

ФЛУКТУАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

И. С. Осадько

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 октября 2002 г.

Измеренные недавно при комнатной температуре флуктуации интенсивности флуоресценции одиночных молекул сополимера PPV-PPyV, содержащих несколько десятков хромофоров, используются в данной работе для установления теоретической модели поглощения и испускания света молекулой полимера. Анализ экспериментальных данных на основе этой модели свидетельствует об изменении конформации полимерной молекулы, происходящем в ее триплетном состоянии. Применение теории позволило извлечь из экспериментальных данных константы скорости изменения конформации, скорости перехода из синглетного состояния в триплетное и время жизни триплетного состояния молекулы сополимера PPV-PPyV. Теория дает ряд предсказаний, которые могут быть проверены в эксперименте.

PACS: 81.15.Rn

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия одиночных молекул (СОМ) с каждым годом успешно расширяет область своего приложения. Если пять–десять лет назад основным объектом исследования СОМ были сравнительно простые молекулы ароматического ряда, растворенные в полимере, охлажденном ниже 4.2 К [1, 2], то в последние годы класс объектов, исследуемых с помощью СОМ, стремительно растет. Методы СОМ оказались эффективны также для исследования очень сложных молекулярных комплексов, играющих важную роль в биологии.

Было выяснено также, что методы СОМ эффективны и при комнатной температуре. СОМ позволяет проводить исследование динамики сложной квантовой системы при комнатных температурах, потому что в СОМ наряду со спектральными исследованиями, традиционными для молекулярных ансамблей, можно проводить также измерения флуктуаций флуоресценции, чем и определяется эффективность СОМ при комнатных температурах. Это очень важное обстоятельство, так как такие объекты как светособирающие системы центров фотосинтеза, белки выполняют свои функции в живых системах при комнатной температуре.

Естественно возникает вопрос, что следует иметь

в виду, говоря об одиночной молекуле. Почему, например, десять молекул антрацена (хромофоров), растворенные в полимере, есть молекулярный ансамбль, и их флуоресценция при комнатной температуре содержит мало информации, а полимерная цепь, содержащая сотню таких хромофоров и имеющая вес, превышающий 20000 ат. ед., может рассматриваться как одиночная молекула, а ее флуоресценция содержит значительно более богатую информацию, чем флуоресценция молекулярного ансамбля?

Отвечая на этот вопрос, мы должны напомнить, что в СОМ одиночная молекула облучается светом непрерывного лазера, а информация о динамике молекулы извлекается путем подсчета фотонов флуоресценции. В ранних работах по СОМ, обсуждаемых в [1, 2], исследовались такие молекулы, которые были не способны поглотить второй фотон, пока не испущен ранее поглощенный ею фотон. Такую одиночную молекулу можно назвать одиночным поглотителем и одиночным излучателем фотонов. Однако полимерные молекулы и собирающие свет антенны центров фотосинтеза имеют экситонный тип поглощения. Это означает, что свет поглощают много хромофоров и поэтому возможно одновременное поглощение двух и более фотонов, т. е. эти одиночные молекулы уже не являются одиночными поглотителями. К счастью, при малой интенсивности возбу-

ждающего света в экситонной зоне может присутствовать только один экситон, и поэтому эти молекулы остаются одиночными излучателями, что и предопределяет появление флуктуаций в их флуоресценции. К таким однофотонным излучателям могут относиться многие сложные системы, например, полупроводники с квантовыми точками. Некоторые квантовые точки обладают мерцающей флуоресценцией [3–5]. Квантовая точка полупроводника с мерцающей флуоресценцией может содержать до миллиона атомов, но ее флуоресценция подчиняется законам испускания света одиночным квантовым объектом.

К настоящему времени флуктуации во флуоресценции обнаружены в одиночных квантовых точках различных полупроводников [3–5], в одиночных светособирающих антеннах (LH2) центров фотосинтеза [6, 7], в одиночных полимерных молекулах [8–11], в одиночных дендримерных молекулах [12–14], в одиночных белковых молекулах [15–17]. К сожалению, в упомянутых работах не было предложено теоретической модели, способной объяснить наблюдаемые флуктуации флуоресценции.

Цель данной статьи — показать на конкретном примере, как существующая теория может применяться для анализа экспериментальных данных с флуктуирующей флуоресценцией. В качестве экспериментального материала взяты данные по флуоресценции одиночной молекулы сополимера PPV-PPyV, полученные группой Барбары [8]. Эти данные обрабатываются в данной статье на основе теории, представленной в книге [2]. Теория позволяет построить модель передачи энергии электронного возбуждения в полимере и выяснить влияние изменений конформации полимерной молекулы на ее флуоресценцию, а по флуктуациям этой флуоресценции выяснить роль, которую играют синглетные и триплетные уровни полимера в изменениях конформации полимерной молекулы.

2. ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ

Спектроскопическое исследование полимеров в объемных образцах показывает, что свет поглощается множеством хромофоров полимера, а излучение происходит после миграции электронной энергии к локальным минимумам потенциальной франк-кондоновской поверхности полимерной молекулы [18]. Например в полимере, где в качестве привесок к полимерной цепи использовались мо-

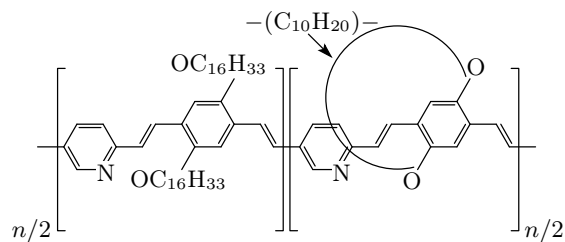


Рис. 1. Структурная формула сополимера PPV-PPyV [8]

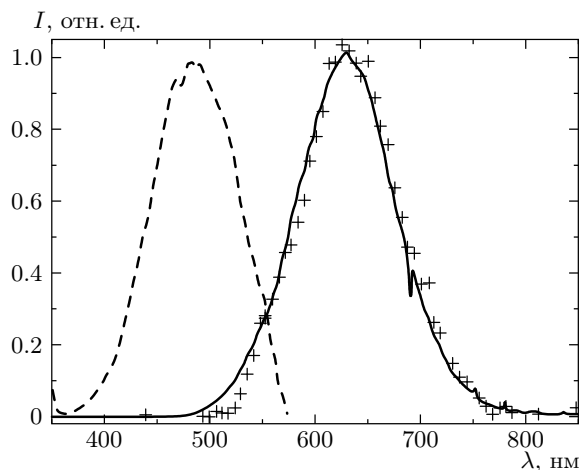


Рис. 2. Полоса поглощения (штриховая линия) и полоса флуоресценции (сплошная линия) объемного полимера. Крестиками показана полоса флуоресценции одиночной полимерной молекулы PPV-PPyV [8]

лекулы антрацена, излучение происходило из молекул антрацена, расположенных на концах полимерной цепи [19]. К сожалению, в объемных материалах невозможно отделить межмолекулярный энергетический транспорт от внутримолекулярного. Поэтому группа Барбары предприняла исследование передачи энергии в одиночных молекулах сополимера поли(пара-фенилен-винилена) (PPV) и поли(пара-пиридин-винилена) (PPyV), где передача электронной энергии — заведомо внутримолекулярный процесс. Передача энергии изучалась с помощью флуоресценции индивидуальных молекул этого полимера. Структурная формула этого сополимера приведена на рис. 1. Молекулярный вес исследованных молекул составлял около 20000 ат. ед., т. е. они содержали 80–100 хромофоров, способных поглощать свет. На рис. 2 показаны полосы поглощения и излучения этого полимера.

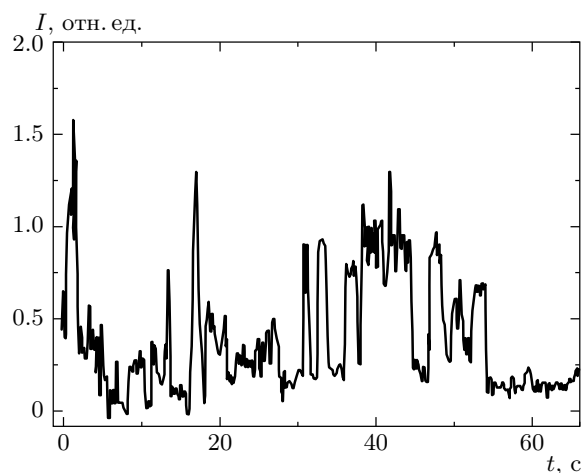


Рис. 3. Временное поведение флуоресценции (квантовая траектория интенсивности) одиночной полимерной молекулы PPV-PPyV, возбуждаемой непрерывным светом с $\lambda = 457$ нм. [8]. Накопление сигнала флуоресценции проводилось в течение 0.1 с

Поскольку оптические полосы полимера бесструктурны, информацию о динамике полимера из них извлечь нельзя. Принципиальное отличие флуоресценции одиночной молекулы полимера от флуоресценции ансамбля проявляется не в спектральных характеристиках излучения (полосы их флуоресценции практически совпадают), а во временном поведении флуоресценции. Интенсивность флуоресценции ансамбля полимерных молекул не зависит от времени в шкале десятков секунд, а интенсивность одиночной молекулы полимера флуктуирует, как показано на рис. 3.

Показано [8], что при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 514$ нм характер квантовой траектории интенсивности (КТИ) не изменяется. Именно эти флуктуации интенсивности широкой полосы флуоресценции и позволяют исследовать динамику передачи энергии в одиночной полимерной молекуле при комнатной температуре. В работе [8] была проведена статистическая обработка КТИ для нескольких десятков одиночных полимерных молекул. Результаты обработки представлены на рис. 4 и 5.

Согласно этим данным, интенсивность флуоресценции каждой одиночной полимерной молекулы является мерцающей, т.е. она то возникает (on-интервалы), то пропадает (off-интервалы). В те же моменты, когда флуоресценция существует, она может иметь два уровня интенсивности: I_1 , условно называемый средним, и большой уровень флуоресценции I_2 , т.е. флуоресценция является двойной по

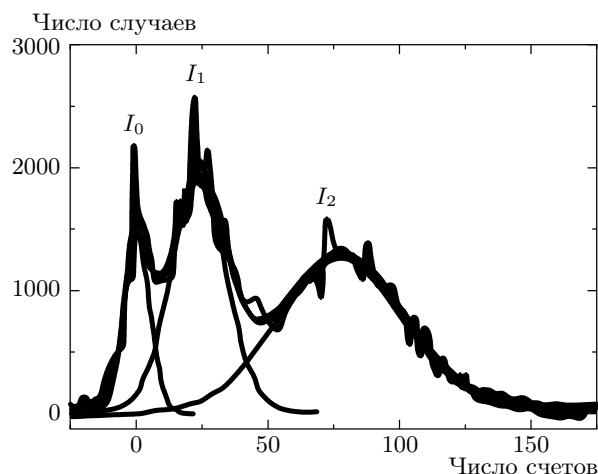


Рис. 4. Три уровня интенсивности флуоресценции одиночных PPV-PPyV молекул: нулевой I_0 , средний I_1 и большой I_2 со скоростями счета соответственно 0, 25 и 75 [8]

интенсивности. Факты, приведенные в данном разделе, легли в основу теоретической модели, рассматриваемой ниже.

3. МОДЕЛЬ С ДВОЙНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ

Флуоресценция с двумя уровнями интенсивности наблюдалась не только из полимерной молекулы. Она также наблюдалась при облучении светом непрерывного лазера одиночных молекул террилена, растворенных в полиэтилене [20]. Для описания двойной флуоресценции существует теоретическая модель [2, 21]. На рис. 6 приведены экспериментальные данные работы [20] и энергетическая схема, соответствующая этим результатам.

Теоретическая модель принимает во внимание взаимодействие хромофора молекулы террилена с так называемой двухуровневой системы полимера. С помощью двухуровневой системы моделируется изменение конформации примесного комплекса, состоящего из примесной молекулы и ближайшего окружения из полимерных молекул. Скорости прямого и обратного конформационных переходов изображены на рис. 6 буквами «A» и «a». Согласно теории [2, 21], коэффициент поглощения такой системы описывается следующим простым выражением:

$$k(\omega, t) = [1 - \rho(t)] L_0(\omega) + \rho(t) L_2(\omega), \quad (1)$$

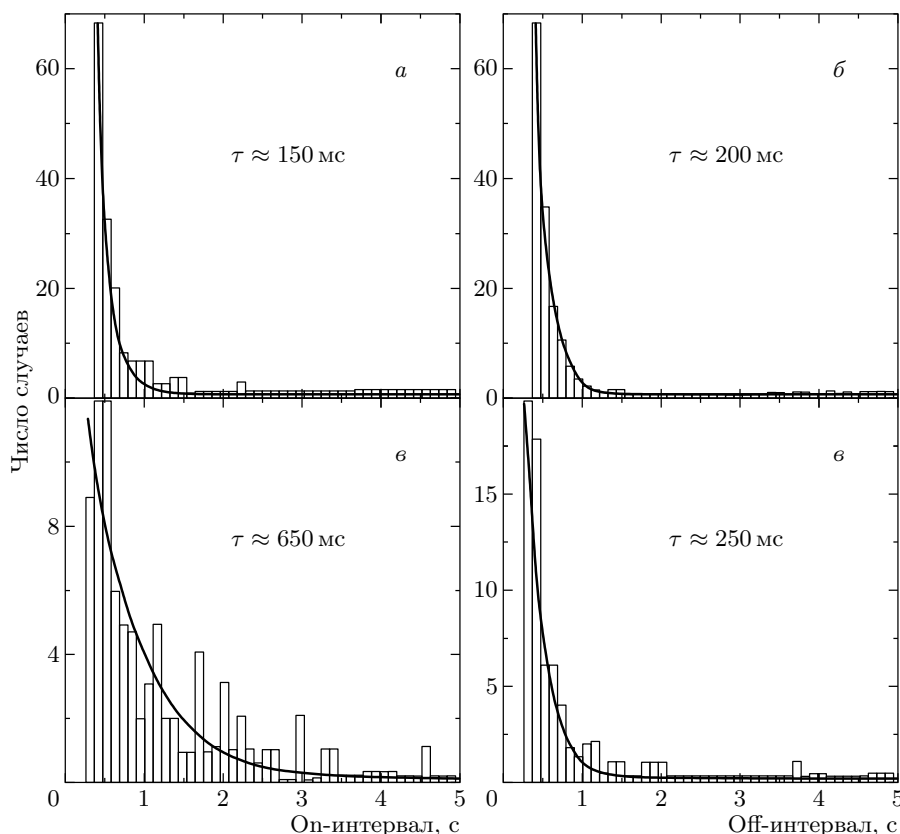


Рис. 5. Распределение он- и off-интервалов в КТИ при мощности возбуждения $P = 1500 \text{ Вт/см}^2$ (а, б) и 300 Вт/см^2 (в, г) [8], τ — среднее значение он- и off-интервалов

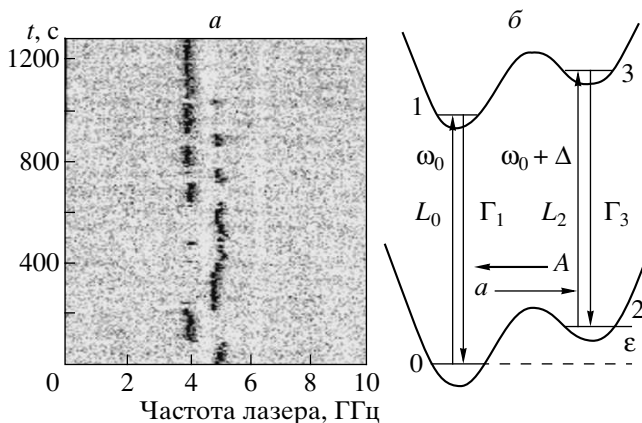


Рис. 6. а) Квантовые прыжки линии поглощения молекулы террилена в полиэтилене при 1.8 К [20] и б) энергетическая схема, описывающая эти прыжки [2, 21]. Экспериментальные данные получены многократным сканированием частоты возбуждающего лазера с длительностью одиночного лазерного сканирования $t_{sc} \approx 1 \text{ с}$

где

$$L_0(\omega) = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/T_2^2}, \quad (2)$$

$$L_2(\omega) = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + 1/T_2^2}$$

— функции контуров оптических линий, отвечающих фотопереходам 1–0 и 3–2, показанным на рис. 6, $\chi = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}/\hbar$ — частота Раби, T_2 — время оптической дефазировки, а

$$\rho(t_{sc} + t_0) = f(T) + [\rho(t_0) - f(T)] \exp[-(A+a)t_{sc}] \quad (3)$$

— вероятность обнаружить систему в квантовом состоянии 2 в момент времени $t = t_{sc} + t_0$. Здесь t_0 — начальный момент времени, t_{sc} — время подсчета фотонов флуоресценции, а $f(T) = [\exp(-\varepsilon/kT) + 1]^{-1}$ — та же вероятность в условиях теплового равновесия, к которому система придет при $t_{sc}(A+a) = t_{sc}R \gg 1$.

Вертикальные полосы на рис. 6а называются трэйлами. Почернение в трэйле пропорционально

числу зарегистрированных фотонов флуоресценции, которое, в свою очередь, пропорционально вероятности поглощения лазерного фотона. Согласно экспериментальным данным (рис. 6а), одиночная молекула террилена в случайные моменты времени изменяет резонансную частоту, т. е. система прыгает из состояния 0 в состояние 2 и обратно. Начальное условие в формуле (3) выбирается следующим образом. После прыжка молекулы из состояния 2 (рис. 6б) в состояние 0 в момент времени $t_0 = 0$ мы должны пользоваться формулами (1) и (3), положив $\rho(t_0) = \rho(0) = 0$, а после прыжка молекулы в случайный момент времени $t_0 = t_1$ обратно из состояния 0 в состояние 2 мы должны взять $\rho(t_0) = \rho(t_1) = 1$. В соответствии с двумя возможными начальными условиями имеем два возможных коэффициента поглощения:

$$k = k_0 = \{1 - f [1 - \exp(-Rt_{sc})]\} L_0 + f [1 - \exp(-Rt_{sc})] L_2 \quad (4)$$

и

$$k = k_2 = [1 - f - (1 - f) \exp(-Rt_{sc})] L_0 + [f + (1 - f) \exp(-Rt_{sc})] L_2, \quad (5)$$

т. е. коэффициент поглощения флуктуирует. Флуктуации коэффициента поглощения, рассчитанные по формулам (4) и (5), приведены на рис. 7. Поскольку поглощение на частотах переходов 1-0 и 3-2 различно, интенсивность флуоресценции тоже различна, т. е. мы имеем двойную флуоресценцию. Отношение интегральных значений двух флуоресценций при большом времени сканирования равно отношению интенсивностей пиков на рис. 7в. Поскольку полосы флуоресценции при возбуждении переходов 1-0 и 3-2 будут практически совпадать, при $Rt_{sc} = 10^2$ мы не заметим флуктуаций интенсивности флуоресценции. Наоборот, при малых временах сканирования, например при $Rt_{sc} = 10^{-3}$, флуктуация интенсивности флуоресценции будет максимальной.

4. МОДЕЛЬ С МЕРЦАЮЩЕЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ

Рассмотренная выше модель не может объяснить исчезновение флуоресценции в определенные моменты времени, т. е. появление off-интервалов. Это может сделать следующая модель.

Поскольку полимер строится из множества хромофоров, целесообразно рассмотреть сначала

модель, описывающую одиночную молекулу-хромофор. На рис. 8 представлена энергетическая схема, типичная для органических молекул. На ней вертикальными стрелками указаны квантовые переходы, существующие при возбуждении молекулы светом. Излучение света такой молекулой при ее непрерывном лазерном облучении изучалось как в эксперименте [22], так и теоретически [2, 22, 23]. Флуоресценция такой молекулы состоит из on-интервалов, прерываемых off-интервалами, когда флуоресценция отсутствует. Такое явление группировки фотонов во временной шкале получило название группировки фотонов (photon bunching). Длительность on-интервала определяется временем пребывания молекулы в синглетных состояниях 0 и 1, когда она совершает квантовые скачки между основным и возбужденным электронными состояниями, поглощая фотоны лазерного света и излучая фотоны флуоресценции. Потом молекула совершает квантовый скачок в долгоживущее триплетное состояние 2, в котором она пребывает длительное время без излучения фотона. Времени пребывания в триплетном состоянии отвечает off-интервал без свечения. Следовательно, данная модель объясняет чередование on- и off-интервалов, но не в состоянии объяснить появление двойной флуоресценции. Очевидно, что модель для молекулы полимера должна объединять обе рассмотренные выше модели.

5. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ ДИНАМИКУ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Теоретическая модель подбиралась на основе КТИ. Ключевыми элементами, позволяющими найти физическую модель полимера, способную дать данную КТИ, являются следующие факты:

- 1) наличие трех уровней интенсивности флуоресценции: нулевого, среднего и большого (рис. 4);
- 2) скачки от среднего уровня флуоресценции I_1 к большому уровню I_2 и обратно совершаются, как правило, после уменьшения интенсивности до нуля (рис. 3);
- 3) обратная длительность on-интервалов линейно зависит от мощности возбуждения, а длительность off-интервалов от нее не зависит (рис. 5);
- 4) длительность интервалов со свечением, т. е. on-интервалов, и длительность интервалов без свечения, т. е. off-интервалов, находятся в секундной временной шкале (рис. 3 и 5).

Полимерная цепь, вдоль которой регулярно рас-

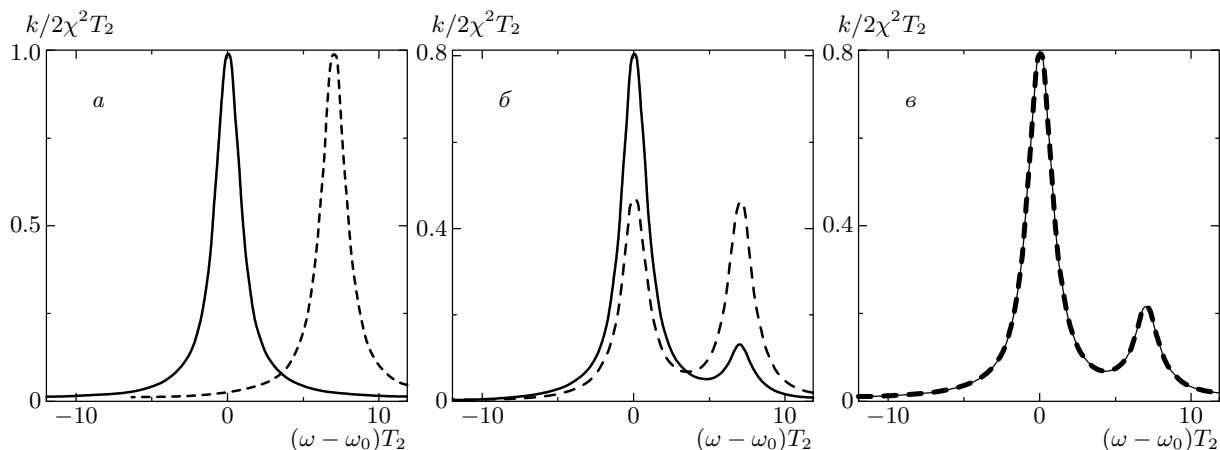


Рис. 7. Флуктуации коэффициента поглощения при разной длительности времени сканирования лазерной частоты: $Rt_{sc} = 10^{-3}$ (а), 1 (б), 10^2 (в). Сплошной и штриховой линиями показаны два типа оптических контуров, которые соответствуют экспериментальным полосам, усредненным при данном времени t_{sc} подсчета фотонов флуоресценции

положены N поглощающих свет хромофоров, представляет собой модель одномерного кристалла. Очевидно, что каждому хромофору может быть сопоставлена тройка уровней, изображенная на рис. 8. Благодаря взаимодействию между хромофорами, N возбужденных синглетных уровней образуют зону синглетных экситонов, ответственных за поглощение света полимером, а $3N$ триплетных уровней образуют зону триплетных экситонов, при попадании в которую полимер не излучает.

Взаимодействие молекул растворителя с хромофорами полимера приведет к возникновению ниже дна синглетной и дна триплетной экситонной зоны дефектных уровней, на которые и будет «скапывать» синглетное или триплетное электронное возбуждение. Дефектные уровни играют роль ловушек электронного возбуждения. Форма полос флуоресценции мелких синглетных ловушек, ее зависимость от температуры и глубины ловушки рассматривалась в работе [24].

Строго говоря, ниже дна синглетной экситонной зоны может находиться несколько дефектных уровней, т. е. синглетных ловушек. Но четко выраженные флуктуации интенсивности флуоресценции с провалами до нуля, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что полимерная молекула испускает фотоны из единственного канала испускания, т. е. после попадания, по-видимому, на низший дефектный уровень. Поэтому достаточно принять во внимание, наличие только одного дефектного уровня. Действительно, если бы имелось два независи-

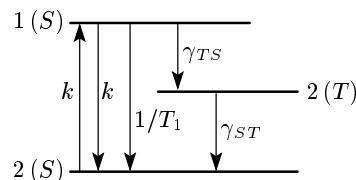


Рис. 8. Энергетическая схема молекулы с двумя синглетными уровнями, 0 и 1, и одним триплетным уровнем 2, отвечающим трем спиновым состояниям молекулы; T_1 — время жизни уровня 1

мых излучателя, то результирующая картина излучения получилась бы суммированием двух КТИ типа изображенной на рис. 3 со случайным сдвигом по временной шкале. Очевидно, что в получившейся при суммировании новой КТИ присутствовало бы большее число уровней интенсивности флуоресценции, чем мы видим на рис. 3 и 4.

Существование экситонной зоны и дефектных уровней, играющих важную роль в кинетике люминесценции, практически не проявится в форме полосы поглощения и флуоресценции при комнатной температуре. Гауссова форма полос на рис. 2 свидетельствует о том, что сильное электрон-фононное взаимодействие «прячет» структуру электронных уровней, обусловленную экситонной зоной и дефектным уровнем. Поэтому полосы поглощения и флуоресценции, приведенные на рис. 2, могут быть описаны следующими функциями, которые справедливы для примесных центров с сильным электрон-фононным

взаимодействием [2]:

$$I^{a,f}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0 \mp C)^2}{2D} \right]. \quad (6)$$

Здесь сдвиг Стокса $2C$ и полуширина полос $\Delta\omega_{1/2} = \sqrt{2D \ln 2}$ определяются следующими формулами:

$$C = \sum_{q=1}^{N_0} \frac{a_q^2}{2} \nu_q, \quad D = \sum_{q=1}^{N_0} \frac{a_q^2}{2} \nu_q^2 \operatorname{ch} \frac{\hbar\nu_q}{2kT}. \quad (7)$$

Здесь ν_q и a_q — соответственно частоты нормальных колебаний молекулы полимера и сдвиг положений равновесия нормальных координат, N_0 — число колебательных мод.

Оценим, в какой мере формулы (7) соответствуют величинам $C = 2604 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\omega_{1/2} = 2500 \text{ см}^{-1}$, измеренным по кривым на рис. 2. Известно, что протяженности как спектра поглощения, так и спектра флуоресценции в молекулах ароматического ряда определяются вибранными фотопереходами с частотой внутримолекулярных колебаний $1400\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$. Именно колебания с такими частотами наиболее активно проявляются в оптическом спектре ароматических молекул. Для таких частот при комнатной температуре имеем $\hbar\nu_q/kT \ll 1$ и поэтому приходим к следующей связи между величинами, определяющими стоксов сдвиг и полуширину полос:

$$D = \sum_{q=1}^{N_0} \frac{a_q^2}{2} \nu_q^2 = C\nu_e, \quad (8)$$

где ν_e — эффективная частота внутримолекулярных колебаний, определяющих протяженность оптической полосы. Подставляя в это выражение константы C и D , найденные из эксперимента, мы получим $\nu_e = 1750 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с величиной частоты, наиболее эффективно проявляющейся в оптическом спектре ароматических веществ. Таким образом, эта оценка подтверждает наше предположение, что ширина зоны синглетных экситонов существенно уже ширины оптических полос и ширина оптической полосы при комнатной температуре определяется электрон-фононным взаимодействием.

В соответствии со сказанным выше, энергетическая схема полимерной молекулы может быть представлена в виде, показанном на рис. 9. Согласно этой схеме, у полимерной молекулы имеются две конформации, которым соответствуют уровни $0, 1, 2$ и $0', 1', 2'$. Энергии уровней 1 и $1'$ отвечают синглетному

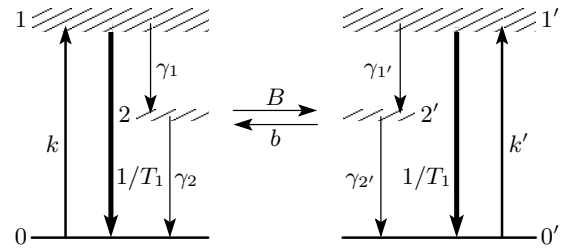


Рис. 9. Энергетическая схема полимерной молекулы, PPV-PPyV, подверженной конформационным изменениям

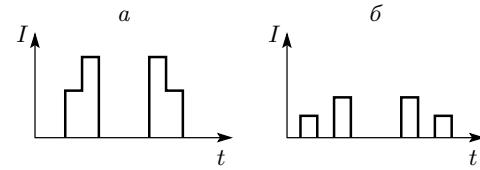


Рис. 10. Типы скачков между средним и большим уровнями флуоресценции при изменении конформации в основном (а) и триплетном (б) состояниях полимерной молекулы

экситону и синглетной ловушке в двух конформационных формах. Очевидно, что переходам из состояний 1 и $1'$ в основное состояние отвечает флуоресценция с различным уровнем интенсивности. Энергии уровней 2 и $2'$ отвечают триплетному экситону и триплетной ловушке. Без введения скачков полимерной молекулы из одной конформационной формы в другую нельзя объяснить существование флуоресценции с двойной интенсивностью, а без учета триплетных состояний нельзя объяснить возникновение off-интервалов.

Величину вероятностей переходов, изображенных стрелками, мы постарались отразить толщиной стрелки, т. е. чем толще стрелка, тем вероятней переход. Следовательно, мы используем следующую иерархию релаксационных констант:

$$1/T_1 \gg k, k' \gg \gamma_2, \gamma_2', \gamma_1, \gamma_1', B, b. \quad (9)$$

Отсутствие вынужденной флуоресценции на рис. 9 объясняется тем, что поглощение света осуществляется экситонами, энергия которых термализуется быстрее, чем происходит акт флуоресценции. В этих условиях отсутствует резонансная флуоресценция.

Очевидно, что изменение конформации в секундной временной шкале может происходить либо в основном, либо в долгоживущем триплетном состоянии полимерной молекулы. Если бы изменение кон-

формации происходило в основном электронном состоянии, то переход от среднего к большому уровню флуоресценции происходил бы скачком без попадания системы в off-состояние, как показано на рис. 10а. Это противоречит факту, что скачки от среднего уровня флуоресценции к большому уровню и обратно совершаются после «провала» интенсивности до нуля, т.е. по схеме, показанной на рис. 10б. Поэтому мы показали на рис. 9, что изменение конформации происходит, когда молекула полимера оказывается в триплетном состоянии ловушки.

Балансные уравнения для вероятности обнаружить полимерную молекулу в одном из шести квантовых состояний, представленных на рис. 9, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -(1/T_1 + \gamma_1)\rho_1 + k\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \rho_1/T_1 - k\rho_0 + \gamma_2\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= \gamma_1\rho_1 - (\gamma_2 + B)\rho_2 + b\rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{1'} &= -(1/T_1 + \gamma_{1'})\rho_{1'} + k'\rho_{0'}, \\ \dot{\rho}_{0'} &= \rho_{1'}/T_1 - k'\rho_{0'} + \gamma_{2'}\rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{2'} &= B\rho_2 + \gamma_{1'}\rho_{1'} - (\gamma_{2'} + b)\rho_{2'}. \end{aligned} \tag{10}$$

Эта система уравнений описывает как быструю релаксацию, происходящую в шкале времен T_1 , так и более медленную релаксацию, происходящую в шкале времен синглет-триплетных переходов и переходов из одной конформации в другую. В обсуждаемом эксперименте информация о быстрой релаксации была утеряна из-за недостаточного временного разрешения установки, которая позволяла измерять только медленную релаксацию. Если мы интересуемся только медленной релаксацией в полимерной молекуле, то система уравнений (10) может быть упрощена следующим образом. Положим $\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_{1'} = 0$. Тогда из первого и четвертого уравнений системы (10) находим

$$\rho_1 = \frac{kT_1}{1 + \gamma_1 T_1} \rho_0, \quad \rho_{1'} = \frac{k'T_1}{1 + \gamma_{1'} T_1} \rho_{0'}. \tag{11}$$

Подставляя эти выражения в оставшиеся четыре уравнения, приходим к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_0 &= -k_e \rho_0 + \gamma_2 \rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= k_e \rho_0 - (\gamma_2 + B)\rho_2 + b\rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{0'} &= -k'_e \rho_{0'} + \gamma_{2'} \rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{2'} &= k'_e \rho_{0'} + B\rho_2 - (\gamma_{2'} + b)\rho_{2'}, \end{aligned} \tag{12}$$

где величины

$$k_e = \frac{\gamma_1 T_1}{1 + \gamma_1 T_1} k, \quad k'_e = \frac{\gamma_{1'} T_1}{1 + \gamma_{1'} T_1} k' \tag{13}$$

описывают скорость эффективной накачки триплетных состояний через возбужденные синглетные состояния в обеих конформациях. Эта система уравнений описывает медленную релаксацию системы после быстрого заселения уровней 1 и 1'. Она позволяет рассчитать распределение on- и off-интервалов по длительности и найти средние значения этих интервалов. Поскольку полимерная молекула может пребывать в двух флуоресцирующих конформациях, в ее флуоресценции мы должны наблюдать два типа on-интервалов и два типа off-интервалов.

6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ON- И OFF-ИНТЕРВАЛОВ

Он-интервалы. Вероятность пребывания полимерной молекулы в каждом из двух возможных on-состояний определяется следующими формулами:

$$\rho_{on}^{(1)} = \rho_0 + \rho_1, \quad \rho_{on}^{(2)} = \rho_{0'} + \rho_{1'}. \tag{14}$$

Поскольку интенсивность флуоресценции пропорциональна вероятности обнаружить полимерную молекулу в одном из двух возможных on-состояний, каждой из этих двух вероятностей соответствует своя интенсивность флуоресценции. В полной системе уравнений (10) имеются члены, отвечающие за уход из on-состояний, и члены, способствующие накачке on-состояний. Распад on-состояний определяется полной системой уравнений (10), из которой исключены члены, способствующие приходу в on-состояния, т.е.

$$\dot{\rho}_{on}^{(1)} = -\gamma_1 \rho_1, \quad \dot{\rho}_{on}^{(2)} = -\gamma_{1'} \rho_{1'}. \tag{15}$$

Учитывая (11) и (14), приходим к формулам

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \frac{1 + \gamma_1 T_1}{1 + \gamma_1 T_1 + kT_1} \rho_{on}^{(1)}, \\ \rho_{0'} &= \frac{1 + \gamma_{1'} T_1}{1 + \gamma_{1'} T_1 + k'T_1} \rho_{on}^{(2)}, \end{aligned} \tag{16}$$

подставляя которые в (15), найдем уравнения, определяющие распад on-состояний:

$$\dot{\rho}_{on}^{(1)} = -\frac{\rho_{on}^{(1)}}{\tau_{on}^{(1)}}, \quad \dot{\rho}_{on}^{(2)} = -\frac{\rho_{on}^{(2)}}{\tau_{on}^{(2)}}, \tag{17}$$

где

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{on}^{(1)}} &= \frac{\gamma_1 T_1}{1 + \gamma_1 T_1 + kT_1} k, \\ \frac{1}{\tau_{on}^{(2)}} &= \frac{\gamma_{1'} T_1}{1 + \gamma_{1'} T_1 + k'T_1} k'. \end{aligned} \tag{18}$$

Функции, определяющие распределение оп-интервалов по длительности, мы найдем, решив уравнения (17):

$$\begin{aligned} w_{on}^{(1)}(t) &= \frac{1}{\tau_{on}^{(1)}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{on}^{(1)}}\right), \\ w_{on}^{(2)}(t) &= \frac{1}{\tau_{on}^{(2)}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{on}^{(2)}}\right). \end{aligned} \quad (19)$$

Из наших результатов следует, что распределения оп-интервалов с уровнями интенсивности флуоресценции I_1 и I_2 могут описываться экспонентами с разными показателями. Если в эксперименте измерены по отдельности распределения оп-интервалов с разным уровнем интенсивности флуоресценции, то мы могли бы сразу найти из эксперимента величины $\tau_{on}^{(1)}$ и $\tau_{on}^{(2)}$, которые имеют простой физический смысл: они определяют среднюю длительность оп-интервалов с умеренной и яркой флуоресценцией. В работе [8], однако, было измерено суммарное распределение оп-интервалов по длительности,

$$w_{on}^{(1)}(t) + w_{on}^{(2)}(t), \quad (20)$$

представленное на рис. 5а и 5в, из которого следует, что обратная средняя длительность оп-интервалов — линейная функция интенсивности возбуждения. Это полностью согласуется с формулами (18), если принять во внимание, что $kT_1 \ll 1$, $k'T_1 \ll 1$. Такая зависимость длительности оп-интервалов от световой накачки служит также доказательством того, что изменение конформации происходит в триплетном состоянии. Если бы оно происходило в основном состоянии, то длительность оп-интервалов не зависела бы от интенсивности световой накачки.

Используя упрощенную формулу

$$\frac{1}{\tau_{on}} \approx \gamma_1 T_1 k = \frac{1}{150 \text{ мс}}, \quad (21)$$

мы можем оценить скорость γ_1 интеркомбинационного перехода для данного полимера. Согласно [8], при измерении флуоресценции одиночной молекулы ФЭУ регистрирует примерно 4000 фотонов в секунду. При квантовой эффективности 10^{-3} регистрации фотонов флуоресценции и квантовом выходе флуоресценции порядка 0.1 мы получим, что $k = 4000 \cdot 10^3 \cdot 10 = 4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Подставляя это значение в приближенную формулу (21), мы найдем при

$T_1 = 10^{-9}$ с следующее значение для вероятности интеркомбинационного перехода в полимерной молекуле: $\gamma_1 = 1.6 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$, т.е. синглет-синглетный переход примерно в миллион раз вероятней синглет-триплетного перехода.

Off-интервалы. Покажем, что теория предсказывает существование двух типов off-интервалов, а именно: off-интервал после оп-интервала со средней флуоресценцией и off-интервал после оп-интервала с большой флуоресценцией. Очевидно, что вероятность найти молекулу в «темном» off-состоянии равна

$$\rho_{off} = \rho_2 + \rho_{2'}. \quad (22)$$

Чтобы найти уравнения, определяющие распад off-состояния, отбросим в системе уравнений (12) все члены, которые увеличивают населенность уровней 2 и 2'. Тогда приходим к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_2 &= -(\gamma_2 + B)\rho_2 + b\rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{2'} &= B\rho_2 - (\gamma_{2'} + b)\rho_{2'}, \end{aligned} \quad (23)$$

решая которую, находим следующие выражения:

$$\begin{aligned} \rho_2(t) &= \frac{(\lambda_1 - b - \gamma_{2'})\rho_2(0) - b\rho_{2'}(0)}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_1 t} - \\ &- \frac{(\lambda_2 - b - \gamma_{2'})\rho_2(0) - b\rho_{2'}(0)}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \rho_{2'}(t) &= \frac{(\lambda_1 - B - \gamma_2)\rho_{2'}(0) - B\rho_2(0)}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_1 t} - \\ &- \frac{(\lambda_2 - B - \gamma_2)\rho_{2'}(0) - B\rho_2(0)}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t}, \end{aligned} \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \frac{B + b + \gamma_2 + \gamma_{2'}}{2} \pm \\ &\pm \sqrt{\left(\frac{B + \gamma_2 - b - \gamma_{2'}}{2}\right)^2 + Bb} \end{aligned} \quad (26)$$

— корни детерминанта системы уравнений (23). Подставляя это решение в формулу (22), находим следующее выражение для вероятности пребывания полимерной молекулы в off-состоянии:

$$\begin{aligned} \rho_{off}(t) &= \left[\frac{(\lambda_1 - b - \gamma_{2'})e^{-\lambda_1 t} - (\lambda_2 - b - \gamma_{2'})e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{B(e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t})}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] \rho_2(0) + \\ &+ \left[\frac{(\lambda_1 - B - \gamma_2)e^{-\lambda_1 t} - (\lambda_2 - B - \gamma_2)e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{b(e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t})}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] \rho_{2'}(0). \end{aligned} \quad (27)$$

Если молекула перепрыгнула в off-состояние из состояния с $\rho_{on}^{(1)}$, то мы должны подставить в последнюю формулу начальное условие

$$\rho_2(0) = 1, \quad \rho_{2'}(0) = 0. \quad (28)$$

Соответствующее решение обозначим $\rho_{off}^{(1)}$. Если молекула перепрыгнула в off-состояние из состояния с $\rho_{on}^{(2)}$, то мы должны подставить другое начальное условие:

$$\rho_2(0) = 0, \quad \rho_{2'}(0) = 1. \quad (29)$$

Соответствующее решение обозначим $\rho_{off}^{(2)}$. Полученные таким образом формулы для вероятностей $\rho_{off}^{(1)}$ и $\rho_{off}^{(2)}$ могут быть преобразованы с помощью соотношения $\lambda_1 + \lambda_2 = b + B + \gamma_2 + \gamma_{2'}$ к следующему простому виду:

$$\rho_{off}^{(1)}(t) = \frac{\gamma_2 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_1 t) - \frac{\gamma_2 - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_2 t), \quad (30)$$

$$\rho_{off}^{(2)}(t) = \frac{\gamma_{2'} - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_1 t) - \frac{\gamma_{2'} - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_2 t). \quad (31)$$

Согласно этим формулам, распределение off-интервалов, измеренных после on-интервалов с флуоресценцией I_1 и on-интервалов с флуоресценцией I_2 , будет биэкспоненциальным, если корни λ_1 и λ_2 заметно различаются по величине.

7. ИНТЕНСИВНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЙ

Интенсивность флуоресценции пропорциональна эффективному коэффициенту поглощения, который включает в себя не только экситонное поглощение, но и эффективность передачи энергии люминесцирующей ловушке полимерной молекулы. Поскольку полимерная молекула совершает квантовые скачки из одной конформации в другую, эффективный коэффициент поглощения будет флуктуировать. Именно эти флуктуации и выглядят как квантовые скачки в интенсивности флуоресценции. Как было показано в работе [21], флуктуирующий коэффициент поглощения одиночной молекулы очень просто связан с двухфотонным коррелятором, теория которого представлена в [2], или с автокорреляционной функцией, которая измеряется в экспериментах [1, 25, 26] и определяется следующим образом [1]:

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (32)$$

где $I(t)$ есть КТИ флуоресценции. Согласно формуле (32), для измерения автокорреляционной функции необходимо сдвинуть КТИ на время τ относительно себя и подсчитать число фотонных пар, которое будет пропорционально длине КТИ и степени совпадения on-интервалов в сдвинутых друг относительно друга на время τ двух КТИ.

Возникает вопрос, как рассчитать автокорреляционную функцию теоретически. В [2, 23] было показано, что она связана с полным двухфотонным коррелятором $p(\tau)$:

$$\frac{p(\tau)}{p(\infty)} = g^{(2)}(\tau). \quad (33)$$

Полный двухфотонный коррелятор определяется как скорость счета пар фотонов, разделенных временным интервалом τ . Он может быть рассчитан для заданной микроскопической модели излучающей системы. Как показано в [2], в случае, когда имеется только одно флуоресцирующее состояние, полный двухфотонный коррелятор описывается выражением

$$p(\tau) = \frac{\rho_1(\tau)}{T_1}, \quad (34)$$

где $\rho(\tau)$ — вероятность обнаружения системы во флуоресцентном состоянии по прошествии времени τ после испускания ею фотона. Для молекулы с системой уровней, изображенной на рис. 9, легко найти, что при $kT_1 \ll 1$ вероятность $\rho_1(\tau) \approx kT_1\rho_0(\tau)$. Следовательно,

$$p(\tau) \approx k\rho_0(\tau), \quad (35)$$

т. е. двухфотонный коррелятор пропорционален коэффициенту поглощения, и поэтому интенсивность флуоресценции будет пропорциональна этому коррелятору.

Однако в нашем случае имеются два флуоресцентных состояния, 1 и 1', и, следовательно, две флуоресценции с интенсивностями I_1 и I_2 . Возникает вопрос, какие вероятности должно включать в себя выражение для двухфотонного коррелятора.

Положим для определенности, что флуоресценция с интенсивностями I_1 и I_2 происходит соответственно из состояний 1 и 1'. Предположим, что из измеренной КТИ искусственно убрана флуоресценция с интенсивностью I_2 и оставлена только флуоресценция с интенсивностью I_1 . Тогда $I = I_1$ и мы приходим к случаю, рассмотренному в [2], т. е.

$$g_1^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I_1(t)I_1(t+\tau) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle^2} = \frac{p(\tau)}{p(\infty)}, \quad (36)$$

где двухфотонный коррелятор определен формулой (34). Если из КТИ убрать флуоресценцию с интенсивностью I_1 и оставить только флуоресценцию с интенсивностью I_2 , то приходим к формуле

$$g_2^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I_2(t)I_2(t+\tau) \rangle}{\langle I_2(t) \rangle^2} = \frac{p'(\tau)}{p'(\infty)}, \quad (37)$$

где

$$p'(\tau) = \frac{\rho_1'(\tau)}{T_1}. \quad (38)$$

После вычисления вероятностей $\rho_1(\tau)$ и $\rho_1'(\tau)$ с помощью формул (11) выражения для корреляторов принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} p(\tau) &= \frac{k}{1 + \gamma_1 T_1} \rho_0(\tau) \approx k \rho_0(\tau), \\ p'(\tau) &= \frac{k'}{1 + \gamma_1' T_1} \rho_{0'}(\tau) \approx k' \rho_{0'}(\tau), \end{aligned} \quad (39)$$

т. е. в данном случае имеются два типа двухфотонных корреляторов и, следовательно, два коэффициента поглощения и две флуоресценции, так как

$$p(\tau) \propto I_1(\tau), \quad p'(\tau) \propto I_2(\tau). \quad (40)$$

Входящие в (39) вероятности $\rho_0(\tau)$ и $\rho_{0'}(\tau)$ находятся из системы уравнений (12) при начальных условиях соответственно $\rho_0(0) = 1$ и $\rho_{0'}(0) = 1$. Они описываются выражениями

$$\begin{aligned} \rho_0(\tau) &= -\frac{M_0(0)}{z_1 z_2 z_3} + \frac{M_0(z_1) e^{-z_1 \tau}}{z_1(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)} + \\ &+ \frac{M_0(z_2) e^{-z_2 \tau}}{z_2(z_2 - z_1)(z_2 - z_3)} + \frac{M_0(z_3) e^{-z_3 \tau}}{z_3(z_3 - z_1)(z_3 - z_2)}, \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \rho_{0'}(\tau) &= -\frac{M_{0'}(0)}{z_1 z_2 z_3} + \frac{M_{0'}(z_1) e^{-z_1 \tau}}{z_1(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)} + \\ &+ \frac{M_{0'}(z_2) e^{-z_2 \tau}}{z_2(z_2 - z_1)(z_2 - z_3)} + \frac{M_{0'}(z_3) e^{-z_3 \tau}}{z_3(z_3 - z_1)(z_3 - z_2)}, \end{aligned} \quad (42)$$

где

$$\begin{aligned} M_0(z) &= (z - B - \gamma_2)(z - b - \gamma_2')(z - k_e') - \\ &- \gamma_2' k_e'(z - B - \gamma_2) - bB(z - k_e'), \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} M_{0'}(z) &= (z - B - \gamma_2)(z - b - \gamma_2')(z - k_e) - \\ &- \gamma_2 k_e(z - b - \gamma_2') - bB(z - k_e), \end{aligned} \quad (44)$$

а z_1, z_2 и z_3 — корни уравнения

$$\begin{aligned} (z - B - b)(z - k_e - \gamma_2)(z - k_e' - \gamma_2') - \\ - B\gamma_2(z - k_e' - \gamma_2') - b\gamma_2'(z - k_e - \gamma_2) = 0, \end{aligned} \quad (45)$$

возникающего из условия равенства нулю детерминанта системы уравнений (12). Четвертый корень уравнения, $z_0 = 0$, выражающий закон сохранения вероятностей, входящих в систему (12), уже учтен в формулах (41) и (42).

Чтобы избежать решения кубического уравнения, мы рассмотрим частный случай, когда $k_e + \gamma_2 = k_e' + \gamma_2' = K$. Тогда корни имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} z_0 &= 0, \quad z_2 = K, \\ z_{1,3} &= \frac{K + B + b}{2} \pm \\ &\pm \sqrt{\left(\frac{K - B - b}{2}\right)^2 + B\gamma_2 + b\gamma_2'}. \end{aligned} \quad (46)$$

Очевидно, что корни по своей величине располагаются следующим образом: $z_0 < z_3 < z_2 < z_1$.

8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Согласно энергетической схеме, представленной на рис. 9, одиночная полимерная молекула имеет две флуоресцирующие конформации, переход между которыми происходит в триплетном состоянии. В разд. 3 проведено обоснование такой модели. Эта модель опиралась на то, что в эксперименте действительно была измерена флуоресценция одиночной молекулы полимера. В [8] приведены экспериментальные аргументы в пользу такого утверждения. Одиночный характер флуоресцирующего объекта подтверждают также следующие соображения. Предположим, что в эксперименте была измерена флуоресценция двух полимерных молекул, каждая из которых имеет свою конформацию, не изменяющуюся со временем, а также свою флуоресценцию, флуоресцирующую между нулем и интенсивностями I_1 и I_2 для каждой из конформаций. КТИ этих двух молекул тоже будет состоять из флуоресцирующей флуоресценции. Однако интенсивность флуоресценции такой системы должна прыгать между четырьмя значениями: 0, I_1 , I_2 и $I_1 + I_2$, что противоречит рис. 4.

Теория предсказывает существование двух типов on- и off-интервалов. Если бы в эксперименте были измерены распределения всех четырех типов интервалов, то можно было бы найти однозначно константы $k_e, k_e', \gamma_2, \gamma_2'$. Экспериментальные данные на рис. 5 позволяют их оценить лишь по порядку величины.

Формулы (39) определяют интенсивность двух флуоресценций. Зависимость интенсивности флуо-

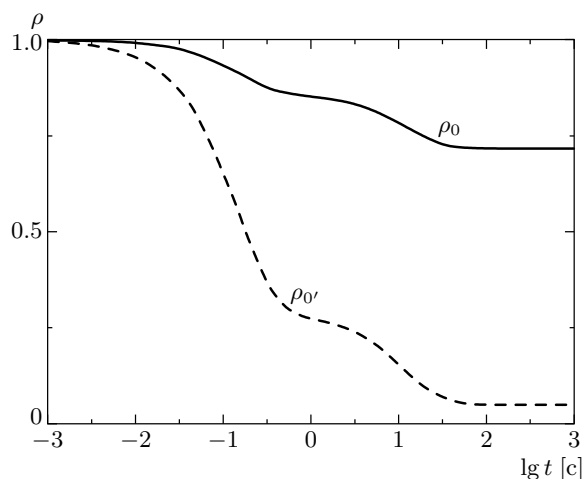


Рис. 11. Населенность основного электронного состояния двух конформаций одиночной полимерной молекулы при $B = b = 0.1 \text{ c}^{-1}$, $k_e = 1 \text{ c}^{-1}$, $\gamma_2 = 6 \text{ c}^{-1}$, $k_e' = 5 \text{ c}^{-1}$, $\gamma_2' = 2 \text{ c}^{-1}$

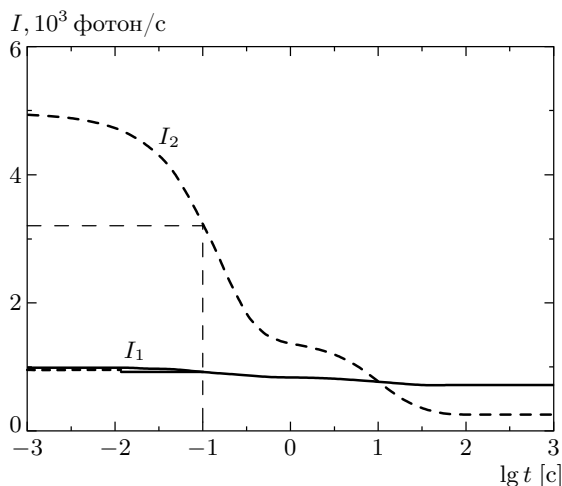


Рис. 12. Зависимость интенсивностей средней и сильной флуоресценции от времени подсчета фотонов при тех же значениях параметров, что и на рис. 11

ресценции от времени определяется зависимостью от времени вероятности обнаружить молекулу в основном состоянии той или иной конформации. Проводя вычисления по формулам (39)–(44), приходим к кривым, изображенным на рис. 11. Значения параметров для кривых, изображенных на рис. 11, выбраны на основе КТИ, представленной на рис. 3. Этим значениям параметров отвечают корни, рассчитанные по формулам (46):

$$z_0 = 0, \quad z_3 = 0.084 \text{ c}^{-1}, \quad z_2 = 7 \text{ c}^{-1}, \\ z_1 = 7.116 \text{ c}^{-1},$$

и времена релаксации

$$t_1 = 1/z_1 = 0.141 \text{ c}, \quad t_2 = 1/z_2 = 0.143 \text{ c}, \\ t_3 = 1/z_3 = 11.905 \text{ c}.$$

Обсудим детали рис. 11. В логарифмическом временном масштабе гладкая ступенька, занимающая примерно один порядок величины, описывает экспоненциальный распад. Таких ступенек две. Левая соответствует экспоненциальной вероятности перехода молекулы в триплетное состояние. Этому переходу отвечают очень близкие друг другу времена t_1 и t_2 . Правая ступенька описывает экспоненциальную вероятность перехода из одной конформации в другую. Этому переходу отвечает время t_3 .

Число фотонов флуоресценции, подсчитанных за временной интервал t , определяется формулами

$$N_1(t) = \int_0^t p(\tau) d\tau, \quad N_2(t) = \int_0^t p'(\tau) d\tau, \quad (47)$$

а измеряемая в опыте интенсивность флуоресценции —

$$I_1 = N_1(t)/t, \quad I_2 = N_2(t)/t. \quad (48)$$

Эти интенсивности как функции времени t счета фотонов были рассчитаны по формулам (48). Они изображены на рис. 12.

При времени счета 0.1 с, использованном в [8], интенсивность флуоресценции флуктуирует между двумя значениями, I_1 и I_2 , показанными на рис. 12. Отношение этих двух интенсивностей равно 1/3, т. е. равно отношению 25/75, цифры в котором соответствуют положению двух максимумов на рис. 4.

С параметрами, при которых строились рис. 11 и 12, мы можем вычислить функцию распределения off-интервалов при помощи формул (26), (30) и (31). Результат представлен на рис. 13. Хорошо видно, что оба распределения почти совпадают и близки к экспоненциальному распаду со временем 250 мс, представленному на рис. 13.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка данных по флуктуирующей флуоресценции из работы [8] с помощью теории поглощения света одиночными молекулами, развитой в [2, 21], позволила построить теоретическую модель, описывающую передачу энергии электронного возбуждения в одиночной полимерной молекуле флуоресцирующему центру этой молекулы, и найти величины

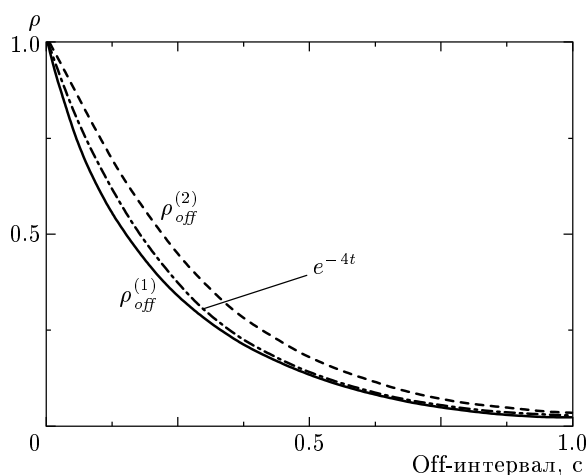


Рис. 13. Распределение двух типов off-интервалов по длительности при наборе параметров рис. 11

релаксационных констант, участвующих в этом процессе.

Согласно этой модели, энергия электронного синглетного возбуждения полимерной молекулы преобразуется в энергию ее триплетного возбуждения, после чего происходит переход полимерной молекулы в другую конформацию. Каждой конформации полимерной молекулы соответствует своя флуоресценция с интенсивностью I_1 или I_2 . Данная теория не позволяет установить, какие атомы молекулы полимера изменяют свои равновесные положения при изменении конформации. Возможно, такие изменения происходят не во всей полимерной молекуле, а только в флуоресцирующем хромофоре.

Поскольку все квантовые переходы являются скачкообразными, флуоресценция одиночной полимерной молекулы флуктуирует. Флуктуации интенсивности флуоресценции как функции времени представляют собой квантовую траекторию интенсивности.

Теория объясняет следующие экспериментальные данные работы [8]:

- 1) существование всплесков умеренной и яркой флуоресценции в секундной временной шкале;
- 2) чередование в секундной временной шкале темных off-интервалов с двумя типами on-интервалов с флуоресценцией;
- 3) наблюдаемый в опытах экспоненциальный характер распределения on- и off-интервалов по длительности;
- 4) независимость средней длины τ_{off} off-интервала от интенсивности возбуждающего света и линей-

ную зависимость средней длины τ_{on} on-интервала от обратной интенсивности возбуждения.

Количественное согласие экспериментальных данных с рассчитанными достигается при следующих значениях релаксационных констант полимерной молекулы: скорости изменения конформации 0.1 с^{-1} ; времени жизни триплетного состояния $0.1\text{--}0.5 \text{ с}$, вероятности интеркомбинационного перехода с возбужденного синглетного состояния в триплетное 10^2 с^{-1} .

Теория дает следующие новые предсказания:

1) существование двух типов on-интервалов с разным уровнем свечения, I_1 и I_2 , и двух типов темных off-интервалов, следующих после on-интервалов с умеренной и яркой флуоресценцией, I_1 и I_2 ;

2) зависимость отношения I_1/I_2 умеренной и яркой флуоресценции от времени накопления сигнала, которое в работе [8] составляло около 0.1 с .

Экспериментальная проверка этих предсказаний и важной роли триплетного состояния в конформационных изменениях существенно продвинула бы нас в понимании процессов передачи энергии в полимерных цепях.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 01-02-16580).

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Basche, W. E. Moerner, M. Orrit, and U. P. Wild, *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, Wiley-VCH, Munich (1997).
2. И. С. Осадько, *Селективная спектроскопия одиночных молекул*, Физматлит, Москва (2000); I. S. Osad'ko, *Selective Spectroscopy of Single Molecules*, Springer, Berlin (2002).
3. M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Nature* **383**, 802 (1996).
4. M. E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J. A. Prieto, and L. Samuelson, *Phys. Rev. B* **59**, 10725 (1999).
5. M. Sugisaki, Hong-Wen Ren, I. S. Osad'ko, K. Nishi, and Y. Masumoto, *Phys. Stat. Sol. (b)* **224**, 67 (2001).
6. A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Kohler, T. J. Aartsma, and J. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **102**, 9363 (1998).
7. A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Kohler, T. J. Aartsma, and J. Schmidt, *Science* **285**, 400 (1999).

8. D. van der Bout, Wai-Tak Yip, D. Hu, Dian-Ku Fu, T. Swager, and P. Barbara, *Science* **277**, 1074 (1996).
9. J. Yu, D. Hu, and P. Barbara, *J. Amer. Chem. Soc.* **121**, 6936 (1999).
10. J. Yu, D. Hu, and P. Barbara, *Science* **289**, 1327 (2000).
11. J. White, J. Hsu, Shu-Chun Yang, W. Fann, G. Pern, and S. Chen, *J. Chem. Phys.* **114**, 3848 (2001).
12. T. Gensch, J. Hofkens, A. Heirmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, Th. Christ, Th. Basche, K. Mullen, and F. Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3752 (1999).
13. J. Hofkens, M. Maus, Th. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Kohn, A. Herrmann, K. Mullen, and F. Schryver, *J. Amer. Chem. Soc.* **122**, 9278 (2000).
14. T. Vosch, J. Hofkens, M. Cotlet, F. Kohn, H. Fujiwara, R. Gronheid, K van der Bierst, T. Weil, A. Hermann, K. Mullen, S. Mukamel, M. van der Auwer, and F. Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4643 (2001).
15. R. Vale, T. Funatsu, D. Plerce, L. Romberg, Y. Harada, and T. Yanagida, *Nature* **380**, 451 (1996).
16. R. Dickson, A. Cubitt, R. Tsien, and W. E. Moerner, *Nature* **388**, 355 (1997).
17. H. Lu, L. Xun, and X. Xie, *Science* **282**, 1877 (1998).
18. N. Harrison, D. Baigent, I. Samuel, and R. Fried, *Phys. Rev. B* **53**, 15815 (1996).
19. T. Swager, C. J. Gil, and M. Wrighton, *J. Phys. Chem. B* **99**, 4886 (1995).
20. A. M. Boiron, Ph. Tamarat, B. Lounis, R. Brown, and M. Orrit, *Chem. Phys.* **247**, 119 (1999).
21. I. S. Osad'ko and E. V. Khots, *Single Mol.* **3**, 236 (2002).
22. J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **96**, 850 (1993).
23. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **113**, 1606 (1998).
24. I. S. Osad'ko, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, ed. by V. Agranovich and R. Hochstrasser, North-Holland, Amsterdam (1983), p. 437.
25. I. S. Osad'ko and L. B. Yershova, *J. Luminesc.* **86**, 211 (2000).
26. I. S. Osad'ko and L. B. Yershova, *J. Luminesc.* **87–89**, 184 (2000).