

Tranzystor jest jednym z najważniejszych wynalazków, który umożliwił burzliwy rozwój współczesnej elektroniki. W typowym tranzystorze bipolarnym niewielki prąd płynący pomiędzy elektrodami bazy i emitera steruje prądem o wyszym natężeniu płynącym między elektrodami emitera a kolektora. Ciągły rozwój i konstrukcja złożonych urządzeń elektronicznych, np. zaawansowanych komputerów, napotyka na coraz trudniejsze wyzwania z konieczności upakowania ogromnej liczby elementów, w tym tranzystorów, w jak najmniejszej objętości i odprowadzanie ciepła wytwarzanego przez przepływający prąd. Konieczna miniaturyzacja wymaga innego spojrzenia na konstrukcję tranzystora. Atrakcyjnym rozwiązaniem, które proponujemy w niniejszym projekcie, jest użycie fotonów jako kwantów informacji oraz pojedynczej cząsteczki, jako układu który pozwala sterować emisją tych fotonów.

Jedynym, jak dotychczas, konstrukcją optycznego tranzystora na pojedynczej cząsteczce zaproponowała grupa Vahida Sandoghara (Nature 460 (2009) 76-80). W zaawansowanym aparaturowo do wiadczeniu, w temperaturze 1.4 K, obserwowali oni słabą absorpcję światła emitowanego przez wiskopasmowy laser, wtedy gdy światło to wchodziło w rezonans z zero-fononową linią przejścia  $S_0 \rightarrow S_1$  pojedynczej cząsteczki. Zmieniając natężenie drugiego lasera, dostrojonego do przejścia wibronowego tej cząsteczki, potrafili w pewnym zakresie sterować poziomem przechodzącego przez próbkę światła pierwszego lasera. Trudne aparaturowo do wiadczenia oraz fakt, że w eksperymencie obserwowano małe zmiany na tle silniejszego sygnału nie wróży dobrze możliwości praktycznego zastosowania takiego optycznego tranzystora.

Celem niniejszego projektu jest zaproponowanie i do wiadczenie przetestowanie innego, oryginalnego rozwiązania. W naszej propozycji strumień fotonów fluorescencji emitowanych przez pojedynczą cząsteczkę barwnika wzbudzaną światłem jednego lasera do stanu singletowego  $S_1$  ma być sterowany przy pomocy światła drugiego lasera, wzbudzającego cząsteczkę do stanu tripletowego  $T_1$ . Zaproponowana idea optycznego tranzystora jest prostsza do wiadczenia, a ponadto sygnał fluorescencji powinien dominować nad tłem.

Pojedynczą cząsteczkę barwnika organicznego, wzbudzaną do stanu singletowego  $S_1$  emituje fotony fluorescencji  $S_1 \rightarrow S_0$  przedzielone okresami ciemnymi, gdy cząsteczka w wyniku przejścia między systemami znajdzie się w długożyłym stanie tripletowym  $T_1$ . Do badań optycznych na poziomie pojedynczej cząsteczki musimy więc wybierać tylko takie układy które mogą emitować dużą liczbę fotonów. Oznacza to, że oprócz wysokiego przekroju czynnego na absorpcję ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), wysokiej wydajności fluorescencji ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) i wysokiej fotostabilności, kluczowym wymogiem jest bardzo niska wydajność przejścia do stanu tripletowego  $T_1$  oraz stosunkowo krótki czas życia w tym stanie. Stąd wynika idea optycznego tranzystora: rejestrować fotony fluorescencji emitowane przez pojedynczą cząsteczkę pobudzoną światłem laserowym podczas gdy światłem drugiego lasera przenosi, w sposób kontrolowany, cząsteczkę do stanu  $T_1$ . Taka prosta idea okazała się jednak trudna w praktycznej realizacji.

Najprostszym rozwiązaniem zmieniającym obsadzenie stanu  $T_1$  jest bezpośrednio wzbudzenie przejścia między systemami  $S_0 \rightarrow T_1$ . Przejście to jest jednak spinowo wzbronione i jedyną szansą (bazując na słabych spin-orbita) jest przeprowadzenie do wiadczenia w niskiej temperaturze (1.5 K), gdy absorpcyjne przejście optyczne skomasowane jest w wiskiej linii zero-fononowej i do wzbudzenia użyjemy precyzyjnie dostrojony, i o odpowiedniej mocy, laser wiskopasmowy. Aby móc tak postąpić, należy znać dokładną wartość odstępu energetycznego  $S_0 \rightarrow T_1$ . Niestety, dla znanych układów, nadających się do badań technik optycznej detekcji pojedynczej cząsteczki, tej wiedzy na drodze do wiadczenia nie udało się uzyskać. Niskoleży stan  $T_1$  dezaktywowany jest na drodze bezpromienistej. Kierownikowi niniejszego projektu nie udało się zarejestrować fosforescencji dla takich cząsteczek jak terylen czy benzoterylen, pomimo wielu różnych prób wykonanych na przestrzeni kilku ostatnich lat. Z analizy funkcji korelacji natężenia fluorescencji uzyskujemy jedynie informację o stałych szybkości obsadzenia i opróżniania stanu  $T_1$ .

W niniejszym projekcie proponowane jest inne rozwiązanie, nie wymagające znajomości przerwy energetycznej  $S_0 \rightarrow T_1$ . Obsadzenie stanu  $T_1$  cząsteczki może być kontrolowane ma być w następnym przeniesieniu tripletowej energii wzbudzenia ze stanu tripletowego matrycy,  $T_1H \rightarrow T_1$ . Testowanie takiej propozycji stało się możliwe ostatnio, gdy udało się nam zaobserwować pojedynczą cząsteczkę terylenu (Tr) w strukturze monokryształu 2,3-dichloronaftalenu (publikacja w przygotowaniu). Jest to nowy układ, nigdy wcześniej nie badany. Z uwagi na obecność chloru kryształ ten emituje fosforescencję z przejściem  $(0, 0)$  przy ok. 487 nm. Wiemy więc jakiej długości fali użyć do wymuszenia przejścia między systemami  $S_0H \rightarrow T_1H$ , a ponadto dostępne wiskopasmowe lasery półprzewodnikowe na tej długości fali. Nie bez znaczenia może okazać się fakt, że kryształ 2,3-dichloronaftalenu charakteryzuje się dipolowym nieporządkiem orientacyjnym, co skutkuje trochę innym otoczeniem dla różnych cząsteczek. Stąd, w temperaturach pompowanego helu różniące cząsteczki Tr mają trochę inną energię w stanach wzbudzonych ( $S_1$  i  $T_1$ ) oraz ograniczony jest transport tripletowej energii wzbudzenia w obrębie stanów tripletowych kryształu. Fakt ten, przy umiejętnym doborze obserwowanej pojedynczej cząsteczki barwnika, może pozwolić tak dobrą długość fali światła drugiego lasera, aby zoptymalizować całą drogę transferu energii:  $S_0H \rightarrow T_1H \rightarrow T_1$ .

Układ terylen/2,3-dichloronaftalen nie jest jedynym, na bazie którego planujemy konstrukcję optycznego tranzystora. Planowane jest rozszerzenie badań na środowisko kryształu 2,3-dibromonaftalenu, oraz jako drugi barwnik chcemy użyć dibenzoterylenu, którego przejście fluorescencyjne jest przesunięte w kierunku niższych energii niż to dla terylenu. Dodatkową wiedzę, którą uzyskamy będzie więc informacja, na poziomie pojedynczej cząsteczki, o wpływie zewnętrznego efektu ciękiego atomu. Uzyskamy to poprzez staranne badania funkcji autokorelacji fotonów emitowanych przez pojedynczą cząsteczkę.

Realizacja projektu wymaga dostępu do odpowiedniej aparatury oraz zaawansowanej wiedzy badaczy. Podstawowa aparatura, mikroskop konfokalny do badań w szerokim zakresie temperatur jest na wyposażeniu laboratorium w Instytucie Fizyki PAN. Układ ten, stosując na wzbudzeniu lasery o szerokości linii ok. 1 cm<sup>-1</sup> pozwala na przestrzenne odróżnienie pojedynczych cząsteczek. Konieczny jest jedynie zakup wiskopasmowego lasera na linii 487 nm, pozwalający wzbudzać kryształ do stanu tripletowego  $T_1H$ . Rozszerzeniem badań w temperaturze 1,5 K wykonane technik SMS (single-molecule spectroscopy) na Uniwersytecie w Lejdzie (Holandia). Dzięki to istotne uzupełnienie badań prowadzonych w Polsce, ponieważ użycie (w Lejdzie) na wzbudzeniu lasera wiskopasmowego (szerokość linii poniżej 10-4 cm<sup>-1</sup>) pozwala rozdzielać cząsteczki spektralnie ze znacznie lepszym (niż w Warszawie) stosunkiem sygnału do tła. W oświetlanej plamce będzie mogło znajdować się wiele cząsteczek barwnika, przy czym dla określonej długości fali światła laserowego w rezonans wchodzić będzie tylko jedna z nich. Fakt ten odpowiada gęstszemu "upakowaniu" tranzystorów optycznych. Kierownik projektu ma duże do wiadczenia w badaniach pojedynczych cząsteczek zarówno technik rozdzielczości spektralnej jak i przestrzennej. Ma również znaczny dorobek

naukowy w badaniach pojedynczych cz. steczek. wiadczy o tym zaproszenie do przygotowania artykułu przeglądowego w prestiżowym czasopiśmie Chemical Society Review, zeszyt tematyczny poświęcony "Single-molecule optical spectroscopy".  
Artykuł: B. Kozankiewicz and M. Orrit, "Single-molecule photophysics, from cryogenic to ambient conditions", Chem.Soc.Rev. 43 (2014) 1029-1043, opublikowano wraz z obrazkiem warszawskiej aparatury na stronie tytułowej zeszytu.