

**Bolesław KOZANKIEWICZ^{a,b}, Mikhail KOL'CHENKO^b,
Aurélien NICOLET^b i Michel ORRIT^b**

^a Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

^b MoNOS, Huygens Laboratory, Leiden University, 2300 RA Leiden, Holandia

Międzymolekularne przejście międzysystemowe a spektroskopia pojedynczych cząsteczek. Terylen w kryształach antracenu

Wstęp

Technika spektroskopii pojedynczych cząsteczek (SMS) polega na rejestracji fotonów fluorescencji emitowanych przez jedną, wybraną cząsteczkę oświetlaną rezonansowym promieniowaniem laserowym. Zadawalający stosunek sygnału (liczba zliczeń fotonów fluorescencji) do szumu (zliczenia ciemne) uzyskuje się jedynie dla starannie wybranych cząsteczek i czułego, odpowiednio skonstruowanego układu detekcji [1, 2]. Bardzo ważnym wymaganiem co do cząsteczek badanych tą techniką jest niska wydajność przejścia międzysystemowego (ISC), $S_1 \rightarrow T_1$. Przejście to ograniczona bowiem liczbę fotonów emitowanych przez cząsteczkę w jednostce czasu — cząsteczka przebywając w długożyjącym stanie tripletowym T_1 nie absorbuje fotonów światła laserowego i w efekcie nie może emitować fotonów fluorescencji. Wydajność przejścia ISC zależy zarówno od cząsteczki jak i od otaczającej ją matrycy. Przykładem na to jest cząsteczka pentacenu, dla której obserwowano różną wydajność procesu ISC w różnych środowiskach [3].

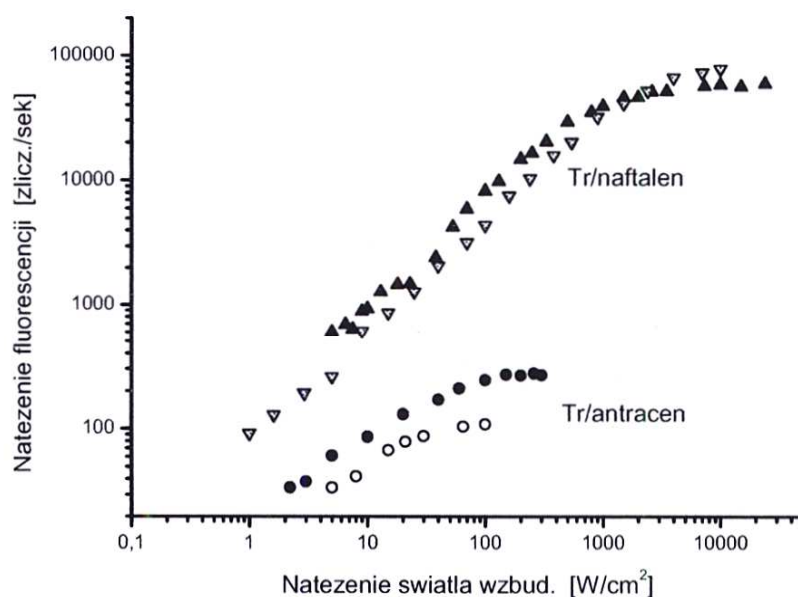
W niniejszej pracy dostarczamy doświadczalnego dowodu na występowanie, innego niż w przypadku pentacenu, międzymolekularnego mechanizmu wzmocnienia przejścia ISC. Badanym w niniejszej pracy układem był terylen (Tr) w kryształach antracenu (A). Badania prowadzone były zarówno ze zbiorem jak i z pojedynczymi cząsteczkami Tr w tym kryształach, a wyniki porównywane z tymi dla Tr w kryształach naftalenu (N) i p-terfenylu (pT).

Wyniki i dyskusja

Tr () charakteryzuje się bardzo korzystnymi własnościami fotofizycznymi (ma bliską jedności wydajność kwantową fluorescencji, znikomo

niską wydajność wewnątrzcząsteczkowego ISC, wysoką fotostabilność) i dlatego był jedną z cząsteczek najczęściej używanych w badaniach techniką SMS. W strukturę kryształu A Tr wbudowuje się w kilku „otoczeniach” (tzw. „sitach”), których pasma przejścia (0,0) w widmach fluorescencji i wzbudzenia fluorescencji w temperaturach ciekłego helu składają się z wąskich linii zero-fononowych (o szerokościach ok. $1,5 \text{ cm}^{-1}$). Towarzyszące tym liniom pasma fononowe mają znikomo małe natężenie. Należało więc oczekiwać, że układ Tr/A będzie dobrym kandydatem do badań techniką SMS.

Okazało się jednak, że pojedyncze cząsteczki Tr w kryształach A emitują bardzo małą liczbę fotonów, w maksimum linii (w warunkach nasyceniu przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ Tr światłem laserowym o natężeniu 50 W/cm^2) rejestrowano do 250 fotonów na sekundę. Tak małą liczbę zliczeń fotonów można porównać z ok. 80 000 fotonów na sekundę, które obserwowano przy pomocy tego samego układu doświadczalnego dla kryształu Tr/N. Odpowiednie, doświadczalne zależności natężeniowe przedstawione zostały na rysunku 1.



Rys. 1. Natężenie fluorescencji dwóch wybranych cząsteczek Tr w kryształach A (zliczenia rejestrowano w maksimum linii pojedynczej cząsteczki) od natężenia światła wzbudzającego. Badano cząsteczki z linii (0,0) przy 579,1 nm. Dla porównania zamieszczono analogiczną zależność dla dwóch wybranych cząsteczek Tr w kryształach N

Otrzymany wynik sugeruje obecność dodatkowego procesu dezaktywacji stanu S_1 w Tr/A, procesu nieobecnego w kryształach Tr/N. Szybkość emisji fotonów w nasyceniu (która po pomnożeniu przez czułość detekcji fotonów odpowiada wartości mierzonej w doświadczeniu) dana jest przez wyrażenie [1]:

$$R_{\infty} = (k_{21} + k_{23})\Phi_{fl}/(2 + k_{23}/k_{31}),$$

gdzie: k_{21} , k_{23} , k_{31} to odpowiednio stałe szybkości dla przejść $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ i $T_1 \rightarrow S_0$, a Φ_{fl} to wydajność kwantowa fluorescencji ($k_{21}/(k_{21}+k_{23})$). Przy roz-

sadnym założeniu, że stałe k_{21} , k_{31} i Φ_{fl} co najwyżej tylko nieznacznie zależą od środowiska, z powyższego wzoru można wywnioskować że stała przejścia międzysystemowego k_{23} dla Tr/A powinna być o ok. 3 rzędy większa niż ta dla Tr/N.

Informacji o naturze procesu odpowiedzialnego za obniżenie natężenia fluorescencji Tr w kryształach A dostarczyć może analiza funkcji autokorelacji fluorescencji [1]:

$$g^{(2)}(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2$$

gdzie $I(t)$ jest natężeniem fluorescencji w chwili czasu t . Funkcja ta używana jest do badania korelacji czasowych pomiędzy rejestrowanymi fotonami i opisuje prawdopodobieństwo zarejestrowania drugiego fotonu po upływie czasu τ po zarejestrowaniu pierwszego fotonu. W sytuacji gdy korelacja pomiędzy emitowanymi fotonami wynika z przechodzenia cząsteczki do jej stanu tripletowego T_1 oraz gdy zaniedbuje się rozszczepienie tego stanu na trzy podpoziomy spinowe, funkcja autokorelacji zanika monoeksponencjalnie, zgodnie ze wzorem [1]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + c \exp(-\lambda \cdot \tau),$$

gdzie: $c = (\lambda - k_{31})/k_{31}$, $\lambda = k_{31} + k_{31}I/I_s(1 + 2k_{31}/k_{23}I/I_s)^{-1}$, a I/I_s to natężenie światła wzbudzającego podzielone przez natężenie światła w nasyceniu przejścia $S_0 \rightarrow S_1$.

Doświadczalnie zmierzona funkcja autokorelacji natężenia fluorescencji dla jednej z wybranych cząsteczek Tr w kryształach A przedstawiona została na rysunku 2. Należy tutaj podkreślić, że pomiar tej funkcji był bardzo trudny z uwagi na małą liczbę emitowanych przez cząsteczkę fotonów i stąd konieczność długoczasowej kumulacji (zaniki dla każdego z przedstawionych natężeń światła wzbudzającego były zbierane przez okres co najmniej pół godzinny). Z analizy przebiegów doświadczalnych, na rysunku 2 dopasowania do zaników monoeksponencjalnych zaznaczone zostały jako linie ciągłe, oszacować można że:

$$k_{31} = (2 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}, \quad k_{23} = (980 \pm 500) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}.$$

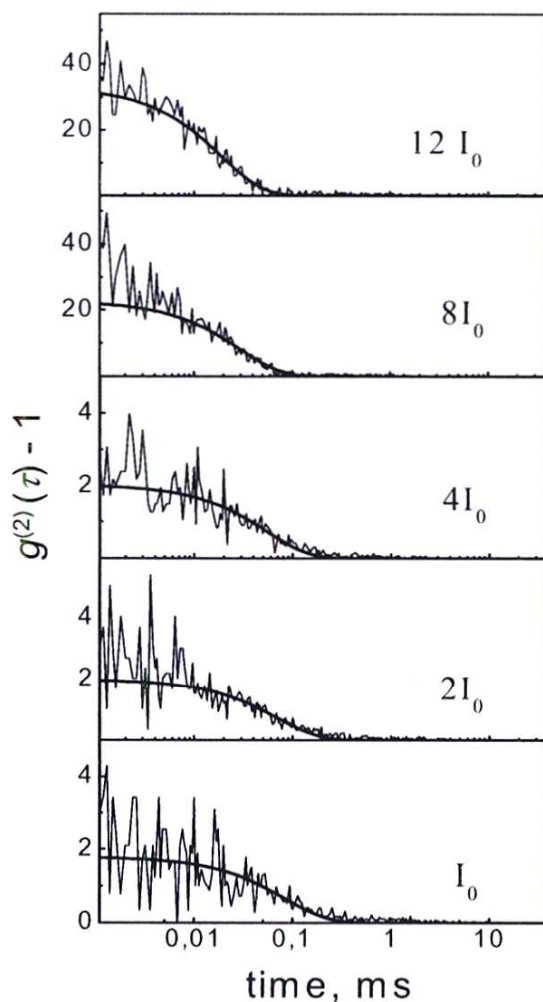
Niezależnie wyznaczono, że czas zaniku fluorescencji Tr/A jest $\tau_{fl} = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ i stąd oszacowana wydajność procesu międzysystemowego wynosi $QY_{23} = (1 \div 6) \cdot 10^{-3}$

Wyznaczone powyżej stałe można porównać ze stałymi wyznaczonymi uprzednio dla Tr w kryształach pT [4]:

$$k_{31} \approx 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}, \quad k_{23} \approx 0,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1},$$

i

$$QY_{23} \approx 2 \cdot 10^{-6}.$$

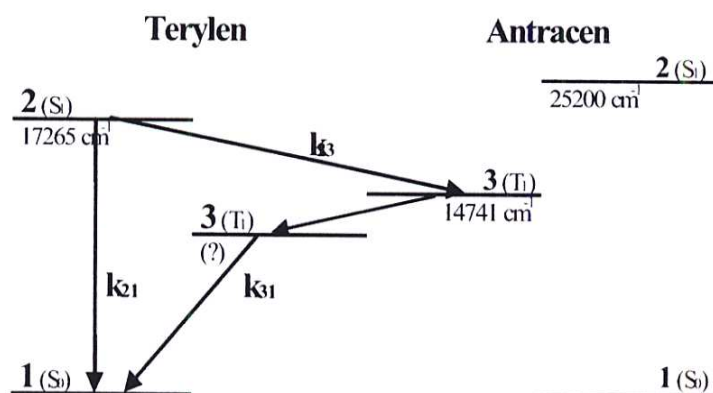


Rys. 2. Funkcja autokorelacji natężenia fluorescencji cząsteczki Tr w kryształach A zmierzona przy różnych natężeniach laserowego światła wzbudzenia, gdzie $I_0 = 19 \text{ W/cm}^2$

Porównanie wyników dla Tr/A i Tr/pT pokazuje, że stan do którego dezaktywowana jest cząsteczka Tr w kryształach A jest stanem tripletowym T_1 Tr (bo ma czas życia około $500 \mu\text{s}$), ale wydajność obsadzania tego stanu jest o ponad trzy rzędy wyższa w Tr/A w porównaniu z Tr w kryształach pT.

Postulujemy, że wzmocnienie procesu międzysystemowego zachodzi na drodze nowego, składającego się z dwóch etapów procesu relaksacji wzbudzenia. Schematycznie przedstawiony on został na rysunku 3. W pierwszym etapie zachodzi międzymolekularne przejście ISC ze stanu S_1 cząsteczki Tr do niżej położonego stanu (lub pasma ekscytonowego) T_1 antracenu, po którym następuje przeniesienia (spuławkowanie) energii tripletowej do stanu T_1 cząsteczki Tr.

Proces międzymolekularnego ISC był już postulowany w oparciu o badania doświadczalne dla zbioru cząsteczek [5]. Niniejsza praca pokazuje, po raz pierwszy, że proces ten może silnie utrudnić rejestrację pojedynczych cząsteczek. Ogólnie, sytuacja taka może mieć miejsce, jeżeli stan tripletowy T_1 matrycy gospodarza znajduje się poniżej stanu S_1 cząsteczki domieszki. Występowanie międzymolekularnego procesu ISC dobrze tłumaczy, niezrozumiałe uprzednio, kłopoty z obserwacją pojedynczych cząsteczek perylenu w kryształach A [6] i naftalenu, jak również pentacenu w kryształach A.



Rys. 3. Schemat poziomów energetycznych dla Tr w kryształach A wraz z zaznaczonym, postulowanym procesem relaksacji $S_1^{\text{Tr}} \rightarrow T_1^{\text{A}} \rightarrow S_0^{\text{Tr}}$

Praca niniejsza była w części finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2003 – 2005 jako projekt badawczy 2 P03B 079 24.

Literatura

1. Basché, Th., Moerner, W.E., Orrit, M., Wild, U.P., *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, (Wiley-VCH, Weinheim, 1996).
2. Kozankiewicz, B., *Molecular Physics Reports* **25**, 26 (1999).
3. Banasiewicz, M., Deperasińska, I., Fabjanowicz, D., Kozankiewicz, B., *Chem. Phys. Lett.* **356**, 541 (2002).
4. Basché, Th., Kummer, S., Bräuchle, C., *Nature* **373**, 132 (1995).
5. Zimmermann, H., Stehlik, D., Hausser, K.H., *Chem. Phys. Lett.* **11**, 496 (1971).
6. Walla, P.J., Jelezko, F., Tamarat, Ph., Lounis, B., Orrit, M., *Chem. Phys.* **233**, 117 (1998).