

Obrazowanie momentów przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ pojedynczych cząstek barwnika organicznego w matrycy krystalicznej

Joanna Olas, Bolesław Kozankiewicz

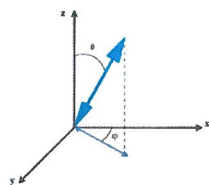
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, 02-668 Warszawa, al. Lotników 32/46, e-mail: jolas@ifpan.edu.pl

Wprowadzenie

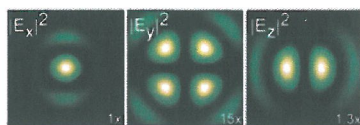
Badania optyczne pojedynczych cząstek barwników organicznych prowadzone są już od ponad 35 lat i dostarczają wielu wartościowych informacji o nano-otoczeniu cząsteczki bez konieczności analizowania wyniku uśrednionego po zbiorze cząstek [1]. W niniejszej pracy podjęto próbę zobrazowania kierunku przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ dla cząstek terylenu (Tr) umieszczonych w monokryształach naftalenu (N), 2,3-dibromonaftalenu (23DBN) oraz 2,3-dimetylnaftalenu (23DMN). Kierunek obserwowanego przejścia pokrywa się z kierunkiem osi długiej cząsteczki Tr, a więc uzyskujemy informację o tym, jak cząsteczki wbudowują się w strukturę kryształu gospodarza.

Metodyka badań

Analizując orientację dipolowego momentu przejścia cząsteczki Tr w trójwymiarowej przestrzeni przyjmujemy układ współrzędnych przedstawiony na Rys.1. Oś Z jest osią optyczną mikroskopu, wzdłuż której propagowana jest wiązka wzbudząca. Θ to kąt polarny pomiędzy dipolowym momentem przejścia w cząsteczce a osią Z, natomiast Φ to kąt azymutalny dipolowego momentu przejścia cząsteczki względem tej osi. Polaryzacja wiązki wzbudzącej pokrywa się z osią X, natomiast oś Y jest do niej prostopadła, zgodnie z rysunkiem 1.



Rys.1. Zorientowanie dipolowego momentu przejścia w przestrzeni.

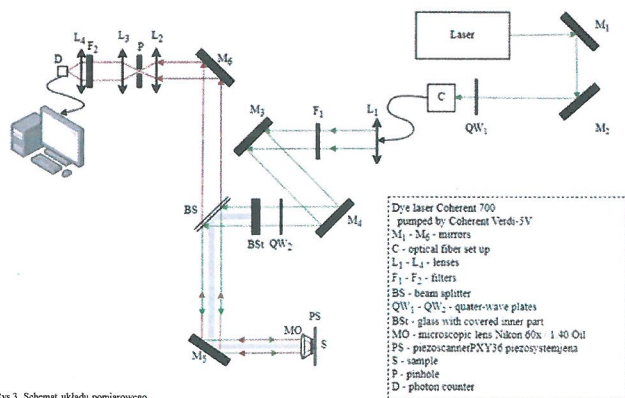


Rys.2. Kształt plamki fluorescencji pojedynczej cząsteczki w zależności od kierunku jej dipolowego momentu przejścia. Wiązka światła wzbudzącego ma przesłoniętą część środkową i spolaryzowana jest liniowo wzdłuż kierunku z [2].

Orientację dipolowego momentu przejścia pojedynczej cząsteczki w przestrzeni można zwizualizować przy użyciu rozkładu pola elektrycznego w ognisku obiektywu. Wyniki symulacji komputerowej przeprowadzonej dla użytego w pracy [2] kształtu wiązki światła wzbudzącego przedstawiono na Rys.2.

Układ pomiarowy

Na potrzeby prowadzonych badań przebudowano istniejący układ mikroskopu konfokalnego, wykorzystywany wcześniej do pomiarów niskotemperaturowych [3]. Najważniejszą zmianą było użycie obiektywu mikroskopowego o aperturze numerycznej 1.40 (Nikon 60x, oil) oraz piezo-skamera (PXY36 piezoscanner), który pozwala na obrazowanie próbki w płaszczyźnie X-Y.

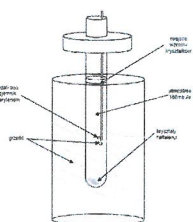


Rys.3. Schemat układu pomiarowego

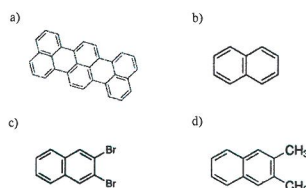
Wiązka światła wzbudzącego jest spolaryzowana liniowo dzięki wykorzystaniu 2 płytek ćwierćfalowych (QW_1 i QW_2), a jej część środkowa jest zasłonięta, co powoduje pierścieniowe oświetlenie próbki (ang. *annular illumination*). Polaryzacja liniowa wiązki wzbudzącej pozwala na określenie kierunku dipolowego momentu przejścia poszczególnych cząstek Tr w kryształ, a co za tym idzie kierunku orientacji ich długich osi.

Hodowla kryształów

Używane w badaniach domieszkowane terylenem kryształy zostały wyhodowane w procesie równoczesnej sublimacji naftalenu N (lub jego pochodnych, 23DBN lub 23DMN) i terylenu. Proces sublimacji przebiegał w atmosferze gazowego argonu pod ciśnieniem ok. 150mb. Temperatury sublimacji były dobrane tak, by zapewnić dobrą jakość kryształów oraz stężenie Tr pozwalające na obserwację rozdzielonych przestrzennie pojedynczych cząstek.



Rys.4. Schemat układu do hodowli kryształów



Rys.5. Struktury chemiczne używanych związków: (a) terylen, (b) naftalen, (c) 2,3-dibromonaftalen, (d) 2,3-dimetylnaftalen

Niniejsza praca jest pierwszą próbą obrazowania dipolowych momentów przejścia dla pojedynczych cząstek wbudowanych w strukturę kryształu molekularnego. Utrudnieniem podczas tego typu badań jest fakt, że bardzo trudno jest usunąć przzerwę powietrzną pomiędzy szkiełkiem optycznym a umieszczoną na nim próbką krystaliczną, a to zdecydowanie pogarsza rozdzielczość przestrzenną obrazu. Zaradzić temu próbaliśmy poprzez naniesienie na szkiełko, tuż przed położeniem kryształu, cienkiej warstwy *n*-nonanu (przypadek N i 23DBN) lub delikatnie podgrzewając próbkę (przypadek 23DMN).

Literatura

- [1] C. Toninelli, I. Gerhardt, A.S. Clark, A. Reserbat-Plantey, S. Götzinger, Z. Ristanovic, M. Colautti, P. Lombardi, K.D. Major, I. Deperasińska, W.H. Pernice, F.H.L. Koppens, B. Kozankiewicz, A. Gourdon, V. Sandoghdar, M. Orrit, Nat. Mat. 2021, 20, 1615-1628.
- [2] M. P. Backlund, M. D. Lew, A. S. Backer, S. J. Sahl, W. E. Moerner, Chem. Phys. Chem. 2014, 15, 587-599.
- [3] R. Kościuszka, E. Luzina, D. Wiącek, J. Dresner, B. Kozankiewicz, Mol. Phys. 2009, 107, 1889-1895.
- [4] I. Deperasińska, B. Kozankiewicz, Chem. Phys. Lett. 684, 208-211, 2017
- [5] A. Moradi, Z. Ristanovic, M. Orrit, I. Deperasińska, B. Kozankiewicz, ChemPhysChem 2019, 20, 55-61.

Teoretyczna rozdzielczość przestrzenna w przypadku mikroskopu konfokalnego dana jest wzorem

$$r = \frac{0.4\lambda}{NA}$$

W przypadku cząstek Tr wzbudzonych falą promieniowania o długości $\lambda = 580$ nm i obserwowanych przy pomocy obiektywu o aperturze numerycznej $NA = 1.40$, rozdzielczość ta wynosi ok. 170 nm, i jest trudna do osiągnięcia w doświadczeniu. Zbliżoną wartość, 190-200 nm, udało się uzyskać jedynie dla cząstek Tr w PMMA, gdy próbka naniesiona została metodą „spin-casting”.

Tr w kryształach N

Kryształy naftalenu domieszkowane Tr użyto do przetestowania poprawności działania opracowanego układu pomiarowego. Wiadomo bowiem [4], że cząsteczki Tr w tej matrycy wbudowują się na jeden sposób, z osią długą Tr zorientowaną w jednym kierunku i leżącą w płaszczyźnie x-y kryształu. Na rys.6a pokazano przykładowy obraz uzyskany gdy kryształ położony został na płytce a wiązka światła wzbudzącego nie miała usuniętej części środkowej. Cząsteczki miały wygląd plamek o szerokości połowkowej ok. 480nm. Gdy kryształ przyklejono do szkiełka optycznego używając cienką warstwę *n*-nonanu rozmiar plamki zmniejszał się do ok. 380 nm.

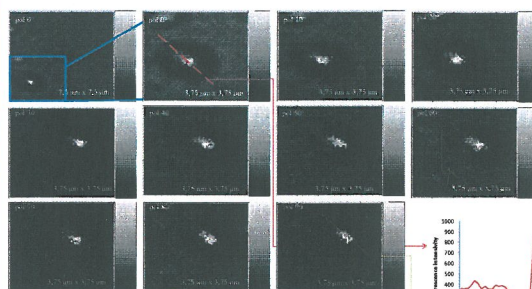
Obraz cząstek Tr w kryształach N, gdy wiązka światła wzbudzącego została spolaryzowana liniowo z usuniętą częścią środkową pokazano na rys.6b i 6c. Cząsteczki widoczne w zaobserwowanym obrazie miały porównywalne wymiary, a na zboczach pojawiał się charakterystyczny pierścień. Rejestrowana fluorescencja w tym przypadku była znacząco mniej intensywna, co jest spowodowane znacznym ograniczeniem mocy wiązki wzbudzącej poprzez przysłonięcie jej, najbardziej intensywnych części środkowej. Widąc identyczną orientację cząstek, zblizoną do tej przedstawionej na rys.2(E_z^2). Brak symetrii pierścienia może być spowodowany delikatnym odchyleniem płaszczyzny kryształu względem płaszczyzny X-Y układu.

Jeżeli dwie cząsteczki leżą blisko siebie (Rys. 6c), to sygnał pochodzący od nich ulega nałożeniu i otaczający je pierścień obserwowany jest jako zniekształcony. Jeżeli cząsteczki znajdują się poza ogniskiem obiektywu (np. są położone w warstwach położonych głębiej w strukturze krystalicznej) to można je zaobserwować jako białe punkty (Rys. 6b, 6c) w tle lub jako czarne punkty (Rys. 6c) otoczone pierścieniem.

Tr w kryształach 23DBN

Przerwę powietrzną pomiędzy kryształem 23DBN a szkiełkiem optycznym redukowano używając cienką warstwę *n*-nonanu, co pozwoliło obserwować plamki przypisywane pojedynczym cząsteczkom Tr o średnicach ok. 330nm (Rys.7a).

Z wcześniejszych badań [5] wiadomo, że cząsteczki Tr w kryształach 23DBN wbudowują się z równym prawdopodobieństwem na dwa możliwe sposoby. Przeprowadzone obrazowanie orientacji cząstek Tr w tej matrycy potwierdziło to, jednak ze względu na dokładność pomiaru niemożliwe jest określenie dokładnej wartości kątowej między dwoma orientacjami. Różnica w zorientowaniu poszczególnych cząstek została zarejestrowana podczas serii pomiarów, w których kąt liniowej polaryzacji wiązki wzbudzącej zmieniany był z krokiem 10°. Zaobserwowano znaczną zmianę intensywności fluorescencji poszczególnych cząstek w funkcji kąta polaryzacji (Rys.7b i 7d). Zauważalny jest brak pierścienia fluorescencji naokoło obserwowanych cząstek, chociaż widoczny jest obszar interferencji destrukcyjnej w najbliższym otoczeniu cząsteczki. Może to wskazywać na to, że osie długie cząstek Tr nie leżą równoległe do płaszczyzny kryształu.

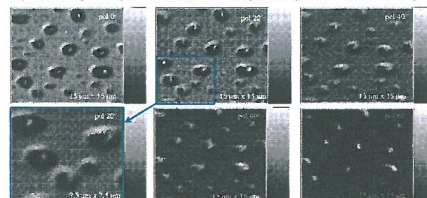


Rys.7. Obraz pojedynczych cząstek Tr w 23DBN. (a) Wiązka wzbudząca nie spolaryzowana, obraz liniowo spolaryzowany pod kątem 0°. (b) 0°, (c) 30° oraz (d) 80° względem kierunku X.

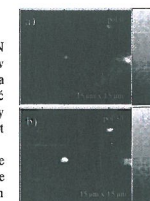
Tr w kryształach 23DMN

Wcześniejsze badania optyczne pokazały, że z uwagi na nieporządek orientacyjny w kryształach 23DMN istnieje szeroki rozrost mikrootoczeń w które wbudowują się cząsteczki Tr [3]. W przypadku kryształów 23DMN przerwa powietrzną pomiędzy szkiełkiem optycznym a badanym kryształem była ograniczana poprzez delikatne podgrzewanie próbki (*n*-nonan rozpuszczał kryształki), co pozwoliło obserwować plamki pojedynczych cząstek o szerokości połowkowej ok. 600nm. Nie zauważono znaczącej różnicy pomiędzy obrazem dla różnych cząstek, co sugeruje, że stosowana metoda obrazowania nie jest dostatecznie czuła by takie zauważyć.

W zarejestrowanym obrazie widoczny jest charakterystyczny pierścień fluorescencji po jednej stronie obserwowanych cząstek, przypominając przypadek obserwowany dla układu Tr/N. Obraz ulegał zmianie wraz ze zmianą kierunku polaryzacji wiązki wzbudzącej. Obrazowanie sugeruje ustawienie wszystkich cząstek w podobnym kierunku, z delikatnym odchyleniem w stosunku do płaszczyzny kryształu.



Rys.8. Obrazowanie fluorescencji pojedynczej cząsteczki Tr w kryształach 23DMN w zależności od zmiany kąta liniowej polaryzacji wiązki wzbudzącej (od 0° do 90°), usunięta część środkowa wiązki. Z boku podano przekrój natężenia fluorescencji dla dwóch skrajnych kierunków polaryzacji, gdzie wyższy górną odpowiada sytuacji gdy polaryzacja wiązki jest zgodna z osią długą Tr, dolny - gdy polaryzacja wiązki jest prostopadła.



Rys.9. Obrazowanie cząstek Tr w kryształach 23DMN. Polaryzacja liniowa wiązki wzbudzącej: (a) 0°, (b) 30° względem kierunku X.

Rys.10. Obrazowanie pojedynczych cząstek Tr w kryształach 23DMN w zależności od kąta liniowej polaryzacji wiązki wzbudzącej (0°, 20°, 40°, 60°, 80°).