

外电场操控单分子的偶极取向极化特性研究*

吴瑞祥¹⁾²⁾ 张国峰³⁾ 乔志星⁴⁾ 陈瑞云^{3)†}

1) (山西师范大学物理与信息工程学院, 临汾 041004)

2) (原子分子和材料光谱测量与分析山西省重点实验室, 山西师范大学, 临汾 041004)

3) (山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

4) (山西医科大学第一临床医学院影像科, 太原 030001)

(2019年3月13日收到; 2019年4月11日收到修改稿)

单分子偶极取向的有效操控对于提高单分子荧光收集效率及荧光共振能量转移等相关研究具有重要的意义. 本文通过测量单分子荧光偏振特性的变化, 研究了外部电场作用下极性单分子的偶极取向极化特性, 实现了外电场对单分子偶极取向的有效操控. 研究发现电场方向与单分子样品表面平行时, 掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯聚合物薄膜中的取向随机分布的极性单分子荧光偏振方向呈现出双峰统计分布规律, 表明在溶剂挥发过程中外电场诱导极性单分子偶极取向进行了重新分布.

关键词: 单分子, 偶极取向, 电场操控, 极化特性**PACS:** 82.37.-j, 32.10.Dk, 33.15.-e, 13.40.Em**DOI:** 10.7498/aps.68.20190361

1 引言

单分子光学探测消除了系综平均效应, 已广泛应用于物理、化学、生物、材料等领域^[1-3]. 单分子的偶极取向^[4-6]作为单分子的重要物理参数之一, 决定着单分子荧光辐射的偏振特性及空间分布, 从而影响单分子的荧光收集效率^[7]及基于单分子荧光成像的分辨率^[8]. 生物体系中蛋白质的折叠、肌动蛋白的运动涉及到生物大分子的构象变化, 可以通过跟踪标记的荧光分子的取向变化获得其动力学过程^[9]. 分子与分子间偶极-偶极相互作用引起的共振能量转移过程也极大地依赖于两个单分子相对的偶极取向^[10]. 另外, 利用单分子作为载体产生单光子是制备单光子源的有效手段之一^[11], 基于单光子源的偏振编码是量子密钥分发的重要方

案^[12]. 单分子的荧光偏振状态取决于其偶极取向, 因此单分子偶极取向的有效操控可为基于单分子的单光子源在量子密钥分发中的应用提供基础. 人们已经利用宽场散焦成像^[13]和扫描共聚焦成像^[14]实现了单分子偶极取向的有效测量, 但是对单分子偶极取向的确定性操控至今仍然是一个难题.

Huang 等^[15]在低温下通过脉冲扫描隧道显微镜的金属尖针, 将金属尖针放置在氯铝酞菁单分子上方并施加正向偏压脉冲, 将单分子面内朝上的氯原子转变成面内朝下, 改变了单分子的偶极取向, 从而实现了单分子二进制位的读写操作. Sandozghdar 课题组^[16]通过选取合适的主客体组合, 发现处于对-三联苯晶体中的 terylene 单分子的偶极取向被固定在特定方向, 其荧光偏振方向垂直于玻璃基底, 随后获得了高达 96% 的单分子荧光收集效率^[17]. 尽管如此, 该方法所获得的分子取向依赖

* 国家自然科学基金 (批准号: 61805134, 11504216, 61527824, 61675119) 和山西省应用基础研究计划 (批准号: 201801D221016) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenry@sxu.edu.cn

于特定分子与晶体的组合, 不便于推广应用于其他分子. 近年来, 利用电场实现单分子操控成为人们的研究热点. Shaik 课题组^[18,19]用外部定向电场对分子偶极进行选择从而实现了分子的手性识别; Sajadi 等^[20]利用强太赫兹电场脉冲耦合到分子偶极矩, 共振激发极性液体分子使其重新定向振动; Kato 等^[21]研究了电场下单分子的超滞后电极化效应.

本文利用外部电场作用于掺杂在聚甲基丙烯酸酯薄膜中的极性单分子, 在溶剂挥发过程中对极性单分子的偶极取向实现了有效操控. 通过测量单分子的荧光偏振方向, 研究了外电场对极性单分子偶极取向的极化特性的影响.

2 实验

实验中所用的分子 1,1'-dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethylindodicarbocya-nine (DiD, molecular probes) 是极性染料分子, 分子结构见图 1(a), 图中红色箭头显示了 DiD 分子的固有偶极取向. DiD 分子的固有偶极矩高达 14.9 D ($1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$), 其极易于被电场操控. DiD 分子的吸收峰位于 640 nm, 荧光发射峰位于 660 nm. 将 DiD 分子溶解到氯仿溶剂中, 稀释至 $\sim 10^{-9} \text{ mol/L}$; 10 mg 的聚甲基丙烯酸甲酯 (poly-(methyl methacrylate), PMMA, 分子量 15000, Sigma-Aldrich) 溶解到 1 mL 的氯仿和二甲基亚砜溶液 (Dimethylsulfoxide, DMSO) 混合液 (1 : 1 混合) 中; 单分子溶液与溶解有 PMMA 的氯仿/DMSO 溶液混合, 制备单分子浓度约为 10^{-10} mol/L 的混合液; 将混合液以 300 r/min 的转速旋转涂覆于玻璃基片上. 由于 DMSO 为难挥发溶剂, 旋转涂覆后单分子样品溶剂并不会完全挥发. 将旋涂有 DiD 分子的玻璃基片放置于图 1(b) 所示的装置中, 分别施加与单分子样品表面垂直或平行的匀强电场 (场强 3500 V/mm), 测量电场作用下单分子荧光偏振响应特性. 电场作用过程在真空 ($< 20 \text{ kPa}$) 干燥箱中进行, 作用时间设定为 90 min, 长于溶剂挥发所需要的时间 (约 60 min). 实验中, 选用氯仿和 DMSO 混合液作为溶剂, 减缓溶剂挥发速度, 保证在样品制备过程中电场对单分子的有效操控. 溶剂完全挥发后, 单分子被固定于 PMMA 薄膜中.

外电场操控后的 DiD 单分子样品通过共聚焦

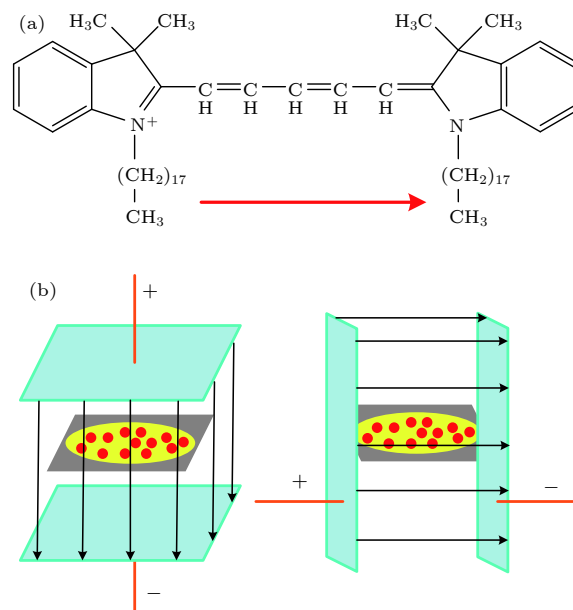


图 1 (a) DiD 分子的结构式, 红色箭头表示其固有偶极取向; (b) 垂直于单分子样品表面电场和平行于样品表面电场操控单分子示意图

Fig. 1. (a) Structure of DiD dye molecule with its dipole orientation indicated by a red arrow; (b) schematic of single-molecule sample manipulated by applying a perpendicular or parallel electric field to the surface of single-molecule sample, respectively.

荧光成像系统^[22,23]进行测量. 利用波长为 635 nm 的皮秒脉冲半导体激光器 (PicoQuant, PDL808) 作为光源激发单分子样品. 激光经过 $\lambda/4$ 和 $\lambda/2$ 波片调整成为圆偏振光, 经过扩束镜后被二向色镜 (Semrock, Di01-R635-25 \times 36) 反射, 被油浸显微镜物镜 (Nikon, 100 \times , $NA = 1.3$) 聚焦到样品表面, 物镜聚焦光斑的大小约为 350 nm. 样品放置在一个三维纳米位移平台 (Piezosystemjena, Tritor 200/20 SG) 上, 通过移动三维纳米位移台实现样品的扫描和荧光成像. 单分子发出的荧光被同一个物镜收集, 经二向色镜、发射滤波片 (Semrock, FF01-642/LP-25-D) 及陷波滤波片 (Semrock, NF03-633E-25) 滤光后, 聚焦到直径为 100 μm 的针孔进行空间滤波. 随后荧光信号经偏振分束棱镜 (PBS) 分成两束, 其中垂直 (P) 偏振的荧光透过 PBS, 而水平 (S) 偏振的荧光被 PBS 反射, 分别进入两个单光子探测器 (PerkinElmer, SPCM-AQR-15) 进行荧光探测.

3 结果与讨论

在共聚焦荧光成像系统上通过逐点扫描的方

式对单分子样品进行荧光成像, 实验中每个像素点的采样时间是 10 ms. 图 2(a) 显示了掺杂在 PMMA 聚合物薄膜中未通过电场作用时 DiD 分子在 $18 \mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$ ($100 \text{ 像素} \times 100 \text{ 像素}$) 区域里的分布, 每个亮点来自不同 DiD 分子的荧光. 由于单分子所处的纳米局部环境及单分子偶极取向的差异, 使得每个单分子的荧光强度略有不同. 为了获取单分子荧光偏振方向的信息, 在得到分子荧光成像后, 通过三维纳米位移平台将单个 DiD 分子移动到激光聚焦区域, 测量单个分子在 S 偏振和 P 偏振方向上荧光强度随时间的变化.

单分子的跃迁偶极矩如图 2(b) 中箭头所示, 与 z 轴 (激光的传播方向) 的夹角为 θ , 偶极矩在 $x-y$ 平面 (探测平面) 的投影分量与 x 方向的夹角为 α . 在二维偏振探测中, α 能够反映单分子荧光

的偏振方向, 可以通过以下公式^[24] 计算获得:

$$\alpha(t) = \frac{1}{2} \cos^{-1} [r(t)] = \frac{1}{2} \cos^{-1} \left[\frac{I_S(t) - I_P(t)}{I_S(t) + I_P(t)} \right], \quad (1)$$

其中, $r(t)$ 表示荧光的偏振度, I_S 和 I_P 分别是单光子探测器测量到的 S 偏振和 P 偏振方向上单分子荧光的强度.

图 2(c) 显示的是荧光成像图中红色圆圈标记单分子的荧光轨迹, 其中单分子荧光在 S 偏振方向的分量用红色表示, 在 P 偏振方向的分量用蓝色表示. 可以发现这个单分子在 2.98 s 时发生了明显的荧光闪烁现象, 在 10.13 s 时发生单步荧光漂白, 这两种现象都是单分子所具有的本质特性, 表明所观测的这个分子是单个分子. 掺杂在 PMMA 中的大部分 DiD 分子辐射的荧光相对比较稳定, 呈现

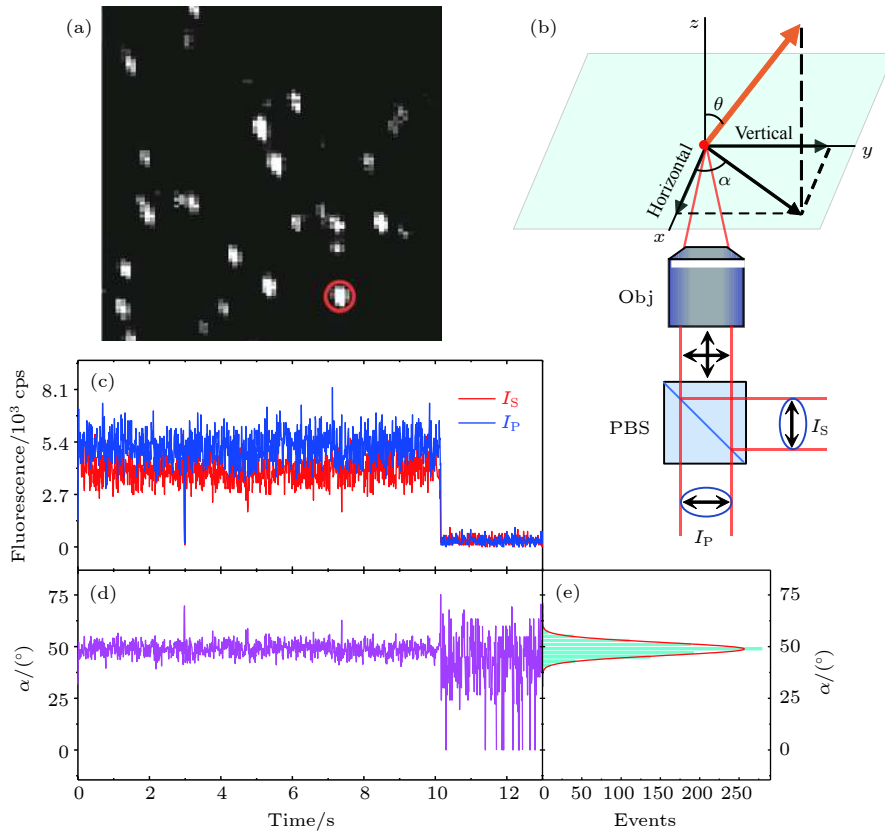


图 2 DiD 单分子的偶极取向与偏振测量 (a) 在 $18 \mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$ 区域内 DiD 单分子的荧光成像; (b) 任意偶极取向的 DiD 单分子的 S 偏振及 P 偏振方向荧光探测示意图, 其中 Obj 是物镜, PBS 是偏振分束棱镜; (c) 成像图 (a) 中红色圆圈标记的 DiD 分子的 S 和 P 偏振方向的荧光强度轨迹图; (d) 荧光偏振方向 α 随时间的变化; (e) DiD 分子光漂白前荧光偏振方向的统计, 最可几值为 48.8°

Fig. 2. Fluorescence measurement of single DiD molecules: (a) Fluorescence image of single DiD molecules in $18 \mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$ area; (b) schematic view of the S-polarized and P-polarized fluorescence of arbitrary dipole moment for single-molecule (Obj, objective; PBS, polarized beam splitter); (c) fluorescence trajectories of single DiD molecule indicated by the red circle in panel (a) in S and P polarization; (d) the relationship between fluorescence polarization and time; (e) the statistics of fluorescence polarization with the most probable value being 48.8° .

较少的荧光闪烁. 利用 (1) 式可获得单个 DiD 分子的荧光偏振方向 α , 其随时间的变化如图 2(d) 所示, 可以看出单分子在光漂白之前维持在一个比较稳定的取向. 单分子被光漂白后, 偏振方向 α 起伏很大, 这是因为信号并不是来源于单分子, 而是来自样品的背景噪声及单光子探测器的暗计数, 与单分子的偶极取向无关. 在 2.98 s 时偏振方向有一个较大的突变也是因为同样的原因. 统计这个 DiD 单分子的荧光偏振方向分布, 得到图 2(e) 所示的柱状图. 利用高斯函数拟合, 得到荧光偏振方向 α 的最可几值为 48.8° , 直接反映了这个单分子的跃迁偶极取向.

实验测量了三种不同情况下 DiD 单分子的荧光偏振方向 α 的分布: 未加电场、垂直电场作用和垂直电场作用, 图 3 为统计分析结果. 对于 82 个掺杂在 PMMA 中未通过外电场操控的 DiD 分子, 偏振方向 α 服从单峰拟合的高斯分布, 其最可几值为 41.0° , 半高全宽为 21.9° , 如图 3(a) 所示. 图 3(b) 显示的是 78 个掺杂在 PMMA 中利用 3500 V/mm 的垂直电场操控后 DiD 单分子荧光偏振方向 α 的分布, 依然服从单峰拟合的高斯分布, 与未加电场时结果相比没有明显差别. 当 3500 V/mm 的平行方向的匀强电场对 DiD 单分子作用后, 84 个掺杂在 PMMA 中的 DiD 分子荧光偏振方向分布如图 3(c) 所示. 从图 3(c) 可以看到偏振方向的分布与前面两种情况的分布明显不同. 这些 DiD 单分子荧光偏振方向 α 的分布呈现两个峰, 用双峰高斯函数拟合, 峰值位置分别对应 32.0° 和 55.5° . 研究表明, 利用平行电场作用于极性 DiD 单分子, 改变了单分子荧光偏振方向的分布, 我们认为平行电场作用实现了单分子取向极化, 也就是单分子偶极矩倾向于电场方向排列的现象.

当用一个高数值孔径的物镜收集单分子荧光时, 其荧光偏振度 $r(t)$ 应该准确地表示成^[24]:

$$r(t) = \frac{I_S - I_P}{I_S + I_P} = \frac{C \sin^2 \theta}{A + B \sin^2 \theta} \cos 2\alpha, \quad (2)$$

式中, θ 和 α 与图 2(a) 一致; A, B, C 是由高数值孔径物镜引入的与角度无关的常数, 可能引起所测量偏振方向的并不是均匀随机分布^[25]. 对未经取向极化的 DiD 单分子而言, 其荧光偏振方向 α 分布呈现出以 41° 为中心的高斯分布.

外电场作用于单分子引起其能量的变化^[26] 可以简写为

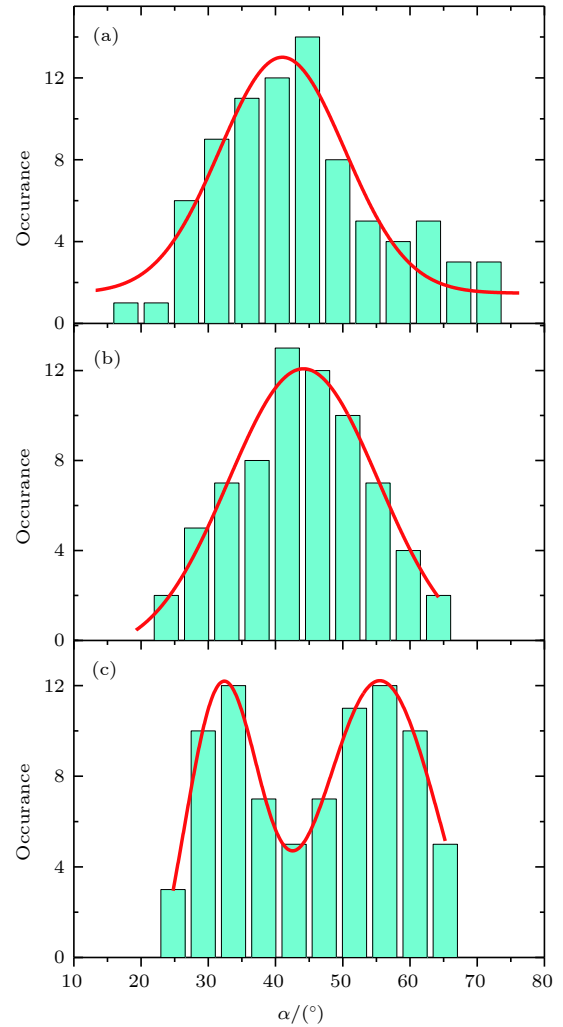


图 3 DiD 单分子在不同情况下取向极化的效果 (a) 未加电场; 3500 V/mm 的 (b) 垂直电场取向极化和 (c) 平行电场取向极化; 荧光的偏振方向 α 的统计峰值分别是 (a) $41.0^\circ \pm 21.9^\circ$, (b) $44.2^\circ \pm 26.3^\circ$, (c) $32.0^\circ \pm 13.5^\circ$ 和 $55.5^\circ \pm 21.6^\circ$

Fig. 3. Polarized orientation for single DiD molecules under the different conditions: (a) Non-electric field; (b) perpendicular and (c) parallel electric field of 3500 V/mm . The peaks of α are (a) $41.0^\circ \pm 21.9^\circ$, (b) $44.2^\circ \pm 26.3^\circ$, (c) $32.0^\circ \pm 13.5^\circ$ and $55.5^\circ \pm 21.6^\circ$, respectively.

$$\Delta E = \mu \times F_{\text{ext}} \times \sin \delta, \quad (3)$$

其中 δ 是单分子的偶极取向与外电场方向的夹角. 在外电场的作用下, 单分子的偶极取向会逐渐偏向于电场的方向 ($\delta \rightarrow 0$), 这就是对单分子产生取向极化的过程. 电场强度越大, δ 越小, 单分子偶极取向极化的偏转角度 $\Delta\delta$ 与电场强度有关^[27].

电场方向与单分子的偶极取向之间存在三种情况, 如图 4 所示, 其中红色箭头是分子的偶极取向. 第一种情况如图 4(a): 外电场与分子偶极取向平行 ($\delta = 0$ 或 180°), 电场并不会改变分子的偶极

取向. 第二种情况如图 4(b): 外电场方向与偶极取向垂直 ($\delta = 90^\circ$), 两个偶极取向的分子等量地向电场方向偏转, 如图中蓝色箭头所示, 此时分子偶极取向的变化 $\Delta\delta$ 是一致的. 图 4(a) 和图 4(b) 中极少部分特殊偶极取向的分子并不会引起偏振方向 α 的双峰分布. 除了上述两种特殊情况外, 绝大部分随机分布的分子偶极取向与电场方向夹角如图 4(c): 在与电场方向夹角 δ 较小的单分子被完全取向极化前, 两个分子还是等量地趋向电场方向. 由于夹角 δ 较小的单分子更容易偏转到电场方向, 而夹角 δ 较大的单分子要想与电场方向一致还需要更强的电场, 在这种情况下, 两个分子的偶极取向极化过程不同, 存在两个夹角 δ , 导致如图 3(c) 中平行电场作用下单分子偶极取向的双峰分布现象. 当垂直于 $x-y$ 平面电场作用于单分子时, 电场主要改变的是分子偶极矩的 θ 角, 不会影响单分子偶极取向在 $x-y$ 平面的投影角度, 也就是与光轴垂直平面的单分子的荧光偏振取向 α 分布, 所以垂直于单分子样品平面电场作用下单分子偶极取向分布基本不变. 当平行电场作用于单分子时, 引起分子的荧光偏振方向的双峰分布. 这也说明了电场并没有使得所有的 DiD 单分子的偶极取向与电场方向完全一致.

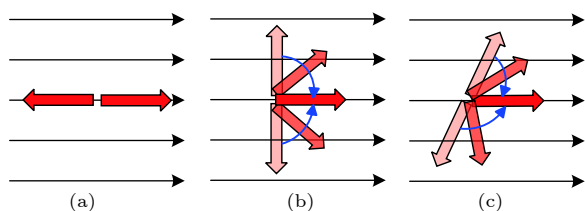


图 4 单分子偶极取向在外电场作用下的极化示意图 (a) 电场方向与分子偶极取向同向; (b) 电场方向垂直于单分子偶极取向; (c) 电场作用于任意取向单分子

Fig. 4. Simplified scheme of the polarization of the dipole orientation of single-molecule under the influence of external electric field. The directions of the electric field are parallel (a), perpendicular (b), and arbitrary (c) to the dipole orientation of single-molecule, respectively.

4 结 论

本文利用外部电场实现了对极性单分子偶极取向的操控, 并通过扫描共聚焦荧光成像系统测量了 DiD 单分子在外电场下的极化特性. 掺杂在 PMMA 聚合物中的 DiD 单分子的荧光偏振方向服从单峰高斯分布, 其最可几值为 41° ; 当垂直于

样品表面的外电场作用于单分子时, DiD 单分子的荧光偏振方向分布没有明显变化; 当 3500 V/mm 的外电场平行于样品表面对分子作用时, 掺杂在 PMMA 中的 DiD 单分子的荧光偏振方向发生明显变化, 呈现双峰高斯分布, 最可几值为 32° 和 55.5° , 说明通过外电场实现了对 DiD 单分子偶极取向的极化操控. 通过外电场操控单分子偶极取向的方法不需要特定的分子与基质材料的组合, 可以适用于大多数极性分子, 对于荧光收集效率的提高及能量转移动力学的研究具有非常重要的意义.

参考文献

- [1] Zhang J L, Zhong J Q, Lin J D, Hu W P, Wu K, Xu G Q, Wee A T, Chen W 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2998
- [2] Gregorio G G, Masureel M, Hilger D, Terry D S, Juetten M, Zhao H, Zhou Z, Perez-Aguilar J M, Hauge M, Mathiasen S, Javitch J A, Weinstein H, Kobilka B K, Blanchard S C 2017 *Nature* **547** 68
- [3] Benhaim M, Lee K K 2018 *Cell* **174** 775
- [4] Gao Y, Chen R Y, Wu R X, Zhang G F, Xiao L T, Jia S T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 233601 (in Chinese) [高岩, 陈瑞云, 吴瑞祥, 张国峰, 肖连团, 贾锁堂 2013 *物理学报* **62** 233601]
- [5] Ha T, Enderle T, Chemla D S, Selvin P R, Weiss S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3979
- [6] Backer A S, Lee M Y, Moerner W E 2016 *Optica* **3** 659
- [7] Sikorski Z, Davis L M 2008 *Opt. Express* **16** 3660
- [8] Backlund M P, Lew M D, Backer A S, Sahl S J, Moerner W E 2014 *Chem. Phys. Chem.* **15** 587
- [9] Schroder C, Steinhauser O, Sasisanker P, Weingartner H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 128101
- [10] Lambert C, Koch F, Volker S F, Schmiedel A, Holzappel M, Humeniuk A, Rohr M I, Mitric R, Brixner T 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7851
- [11] Rezus Y L A, Walt S G, Lettow R, Renn A, Zumofen G, Götzinger S, Sandoghdar V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 093601
- [12] Tang Z, Liao Z, Xu F, Qi B, Qian L, Lo H K 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 190503
- [13] Gersen H, García-Parajó M F, Novotny L, Veerman J A, Kuipers L, van Hulst N F 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5312
- [14] Zhang G, Xiao L, Zhang F, Wang X, Jia S 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 2308
- [15] Huang Y L, Lu Y, Niu T C, Huang H, Kera S, Ueno N, Wee A T S, Chen W 2012 *Small* **8** 1423
- [16] Zimmermann R J P, Hettich C, Gerhardt I, Renn A, Sandoghdar V 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 490
- [17] Lee K G, Chen X W, Eghlidi H, Kukura P, Lettow R, Renn A, Sandoghdar V, Götzinger S 2011 *Nat. Photon.* **5** 166
- [18] Shaik S, Ramanan R, Danovich D, Mandal D 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 5125
- [19] Wang Z, Danovich D, Ramanan R, Shaik S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 13350
- [20] Sajadi M, Wolf M, Kampfrath T 2017 *Nat. Commun.* **8** 14963
- [21] Kato C, Machida R, Maruyama R, Tsunashima R, Ren X M, Kurmoo M, Inoue K, Nishihara S 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 13429
- [22] Wu R, Chen R, Qin C, Gao Y, Qiao Z, Zhang G, Xiao L, Jia

- S 2015 *Chem. Commun.* **51** 7368
- [23] Li B, Zhang G F, Jing M Y, Chen R Y, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 218201 (in Chinese) [李斌, 张国峰, 景明勇, 陈瑞云, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 2016 *物理学报* **65** 218201]
- [24] Wei C Y, Kim Y H, Darst R K, Rosky P J, Vandebout D A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 173001
- [25] Sartori S S, Feyter S D, Hofkens J, Auweraer M V, Schryver F D, Brunner K, Hofstraat J W 2003 *Macromolecules* **36** 500
- [26] Rozhkov I, Barkai E 2005 *Phys. Rev. A* **71** 033810
- [27] Cassone G, Giaquinta P V, Saija F, Saitta A M 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 054502

Dipole orientation polarization property of single-molecule manipulated by external electric field*

Wu Rui-Xiang¹⁾²⁾ Zhang Guo-Feng³⁾ Qiao Zhi-Xing⁴⁾ Chen Rui-Yun^{3)†}

1) (*College of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China*)

2) (*Key Laboratory of Spectral Measurement and Analysis of Shanxi Province, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China*)

3) (*State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

4) (*Department of Radiology, First Clinical Medical College, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001, China*)

(Received 13 March 2019; revised manuscript received 11 April 2019)

Abstract

The dipole orientation of single-molecule plays an important role in improving the fluorescence collection efficiency and promises to have applications in super-resolution imaging, protein folding, and Förster resonance energy transfer between fluorophores. However, these applications are realized usually by precisely manipulating the orientation of the dipole moment of single molecules. Here, the dipole orientation of 1,1'-dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethylindodicarbocyanine (DiD) single molecules with the permanent dipole moment of 14.9 D is manipulated by using an external electric field of 3500 V/mm. Single DiD molecules are prepared by using mixed solvent of chloroform and dimethyl sulfoxide. The dipole orientation of single molecules is manipulated by an external electric field during the evaporation of solvent. The fluorescence of single molecules is measured by splitting the fluorescence collected by an objective into the S-polarized and P-polarized beams, and the fluorescence polarization of single molecules can be calculated by measuring the intensities of two orthogonal channels (I_S and I_P). The distribution of dipole orientation angle (α) for single DiD molecules in poly-(methyl methacrylate) (PMMA) film is analyzed statistically, and its changes are compared under different electric fields. It is found that the dipole orientation angle α of single DiD molecules in the PMMA film without applying electric field obeys a single-peak Gaussian distribution with the most probable value of 41° , which results from the fluorescence dichroism signal of the high numerical aperture objective. Applying a perpendicular electric field to the surface of single-molecule sample, the distribution of dipole orientation angle α of single DiD molecules can be still fitted by a single-peak Gaussian function with the most probable value of 44.2° . The dipole orientation of single DiD molecules under the perpendicular electric field changes little. However, by applying a parallel electric field to the surface of single-molecule sample, the dipole orientation angle α of single DiD molecules changes prominently. It obeys a two-peak Gaussian distribution with the most probable values of $\sim 32^\circ$ and 55.5° , indicating that the orientation polarization of the dipole moment occurs to the single DiD molecules in PMMA film. The dipole orientation of single polar molecules tends to the parallel electric field in this case.

Keywords: single molecule, dipole orientation, electric field manipulation, polarization property

PACS: 82.37.-j, 32.10.Dk, 33.15.-e, 13.40.Em

DOI: 10.7498/aps.68.20190361

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61805134, 11504216, 61527824, 61675119) and the Applied Basic Research Program in Shanxi Province, China (Grant No. 201801D221016).

† Corresponding author. E-mail: chenry@sxu.edu.cn