

SINGLE MOLECULE SPECTROSCOPY IN SOLIDS

I. S. OSAD'KO

Emission of photons by a single molecule is a random process. This fact manifests itself in so-called single molecule spectroscopy. Specific features of single molecule spectroscopy and progress in this field are discussed.

При измерении света, испускаемого одной молекулой, в полной мере проявляется вероятностный характер перехода молекулы из одного квантового состояния в другое. Обсуждаются специфические особенности спектроскопии одиночного примесного центра, связанные с этим вероятностным характером, а также новые результаты, полученные в таких экспериментах.

СПЕКТРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ

И. С. ОСАДЬКО

Московский педагогический государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

С тех пор как исследователи установили атомно-молекулярную структуру вещества, их не оставляла надежда увидеть отдельный атом или молекулу. Изобретение микроскопа не помогло реализовать эту надежду, потому что с его помощью можно рассмотреть объекты, размеры которых превышают длину световой волны, а размер атомов оказался меньше.

Проблема изучения атомной структуры твердых тел и сложных органических молекул была успешно решена лишь с помощью рентгеновских лучей, чья длина волны меньше межатомных расстояний, составляющих величины порядка 10^{-10} – 10^{-9} м. Именно с помощью рентгеновских лучей более сорока лет назад была расшифрована геометрическая структура такой сложной молекулы, как ДНК [1].

Однако для изучения механизмов химических и биологических процессов, в которых принимает участие органическая молекула, недостаточно знать только химическую формулу молекулы и ее геометрическую структуру. Такие механизмы в большей степени определяются тем, какова система квантовых состояний молекулы, отвечающих им энергетических уровней и волновых функций. Энергетический портрет молекулы, то есть ее энергетический спектр, проще всего можно исследовать с помощью оптического спектра. Одной из главных причин, мешающих изучать молекулы с помощью испускаемого ими света, является неоднородное уширение оптических спектров, которое обусловлено тем, что обычно измеряется спектр не отдельной молекулы, а ансамбля молекул. Поэтому измерение оптического спектра одной молекулы всегда было мечтой спектроскописта. В последние несколько лет эту мечту удалось осуществить.

1. УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ОДНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Оптические спектры сложных органических молекул можно измерять лишь при низких температурах в твердых замороженных растворах, потому что в газовой фазе такие молекулы распадаются, а в жидкой фазе измерениям мешают тепловые колебания молекул вещества, то есть фононы¹. Для измерения

¹ Фононами в физике твердого тела называют (по аналогии с квантами света) кванты колебательного движения атомов решеток кристаллов.

спектра одиночной молекулы даже не потребовалось изобретать какие-либо принципиально новые методы. Оказалось, что имеющихся методов и технологий уже достаточно для решения поставленной задачи. Необходимо лишь каждый элемент измерительной установки довести до достаточно хорошего, но далеко не рекордного уровня. Имеется несколько основных условий для успешной регистрации спектра одиночной молекулы, находящейся в замороженном растворе. Первые четыре условия относятся к методу измерения и параметрам установки.

1. Метод поглощения света в данном случае не годится, поскольку нужно суметь заметить исчезновение одного фотона на фоне огромного числа таких же фотонов, идущих от источника света. Поэтому используется метод лазерного возбуждения флуоресценции. Этот метод не имеет конкурентов по чувствительности, так как позволяет детектировать одну примесную молекулу среди триллиона молекул растворителя. В этом методе поглощение кванта света фиксируется по свету, испускаемому образцом. Действительно, испусканию молекулой фотона всегда предшествует поглощение ею света. Поэтому по факту испускания фотона молекулой всегда можно зафиксировать факт поглощения ею фотона. Однако движение электрона в молекуле связано с колебательным движением ядер. Поэтому при изменении состояния электрона, сопровождаемого испусканием фотона, изменяется и колебательное состояние ядер данной и соседних молекул, то есть рождаются фононы. Поэтому энергия электронного возбуждения примесной молекулы должна быть равна сумме энергий фотона и фонона. Следовательно, спектр испущенных фотонов, то есть спектр флуоресценции молекулы, всегда смещен в сторону более низких частот от ее спектра поглощения. Поэтому спектральным фильтром можно поглотить весь возбуждающий свет и тогда регистрация одного фотона, испущенного молекулой, уже не представит принципиальной сложности.

2. Поскольку молекула поглощает и испускает свет квантами, то приемная установка обязана регистрировать каждый фотон, что можно достигнуть подбором подходящего фотоумножителя с низким уровнем шумов. Работа приемника в режиме регистрации отдельных фотонов является вторым условием.

3. Третье условие – сбор фотоприемником света, испущенного молекулой во всех направлениях и на всех частотах, меньших частоты возбуждающего света.

4. Четвертое условие – очень малый объем образца, облучаемого светом. Это можно обеспечить, например, следующим образом: на торец световода (например, стеклопровода) диаметром 6 мкм помещается образец толщиной 10 мкм. Возбуждающий свет поступает на образец по световоду. В этом случае объем образца, облучаемый светом, составляет примерно 200 мкм^3 .

Остальные четыре условия накладывают некоторые ограничения на выбор образца.

5. Изучаемые молекулы обычно внедряются в прозрачную стеклянную или полимерную матрицу в виде примеси. Пятое требование относится к концентрации этой примеси. Она должна быть достаточно мала и составлять $10^{-9} - 10^{-6}$ моль/л.

6. Вероятность испускания фотона пропорциональна вероятности электронного возбуждения молекулы. Если в полосе поглощения молекулы имеется узкая бесфононная линия (БФЛ), об условиях появления которой достаточно подробно рассказано в статье [2], то при совпадении частоты лазерного света с частотой БФЛ поглощение света будет происходить с максимальной эффективностью. Следовательно, наличие БФЛ в спектре поглощения – это шестое условие.

7. Чем ниже температура образца, тем уже и интенсивнее БФЛ. Следовательно, охлаждение образца до температуры кипения жидкого гелия, то есть до 4,2 К, является седьмым условием.

8. И наконец, восьмым условием является, как это ни покажется странным, наличие сильного неоднородного уширения в исследуемом твердом растворе. Напомним, что неоднородное уширение состоит в том, что оптические линии примесных центров имеют разброс по частоте, обусловленный тем, что различные центры оказываются в различном локальном окружении. У примесных центров полимеров и стекол этот разброс составляет около 10^{-2} эВ. Тогда для образца объемом около 200 мкм^3 при концентрации 10^{-6} моль/л некоторым спектральным участкам оптической полосы вообще не будет соответствовать ни одной примесной молекулы, а некоторым участкам будет соответствовать одна-две молекулы. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 1, где показано изменение неоднородно уширенной оптической полосы с уменьшением концентрации примеси.

Выполнение перечисленных условий позволяет проводить эксперименты с одиночными молекулами.

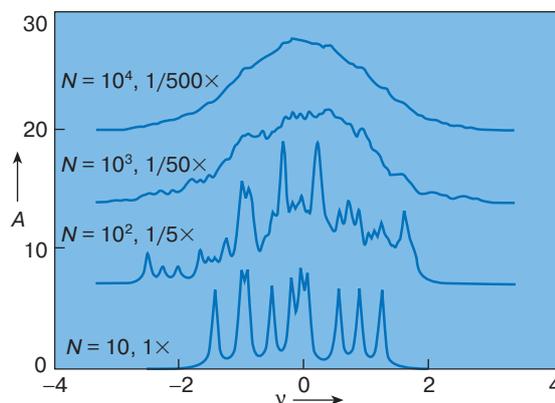


Рис. 1. Изменение профиля неоднородно уширенной оптической полосы по мере уменьшения числа молекул (сверху вниз)

В настоящее время в мире имеется несколько научных групп, успешно проводящих такие эксперименты.

2. СЛУЧАЙНЫЙ ХАРАКТЕР ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ КВАНТА СВЕТА

Процесс поглощения и испускания света молекулой является квантовым и не может быть последовательно объяснен классической физикой. Главной особенностью является его вероятностный характер. Именно этот характер квантовых законов испускания ярко проявляется при измерении как временных, так и спектральных характеристик света, поглощенного и испущенного одной молекулой, и делает эти измерения весьма непохожими на те, с которыми имеет дело спектроскопия больших молекулярных ансамблей.

Поскольку излучение фотона молекулой невозможно, если она предварительно не возбудилась, поглотив квант света, то сам факт излучения удостоверяет, что свет возбуждающего лазера был поглощен. Поэтому, изменяя частоту света возбуждающего лазера в пределах неоднородно уширенной оптической полосы, то есть сканируя частоту возбуждения, мы будем регистрировать испущенный свет только в те моменты, когда частота лазерной линии совпадает с частотой бесфононной линии поглощения молекулы. Тем самым найдем частоты спектральных линий отдельных молекул.

Если при повторном сканировании лазерной частоты мы не обнаружим БФЛ в том спектральном участке, где она была прежде, то это означает, что за время между циклами с данной молекулой что-то произошло. Таким образом, можно изучать изменения, происходящие в секундной или минутной шкале с данной примесной молекулой. Рис. 2 показывает прыжки спектральной линии молекулы терилена, обнаруженные в минутной временной шкале.

В спектроскопии одиночных молекул удается также измерить форму спектральной линии отдельной молекулы. Если мы сканируем частоту возбуждающего лазера в пределах контура линии поглощения, то в силу случайности момента поглощения энергия поглощенного кванта будет раз от раза изменяться, совершая прыжки типа изображенных на рис. 3. Они должны быть в пределах, допускаемых линией поглощения, которая, согласно квантовой механике атома, описывается функцией

$$k(\Delta) = 2(dE)^2 \frac{\gamma/2\pi}{\Delta^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (1)$$

где d и E — дипольный момент перехода в атоме и напряженность электрического поля световой волны соответственно. Расстройка Δ равна разности частот $\omega_1 - \omega_0$, где ω_1 — частота лазерного кванта, а ω_0 — частота электронного возбуждения. Полуширина γ линии связана со временем жизни атома в возбужденном состоянии простым соотношением $\gamma = 1/\tau$.

В спектрах примесных центров, взаимодействующих с фононами, форма бесфононных линий то-

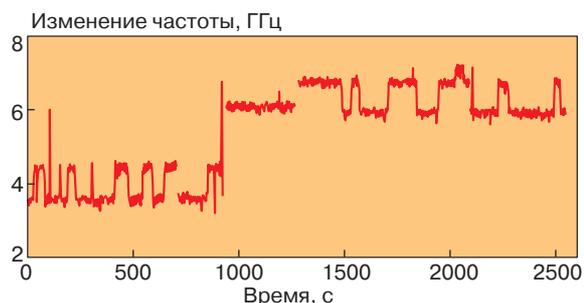


Рис. 2. Прыжки БФЛ с длиной волны 580,77 нм молекулы терилена в полиэтилене, происходящие с течением времени. Данные из работы [3]

же описывается функцией (1), но его полуширина γ на два-три порядка больше величины $1/\tau$. Эта добавка к полуширине обусловлена взаимодействием электронов молекулы с фононами. Поэтому эта полуширина является важнейшим источником информации об электрон-фононном взаимодействии.

Поскольку формула (1) описывает вероятность поглощения света в единицу времени, то наиболее часто будут поглощаться фотоны с энергией, отвечающей максимуму этой функции. Чем дальше энергия фотона от величины максимума, тем реже он будет поглощаться. Если просуммировать результаты, полученные после многочисленных сканирований частоты возбуждающего лазера, то итог измерений будет действительно описываться формулой (1).

3. ДВУХФОТОННЫЙ КОРРЕЛЯТОР

Форму линии поглощения отдельной молекулы можно измерить также с помощью двухфотонных корреляторов, которые демонстрируют, что процесс последовательного испускания двух фотонов коррелирован. Рассмотрим ситуацию, когда единственный атом непрерывно облучается монохроматическим светом лазера. В каждом элементарном акте атом поглощает и через некоторое время испускает

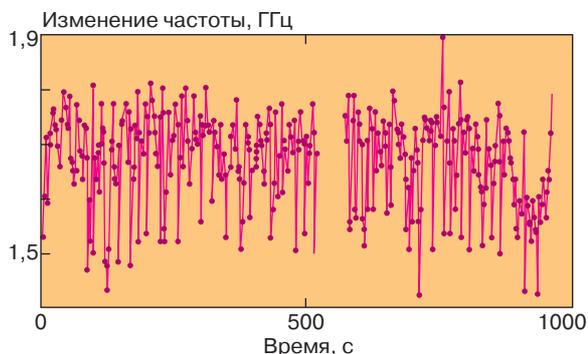


Рис. 3. Флуктуация частоты фотона, поглощаемого БФЛ молекулы терилена в полиэтилене, с длиной волны 574,60 нм при $T = 1,5$ К [3]

только один фотон. Последовательность испущенных атомом фотонов будет лететь в пространстве со случайными интервалами, как показано на рис. 4. Эти фотоны, попадая на фотоэлектрический умножитель (ФЭУ), дадут последовательность электрических импульсов, которые на первый взгляд будут распределены во времени случайно. Однако впечатление о случайности прихода фотонов обманчиво. Существует все же определенная закономерность в моментах их прихода на ФЭУ. В этом мы убедимся, если поставим на пути фотонов два ФЭУ и будем регистрировать с их помощью пары фотонов, летящих непосредственно друг за другом через определенный интервал времени t_0 . Например, если временной интервал между фотонами 2 и 3 на рис. 4 соответствует времени t_0 , то второе событие будет зарегистрировано только после прихода фотонов 12 и 13.



Рис. 4. Фотоны, приходящие на фотоприемники, при непрерывном облучении одной молекулы светом лазера

Если общее время опыта по измерению определенных пар невелико, то число таких событий будет сильно флуктуировать от опыта к опыту. Чем больше интервал измерения, тем меньше отношение величины флуктуаций к величине, описывающей среднее число благоприятных событий. Поэтому при достаточно длительном измерении отношение

$$\frac{N_2(t_0, t)}{N_2(t)} = S(t_0), \quad (2)$$

где в числителе стоит число благоприятных событий, измеренных за время t , а в знаменателе полное число пар фотонов, пришедших на ФЭУ за то же время, будет функцией временного интервала t_0 между парами фотонов и не будет зависеть от времени опыта t .

Рассмотрим, какая связь существует между отношением (2), которое, конечно, меньше единицы, и вероятностями W_0 , W_1 и W_k , описывающими вероятность найти атом невозбужденным, возбужденным и испустившим спонтанно фотон с импульсом $\hbar k$ соответственно. Момент регистрации фотоприемником первого испущенного фотона можно, очевидно, принять за $t=0$. В этот момент $W_0=1$, то есть атом находится в основном состоянии. Остальные вероятности равны нулю. Поскольку атом облучается светом, то эти вероятности изменяются со временем, хотя их сумма все время равна единице. Если через время t_0 ФЭУ-2 регистрирует фотон, спонтанно испущенный атомом, находившимся все это время под воздействием лазерного поля, то вероятность такого события равна сумме всех вероятностей W_k , то есть отношению (2):

$$\sum_k W_k(t_0) = S(t_0). \quad (3)$$

Обычно в опыте регистрируется не полное число благоприятных событий, а число их в единицу времени, то есть скорость их счета. Эта скорость счета дается выражением

$$s(t_0) = \dot{S}(t_0) = \frac{d}{dt_0} \sum_k W_k(t_0), \quad (4)$$

которое и определяет двухфотонный коррелятор. Этот коррелятор будет не только функцией времени t_0 , но и функцией расстройки $\Delta = \omega_l - \omega_0$, что позволяет исследовать с его помощью форму оптической линии.

Кроме того, квантовая механика позволяет написать зависящие от времени уравнения для трех упомянутых выше вероятностей, которые позволяют рассчитать этот коррелятор для определенных физических моделей одиночного примесного центра, взаимодействующего с фононами. Сравнивая теоретическую формулу для коррелятора с измеренной величиной, можно, во-первых, проверить теоретическую модель, а во-вторых, найти из опыта физические параметры, характеризующие эту модель.

4. НОВАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРАХ, ПОЛУЧЕННАЯ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Что же нам было известно о примесных центрах до начала проведения экспериментов по измерению оптических линий одиночных молекул и какую новую информацию принесли эксперименты с одиночными молекулами? Было известно, что если примесные молекулы внедрять в кристалл, то примесь замещает молекулу кристалла при условии, что форма и размер молекулы примеси соответствуют форме и размеру молекул кристалла. В таком случае благодаря регулярности расположения молекул кристалла все примеси находятся в одинаковом локальном окружении, поэтому оптическая линия ансамбля примесей мало отличается от линии одной молекулы. Если же размеры и форма примеси и молекулы кристалла плохо соответствуют друг другу, то либо примесь все же находит несколько положений, в которых она может “устроиться” в кристаллической решетке, и тогда каждому типу примесного центра соответствует определенное локальное окружение, либо примесные молекулы вытесняются из кристалла, то есть не растворяются в нем.

В полимерах и стеклах молекулы расположены нерегулярно, поскольку эти вещества принадлежат к классу аморфных. Поэтому примесные молекулы даже одной химической природы при растворении попадают в различное локальное окружение. Ансамбли примесных молекул в таких растворителях имеют большее неоднородное уширение, отражающее тот факт, что резонансная частота БФЛ примеси зависит от локального окружения, а набор этих

возможных локальных окружений огромен. Селективным лазерным возбуждением молекулярных ансамблей мы можем возбудить флуоресценцию только тех молекул, чьи БФЛ попадают под частоту лазерного света. Однако у молекул даже такого квазиоднородного ансамбля могут оказаться большие различия в ширине оптических линий, в электрон-фононном взаимодействии и т.д. Эти различия обусловлены разным локальным окружением молекул этого квазиоднородного ансамбля, и молекулы в нем можно исследовать только с помощью спектроскопии одиночных молекул.

Спектроскопические эксперименты с одиночными молекулами выявили огромное разнообразие в оптических свойствах примесных центров, принадлежащих различным точкам образца и разным спектральным участкам неоднородно уширенной полосы. Соответствующий пример приведен на рис. 5, взятом из статьи [4]. Здесь изображен “спектральный ландшафт” возбуждения флуоресценции молекул пентацена, растворенных в *пара*-терфениле. Пятно возбуждающего лазерного света, имевшее диаметр около 5 мкм, смещалось по образцу на 40 мкм, а по частоте на 300 МГц. Для каждого положения лазерного пятна регистрировалась флуоресценция. Вверх отложена интенсивность флуоресценции при данной частоте возбуждающего света и данном пространственном положении пятна возбуждающего света. При разных положениях пятна возбуждаются разные молекулы, и у них оказываются разные оптические спектры. Поскольку все примесные молекулы химически идентичны, то все различия в спектрах обусловлены различным локальным окружением.

Картинки типа изображенной на рис. 5 не являются застывшими во времени. Выяснение этого факта является еще одним из достижений спектроскопии одиночных молекул. Рис. 2 демонстрирует прыжки бесфононной линии, происходящие с течением времени, при которых линия прыгает между несколькими спектральными позициями. У оптических линий разных примесных молекул оказывается разное временное поведение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектроскопия одиночных молекул возникла около десяти лет назад и в настоящее время быстро развивается. Кроме результатов, описанных в статье, были получены и другие:

- измерен электронно-колебательный спектр одиночной молекулы,
- измерен магнитный резонанс на триплетных уровнях одиночной молекулы,
- измерено смещение уровней молекулы под влиянием статического электрического поля и определены дипольные моменты исследуемых молекул,
- измерен сдвиг электронного уровня молекулы под влиянием сильного лазерного поля.

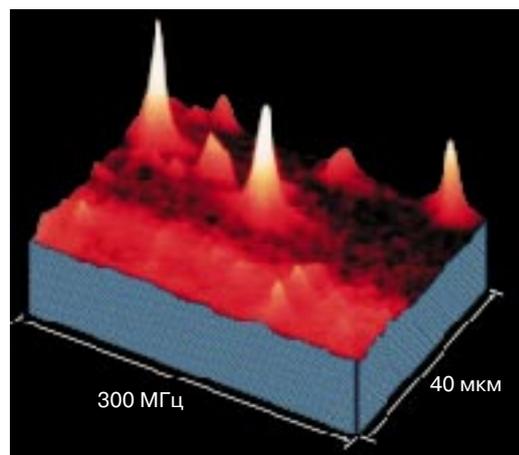


Рис. 5. “Спектральный ландшафт” – спектр возбуждения флуоресценции молекул пентацена в паратерфениле, измеренный в разных точках образца и при разной частоте возбуждения

Вместе с тем необходимо отметить, что требования к экспериментальной установке и молекулярным системам – кандидатам на измерение оптических линий одиночных молекул являются все же жесткими. Это видно из перечня требований, приведенного в начале статьи. Поэтому таким методом исследованы пока только несколько органических молекул: перилен, терилен, пентацен в различных растворителях. Мы сейчас находимся лишь в самом начале развития нового направления, и число научных статей по этой тематике быстро увеличивается: 1990 год – 2 статьи, 1991 – 6, 1992 – 11, 1993 – 26, 1994 и последующие годы – несколько десятков статей в год. Эти цифры свидетельствуют о больших перспективах нового направления спектроскопии и о том, что впереди нас ждут новые открытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роллер Э. Открытие основных законов жизни. М.: Мир, 1978.
2. Трифонов Е.Д. Оптический аналог эффекта Мёсбауэра // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 96–102.
3. Tchenio P., Myers A.B., Moerner W.E. // J. Luminescence. 1993. Vol. 56. P. 1.
4. Moerner W.E., Basche Th. // Angew. Chem. 1993. Bd. 32. S. 457.

* * *

Игорь Сергеевич Осадько, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики Московского педагогического государственного университета. Область научных интересов – спектроскопия твердого тела, квантовая оптика. Автор свыше 80 научных публикаций.