Nonclassical Photon Statistics in Single-Molecule Fluorescence at Room Temperature

VOLUME 84, NUMBER 6 PHYSICAL REVIEW LETTERS 7 FEBRUARY 2000

Nonclassical Photon Statistics in Single-Molecule Fluorescence at Room Temperature

L. Fleury, J.-M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht,* and U. P. Wild

Physical Chemistry Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, ETH-Z, CH-8092 Zürich, Switzerland

(Received 24 June 1999)

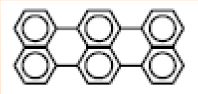
The fluorescence of single terrylene molecules in a crystalline host is investigated at room temperature by scanning confocal optical microscopy. Photon arrival times are analyzed in terms of interphoton time distributions, second order correlation functions, and the variance of the photon number probability distribution. Antibunching at short times and bunching behavior for longer times is observed, associated with sub- and super-Poissonian statistics, respectively. A rate-equation analysis of the molecular level populations indicates an accelerated reverse intersystem crossing.

PACS numbers: 42.50.Dv, 32.50.+d, 33.80.–b, 61.16.Ch

Guadalupe Díaz Costanzo

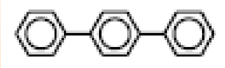
14 de octubre de 2010

Emisor único en escala de tiempos “cortos”



terrileno

en

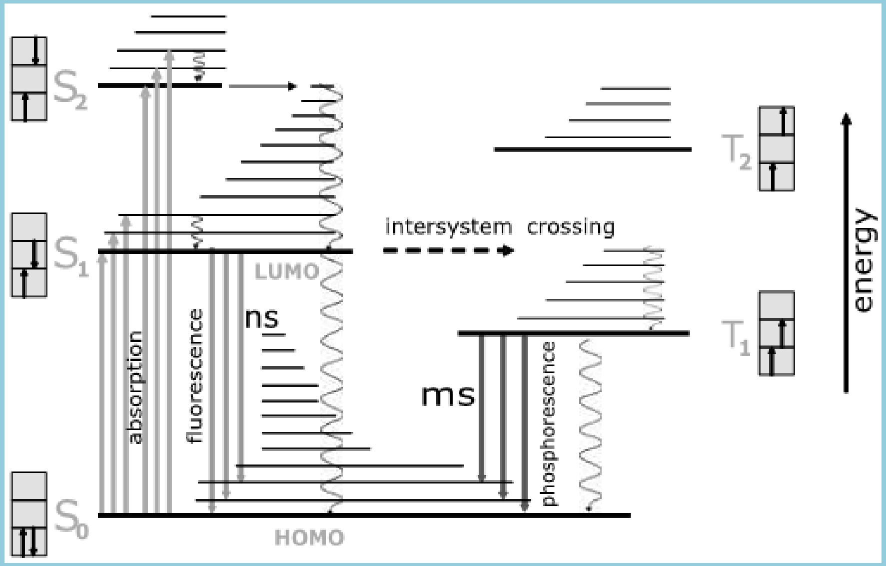


p-terfenilo

Nonclassical Photon Statistics in Single-Molecule Fluorescence at Room Temperature

Limitaciones por *photobleaching*

Transiciones electrónicas: sistema de tres niveles



Emisor único

↓

Transiciones cuánticas entre niveles electrónicos

Efecto directo

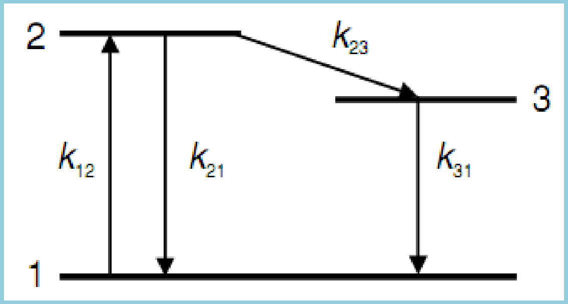
↓

Photon antibunching

Efecto clásico

↓

Photon bunching



La velocidad de desexcitación, k_{21}, es:

$$k_{21} = k_r + k_{nr}$$

J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, M. Orrit *J. Chem. Phys.* **98** (2) 1993

La autocorrelación de la intensidad

$$\boxed{g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \bar{I}(t)\bar{I}(t+\tau)\rangle}{\langle \bar{I}(t)\rangle^2}}$$

Describe cómo la probabilidad de medir una intensidad **I** a tiempo **t + τ** depende de la intensidad a tiempo **t**

Desigualdad de Cauchy

$$2\bar{I}(t_1)\bar{I}(t_2) \leq \bar{I}(t_1)^2 + \bar{I}(t_2)^2$$

$$\left\{\frac{\bar{I}(t_1) + \bar{I}(t_2) + \cdots + \bar{I}(t_N)}{N}\right\}^2 \leq \frac{\bar{I}(t_1)^2 + \bar{I}(t_2)^2 + \cdots + \bar{I}(t_N)}{N}$$

$$\langle \bar{I}(t)\rangle^2 \leq \langle \bar{I}(t)^2\rangle$$

$$\boxed{g^{(2)}(0) \geq 1}$$

Válido para τ= 0

R. Loudon, *The Quantum Theory of Light,* Oxford: Oxford University Press 1983

La autocorrelación de la intensidad

$$\boxed{g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \bar{I}(t)\bar{I}(t+\tau)\rangle}{\langle \bar{I}(t)\rangle^2}}$$

Describe cómo la probabilidad de medir una intensidad **I** a tiempo **t + τ** depende de la intensidad a tiempo **t**

Desigualdad de Cauchy

$$2\bar{I}(t_1)\bar{I}(t_2) \leq \bar{I}(t_1)^2 + \bar{I}(t_2)^2$$

$$\{\bar{I}(t_1)\bar{I}(t_1+\tau) + \cdots + \bar{I}(t_N)\bar{I}(t_N+\tau)\}^2 \leq \{\bar{I}(t_1)^2 + \cdots + \bar{I}(t_N)^2\}\{\bar{I}(t_1+\tau)^2 + \cdots + \bar{I}(t_N+\tau)^2\}$$

$$\langle \bar{I}(t)\bar{I}(t+\tau)\rangle \leq \langle \bar{I}(t)^2\rangle$$

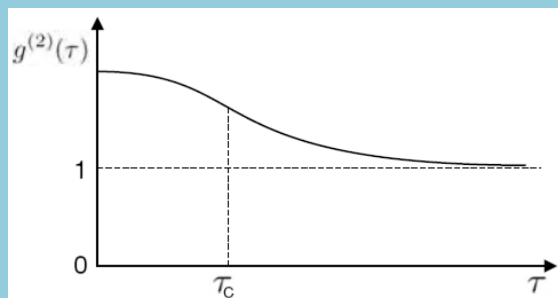
$$\boxed{g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0)}$$

La autocorrelación no puede exceder su valor para τ = 0

R. Loudon, *The Quantum Theory of Light,* Oxford: Oxford University Press 1983

Análisis temporal: *Photon bunching*

En el límite clásico, la forma típica de $g^{(2)}(\tau)$ es:

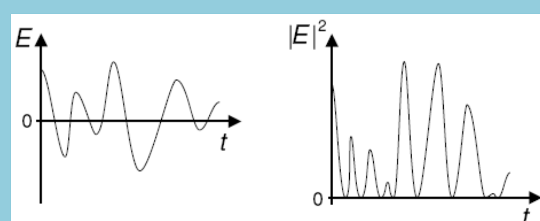


$$g^{(2)}(0) \geq 1,$$
$$g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0)$$

Característico de ***Photon bunching***

El campo eléctrico fluctúa alrededor de cero

Las fluctuaciones en energía se caracterizan por "*bunches*", separados por ceros de intensidad



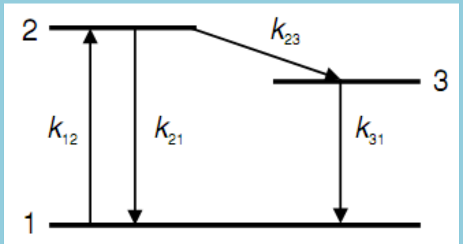
L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics,* Cambridge University Press, 2006

Análisis temporal: *Photon antibunching*

Un emisor único se caracteriza por ***Photon antibunching***

Un fotón después de otro, separados por un tiempo finito característico

1) Excitación de la molécula: $k_{12}{}^{-1}$
2) Decaimiento: $k_r{}^{-1}$



Dos fotones que se emitan en forma consecutiva estarán, en promedio, separados en un tiempo dado por:

$$(k_{12} + k_r)^{-1}$$

$$\begin{aligned} g^{(2)}(0) &\geq 1, \\ g^{(2)}(\tau) &\leq g^{(2)}(0) \end{aligned}$$

La autocorrelación de la intensidad tendrá una depresión en τ = 0. Es decir, la probabilidad de emitir dos fotones simultáneamente se anula.

Análisis temporal

Puede hacerse el cálculo de $g^{(2)}(\tau)$ para un sistema de tres niveles a partir de $g^{(2)}(\tau)$ para t=0

$$g^{(2)}(\tau) = -\left(1+\frac{A_2}{A_3}\right)e^{s_1\tau} + \frac{A_2}{A_3}e^{s_2\tau} + 1$$

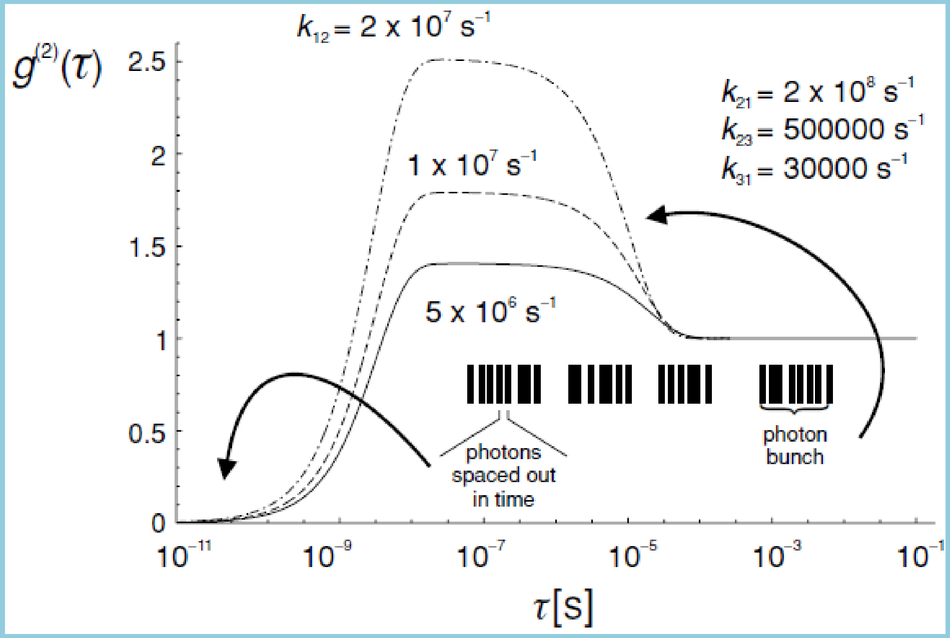
$$s_1 \cong -(k_{12}+k_{21})$$

$$s_2 \cong -(k_{31} + \frac{k_{12}k_{13}}{k_{12}+k_{21}})$$

$$\frac{A_2}{A_3} = \frac{k_{12}k_{23}}{k_{31}(k_{12}+k_{21})}$$

$$\boxed{g^{(2)}(0) \geq 1}$$

$$\boxed{g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0)}$$

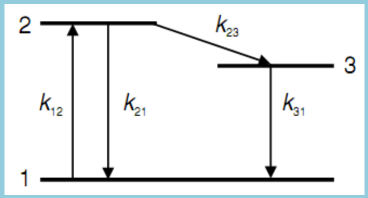


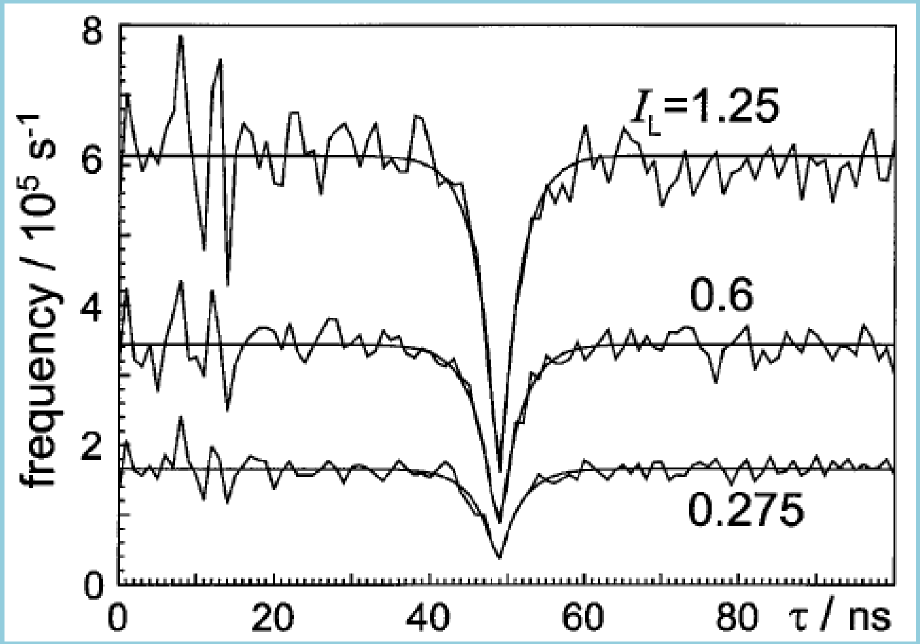
L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 2006

Photon antibunching

Configuración *Start-stop* → Tiempos ***interphotons***

Información en la escala de <u>*tiempos cortos*</u> **~ ns**





Se observa una caída a los 48 ns, tiempo del retardo electrónico

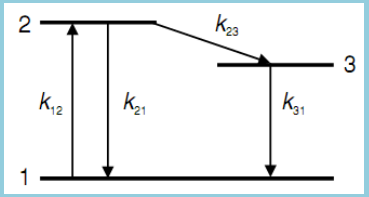
Photon antibunching
en fluorescencia

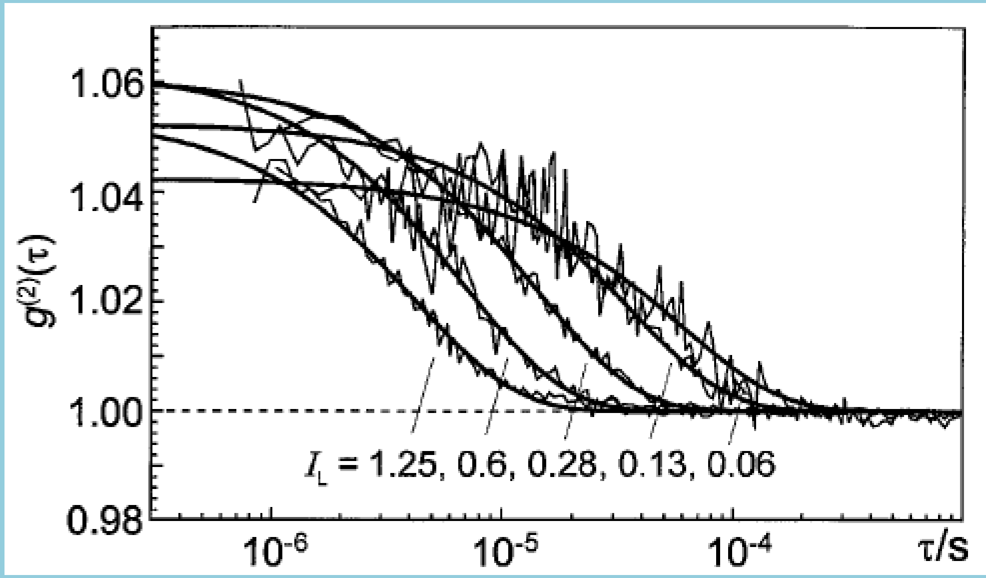
L. Fleury, J-M Segura, G. Zumofen, B. Hecht *Phys. Rev. Lett.* **84** (6) 2000

Photon bunching

Información en la escala de <u>*tiempos largos*</u> **~ μs**

Photon bunching debido al *intersystem crossing*





$$g^{(2)}(\tau) \cong 1 + C\, e^{-\beta\tau}$$

β aumenta apreciablemente con I_L

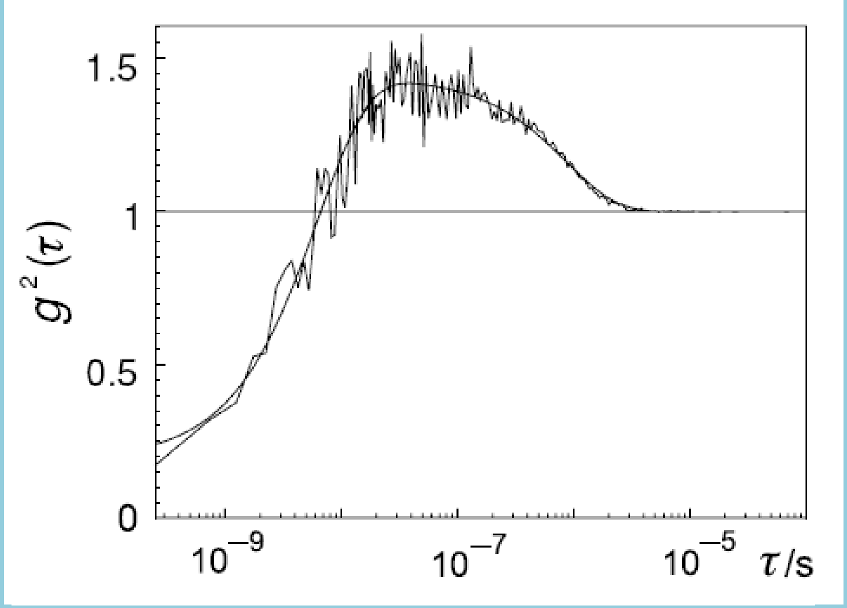
C varía levemente con I_L

La constante β estará asociada a la relajación del triplete k_{31}

L. Fleury, J-M Segura, G. Zumofen, B. Hecht *Phys. Rev. Lett.* **84** (6) 2000

Photon bunching y photon antibunching

Combinación de ambas escalas temporales



Definición de dos nuevas cantidades: ***K*** y ***J***

K(τ) = densidad de probabilidad
J(τ) = densidad en número, $J(\tau) = I\, g^{(2)}$

$$\tilde{J} = \frac{\widetilde{K}}{1 - \widetilde{K}}$$

Se pueden observar ambos fenómenos: *bunching* y *antibunching*

L. Fleury, J-M Segura, G. Zumofen, B. Hecht *Phys. Rev. Lett.* **84** (6) 2000

L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics,* Cambridge University Press, 2006

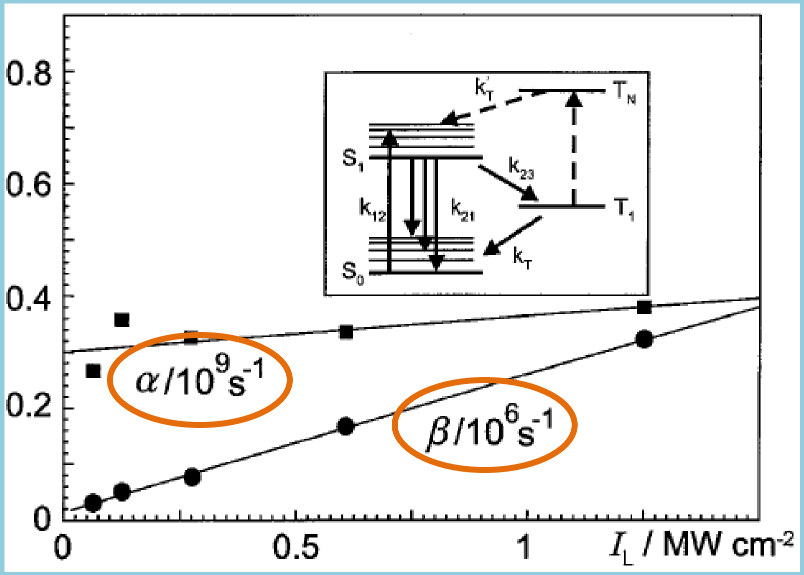
Photon bunching y photon antibunching

$$J = a(1 - e^{-\alpha t}) - b(1 - e^{-\beta t})$$

Dos velocidades de decaimiento distintas

α *rápida* → *photon antibunching*

β *lenta* → *photon bunching*



β depende fuertemente de I_L

α aumenta poco con I_L

Molecule	σ 10^{-17} cm^2	k_{21} 10^8 s^{-1}	k_{23} 10^5 s^{-1}	k_T 10^3 s^{-1}	k_{31} 10^5 s^{-1}
M1	1.4	3.0	1.2	14.0	2–30
M2	7.5	1.2	23.0	3.5	2–30
M3	2.5	1.7	4.4	3.2	1–5

Conclusiones

El efecto de *photon bunching* está asociado a decaimientos no radiativos de intersystem crossing
Se origina a partir de las fluctuaciones del campo eléctrico
Rango de tiempo **μs**

El efecto de *photon antibunching* está asociado a los tiempos necesarios para la emisión de dos fotones en forma consecutiva de único emisor
Rango de tiempo **ns**