溯源、可重复精准计量方法学, 而可溯源、可重复精准计量方法论证是若干侧重研究的科学问题之一^[1]. 随着光学计量在生物医药研究中的应用, 生物光子学正向量子水平方向发展, 国际法定光学计量单位 Candela 已被列入纳米计量学研究计划并赋予量子水平新定义^[2-3]. 光子学介入基础研究和科学发现是提升技术质量的关键, 计量标准的发展可显著加速新技术发明、技术改进和技术成熟的时间, 然而在基础研究发明与创新和新商务之间存在“死亡峡谷(Valley of death)”, 在创新和新商务与各种商务之间存在“达尔文海(The Darwinian Sea)”制约着技术发展循环周期, 为加速国家科技创新和竞争力, 美国标准技术研究院(NIST)2009 财政年度预算达 634 百万美元, 以期支持核心研究^[2]; 欧盟 2009 财政年度部署了 400 百万欧元预算支持为期 7 年(2009~2013)的国际法定计量单位(SI)量子水平新定义项目研究^[3], 我国 2006~2020 中长期科技计

划和近期欧美互签协议旨在促进双边贸易和市场准入, 以期早日穿越上述技术发展瓶颈, 抵达创新与新商务彼岸. 光子学纳米计量学在纳米结构材料、纳米计量、纳米电子学/光子学、纳米诊断学、纳米生物技术和生物医学研究领域应用前景广泛. 上述领域产品、技术、知识商务全球化新潜力是光子学纳米计量学标准发展的新驱动力, 光子学纳米计量学的光子噪声标准差(Standard Deviation, SD)是光子均数的平方根, 因此, 光子数越小, 光子噪声越小; 激光器可视为一种低噪声线性量子放大器^[4], 那么, 激光显微荧光(激光 μ -PL)谱可视为面向测量光量子特性的新方法, 具备前沿性和前瞻性; 由于激光 μ -PL 谱的光束校直、表面平整和样品厚度要求不严^[5], 普遍适用于任意环境表面光电子耦合效应测量. 本文研究了激光显微荧光光谱精密测量光量子特性的方法.

1 材料和方法

激光 μ -PL 谱测量方法原理涉及晶体发光特性被大于该晶体带隙能的光子(激光)表征, 光子被导入样品, 被样品吸收, 和传递额外的能量进入材料, 这一过程称之为“光激发”; 样品消耗额外能量的一

基金项目:国家自然科学基金(No. 30470409)资助

第一作者:方琰(1960-), 女, 研究员, 博士, 主要研究方向是生物光子学特性测量. Email: fang.yan@zs-hospital.sh.cn

收稿日期:2010-08-13; **修回日期:**2011-03-10

种方式是发光或荧光发射.在光激发状态,这种“光激发”荧光光谱是一种光致发光谱,简称为激光 μ -PL 谱.各种重要材料特性可通过直接测量激光 μ -PL 谱定量参量来获得.因此,激光 μ -PL 谱是表征各种重要纳米材料特性的直接测量方法;激光引发材料中电子-空穴对跃迁进入许可的激发态,当电子和空穴重组时,额外能量被释放并伴随发光过程;激光 μ -PL 谱参量包括:a)激发态电子吸收外源能量如激光等,被激励至高能态,在这一过程中电子-空穴对被创立;b)热力学化过程即激发态电子-空穴对弛豫至伪热力学平衡分布状态;c)重组过程,即电子返回初始状态时能量最终被释放而处于较低能光子状态,该过程会呈现非线性发光光谱^[5].鉴于被测样品可直接被激光激发,无需电子接触和电子隧穿结构“结”,因此,激光 μ -PL 谱是被测材料处于光激发状态时自发荧光,适用于纳米生物医药高阻材料,况且,激光 μ -PL 谱实际上能被用于任何环境中任意表面光量子特性研究.尽管激光 μ -PL 谱可在液氮温度下实现最高分辨,但是室温激光 μ -PL 谱足以能解决纳米药物晶体光量子特性测量或生物弱荧光探测的技术瓶颈问题.

1.1 材料

被测样品是一系列具有光量子比特存储功能的生物医药原料^[6]自组装形成的导电发光纳米晶体^[7].

1.2 方法

激光 μ -PL 谱早先用于半导体量子点和纳米晶粒发光特性的测量^[8-9].

2 结果

激光 μ -PL 谱测量纳米药物晶体光量子特性的波长可溯源性、可重复性测量精确度和光强可溯源性、可重复性测量精确度分别用相对测量误差%表达,测量结果精确度见表 1.

表 1 激光显微荧光光谱测量精度
Table 1 Measurement accuracy of laser micro-photoluminescence spectrum

Light wavelength/ nm	Light intensity/ (a. u.)	Wavelength accuracy/ (%) [†]	Intensity accuracy/ (%) [†]
410.071±0	197.643±10.203	[1-0]	[1+2.1]

2.1 测量方法新定义

表 1 中波长是激光光斑聚焦于被测样品同一位置可重复测量发光波长(nm)的平均值±标准差($n=14$),光强是与波长相对应的发光强度绝对单位(a. u.),发光强度绝对单位是基于量子坎德拉新概念基础上建立单光子脉冲计数的量子水平计量单位

的新定义.

2.2 测量结果

表 1 是激光 μ -PL 谱测量纳米药物晶体光量子特性的波长均数和标准差、光强均数和标准差、波长测量误差和光强测量误差,其中波长测量误差和光强测量误差是相对测量误差值^[10].

3 讨论

鉴于不同测量方法之间测量结果精确度论证采用相对不确定度和测量误差是测量结果平均值与参考值之差^[10],德国标准技术研究院(PTB)推荐的校准波长相对不确定度参考值是 0.2%^[3]和美国标准技术研究院(NIST)推荐的校准光强相对不确定度参考值是 3%^[2].因此,表 1 所述的激光 μ -PL 谱测量纳米药物晶体光量子特性的波长均数和标准差、光强均数和标准差、波长测量误差和光强测量误差与 PTB 和 NIST 比对,表 1 中波长和光强结果具有可溯源性、可重复性测量精确度.

3.1 原理与理论

由于激光 μ -PL 谱是由波长和光强信号组成的非线性二维线谱,激光 μ -PL 谱测量光量子特性必然涉及 Heisenberg 不确定原理($\Delta x \cdot \Delta p \geq 1/2\hbar$):位置和动量不能同时精准测量,波长在量子物理中被直接定义为动量,那么根据上述不确定原理,波长也必然存在 Planck 常数(\hbar)相关的不确定度^[4].上述爱因斯坦光电效应理论^[8]表明含氮、氨基、 π 电子轨道和未成对电子基团、芳-杂环结构纳米药物晶体表面的价电子^[6-7]可被光子激发,从而产生光-电子耦合(光量子)效应.

3.2 方法与技术

被测材料是通过非弹性电子隧穿相互作用自下而上自组装的发光导电纳米药物晶体^[7],量子力学范畴的非弹性电子隧穿相互作用力可促使原先绝缘体性质的药物预制构件基本单元在三维纳米空间由小变大并赋予导电发光新颖特性,相比于现有技术而言,发光导电纳米药物晶体丰富了量子力学中宏观量子态的物理涵义,现有技术未记载,可被制造,具有突出的实质性特点和显著的进步.因此,被测发光纳米药物晶体和激光 μ -PL 谱测量光量子方法具备创造性、新颖性和实用性.

4 结论

波长和光强二维激光显微荧光光谱精密测量方法解决了纳米药物晶体光量子特性原始测量标准的发光波长和发光光强相对不确定度和激光显微荧光光谱精密测量纳米药物分子凝聚宏观量子态体系光量子

特性纳米计量学溯源性两大关键瓶颈问题,可满足纳米生物光晶体宏观量子态体系光-电子耦合效应或电子结构带隙能检测的广泛需求,在量子生物物理学和晶体发光精密测量上具有普适性.

参考文献

- [1] 方琰,何丹农,杨新菊,等. 纳米计量学和纳米技术标准[C]// 纽晓鸣. 放大看纳米:2008上海纳米科技和产业发展研讨会论文集. 上海:上海大学出版社,2009:208-215.
- [2] President requests 22% budget increases for NIST core programs to advance innovation and competitiveness [EB/OL]. http://www.nist.gov/public_affairs/release/budget_2009.htm
- [3] Candela: Towards quantum-based photon standards[EB/OL]. <http://www.euramet.org> & www.ptb.gov
- [4] Wikipedia: Quantum computer [EB/OL]. <http://en.wikipedia.org/wiki/qubit>
- [5] LOJKOWSKI W, TURAN R, PROYKOVA A, *et al.* Nanometrology [R/OL] (8th nanoforum report, July 2006 (<http://www.nanoforum.org>))
- [6] FANG Y, WANG F Z, RONG M. Nanomedicine crystal-inspired quantum bit storage[C]. *SPIE*,2009,**7517**:7517OE-1~OE-9.
- [7] 方琰. 自组装发光导电纳米药物晶体及其制备方法:中国,100438912C[P]. 2008-12-3.
- [8] MYUNG N, LU X, JOHNSTON K P, *et al.* Electrogenerated chemiluminescence of Ge nanoparticles[J]. *Nano Lett*,2004,**4**(1):183-185.
- [9] KARRAI K, WARBURTON R J, SCHULHAUSER C, *et al.* Hybridization of electronic states in quantum dots through photon emission[J]. *Nature*,2004,**427**(6970):135-138.
- [10] JCGM. International vocabulary of metrology-basic and general concepts and associated terms (S). 3rd, Paris, JCGM & ISO press,2008:200,90p <http://www.iso.org>

Method of Laser Micro-photoluminescence Spectrum for Accurately Measuring Optical Quantum Properties

FANG Yan¹, CHEN Zhang-hai², WANG Fang-zhen²

(1 *Zhong Shan Hospital, Fudan University, Shanghai 200032, China*)

(2 *Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: A new concept nanometer medicine molecular condensate macro-quantum system and its measurement method are postulated. According to the rationale that the feature of optical quantum can be characterized by photons, in which band-gap energies are more than that of nanometer medicine crystals by using 200nm ~ 400nm and 350nm ~ 850nm laser pumps, home-made optical system and measurement platform, therefore, the method of laser micro-photoluminescence spectrum for accurately measuring photoelectron coupling effect of nano-medicine crystals (optical quantum effect) is established. Experimental results reveal that the relative uncertainty of repeatedly measuring optical emission wavelengths by 14 times is 0% for optical quantum properties of nano-medicine crystals by laser micro-photoluminescence spectrum, which is smaller than the recommended 0.2% reference value of the national institute of Germany standard and technology (PTB), the measurement error of optical emission wavelengths is [1-0]%, and that the relative uncertainty of repeatedly measuring optical emission intensities by 14 times is 5.1% for optical quantum properties of nano-medicine crystals by laser micro-photoluminescence spectrum, which is larger than the recommended 3% reference value of the National institute of standard and Technology (NIST), the measurement error of optical emission intensities is [1+2.1]%. It is concluded that an accuracy measurement method of optical emission wavelengths and optical emission intensities by laser micro-photoluminescence spectrum solves two key issues of relative uncertainty and optical metrology traceability for a primary measurement standard, which will meet the wide needs of measuring photoelectron coupling effects or band-gap energies of electron structures for nano-bio-optical crystal macro-quantum state systems.

Key words: Materials; Measurements; Bio-optics; Quantum optics; Laser optics; Micro; Spectrum