单分子体系发射光子统计

郑雨军*

山东大学物理学院, 济南 250100

* 联系人, E-mail: yzheng@sdu.edu.cn

2012-05-23 收稿, 2012-08-26 接受

国家自然科学基金(10874102, 91021009)资助

摘要 基于最近发展的单分子体系光子发射产生函数(generating function)方法, 具体讨论了单分子体系发射光子统计的有关问题. 从统计的意义上讲, 所引进的产生函数可以认为是单分子体系发射光子系综的广义配分函数, 并对相关问题作了简要的讨论.

关键词单分子光谱
光子统计
产生函数

由于剔除了集群的平均效应, 单分子光谱已被广泛地用来研究物理、化学以及生物体系. 自 1989 年对单个染料分子吸收信号的探测算起, 在大约 20 年的时间里, 单分子光谱技术已发展成为物理学、化学、生命科学和材料科学等学科重要的研究手段之一^[1~10].

光子的计数统计方法是研究该问题的一种重要方法. 近几年发展的单分子光谱的产生函数(generating function)方法^[4~18]是用来研究单分子体系发射光子统计性质的有效方法之一, 这一理论方法被用来研究单分子体系的谱扩散现象、单光子发射及其控制以及非马尔科夫过程等^[15~20]. 事实上, 产生函数方法作为一种重要的理论方法应用于各种问题中^[19]. 本文基于近年所发展的单分子体系光子发射统计产生函数方法, 对光子统计的相关问题作了探讨.

1 基本理论和模型

我们考虑单分子体系的二能级模型. 单分子体

系在激光场的作用下, 可以从其基态 $|a\rangle$ 跃迁到激发态 $|b\rangle$. 连续激光场用经典形式描述:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega_L t), \quad (1)$$

其中 E_0 和 ω_L 分别是激光场的强度和频率.

在没有外加激光场的情况下, 二能级单分子体系的哈密顿量可以表示为

$$H_0 = \sum_{n=1}^2 \hbar \omega_n |n\rangle \langle n|. \quad (2)$$

外加激光场时, 激光场和二能级体系的跃迁偶极矩相互作用, 在偶极近似下, 其相互作用可写成

$$V_1 = -\mu \cdot E_0 \cos(\omega_L t). \quad (3)$$

系统的密度矩阵方程满足刘维方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)]. \quad (4)$$

该方程可以用超算符的形式写成

$$\dot{\rho}(t) = L_0(t)\rho(t) + L_1\rho(t),$$

式中 $\rho(t) = (\rho_{bb}, \rho_{aa}, \rho_{ab}, \rho_{ba})^\dagger$, 算符 $L_0(t)$ 和 L_1 由下面的矩阵给出^[5~8]:

$$L_0(t) = \begin{pmatrix} -\Gamma & 0 & -i\Omega \cos(\omega_L t) & i\Omega \cos(\omega_L t) \\ 0 & 0 & i\Omega \cos(\omega_L t) & -i\Omega \cos(\omega_L t) \\ -i\Omega \cos(\omega_L t) & i\Omega \cos(\omega_L t) & -i\omega_0(t) - \frac{\Gamma}{2} & 0 \\ i\Omega \cos(\omega_L t) & -i\Omega \cos(\omega_L t) & 0 & i\omega_0(t) - \frac{\Gamma}{2} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

引用格式: 郑雨军. 单分子体系发射光子统计. 科学通报, 2013, 58: 146–150

Zheng Y J. Statistics of emission photon from single molecule (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 146–150, doi: 10.1360/972012-357

$$L_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \Gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

从刘维方程可以得到系统密度矩阵运动方程.

为了得到体系发射光子的相关信息,可定义产生函数如下:

$$Z(s, t) = 2 * Y = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(t) s^n, \quad (7)$$

其中参数 s 是引入的累加变量. 在旋转波近似下, 产生函数满足^[5-8]

$$\begin{aligned} \dot{U} &= -\frac{\Gamma}{2}U + \delta V + \Omega_2(t)W, \\ \dot{V} &= -\delta U - \frac{\Gamma}{2}V - \Omega_1(t)W, \\ \dot{W} &= -\Omega_2(t)U + \Omega_1(t)V - (1+s)\frac{\Gamma}{2}W - (1+s)\frac{\Gamma}{2}Y, \\ \dot{Y} &= -(1-s)\frac{\Gamma}{2}W - (1-s)\frac{\Gamma}{2}Y, \end{aligned} \quad (8)$$

其中 Γ 为单分子二能级体系的自发辐射速率. (8)式中, U, V, W 为 Bloch 矢量, $p_n(t) = \rho_{bb}^{(n)}(t) + \rho_{aa}^{(n)}(t)$ 是 n 光子发射的几率, 并满足 $\sum_{n=0}^{\infty} \rho_{bb}^{(n)}(t) + \sum_{n=0}^{\infty} \rho_{aa}^{(n)}(t) = \rho_{bb}(t) + \rho_{aa}(t) = 1$. $2Y$ 为光子发射事件的产生函数. 我们可以从 Y 中提取出单分子量子体系发射光子的信息, 如时间 $[0, t]$ 内平均发射光子数:

$$\langle N \rangle(t) = 2 \frac{\partial}{\partial s} y(s, t) \big|_{s=1}, \quad (9)$$

以及二阶量 $\langle N(N-1) \rangle(t) = 2 \frac{\partial^2}{\partial s^2} y(s, t) \big|_{s=1}$ 和 n 个光子发射的几率:

$$P_n(t) = \frac{2}{n!} \frac{\partial^n}{\partial s^n} y(s, t) \big|_{s=0} \quad (10)$$

等物理量.

在产生函数的表达式中, 引进了一个新的变量 s , 它可以简单地理解为光子统计的累加量, 并且对 $s=1$ 时的各种不同体系的光子统计情况进行了研究^[5-18]. 事实上, 如果单纯从光子统计的意义上讲, $s=1$ 的情况只是实验上最可能观察的情况. 因而, 也可以考虑 $s>1$ 或 $s<1$ 的情况, 它们分别对应于“更可能”或“更不可能”发生的情况. 此时, s 可以认为是一种非平衡“计数场”^[19]. 当然, s 在不同情况下代表不同的物理意义^[20].

如前所述, 算符 L_1 的作用是推进光子计数的累

加, 即其作用使光子统计数加 1, 这就是说, 算符 L_1 是量子阶跃算符(quantum jump operator). 这样, (8)式实际上给出的是单分子体系发射光子量子轨线统计平均后的结果, 即(9)和(10)式给出的平均结果. (9)和(10)式计算的平均结果可以用 Monte Carlo 量子轨线方法模拟^[7,10]. 我们可以更一般地定义单分子体系发射光子系综的量子轨线. 考虑到“计数场 s ”, 单分子体系在时间 $[0, t]$ 发射 n 个光子的几率为^[21]

$$\wp_n^{(s)}(t) = \frac{s^n p_n(t)}{\sum_{n=0}^{\infty} s^n p_n(t)} = \frac{s^n p_n(t)}{Z(s, t)}, \quad (11)$$

这里 $Z(s, t)$ 即是(7)式定义的产生函数. 从上述定义可以看出, 在考虑到“计数场 s ”后, 产生函数 $Z(s, t)$ 即成为“计数场 s ”的配分函数^[22,23]. 由此, 也可获得体系关于“计数场 s ”的相关热力学信息. 例如, 我们可以认为单分子体系光子长时间发射率 $\langle N \rangle / T$ 是体系的一阶动力学序参量; 而关于光子发射的二阶量可以定义关于“计数场 s ”的法诺因子(Fano factor):

$$F = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}. \quad (12)$$

2 数值结果

基于前面的讨论, 我们从数值上计算简单的二能级模型, 并作相应的讨论. 在下面的讨论中, 考虑参数用 Γ 约化的情况^[6].

图 1 中给出了体系光子统计随“计数场 s ”变化时, 一阶动力学序参量 $\langle N \rangle / T$ 和法诺因子 F 在不同“计数场 s ”下的变化. 如图所示, 对同一外场参数 Ω / Γ , 一阶动力学序参量随“计数场 s ”的减小而减小, 即有虚线 $\rightarrow$ 实线 $\rightarrow$ 点划线. 这说明对“计数场 $s=1$ ”, 是最可及实验观测, 而“计数场 $s>1$ ”(虚线结果)表现出体系最可能出现的结果, 而与此相反, “计数场 $s<1$ ”所呈现的是最不可有的结果. 这与前面的讨论一致.

同时图 1 表明, 随外场的增强, 一阶动力学序参量 $\langle N \rangle / T$ 增强, 其半宽度也增加, 即表现出强度增宽(power broaden)现象. 但是, 二阶量法诺因子 F 随“计数场 s ”变化表现出与 $\langle N \rangle / T$ 相反的情形, 即随“计数场 s ”的减小而变大, 即有点划线 $\rightarrow$ 实线 $\rightarrow$ 虚线($s<1 \rightarrow s=1 \rightarrow s>1$). 当然, 法诺因子 F 也呈现出强度增宽现象. 与通常情况不同, 此时法诺因子远小于 -1,

图 1 激光场作用下一阶动力学参量 $\langle N \rangle / T$ 和法诺因子 F 在长时间下随光场失谐量 δ 的变化关系
实线: $s=1.0$, 虚线: $s=1.1$, 点划线: $s=0.9$

表明体系发射光子的统计偏离了泊松统计规律, 而呈现出亚泊松统计行为。

应当注意的是, 在 $s > 1$ 的情况下, 法诺因子 F 表现出非常规情况, 即在 $s > 1$ 的更可能情况下, 法诺因子 F 表现出负值。

图 2 中我们给出了一阶动力学参量 $\langle N \rangle / T$ 和法诺因子 F 在单分子被激光场共振激发下随时间变化的关系。图中显示在各种外场激发下, 在短时间区间, 一阶动力学参量 $\langle N \rangle / T$ 和法诺因子 F 没有明显的变化。但是随着时间的延长, 它们随“计数场 s ”的不同而表现出不同的增加态势。如前所述, “最可能”统计增长最快; 实验上最可观测情况居中; 而“最不可能”的情况, 增加最慢。

与前面讨论类似, 法诺因子 F 呈现出相反的变化态势。从图中我们还可以看出, 一阶动力学参量 $\langle N \rangle / T$ 在初始的短时间内的变化是非均匀的, 呈现非线性的增加。由此, 法诺因子 F 从 1 开始, 随着时间的增加而减小。而在经历足够长的时间后, 一阶动力学参量和法诺因子开始表现出各自的变化。但是在不同

的外场强度下, 也表现出一些差别。

为了更好地理解上述现象, 我们研究了单分子体系的配分函数在不同外场和“计数场 s ”时随时间的变化关系(图 3)。图 3 显示出, 随着时间的增加, 对 $s=1$ 的情况, 配分函数 $Z(s, t)=1$, 此即单分子体系的总几率。但是对 $s > 1$ 时, 配分函数 $Z(s, t)$ 随着时间的增加而急剧增加, 并且随着外场的增强, 增长率也变大。因而在这种情况下, 一阶动力学参量的增加最快。但是对 $s < 1$ 的情况, 则不同。配分函数 $Z(s, t)$ 随着时间的增加而趋于稳定值 0。同样, 随外场的增强, 其变化率也增加。

3 结论

我们讨论了在考虑“计数场 s ”后, 从单分子体系发射光子随“计数场 s ”和外加光场的统计特性。在把构造产生函数时所引进的计数累加变量 s 从一般意义上视为“计数场”变量后, 所定义的产生函数即是关于“计数场 s ”的配分函数。基于这一工作, 我们可以深入讨论由此所引起的空间-时间相变等物理特性。

图2 一阶动力学序参量 $\langle N \rangle / T$ 和法诺因子 F 单分子在激光场共振激发下($\delta = 0$)随时间的变化关系
实线: $s = 1.0$, 虚线: $s = 1.1$, 点划线: $s = 0.9$

图3 单分子体系的配分函数在不同情况下随时间的变化
实线: $s = 1.0$, 虚线: $s = 1.1$, 点划线: $s = 0.9$

参考文献

- 1 Lu H P, Xun L, Xie X S. Single-molecule enzymatic dynamics. *Science*, 1998, 282: 1877–1882
- 2 Wang J, Wolynes P. Intermittency of single molecule reaction dynamics in fluctuating environments. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 4317–4320
- 3 Barsegov V, Chernyak V, Mukamel S. Multitime correlation functions for single molecule kinetics with fluctuating bottlenecks. *J Chem Phys*, 2001, 116: 4240–4251
- 4 Brown F L H. Single-molecule kinetics with time-dependent rates: A generating function approach. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 028302
- 5 Zheng Y J, Brown F L H. Single-molecule photon counting statistics via generalized optical Bloch equations. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 238305
- 6 Zheng Y J, Brown F L H. Photon emission from driven single molecules. *J Chem Phys*, 2003, 119: 11814–11828
- 7 Zheng Y J, Brown F L H. Single molecule photon emission statistics for non-Markovian blinking models. *J Chem Phys*, 2004, 121: 3238–3252
- 8 Zheng Y J, Brown F L H. Single molecule photon emission statistics in the slow modulation limit. *J Chem Phys*, 2004, 121: 7914–7925
- 9 Bel G, Zheng Y J, Brown F L H. Single molecule photon counting statistics for quantum mechanical chromophore dynamics. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 19066–19082
- 10 Peng Y G, Zheng Y J, Brown F L H. Single molecule photon emission statistics of driven three-level systems. *J Chem Phys*, 2007, 126: 104303
- 11 Mukamel S. Photon statistics: Nonlinear spectroscopy of single quantum systems. *Phys Rev A*, 2003, 68: 063821
- 12 Peng Y G, Zheng Y J. Photon statistics of V-type three-level system in single quantum dots. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 092120
- 13 Han B P, Zheng Y J. Control of the photon emission of single molecules in a solid matrix. *Phys Rev A*, 2008, 78: 015402
- 14 Han B, Gu L, Ji Z, et al. Statistical properties of single molecule under stochastic gating. *J At Mol Sci*, 2010, 1: 280–285
- 15 Budini A A. Generalized non-Markovian optical Bloch equations. *J Chem Phys*, 2007, 126: 054101
- 16 Zheng Y J. Single molecule kinetics under stochastic gating. *J Chem Phys*, 2008, 129: 246102
- 17 郑雨军, 张兆玉, 张西忠. 单分子体系动力学的高阶累积量相似性. *物理学报*, 2009, 58: 8194–8198
- 18 彭勇刚, 张西忠, 张兆玉, 等. 单量子点在连续外场激发下发射光子性质的理论研究. *物理学报*, 2010, 59: 1791–1796
- 19 van Kampen N G. *Stochastic Process in Physics and Chemistry*. Amsterdam: North-Holland, 1992
- 20 Hedges L, Jack R L, Garrahan J P, et al. Dynamic order-disorder in atomistic models of structural glass formers. *Science*, 2009, 323: 1309–1313
- 21 Budini A A. Thermodynamics of quantum jump trajectories in systems driven by classical fluctuations. *Phys Rev E*, 2010, 82: 061106
- 22 Garrahan J P, Lesanovsky I. Thermodynamics of quantum jump trajectories. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 160601
- 23 Garrahan J P, Armour A D, Lesanovsky I. Quantum trajectory phase transitions in the micromaser. *Phys Rev E*, 2011, 84: 021115

Statistics of emission photon from single molecule

Zheng YuJun

School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China

The emission photon statistics from single molecule based on the generating function method developed recently is discussed. From the view of statistical theory, the generating function could be thought as the partition function of the “counting field s ”. The statistical properties of emission photon from single molecule are also discussed.

single molecule spectroscopy, statistic of photon, generating function

doi: 10.1360/972012-357