

子的受体,后者为电子的施主),从而改变了分子的对称特性。用直流电场感应的二次谐波方法对上述电荷转移化合物进行测量,测得 β 为 6.7×10^{-29} esu,对三阶非线性极化率 $\chi_{1111}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ 测得为 7.5×10^{-31} esu(对 C_{60})和 1.3×10^{-30} esu(对 C_{70})。这可能是发展 C_{60} 一类分子非线性光学特性的另一途径。

- [1] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
 [2] W. Krätschmer et al., *Chem. Phys. Lett.*, **170**(1990), 167.
 [3] J. W. Arbogast et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 11.
 [4] W. J. Blau and H. J. Byrne, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 1423.
 [5] L. W. Tutt and A. Kost, *Nature*, **356**(1992), 255.
 [6] 张南、孔繁放、朱道本, *物理*, **21**(1992), 193.
 [7] S. P. Sibley, S. M. Argent and A. H. Francis,

- Chem. Phys. Lett.*, **188**(1992), 187.
 [8] T. W. Ebbesen, *Rev. Sci. Instr.*, **59**(1988), 1307.
 [9] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki and S. Kuroshima, *Chem. Phys. Lett.*, **181**(1991), 501.
 [10] D. K. Palit, A. V. Sapre and J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **195**(1992), 1.
 [11] R. C. Hoffman et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**(1989), 772.
 [12] 费浩生、韩力、艾希成, *科学通报*, **36**(1991), 994.
 [13] Haosheng Fei et al., International Conference of Solid State Devices and Materials (SSDM'92), Japan Society of Applied Physics, (1992), 232.
 [14] Y. Wang, *Nature*, **356**(1992), 585.
 [15] Z. H. Kafafi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **188**(1992), 492.
 [16] Han Li et al., Conference on Laser and Electron-Optics (CLEO'93), Optical Society of America, Washington, DC, (1993), 75.
 [17] Y. Wang L. T. Cheng, *J. phys. Chem.*, **96**(1992), 1530.

固体中单个粒子的荧光探测

黄世华 虞家琪

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

固体中单个粒子的荧光探测是近年来激光光谱学的一项重要进展。简要介绍它的意义、实验方法和目前研究状况。

关键词 单分子, 单离子, 荧光探测

Abstract

Fluorescence detection of single particles in solids is one of the important developments of laser spectroscopy in recent years. A brief review of the significance, experimental techniques and current research are given.

Key words single molecule, single ion, fluorescence detection

1989年, IBM公司的研究人员用扫描隧道显微镜技术在镍晶体表面把35个氩原子排列为“IBM”字样。同年, 该公司另一个研究组首次测得对三联苯单晶中单个并五苯分子的吸收。最近, Bell实验室实现了控制一个电子进入一个量子点, 并测量了单个电子引起的电容变化。这些工作表明, 凝聚态物理正在从研究、

物理

控制和利用大量粒子集体行为的时代进入能够研究、利用和控制单个粒子行为的新时代。

从70年代起, 人们用激光致冷高真空下电磁陷阱中的离子^[1], 通过单个离子的荧光, 观察到许多新现象^[2,3]。在技术上, 陷住中性粒子比较困难, 此外多原子分子因内部自由度增多, 也难以用激光致冷。因此, 同样的方法并不适用

于研究单个分子的荧光。

这两点在固体中却并不成为问题，固体是粒子(离子、原子及分子)的良好陷阱，也不难冷却到低温。从80年代后期起，固体中单个离子和分子的荧光探测有了较快的发展。在最近的一些国际学术会议上，这项工作已成了热门话题。

从量子论的观点来看，电子由激发态跃迁到基态并发射一个光子，这个过程是以跳跃的形式发生的。能级寿命是电子在激发态的平均停留时间。通常的荧光测量同时激发大量粒子，荧光强度是它们跃迁发射的光子之和，每个粒子跃迁的行为被统计平均所掩盖。在单个粒子的荧光中，可以观察到量子跳跃 (quantum jump)^[2]，为跃迁的量子性质提供直接的证据。

相干光和混沌光具有不同的统计性质。相干光场中光子是随机分布的，光子出现在场中任何位置的几率都相同，场的二阶相干函数等于1。混沌光场中的光子聚集成簇，二阶相干函数大于1。光的量子理论表明，在光子数目很少的光场中，光子是反聚簇的 (antibunching)。形象地说，这种光场中，一个光子前后不出现第二个光子，光子之间好象具有排斥性。这样的光具有小于1的二阶相干函数。这种现象可在单个粒子的荧光中观察到。

激光选择激发是研究固体中粒子局域环境的有效手段。在通常的激光选择激发中，跃迁能量相同的大量粒子同时被激发。影响能级位置的微扰很多，一组跃迁能量相同并不保证各个能级能量都一致，于是得到的结果往往是多种局域环境的平均。单个粒子的荧光只涉及一个粒子，因而是局域环境的真实探针。

单个粒子荧光探测的意义并不仅限于基础研究，单个粒子探测是一种高灵敏的分析技术，也将在应用上发挥潜力。应用单个分子荧光探测技术，确定DNA中核苷酸基排序的工作可望提高效率10—100倍^[4]；以单个分子作光存储元件，存储密度可能达到 10^{14} bit/cm²^[5]。单个粒子荧光探测应用于分子生物学和分子电子学的研究，对这些学科的发展将起到推动作用。

一、固体中单个粒子荧光探测的方法

考虑如图1所示的三能级系统描述的粒子。基态 $|0\rangle$ 的吸收截面为 σ ，在光子流密度为 F 的光激发下，发生 $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ ，吸收的平均时间为 $1/F\sigma$ 。若 $|1\rangle$ 的寿命为 τ_1 ，辐射跃迁到 $|0\rangle$ 的量子效率为 η ，亚稳态 $|2\rangle$ 的寿命为 τ_2 ，则 $|1\rangle$ 上电子回到 $|0\rangle$ 的平均时间为 $\eta\tau_1 + (1-\eta)\tau_2$ 。一次吸收后，平均发射 η 个能量为 $|1\rangle$ 和 $|0\rangle$ 之差的光子。因此单位时间内发射的光子数为

$$N = \eta / [(1/F\sigma) + \eta\tau_1 + (1-\eta)\tau_2].$$

这些光子在空间上分布于 4π 立体角内。设探测系统接收立体角为 Ω ，探测器量子效率为 η_D ，噪声以单位时间内探测器的暗计数 N_D 表示。单位时间内，探测器响应的光子数 $N_s = \eta_D \Omega N / 4\pi$ 。为得到信噪比高的信号， N_s 应远大于 N_D 。

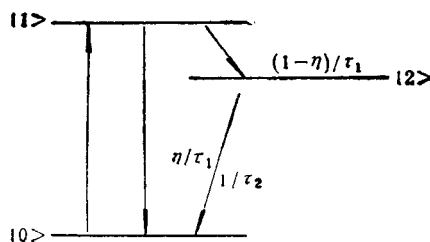


图1 三能级系统

这个要求必须从样品和探测系统两方面来满足。能够进行单个粒子荧光探测的材料应具有大的吸收截面和大的辐射跃迁效率，并且应是光化学性质稳定的，能够经受多次激发。探测系统应有大的接收立体角，探测器应有高量子效率和低噪声。

实验上的另一个关键是怎样保证只激发一个粒子。一方面，制备低浓度样品，减少样品的维度(如用光纤^[6]、薄膜^[7]作样品)，限制光束面积^[8,9]，减少光照体积内的粒子数。另一方面，用单频激光作激发光源，限制可被激发的粒子数目^[9]。每个粒子跃迁谱线固有的线形是均匀

线形，其宽度 Γ_i 随温度升高而变宽。在固体中，能级因其间距受环境微扰而产生一定的分布，激发大量粒子时，谱线由这种分布调制的很多均匀线形叠加而成，是宽度为 Γ_i 的非均匀线形[图 2(a)]。在用于单个粒子荧光探测的样品中，至少在低温下，应有 $\Gamma_i \ll \Gamma_i$ 。用线宽比 Γ_i 窄得多的激光作光源，只有均匀线形中心波长与激光波长相等的那些粒子才能被激发，数目比光照体积内的粒子数少得多。图 2(a) 还表明，在非均匀线形两侧，粒子密度降低。即使光照体积内粒子数不很少，用调谐在远离非均匀线形中心波长处的激光也可能实现单个粒子激发^[9]。

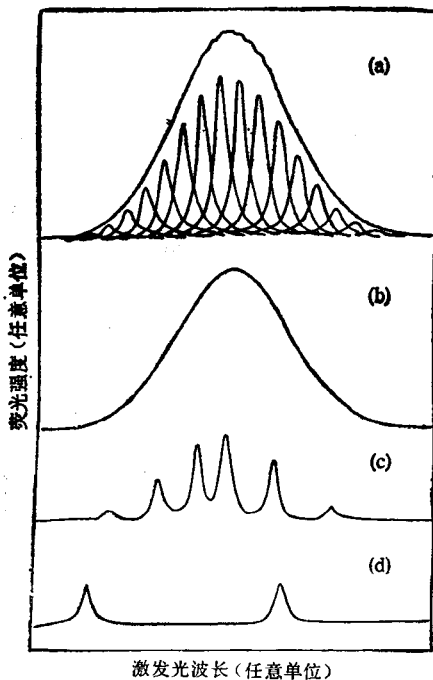


图 2 (a) 通常的光谱是由非均匀宽化调制的很多均匀线形叠加而成的；(b) 大量粒子的激发光谱是连续的、非均匀宽化的谱线；(c) 减少激发区域内的粒子数，激发光谱变成因位置而异的很多窄线；(d) 继续减少激发区域内的粒子数，激发光谱由分立的单个粒子的均匀线形所组成

用光电倍增管作探测器进行光子计数，将光电倍增管冷却以降低暗电流计数。用稳频的环型染料激光器作光源，测量样品的激发光谱^[6,8]。这种方法是单粒子荧光探测中目前应用最广泛的方法。图 3 是它的实验装置示意图。

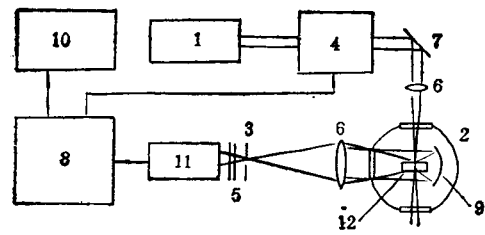


图 3 用激发光谱进行单个粒子荧光探测的装置示意图
1. 氩离子激光器；2. 液氮杜瓦；3. 光闸；4. 稳频环型染料激光器；5. 截止滤光片及带通滤光片；6. 透镜；7. 反射镜；8. 微处理机；9. 抛物面镜；10. 绘图机；11. 用于光子计数的光电倍增管；12. 样品^[6]

二、固体中单个粒子荧光探测的进展

最初的一些工作是试图探测单个稀土离子的荧光。因为，稀土离子吸收截面小，探测极限只达到了几个到几十个离子。Lange 等^[10]测量了浓度为 10^{-9} mol/mol 的 $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ 激发样品不同位置的荧光强度。荧光强度与激发体积内 Sm^{2+} 数成正比。实验中，激发体积为 $20 (\mu\text{m})^3$ ，按标称浓度和晶格常数计算，激发体积内平均有五个 Sm^{2+} 。所得到的荧光强度分布恰与均值为 5 的 Poisson 分布一致。玻璃中掺杂的稀土离子跃迁谱线的非均匀线宽达几百到几千 GHz，而低温下，均匀线宽只有几十到几百 MHz，Yen^[6] 用含 Nd^{3+} 的玻璃光纤测得类似图 2(c) 所示的激发光谱，并将称为“稀释窄化激光光谱。”

为实现单个粒子的荧光探测，研究者的注意力集中到吸收截面大、荧光量子效率高、光化学稳定的并五苯分子。1989 年，Moerner 等^[11]用双调制技术（用电光晶体对激光进行相位调制，同时将电场加在样品上，用斯塔克效应对跃迁能量进行调制），大大提高了探测灵敏度。在 1.5K 下，在浓度为 2×10^{-7} 和 1×10^{-6} mol/mol 的并五苯掺杂的对三联苯单晶中，在并五苯分子非均匀吸收线两翼，首次观测到单个分子的吸收。随后，Orrit 等^[8]把低掺杂并五苯的对三联苯单晶升华，制备浓度极低的样品，并通过限制光照区域体积，提高接收效率等

手段,用激发光谱成功地进行了单个分子的荧光探测。由于这种方法设备比较简单,结果直观,因而为以后包括 Moerner 在内的研究者所采用。

当浓度降低并减小激发区域使其中只有极少数目的并五苯分子时,激发光谱成为如图 2 (d) 所示的分立的单分子激发谱线^[9]。在低激发密度和不出现饱和效应的条件下,由激发光谱得到 1.8K 下并五苯的均匀线宽为 7.8 ± 0.2 MHz^[12],达到了激发态寿命 (τ_1) 决定的线宽的极限 ($1/2\pi\tau_1$)。

在聚合物或严重畸变的晶格中,杂质及其周围环境能够形成多种可能的结构,这些结构可在热或光的激发下相互转换。当局域结构发生变化时,杂质的跃迁能量也发生变化。在对三联苯中,观察到两类并五苯分子^[12,13]。一类分子的激发光谱在每次测量中都保持不变,它们的激发波长多在非均匀线形峰值附近,分子处于比较完整的晶格环境中。另一类分子的激发波长在测量中发生变化,用固定波长的激光激发,荧光信号会突然消失,然后突然出现。实验表明,荧光强度跳跃变化的速率与激光强度关系不大^[12]。从光谱上看,这类分子的激发波长处于非均匀线形的两翼。这表明,它们是在晶格畸变大的环境中,有很多可能的局域结构。其中有些局域结构势能曲线平衡位置间势垒高度只有大约 100MHz,即使在低温下的热运动也能使电子越过势垒,引起局域结构变化,从而使跃迁频率移动^[13]。这种现象称为光谱扩散。

在聚合物中,由于低频振动模密度高,低温下局域结构之间的转变更为频繁,使单分子激发光谱的均匀线形显著加宽。聚乙烯中单个花分子的荧光^[9],均匀线宽为 $52 \pm 2 - 145 \pm 5$ MHz (因激发位置而异),而花的荧光寿命为 6.4ns,对应于自然线宽 24.9MHz。在这个体系中,观察到光激发引起的局域结构的变化,与光谱扩散不同。这种过程发生的平均时间随光强增加而变短,而且分子跃迁能量的变化也要大得多。

Basché 等^[14]研究了对三联苯中单个并五苯分子荧光的强度自相关函数。荧光分为两束进

入两个探测器。探测器输出的电流脉冲分别作为单光子计数系统的开始和停止信号,强度自相关函数与间隔时间的分布成正比。如果只有一个分子发光,当第一个光子被一个探测器接收时,另一个探测器不可能探测到光子,因为这时分子已回到基态。这表明,两个光子间隔时间为零的几率为零。强度自相关函数 $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ 在 $\tau=0$ 时为零是单个粒子荧光的特征,反映了短时间内光子的反聚簇性质。在强光激发下,从长时间范围内看,荧光信号是以一系列由暗周期隔开的亮周期的形式出现的。在暗周期内,电子滞留在三重态上,而在亮周期内,电子在单重基态和激发态间多次跃迁^[8,15]。间隔时间足够长后, $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ 下降,趋于稳定值,这反映了长时间尺度内光场中光子的聚簇性。Basché 等用三级系统光学布洛赫方程描述激光作用下单个分子的行为,由单重激发态的布居得到强度自相关函数的理论表示式,解释了实验结果^[16]。

晶体中不同位置处的并五苯分子激发谱线温度宽化行为并不完全一致^[17,18]。在 1.8—3.5K 升温过程中,有些分子谱线明显变宽,有些则无明显变化,而且升温—降温循环后,出现了光谱扩散,谱线移动的大小也不同。这表明,分子周围的缺陷不同,局域结构间转换所需的热激活能不同。这些现象在通常的测量中都将为大量分子的集体效果所掩盖。这个结果显示了单分子荧光作为研究局域结构和电子运动探针的能力。

单个分子斯塔克效应的研究最近也已开始^[15]。聚合物中单个芳香族染料分子谱线的斯塔克位移,因分子相对于电场取向以及它周围的环境而异。谱线在电场下不宽化。而在聚合物中大量分子的情况下,不同分子斯塔克位移的不同引起了谱线的宽化。

目前,固体中单个分子荧光探测的研究仅仅是开始,已研究的对象还十分有限。谈到它的将来,笔者回忆起几年前曾在海外参观过一个实验室中的有关固体中单个离子荧光探测的

早期工作,当时得到的印象是:这项工作需要高灵敏的探测设备,单个粒子的荧光探测即使是可能,也不是很快就能实现的。然而不久以后,在目前技术的基础上,就有人获得了单分子荧光漂亮的实验结果。它的发展,也许会像 Moerner 所说的那样,只受到我们的想象和测量系统信噪比的限制^[19]。新的概念,新的测量方法,甚至新的器件必将随着这项研究工作的深入而产生和发展。

- [1] H. Dehmelt, *Advances in Laser Spectroscopy*, eds. F. T. Arecchi et al., Plenum, New York, (1983), 153.
- [2] J. Bergquist et al., *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986), 1699.
- [3] F. Diedrich et al., *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-24** (1988), 1314.
- [4] R. A. Mathies, *OE Report*, No. 2 (1990), 10.
- [5] Th. Baschè et al., *Nature*, **355** (1992), 335.

- [6] W.M. Yen, *SPIE*, **1033** (1988), 183.
- [7] K. E. Süsse et al., *Opt. Commun.*, **28** (1979), 389.
- [8] M. Orrit et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 2716.
- [9] L. Kador et al., *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 1237.
- [10] R. Lange et al., *Europhys. Lett.*, **6**(1988), 499.
- [11] W. E. Moerner et al., *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989), 2535.
- [12] W. E. Moerner et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991), 1376.
- [13] W. P. Ambrose et al., *Nature*, **349**(1991), 225.
- [14] Th. Baschè et al., *Technical Digest on PHB: Science and Applications 1992, OSA*, (1992), 11.
- [15] M. Orrit et al., *Technical Digest on PHB: Science and Applications 1992, OSA*, (1992), 7.
- [16] Th. Baschè et al., *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992), 1516.
- [17] M. Orrit et al., *J. Lumin.*, **53** (1992), 165.
- [18] M. Orrit et al., *Technical Digest on PHB: Science and Applications 1991, OSA*, (1991), 312.
- [19] W. E. Moerner, *Technical Digest on PHB: Science and Applications 1992, OSA*, (1992), 5.

地下粒子物理与天体物理实验

况浩怀

(中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

80年代以来在地下进行了研究质子衰变、寻找磁单极子、研究无中微子双 β 衰变及寻找暗物质等实验,得到的都是负结果;但记录到 SN1987A 中微子暴事例。太阳中微子的探测实验也有很大的进展。

众所周知,弱作用和电磁作用统一理论(即所谓标准模型)对当前的粒子物理实验结果基本上都能很好的解释,理论所预言的质量为 80—90GeV 的中间玻色子也在实验中证实,理论和实验先后获得了诺贝尔物理奖。标准模型可以说是非常成功。从标准模型再往前走,人们自然地尝试弱电强作用的大统一,并从理论上预期:大统一将发生在 $\geq 10^{14}$ GeV 能区。按照现在加速器原理,在地球上造这么高能量的加速器是不可能的。在大统一理论中,重子数不再守恒,质子不再是稳定粒子,可以发生 $p \rightarrow e^+ + \pi^0$ 等类型的衰变,因而可以通过研究质子衰变来检验大统一理论。但是,质子衰变的几

率很小,预期寿命大于 10^{30} 年,实验上观测质子衰变是很困难的。在一吨物质中含有 6×10^{26} 个核子,必须有灵敏重量超过百吨的探测器在几年的运行时间内才有可能对质子寿命进行测量。这样大规模的探测器会记录到大量宇宙线事例构成的本底计数。为了减少本底,实验都安排在能够吸收主要宇宙线成分的地下实验室进行。80年代以来世界各国相继建成十来个测量质子衰变的装置,其中以美国 IMB 组在地下 2000MWE¹⁾ 的 80m³ 和日本神岗 (Kamioka)

1) 1MWE = 100g/cm² 的吸收地层厚度,即 1m 水的等效吸收层,各地岩石成分不同,1m 地层对应于 2.6—3MWE。