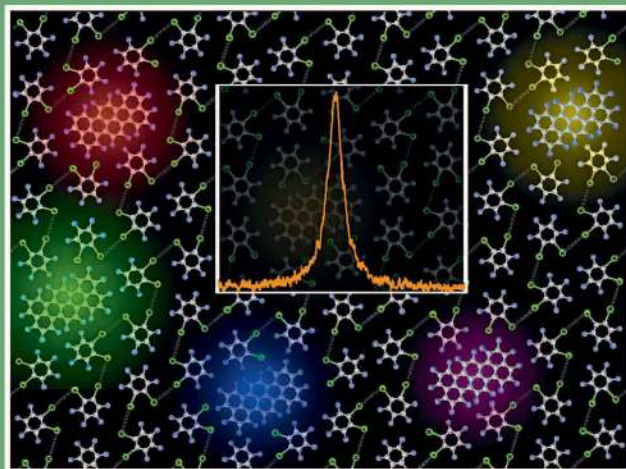




Московский
педагогический
государственный
университет

А. В. Наумов

СПЕКТРОМИКРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ И НАНОДИАГНОСТИКА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СРЕД



Москва
2015

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский педагогический государственный университет»



А. В. Наумов

СПЕКТРОМИКРОСКОПИЯ
ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ
И НАНОДИАГНОСТИКА
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СРЕД

МПГУ
Москва • 2015

УДК 621.315.592
ББК 72.3
Н342

Рецензенты:

М. А. Михайлов, кандидат физико-математических наук, профессор, МПГУ
В. В. Самарцев, доктор физико-математических наук, профессор,
Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского РАН

Наумов, Андрей Витальевич.

Н342 Спектромикроскопия одиночных молекул и нанодиагностика неупорядоченных твердых сред : Монография / А. В. Наумов. – Москва : МПГУ, 2015. – 212 с.

ISBN 978-5-4263-0271-6

В монографии описывается научное направление «Диагностика макроскопических объемов твердотельных неупорядоченных сред с нанометровым пространственным разрешением по спектрам и флуоресцентным изображениям множества одиночных молекул-зондов», разработанное в рамках докторской диссертации автора. Рассматриваются возможности метода спектроскопии и флуоресцентной микроскопии одиночных молекул для исследования низкотемпературной динамики и локальной структуры неупорядоченных твердотельных сред; экспериментальные методы и теоретические подходы для описания экспериментальных данных. Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований динамики широкого круга олиго- и полимеров, органических стекол и поликристаллов при низких температурах (1,5–40 К). Показано, как данный подход может быть использован в прикладной области для нанодиагностики материалов со сложной микроструктурой. Монография может использоваться в качестве учебного пособия и рассчитана на студентов старших курсов, аспирантов и начинающих исследователей, работающих в области селективной лазерной спектроскопии сложных органических соединений и наноструктур.

Монография подготовлена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-01415 «Статистические методы исследования люминесценции одиночных нанообъектов: фундаментальные аспекты и применение спектроскопии одиночных молекул и квантовых точек в материаловедении и нанотехнологиях»).

E-mail: a_v_naumov@mail.ru и Web-page: www.single-molecule.ru

УДК 621.315.592
ББК 72.3

ISBN 978-5-4263-0271-6

© МПГУ, 2015
© Наумов А. В., текст, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	6
Перечень рисунков и таблиц.....	7
Список формул.....	11
Введение	12
Глава 1. Низкотемпературная динамика неупорядоченных твердых сред	17
1.1. Неупорядоченные твердотельные среды.....	17
1.2. Исследования аномальной динамики низкотемпературных стекол.....	21
§ 1.2.1. Традиционные экспериментальные методы.....	22
§ 1.2.2. Оптическая спектроскопия примесного центра.....	29
§ 1.2.3. Универсальность динамических свойств аморфных сред.....	32
1.3. Модели низкотемпературной динамики стекол	36
§ 1.3.1. Модель туннелирующих двухуровневых систем (ДУС)	36
§ 1.3.2. Низкотемпературная колебательная динамика стекол	40
§ 1.3.3. Локальные структурные релаксации при низких температурах	45
1.4. Взаимодействие примесных молекул с матрицей	46
§ 1.4.1. Электрон-фононное взаимодействие	47
§ 1.4.2. Стохастическая модель случайных прыжков	50
§ 1.4.3. Влияние примесных центров на динамику матрицы	54
1.5. Выводы по главе 1	56
Глава 2. Спектроскопия одиночных молекул (СОМ).....	57
2.1. Основные принципы СОМ	57
2.2. Экспериментальные схемы.....	61
§ 2.2.1. Детектирование молекул и корреляционные методы	61
§ 2.2.2. Спектры поглощения и возбуждения флуоресценции.....	63
§ 2.2.3. Спектры излучения	64
§ 2.2.4. Схемы освещения и сбора сигнала.....	65
§ 2.2.5. Конфокальная схема с одноканальным детектором.....	67
§ 2.2.6. Люминесцентный микроскоп с матричным детектором	69
2.3. Теоретические аспекты СОМ в низкотемпературных стеклах	71
§ 2.3.1. Текущее состояние теории.....	71
§ 2.3.2. Стохастическая теория распределений форм оптических линий одиночных молекул в низкотемпературных стеклах	73
§ 2.3.3. Динамическая теория спектров одиночных молекул	75
2.4. Выводы по главе 2	76
Глава 3. Экспериментальные основы СОМ применительно к исследованию низкотемпературной динамики стекол.....	77
3.1. Спектры возбуждения флуоресценции одиночных молекул в неупорядоченных твердотельных средах.....	77
§ 3.1.1. Методика регистрации меняющихся спектров одиночных молекул и их двумерного графического представления.....	77
§ 3.1.2. Идентификация спектров различных одиночных молекул	80

§ 3.1.3. Стандартное временное поведение спектров одиночных молекул, взаимодействующих с двухуровневыми системами	80
§ 3.1.4. Ширина спектра одиночной молекулы в аморфной матрице	82
§ 3.1.5. Преимущества техники повторяющегося измерения спектров	83
3.2. Экспериментальная техника	85
§ 3.2.1. Экспериментальные установки	85
§ 3.2.2. Выбор мощности лазерного излучения	91
3.3. Техника температурных циклов	92
3.4. Объекты исследования и приготовление образцов	93
§ 3.4.1. Полимерные пленки	93
§ 3.4.2. Замороженные растворы органических жидкостей	95
3.5. Выводы по главе 3	95
Глава 4. Синхронная регистрация спектров множества одиночных молекул	96
4.1. Проблемы использования люминесцентного микроскопа в СОМ	96
4.2. Методика измерения спектров и координат множества молекул	97
4.3. Синхронное измерение спектральных траекторий	103
4.4. Преимущества методики	104
4.5. Выводы по главе 4	107
Глава 5. Низкотемпературная динамика стекол и полимеров на микроуровне – возможности спектроскопии одиночных молекул	108
5.1. Прямое наблюдение переходов в двухуровневых системах	108
5.2. Температурная зависимость формы спектра одиночной молекулы как источник информации об элементарных возбуждениях матрицы	112
§ 5.2.1. Общий вид температурной зависимости параметров спектра одиночной молекулы в аморфном полимере	113
§ 5.2.2. Индивидуальные параметры двухуровневых систем	114
§ 5.2.3. Параметры низкочастотных колебательных мод	117
5.3. «Аномальные» спектры одиночных молекул в полимерах	119
§ 5.3.1. Трех- и многоуровневые системы	119
§ 5.3.2. Взаимодействие ДУС между собой	122
§ 5.3.3. Взаимодействие хромофоров с одной и той же ДУС	124
§ 5.3.4. Мерцающая флуоресценция в спектрах одиночных молекул	125
§ 5.3.5. Непрерывные спектральные дрейфы	126
§ 5.3.6. Локальные структурные релаксации	127
5.4. Локальная динамика в низкомолекулярных стеклах	129
§ 5.4.1. Аномальная спектральная динамика одиночных молекул в низкомолекулярных органических стеклах	131
§ 5.4.2. Связь динамики стекла с его структурой и химическим составом	133
§ 5.4.3. Динамика олигомеров: зависимость от длины цепи	135
5.5. Выводы по главе 5	138
Глава 6. Статистический анализ параметров спектров одиночных молекул	140
6.1. Сравнение экспериментальных и теоретических данных в СОМ	140
§ 6.1.1. Распределения параметров спектров одиночных молекул	140
§ 6.1.2. Концепция моментов и кумулянтов спектров	142

6.2. Распределения ширины и моментов спектров одиночных молекул	144
§ 6.2.1. Модельные расчеты спектров одиночных молекул	144
§ 6.2.2. Распределения моментов спектров	146
§ 6.2.3. Вклад ближних и дальних ДУС.....	154
§ 6.2.4. Статистика Леви и распределения кумулянтов спектров	160
§ 6.2.5. Распределение ширины и колебательная динамика матрицы.....	162
6.3. Измерение энергетического спектра квазилокализованных низкочастотных колебательных мод.....	164
§ 6.3.1. Методика измерений	164
§ 6.3.2. Сравнение спектров плотности колебательных состояний, измеренных различными методами	167
6.4. Дейтерирование молекул матрицы: изотопический эффект	171
6.5. Частотная зависимость константы электрон-фоонного взаимодействия	174
6.6. Влияние примесных центров на динамику полимера.....	179
§ 6.6.1. Динамика туннелирующих двухуровневых систем	179
§ 6.6.2. Колебательная динамика.....	183
6.7. Выводы по главе 6	186
Глава 7. Одиночная молекула как спектральный наноинструмент.....	188
7.1. Диагностика структуры твердотельных объектов.....	188
7.2. Нанотермометр.....	192
7.3. Электроизмерительный наноинструмент.....	193
7.4. Выводы по главе 7	195
Заключение.....	196
Литература.....	197

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БП	- бозонный пик
БФЛ	- бесфонная линия
ВП	- выжигание провалов
ДБАТТ	- дибензоантатрен
ДУС	- двухуровневая система
КРС	- комбинационное рассеяние света
ЛСЛФ	- лазерное сужение линий флуоресценции
ННР	- неупругое нейтронное рассеяние
НФЭ	- некогерентное фотонное эхо
НЧМ	- низкочастотная квазилокализованная колебательная мода
о-ДХБ	- 1, 2- (орто-) дихлорбензол
ОМ	- одиночная молекула
ПЗС	- прибор с зарядовой связью
ПИБ	- поли(изобутилен)
ПКС	- плотность колебательных состояний
ПММА	- поли(метилметакрилат)
ПО	- программное обеспечение
Рез	- резорурфин
РС	- релаксационная система
СОМ	- спектроскопия одиночных молекул
ТБТ	- тетра-tert-бутилтеррилен
Тер	- террилен
толуол-D8	- дейтерированный толуол
ФК	- фоновое крыло
ФЭ	- фотонное эхо
di-PBI	- димер перилена-бисимида
MgOЭП	- магний-октаэтилпорфин
ZnOЭП	- цинк-октаэтилпорфин
ZnTФП	- цинк-тетрафенилпорфин

ПЕРЕЧЕНЬ РИСУНКОВ И ТАБЛИЦ

Глава 1

Рис. 1.1.	Иллюстрация к процессу стеклообразования	18
Рис. 1.2.	Неупорядоченные твердотельные среды.....	21
Рис. 1.3.	Характерные температурные зависимости теплопроводности и теплоемкости в кристаллах и стеклах.....	23
Рис. 1.4.	Спектры релаксационной восприимчивости для замороженного толуола при различных температурах, измеренные методом низкочастотного комбинационного рассеяния света	26
Рис. 1.5.	Плотность колебательных состояний $G(\omega)$ в аморфном полиизобутилене, измеренная методом неупругого нейтронного рассеяния при 50 К (точки) и 10 К (открытые кружки).....	28
Рис. 1.6.	Плотность колебательных состояний $g(E)$ в замороженном толуоле с примесью молекул ферrocена, измеренная при различных температурах методом неупругого рассеяния рентгеновского излучения на ядрах примесных молекул.....	29
Рис. 1.7.	Неоднородно уширенный (штрихпунктирная линия, измерен при 4 К) и однородно уширенные тонкоструктурные спектры люминесценции (сплошные линии) для Mg-октаэтилпорфина в полистироле при температурах 4 К, 20 К, 40 К и 50 К.....	31
Рис. 1.8.	Экспериментальные результаты, демонстрирующие универсальность низкотемпературных динамических свойств неупорядоченных твердотельных сред.....	34
Рис. 1.9.	Двумерная модель стекла и образование ДУС	37
Рис. 1.10.	Двухъямный потенциал, описывающий ДУС.....	38
Рис. 1.11.	Взаимодействие ДУС с примесным центром (схема)	51

Глава 2

Рис. 2.1.	Количество публикаций, содержащих словосочетание “single molecule”	58
Рис. 2.2.	Численное моделирование оптического спектра поглощения образца, содержащего различное число хромофоров.....	59
Рис. 2.3.	Примеры спектров поглощения (а), возбуждения флуоресценции (б) и флуоресценции (в) одиночных молекул в твердотельных матрицах, взятые из пионерских работ, посвященных развитию методов.....	63
Рис. 2.4.	Возможные принципиальные схемы установок для возбуждения спектров одиночных молекул и сбора их флуоресценции	66
Рис. 2.5.	Принципиальная схема возбуждения и регистрации спектров одиночных примесных молекул в твердых матрицах с использованием методики конфокальной регистрации и конфокальной селекции регистрируемого излучения.....	68
Рис. 2.6.	Принципиальная схема возбуждения и регистрации спектров одиночных примесных молекул в твердых матрицах с использованием многоканальной схемы с высокочувствительным матричным фотодетектором на основе ПЗС-матрицы.....	70

Глава 3

Рис. 3.1.	Пример временной эволюции спектров двух одиночных молекул (тетра-трет-бутилтеррилен), внедренных в полиизобутилен	79
Рис. 3.2.	«Стандартное» временное поведение спектра одиночной молекулы	82
Рис. 3.3.	Определение ширины в спектре одиночной молекулы, состоящем из двух перекрывающихся пиков	83
Рис. 3.4.	Пример искажения формы спектральной линии при регистрации спектров одиночных молекул, возникающего (а) при однократном медленном сканировании участка спектра	84
Рис. 3.5.	Принципиальная схема измерительной системы для спектроскопии одиночных молекул, включающей в себя широкопольные люминесцентные 2D- и 3D-микроскопы, сканирующий конфокальный микроскоп, а также спектрометр (см. описание в тексте)	85
Рис. 3.6.	Пример зависимостей амплитуды и ширины спектра ОМ от интенсивности лазерного излучения	92
Таблица 3.1.	Примеры основных характеристик установок для детектирования флуоресценции ОМ в твердых матрицах при низких температурах	90
Таблица 3.2.	Структурные формулы использованных в работе хромофорных молекул и молекул, образующих матрицы	94

Глава 4

Рис. 4.1.	Восстановление координат точечных излучателей с суб-дифракционной точностью	98
Рис. 4.2.	Иллюстрация к процедуре извлечения спектра ОМ из последовательности видеок кадров	100
Рис. 4.3.	Иллюстрация к процедуре определения пространственных координат одиночной молекулы как положения «центра тяжести» ее флуоресцирующих изображений	100
Рис. 4.4.	Примеры спектральных траекторий множества одиночных молекул, зарегистрированных с использованием новой техники	102
Рис. 4.5.	Иллюстрация к вопросу о статистической достоверности при измерениях спектров ОМ	104

Глава 5

Рис. 5.1.	Примеры «стандартных» спектральных траекторий одиночных молекул, которые могут быть описаны в рамках модели ДУС	110
Рис. 5.2.	Температурная зависимость формы и временного поведения спектра одиночной молекулы	114
Рис. 5.3.	Температурная зависимость формы спектра одиночной молекулы, взаимодействующей с туннелирующей ДУС	115
Рис. 5.4.	Экспериментальные температурные зависимости ширины спектральных линий четырех одиночных молекул ТБТ в ПИБе	118
Рис. 5.5.	Экспериментальные температурные зависимости сдвига спектров двенадцати одиночных молекул ТБТ в ПИБе	119
Рис. 5.6.	Взаимодействие одиночной молекулы с туннелирующей трехуровневой системой	120
Рис. 5.7.	Пример спектральных траекторий двух молекул А и В, измеренных для ТБТ/ПИБ при $T = 4,5 \text{ K}$	121

Рис. 5.8.	Пример «аномальной» спектральной траектории одиночной молекулы ТБТ, взаимодействующей с многоуровневой системой.....	122
Рис. 5.9.	Взаимодействие туннелирующих ДУС друг с другом.....	123
Рис. 5.10.	Взаимодействие двух одиночных молекул с одной ДУС	124
Рис. 5.11.	Мерцающая флуоресценция в спектрах одиночных молекул	126
Рис. 5.12.	Влияние локальных структурных релаксаций на параметры туннелирующей ДУС. Изменение параметров туннелирующей двухуровневой системы в аморфном ПИБе (420 000 г/моль), взаимодействующей с молекулой-зондом ТБТ, зарегистрированное при $T = 7\text{ К}$	128
Рис. 5.13.	(a1, b1, c1) Спектральная динамика одиночной молекулы ТБТ в ПИБе (420 000 г/моль) и (a2, b2, c2) ТБТ в замороженном толуоле	132
Рис. 5.14.	Примеры спектральных траекторий четырех ОМ тетра-tert-бутилтеррилена в замороженном толуоле.....	133
Рис. 5.15.	Примеры спектральных траекторий для одиночных молекул ТБТ в замороженном изопропилбензоле	134
Рис. 5.16.	Примеры спектральных траекторий для одиночных молекул террилена в пропилен-карбонате	135
Рис. 5.17.	Примеры спектральных траекторий ОМ для ТБТ в ПИБ с различным молекулярным весом.....	136

Глава 6

Рис. 6.1.	Пример рассчитанного спектра ОМ (γ) и соответствующая ему корреляционная функция	145
Рис. 6.2.	Иллюстрация к процедуре расчета моментов применительно к моделированным спектрам	148
Рис. 6.3.	Иллюстрация к процедуре расчета моментов применительно к измеренному спектру ОМ	148
Рис. 6.4.	Примеры рассчитанных спектров 20 одиночных молекул ТБТ в ПИБ с добавлением пуассоновского шума.....	149
Рис. 6.5.	Распределения первых четырех моментов ($a - \gamma$) и ширины линий (d)	151
Рис. 6.6.	Вклад ближних и дальних ДУС.....	155
Рис. 6.7.	Определение характерных зон взаимодействия ДУС с хромофором. Зависимости первых моментов.....	158
Рис. 6.8.	Определение характерных зон взаимодействия ДУС с хромофором. Зависимости величин среднеквадратичных отклонений значений первых моментов.....	159
Рис. 6.9.	Измеренные распределения первых и вторых кумулянтов и их аппроксимация в рамках статистики Лёви	161
Рис. 6.10.	Спектральные траектории одиночных молекул ТБТ в ПИБе при различных температурах	162
Рис. 6.11.	Распределения ширины спектров ОМ при различных температурах	163
Рис. 6.12.	Энергетический спектр НЧМ в аморфном ПИБе (420 000 г/моль), допированном молекулами ТБТ, измеренный методом СОМ (гистограмма), и бозонный пик в чистом ПИБе, измеренный методом неупругого нейтронного рассеяния (сплошная линия).....	166
Рис. 6.13.	Энергетический спектр НЧМ и бозонный пик в замороженном толуоле, измеренные тремя различными методами.....	167

Рис. 6.14. Температурные зависимости обратного времени оптической дефазировки, измеренные методом ФЭ для (а) ПИБа, допированного молекулами ТБТ – кружки, и (б) толуола, допированного молекулами ZnOEP – треугольники	170
Рис. 6.15. Распределения ширин спектров одиночных молекул в толуоле и дейтерированном толуоле	172
Рис. 6.16. Зависимость константы квадратичного взаимодействия ОМ – НЧМ (в приближении слабой связи) от частоты НЧМ (кружки) для аморфного ПИБа (420 000 г/моль), допированного молекулами ТБТ.....	175
Рис. 6.17. Схематичное представление двумерной модели стекла и НЧМ.....	176
Рис. 6.18. Зависимости константы квадратичного взаимодействия электронного перехода примесных молекул с низкочастотными колебательными модами (в приближении слабой связи) от частоты НЧМ для аморфного полиизобутилена (кружки) и замороженного толуола (треугольники), допированных молекулами тетра-tert-бутилтеррилена.....	178
Рис. 6.19. Примеры спектральных траекторий одиночных хромофорных молекул ТБТ (а), ДБАТТ (б) и молекулярного комплекса di-PBI (в) в аморфном полиизобутилене.....	179
Рис. 6.20. Распределения первых двух спектральных моментов (а, б) и ширины линий (в) молекул ТБТ и молекул ДБАТТ в аморфном ПИБе.....	180
Рис. 6.21. Распределение моментов и ширины линий спектров одиночных димеров di-PBI и одиночных молекул ДБАТТ в аморфном ПИБе.....	181
Рис. 6.22. Примеры температурных зависимостей спектральной ширины ОМ для трех молекул тетра-tert-бутилтеррилена (а) и двух молекул дибензоанттрена (б) в аморфном полиизобутилене.....	184
Рис. 6.23. Энергетические спектры НЧМ в аморфном полиизобутилене (420 000 г/моль), допированном дибензоанттреном (серая гистограмма, 155 одиночных молекул) и тетра-tert-бутилтерриленом (штрихованная гистограмма, 281 одиночная молекула), измеренные методом СОМ.....	185
Таблица 6.1. Параметры аппроксимации распределений первых двух кумулянтов $P(k_1)$ и $P(k_2)$ с помощью функций Лоренца и Смирнова.....	182

Глава 7

Рис. 7.1. Нанодиагностика структуры молекулярного кристалла по расположению примесных одиночных молекул	190
Рис. 7.2. «Аномальная» температурная зависимость формы спектра одиночной молекулы, взаимодействующей с туннелирующей ДУС.....	192
Рис. 7.3. Влияние внешнего электрического поля на спектр одиночной молекулы, взаимодействующей с ДУС	194
Рис. 7.4. Влияние электрического поля на спектр одиночной молекулы.....	195

СПИСОК ФОРМУЛ

№ формулы..... № стр

Глава 1

1.1	22
1.2	26
1.3	37
1.4	37
1.5	38
1.6	38
1.7	39
1.8.1	39
1.8.2	39
1.8.3	39
1.8.4	39
1.9	42
1.10	46
1.11	47
1.12	48
1.13	48
1.14	48
1.15	48
1.16	49
1.17	49
1.18	49
1.19	52
1.20	52
1.21	52
1.22	53
1.23	53
1.24	54

Глава 2

2.1	62
2.2	73
2.3	73
2.4	73
2.5	74

№ формулы..... № стр

Глава 3

3.1	82
3.2	83
3.3	92

Глава 4

4.1	98
-----------	----

Глава 5

5.1	112
5.2	112
5.3	113
5.4	115
5.5	117

Глава 6

6.1	142
6.2	143
6.3	143
6.4	145
6.5	145
6.6	145
6.7	157
6.8	157
6.9	157
6.10	157
6.11	157
6.12	169
6.13	173
6.14	173
6.15	176

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия и флуоресцентная микроскопия одиночных точечных излучателей (органических молекул, полупроводниковых и диэлектрических нанокристаллов – квантовых точек) – относительно молодое и актуальное научное направление, имеющее ярко выраженный междисциплинарный характер (см. обзоры [1, 2] и ссылки там). Высокая значимость данного направления науки была подтверждена присуждением Нобелевской премии по химии 2014 г. У. Мёрнеру, Э. Бетцигу и Ш. Хеллю за развитие методов флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения (наноскопии).

Все возрастающий интерес к спектроскопии одиночных молекул (СОМ) обусловлен рядом причин:

❶ Физические и физико-химические свойства вещества могут быть исследованы с ее помощью на уровне одиночных молекул.

❷ Оптические спектры и спектральная динамика одиночных примесных люминофоров, внедренных в изучаемую прозрачную матрицу в качестве нанозондов, содержат беспрецедентно богатую информацию как о самих излучателях, так и о параметрах ближайшего окружения. Таким образом, по спектрам ОМ может исследоваться локальная динамика матрицы, а также ближнеполевое влияние структуры материала на фотофизические характеристики излучателей.

❸ Регистрация люминесцентных изображений одиночных точечных излучателей в схеме сканирующего конфокального микроскопа или классического люминесцентного микроскопа с двумерным детектором позволяет реконструировать координаты источника с субдифракционной (нанометровой) точностью, которая ограничена только стабильностью установки, отношением сигналов к шуму регистрируемого излучения и размерами самого точечного источника.

❹ Открываются захватывающие перспективы прикладного использования СОМ. Например, разрабатываются источники неклассического света

(одиночных фотонов) для квантовой информатики, ОМ используются в качестве ультрачувствительных наносенсоров и метрологических наноинструментов, развиваются приложения для скоростной расшифровки ДНК и проточной цитометрии.

Особые возможности СОМ приобретает при криогенных температурах, когда регистрируются бесфонные спектральные линии (БФЛ) одиночных примесных молекул. БФЛ, соответствующие чисто электронным переходам в примесных молекулах, чрезвычайно чувствительны к параметрам ближайшего окружения. Указанное обстоятельство открывает уникальную возможность исследования на микроскопическом уровне внутренней динамики твердотельных сред, а также позволяет осуществлять диагностику структуры и внутренней динамики материала со сверхвысоким пространственным разрешением. Кроме того, флуоресценция ОМ возбуждается целенаправленно путем перестройки частоты возбуждающего узкополосного лазера. Таким образом достигается высокая плотность визуализированных отдельно молекул-зондов, что позволяет реализовать многоцветовую (гиперспектральную) нанодиагностику исследуемого материала. Эта возможность оказывается весьма востребованной при изучении физических и физико-химических свойств сложноструктурированных неупорядоченных органических веществ.

В настоящее время в быту, технике и научных исследованиях все большее применение находят твердотельные органические материалы со сложной внутренней структурой. Это разнообразные полимеры, органические стекла, аморфные полупроводники, наноструктурированные материалы, нано- и биообъекты и др. Широкое применение указанных материалов и объектов и необходимость в создании на их основе веществ, структур и устройств с принципиально новыми характеристиками делают актуальным глубокое изучение их фундаментальных свойств. Большинство из таких свойств (тепловых, механических, электрических, спектральных), в том числе уникальные свойства новых материалов, определяются не только структурой, но и, главным образом, *внутренней динамикой* вещества. Структурная

неупорядоченность и локальная неоднородность (пространственная, временная, энергетическая) приводят к целому ряду особенностей в протекании процессов в упомянутых средах.

Уже в первых работах по экспериментальному изучению динамики стекол [3, 4] было обнаружено, что при температурах ниже 1–2 К ряд характеристик этих веществ (теплоемкость, теплопроводность), определяющихся их внутренними динамическими свойствами, кардинально отличаются от соответствующих характеристик высоко упорядоченных (кристаллических) веществ. Аморфные материалы обладают рядом специфических свойств, отличающих их от кристаллических веществ и при более высоких температурах: например, дополнительный вклад в теплоемкость при температурах от единиц до нескольких десятков градусов Кельвина, аномальная температурная зависимость теплопроводности в области 10 К, линейное уменьшение скорости звука при повышении температуры в области выше нескольких К, наличие так называемого *бозонного пика (БП)* в спектре низкочастотного комбинационного рассеяния света и другие эффекты [5, 6, 7]. Дальнейшие исследования показали, что обнаруженные аномальные свойства носят универсальный характер и практически не зависят от конкретной структуры и химического состава исследуемых неупорядоченных материалов. Для объяснения обнаруженных аномалий были разработаны *феноменологические модели и теории*, которые ввели в рассмотрение ряд дополнительных к акустическим фононам низкоэнергетических элементарных возбуждений: *туннелирующие двухуровневые системы (ДУС)* [8, 9], термоактивированные надбарьерные переходы в ДУС (*релаксационные системы (РС)* [10]), *низкочастотные квазилокализованные колебательные моды (НЧМ)* [11, 12].

К настоящему времени проведены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования низкотемпературной (намного ниже температуры стеклования) динамики неупорядоченных твердотельных сред с использованием акустических и термодинамических методов, техники нейтронного рассеяния и рассеяния на ядрах, комбинационного рассеяния света

и методов спектроскопии примесного центра. Мощным инструментом для исследования низкотемпературной динамики твердотельных сред стали методы *селективной лазерной спектроскопии примесного центра* [13, 14, 15]: лазерное сужение линий флуоресценции (ЛСЛФ), спектроскопия выжигания спектральных провалов (ВП), техника фотонного эха (ФЭ).

Несмотря на то что предложенные модели (в подавляющем большинстве случаев – чисто феноменологические) позволили в той или иной мере описать значительную часть наблюдаемых в эксперименте явлений, *принципиальные вопросы* низкотемпературной физики стекол *остаются открытыми*: вопросы о микроскопической природе низкоэнергетических элементарных возбуждений и локальных структурных релаксаций, вопросы о связи элементарных возбуждений различной природы друг с другом, вопрос о границах применимости различных моделей, вопрос о связи регистрируемых динамических характеристик со структурой и химическим составом вещества и многие другие. Следует отметить, что перечисленные вопросы носят принципиальный характер для решения широкого круга задач различных областей науки и техники. Серьезным препятствием в развитии теории, вплоть до последнего времени, оставалось отсутствие экспериментальной информации о микроскопической природе динамических процессов в неупорядоченных твердотельных средах, поскольку большинству экспериментальных методов исследования динамики таких сред присуще *значительное пространственное усреднение*.

Появившаяся относительно недавно [16, 17] *спектроскопия одиночных молекул (СОМ)* устраняет этот недостаток и дает возможность получать уникальную информацию о свойствах твердотельной матрицы на уровне отдельной примесной хромофорной молекулы и ее ближайшего окружения. Основная идея данного метода заключается в том, что оптические спектры примесных центров (атомов, молекул), поглощающих свет в выбранном для исследований диапазоне излучения и внедряемых в прозрачную в указанном диапазоне длин волн твердотельную среду (матрицу) в качестве спектральных нанозондов,

содержат ценную информацию о внутренней динамике матрицы в ближайшем (нанометровом) окружении молекулы-зонда.

С момента своего появления в 1989 г. СОМ зарекомендовала себя в качестве метода, позволяющего изучать широкий круг явлений в молекулярных кристаллах, полимерах и биологических средах [18, 19]. Однако существует необходимость систематизации возможностей метода и, что наиболее важно, развития новых экспериментальных подходов, учитывающих все особенности регистрации спектров *одиночных молекул* (ОМ) в неупорядоченных твердотельных средах при низких температурах, проведения комплексных исследований низкотемпературной динамики в широком круге аморфных материалов. В частности, для понимания фундаментальной связи микроскопической природы элементарных возбуждений с макроскопическими свойствами объекта необходимо разработать новые методы измерения и статистической обработки индивидуальных спектров большого количества ОМ, принципиально расширить круг исследуемых объектов, разработать новые методы обработки и анализа измеряемых данных.

В настоящей монографии представлен краткий обзор развития данного направления, обсуждаются основные возможности разработанных методов и некоторые результаты проведенных исследований. В основу монографии положена защищенная автором диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Автор благодарит к.ф.-м.н. И. Ю. Еремчева, к.ф.-м.н. А. А. Горшелева, в сотрудничестве с которыми был получен ряд результатов, представленных в монографии, а также проф. Лотара Кадора и проф. Юргена Келера из Байройтского университета (ФРГ), где проводилась часть экспериментальных исследований, представленных в монографии.

ГЛАВА 1.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИНАМИКА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СРЕД

В главе кратко рассматривается современное состояние физики динамических явлений в неупорядоченных твердотельных средах при низких температурах, методы исследования динамики таких сред (термодинамические и акустические методы, техника нейтронного рассеяния, методы рентгеновского рассеяния на ядрах и комбинационного рассеяния света, оптическая спектроскопия примесного центра). Представлены также основные результаты теоретических и экспериментальных исследований низкотемпературной динамики примесных стекол, полученные с помощью указанных методик.

1.1. Неупорядоченные твердотельные среды

Многие твердые тела имеют упорядоченную (кристаллическую) структуру на микроскопическом уровне, где атомы (молекулы) расположены в регулярной решетке. Молекулы твердотельного материала колеблются относительно узлов решетки. При достижении температуры плавления $T_{пл}$ кристалл «разрушается», и молекулы вещества приобретают возможность течь. Существует принципиальное различие между жидким и твердотельным агрегатным состояниями вещества, разделенными фазовым переходом 1-го рода, при котором происходит скачкообразное изменение свойств материала (такого, например, как плотность).

Расплавы всех веществ выше их температуры плавления $T_{пл}$ находятся обычно в равновесном состоянии, в котором термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия, удельный объем) однозначно определяются температурой, давлением и др. параметрами. Жидкость обладает вязкостью, которая определяет ее сопротивляемость к течению. При $T < T_{пл}$ вещество переходит в равновесное твердое состояние – кристаллизуется (см. **рис. 1.1**).

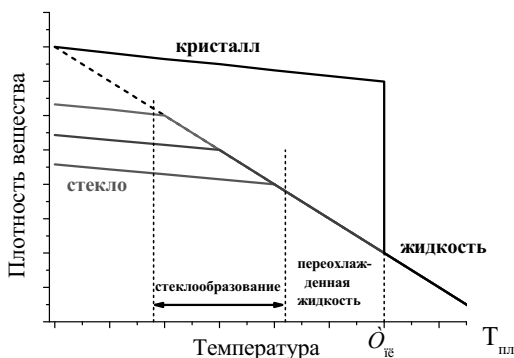


Рис. 1.1. Иллюстрация к процессу стеклообразования: плотность как функция температуры в различных фазах вещества

При понижении температуры вязкость жидкости возрастает, одновременно препятствуя кристаллизации – упорядочению молекул вещества. При охлаждении до температуры плавления жидкость отвердевает и кристаллизуется, но в некоторых случаях вещество может оставаться в жидкой фазе и ниже температуры плавления (т.н. *переохлажденная жидкость*). Если с понижением температуры вязкость растет достаточно быстро, кристаллизация может вообще не наступить – вещество переходит в твердотельное неупорядоченное состояние. Более того, существуют материалы, которые в принципе не способны образовывать кристаллическую структуру (например, некоторые полимеры и макромолекулы). Таким образом, при охлаждении возможно образование неравновесного состояния, называемого переохлажденной жидкостью, а при дальнейшем охлаждении ниже температуры стеклования $T_{ст}$ – неупорядоченного твердотельного состояния. В этом состоянии вещество может находиться в течение длительного времени (сотни – тысячи лет). Термодинамические функции такого состояния зависят не только от внешних параметров, но и от предыстории образца (скорости охлаждения и т.п.).

Переход из жидкого в неупорядоченное твердотельное состояние происходит обычно в узком интервале температур и сопровождается резким (на

несколько порядков величины) изменением свойств материала (напр., вязкости – на 10–15 порядков, коэффициента температурного расширения – на 1–2 порядка, модулей упругости – на 1–3 порядка, теплоемкости, плотности и др.). С этой точки зрения процесс стеклообразования (стеклования) формально напоминает фазовый переход 2-го рода. Однако этот процесс не сопровождается появлением областей новой фазы с четкими физическими границами раздела фаз. Температура стеклования не является термодинамической характеристикой вещества и может значительно меняться, поскольку в температурном интервале стеклообразования резко замедляются процессы изменения структуры ближнего порядка жидкости (структурная релаксация).

Таким образом, неупорядоченное твердотельное состояние вещества отличается от кристаллического отсутствием трансляционной симметрии (*дальнего порядка*) [20]. С другой стороны, в отличие от жидкостей, аморфные среды обладают высокой вязкостью. В различных источниках может использоваться различная терминология для определения неупорядоченного состояния [21]. Так, физическая энциклопедия [22] называет *неупорядоченными системами* вещества в конденсированном состоянии, в котором отсутствует строгая упорядоченность расположения атомов, т.е. отсутствует дальний порядок. При этом нельзя утверждать, что расположение атомов в таких средах некоррелированное. Свойства взаимодействия соседних атомов (длины и направления валентных связей, валентные углы, размеры атомных и ионных радиусов) определяют *ближний порядок*. Радиальная функция распределения, описывающая среднее число атомов-соседей на заданном расстоянии от случайно выбранного атома, может иметь ряд четко выраженных максимумов, отражающих корреляцию в расположении соседей. На больших расстояниях максимумы исчезают.

К неупорядоченным системам в этом случае можно отнести и жидкости, и *аморфное состояние* (от греч. *amorphos* – бесформенный), которое в данном случае определяется как твердое некристаллическое состояние вещества, характеризующееся изотропией свойств и отсутствием точки плавления. Физические

и химические свойства веществ в аморфном состоянии могут быть близки к свойствам кристаллической модификации того же вещества, однако могут и существенно отличаться.

Часто отдельно определяют *стекла* – твердотельные системы, не обладающие пространственным упорядочением (трансляционным и ориентационным) в дальнем порядке расположения атомов, их магнитных моментов, электрических дипольных моментов молекул и т. д. Ряд источников определяет стекла как аморфные материалы с вязкостью $>10^{13+14}$ Пуаз.

Как показали многочисленные экспериментальные исследования, низкотемпературная динамика всех неупорядоченных сред носит универсальный характер и практически не зависит от конкретной структуры и химического состава материала. Как следствие, в литературе зачастую термины «*аморфные твердые тела*» и «*стекла*» используются как синонимы. Тем не менее может быть выделен тонкий отличительный признак [23]: аморфные или некристаллические твердые тела – это любые твердые тела, в которых отсутствует дальний трансляционный порядок, присущий кристаллическому состоянию, тогда как стекло – это аморфный твердотельный материал, проявляющий феномен стеклообразования и получаемый обычно путем достаточно быстрого переохлаждения жидкости. Таким образом, очень часто под стеклами подразумевают аморфные материалы, которым присуще стеклообразование (т.н. глянсопереход) и которые описываются такой характеристикой, как температура стеклования [24].

Отдельное место в классификации неупорядоченных твердотельных сред занимают спиновые и ориентационные стекла, а также вещества с более сложной структурой, например, новые композитные (в том числе наноструктурированные) материалы, полимеры и разнообразные среды из макромолекул, различного рода биологические объекты.

На **рис. 1.2** приведена простейшая диаграмма, демонстрирующая, насколько широк круг материалов с неупорядоченной структурой.

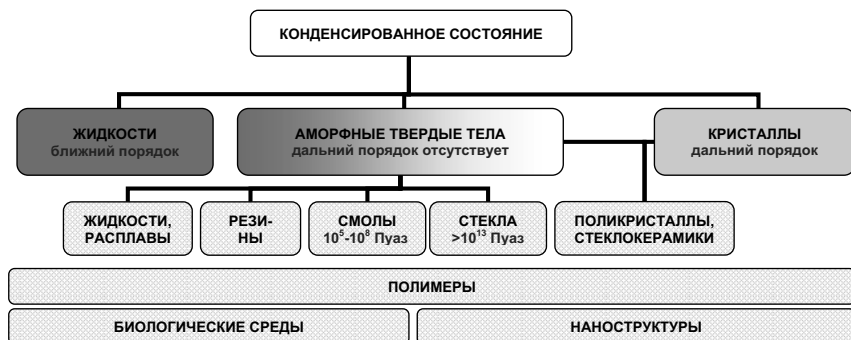


Рис. 1.2. Неупорядоченные твердотельные среды на диаграмме состояний вещества

Вопрос о термодинамической природе «равновесного» твердого аморфного состояния остается открытым вплоть до настоящего времени. Попытки создания строгих физических моделей аморфного состояния пока в полной мере к успеху не привели. Более того существующие модели зачастую противоречат друг другу. Вплоть до последнего времени в физике и химии считают переход в стеклообразное состояние «одной из наиболее неясных загадок» (“...one of the most obscure enigmas...” V. Lubchenko, P. G. Wolynes [25]) (см. также [26, 27, 28]). Важнейшим этапом на пути решения этой загадки – систематическое всестороннее исследование внутренней динамики неупорядоченных твердотельных сред.

1.2. Исследования аномальной динамики низкотемпературных стекол

Систематическое изучение динамических процессов в аморфных твердотельных средах при низких температурах началось в начале 70-х гг. XX в., после того как сложилась более-менее согласованная картина протекания таких процессов в упорядоченных твердых телах. Общепринято считать, что динамика кристалла определяется фононами – квантами коллективных нормальных колебаний атомов кристаллической решетки [29]. Акустические фононы при малых волновых векторах обладают линейным законом дисперсии и дают определяющий вклад в термодинамические

характеристики кристалла. Оптические фононы лежат в диапазоне более высоких (оптических) частот и существуют в кристаллах со сложной структурой элементарной ячейки. При описании колебательной динамики идеального кристалла для акустических фононов используют континуальное приближение Дебая, где *плотность колебательных состояний (ПКС)* может быть описана простой зависимостью от частоты фононов:

$$g_d(\omega) \sim \omega^2, \quad (1.1)$$

обрывающейся при достижении дебаевской частоты ω_d . При описании динамики решетки с участием оптических фононов пользуются моделью Эйнштейна, предполагающей равенство частот всех упругих волн в твердом теле.

§ 1.2.1. Традиционные экспериментальные методы

- *Термодинамические и акустические методы*

Долгое время термодинамические и акустические методы были основным инструментом для исследования внутренней динамики твердотельных сред. Именно эксперименты по исследованию термодинамических свойств стекол [3, 4] впервые продемонстрировали, что при температурах ниже 1–2 К термодинамические характеристики этих веществ кардинально отличаются от соответствующих характеристик кристаллов: линейной температурной зависимости теплоемкости и квадратичной температурной зависимости теплопроводности. Позже в исследованиях, проведенных при очень низких температурах, были обнаружены аномалии в поглощении ультразвука и электромагнитного излучения, нелинейные эффекты типа насыщения поглощения и многие другие необычные явления в поведении неупорядоченных веществ (см., напр., [6, 7]). При более высоких температурах были обнаружены дополнительный вклад в теплоемкость при температурах от единиц до нескольких десятков градусов Кельвина [30], наличие плато в температурной зависимости теплопроводности в области 10 К [31], линейное уменьшение скорости звука при повышении температуры в области выше нескольких градусов Кельвина [32] и др.

Так, например, температурные зависимости теплопроводности диэлектрической твердотельной среды в кристаллическом и аморфном состоянии выглядят подобно зависимостям для SiO_2 , изображенным на рис. 1.3 (а) [33].

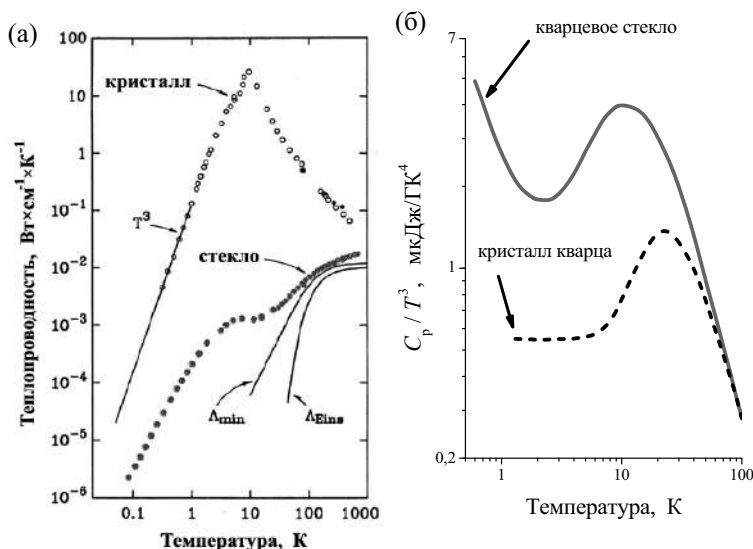


Рис. 1.3. Характерные температурные зависимости теплопроводности и теплоемкости в кристаллах и стеклах. (а) Характерные отличия теплопроводности твердотельной среды (здесь SiO_2) в кристаллическом (верхняя кривая) и аморфном (нижняя кривая) состояниях. Взято с изменениями из [33]. (б) Характерные отличия теплоемкости твердотельной среды в кристаллическом (пунктирная линия) [34] и аморфном (сплошная линия) [3] состояниях. Взято с изменениями из [35]

В кристаллической фазе теплопроводность растет с повышением температуры, как T^3 , достигает своего максимума в т.н. промежуточном диапазоне низких температур и затем резко падает. В аморфном же состоянии теплопроводность растет, как T^2 при низких температурах, выходит на плато в промежуточном диапазоне и продолжает расти при более высоких температурах.

Значительные аномалии обнаруживаются также в температурном поведении теплоемкости аморфного твердотельного состояния (см. **рис. 1.3 (б)**): линейная зависимость при криогенных температурах и дополнительный вклад в промежуточном диапазоне низких температур. В случае дебаевского приближения температурная зависимость теплоемкости C_V при $T < 10$ К описывается выражением $C_V/T^3 = \text{const}$, тогда как для стекол такое поведение не обнаруживается, а соответствует зависимости $C_V/T^3 \sim 1/T^{1.5 \pm 2}$ (**рис. 1.3 (б)**). Указанные аномалии обычно приписывают вкладу дополнительных возбуждений в терагерцовом диапазоне.

Исследования неупорядоченных твердотельных сред с использованием термодинамических и акустических методов – традиционный путь к пониманию основных закономерностей протекания динамических процессов в твердотельных средах. Следует отметить, что термодинамические и акустические методы исследования по своей сути позволяют изучать макроскопические свойства твердотельных объектов – им присуще значительное усреднение как по объему исследуемого объекта, так и по времени.

- ***Низкочастотное комбинационное рассеяние света***

Комбинационное рассеяние света (КРС) [36, 37] – рассеяние света в газах, жидкостях и твердотельных средах, сопровождающееся заметным изменением его частоты. Явление комбинационного рассеяния света (КРС), открытое в 1928 г. Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом [38], в иностранной литературе получило название рамановского рассеяния (Raman scattering). Характеристики появляющихся линий (т.н. комбинационные линии или спутники) определяются молекулярным строением вещества, в частности, они определяются неупругим взаимодействием света с внутримолекулярными колебаниями (в случае кристаллов, с колебаниями оптического типа). В этом случае разница между частотой возбуждающего света и рассеянного света средой лежит в диапазоне от 50 до 4000 см^{-1} . Область низких частот (от 0 до 5 см^{-1}) связана с рассеянием на звуковых (аку-

стических) волнах (*рассеяние Мандельштама – Бриллюэна*), а также на флуктуациях температуры, концентрации или анизотропии молекул (*рэлеевское рассеяние света*) [39]. Низкочастотное комбинационное рассеяние света (см. подробный обзор Н.В. Суровцева в [35]) перекрывает спектральный диапазон исследований от $3\text{--}5\text{ см}^{-1}$ до $50\text{--}100\text{ см}^{-1}$.

Спектроскопия КРС (в различных вариантах его реализации: резонансное, вынужденное, усиленное, микро-, неупругое, квазиупругое и др.) является неразрушающим методом исследования динамики твердотельных сред в широком температурном диапазоне. Перечисленные методы стали весьма распространенными и продемонстрировали чрезвычайно высокую эффективность при изучении строения и динамических свойств вещества [40]. Действительно, неупругое рассеяние световых фотонов с поглощением или испусканием колебательного возбуждения исследуемого твердотельного объекта позволяет исследовать колебательные спектры таких сред. Следует отметить, однако, что в большинстве случаев данные о процессах в исследуемой среде усреднены по значительному количеству элементарных возбуждений, а также по времени.

Взросший в последнее время интерес к КРС-исследованиям неупорядоченных твердотельных сред связан с попытками получения информации о структуре среды в нанометровом масштабе, разработкой методов измерения свойств материалов в терагерцовом диапазоне частот, а также изучением релаксационной динамики материалов.

Теоретические основы КРС в неупорядоченных твердотельных объектах (в отличие от кристаллов) вплоть до настоящего времени остаются предметом интенсивных исследований и острых дискуссий. Одним из наиболее актуальных вопросов является наличие широкого пика в низкочастотной части спектра КРС всех неупорядоченных твердотельных сред, который получил название *бозонного пика (БП)* [35, 40, 41, 42] (см. **рис. 1.4**). Характерная длина волны колебаний, определяющих форму БП, – несколько нанометров, что является принципиально важным масштабом для понимания и описания фи-

зики процессов, происходящих в некристаллическом материале [43]. Таким образом, КРС открывает экспериментальный путь к решению одной из наиболее актуальных задач физики неупорядоченных сред – исследованию природы БП.

Интенсивность рассеяния света в результате взаимодействия с колебательными возбуждениями в твердом теле определяется формулой Шукера – Гаммона (Shuker – Gammon) [44]

$$I = C(\omega)g(\omega)[n(\omega)+1]/\omega, \quad (1.2)$$

где $C(\omega)$ – константа взаимодействия фотон – колебание, $g(\omega)$ – спектральная плотность колебательных мод, $n(\omega) = (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^{-1}$ – Бозе фактор.

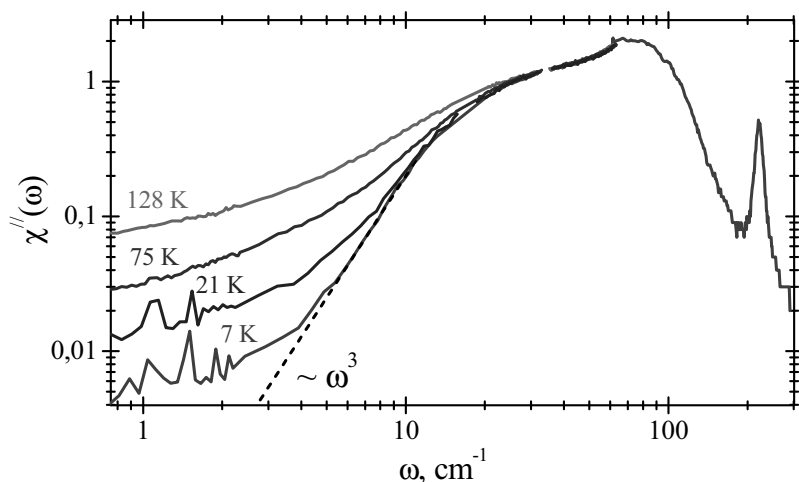


Рис. 1.4. Спектры релаксационной восприимчивости для замороженного толуола при различных температурах, измеренные методом низкочастотного комбинационного рассеяния света [45]. Штрихованная линия показывает экстраполяцию колебательного вклада ω^3

Определение вида зависимости $C(\omega)$ затруднено по причине значительного ансамблевого усреднения существующих методик по большому количеству колебательных мод. Тем не менее в [46, 47, 48, 49] было показано, что можно (грубо) выделить три диапазона частот с различным поведением $C(\omega)$: суперлинейная зависимость (при $\omega < 0.5\omega_{\text{БП}}$); линейная (при $\omega \sim \omega_{\text{БП}}$)

и супер- или сублиннейная (при $\omega > 2\omega_{\text{БП}}$), в зависимости от конкретных параметров стекла (здесь $\omega_{\text{БП}}$ – положение максимума бозонного пика). Предполагается, что для локализованных мод $C(\omega) = \text{const}$, тогда как для диффузно распространяющихся $C(\nu) \sim \nu$ (см. подробно [35]).

Существующие теории, описывающие БП, носят обычно феноменологический характер – они аксиоматически вводят низкоэнергетические возбуждения в среде, дающие вклад в БП. Связь же со структурой и химическим составом среды, с другими возбуждениями либо также постулируется, либо обсуждается частично, либо вообще не обсуждается. По всей видимости, данное обстоятельство обусловлено тем, что строгая теория колебаний, составляющих БП, не может быть построена методом нахождения собственных колебаний [50].

- ***Неупругое нейтронное рассеяние***

Мощным методом исследования внутренней динамики твердотельных сред стала техника неупругого нейтронного рассеяния (ННР) (см., напр., [51]). Взаимодействие тепловых нейтронов с частицами исследуемого объекта позволяет измерять с высокой точностью энергию тепловых колебаний атомов в твердых телах. В частности, эксперименты по неупругому нейтронному рассеянию дают информацию о фоновых дисперсионных кривых, а также о фоновом спектре исследуемого твердотельного материала. Важно, что нейтронное рассеяние не ограничивается правилами отбора и предоставляет информацию о всех колебаниях. При этом спектроскопия неупругого нейтронного рассеяния покрывает широкий диапазон частот колебаний (от нескольких см^{-1}), что делает эту технику весьма перспективной для исследования динамики жидкостей и аморфных тел (измерения времени релаксации, подвижности и др.). Так, в частности, эксперименты по ННР позволяют измерить *плотность колебательных состояний* для аморфных материалов в низкочастотной области (см. **рис. 1.5**), где преобладает вклад локализованных колебательных мод.

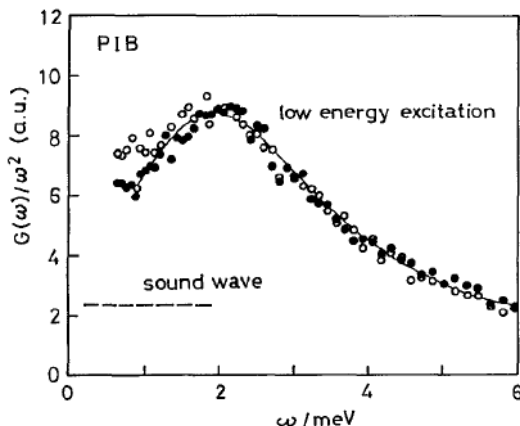


Рис. 1.5. Плотность колебательных состояний $G(\omega)$ в аморфном полиизобутилене, измеренная методом неупругого нейтронного рассеяния при 50 К (точки) и 10 К (открытые кружки). Результаты приведены в виде зависимости $G(\omega)/\omega^2$ для того, чтобы продемонстрировать возрастание ПКС над дебаевским спектром в области низких частот (бозонный пик). Штриховая линия отображает вклад акустических колебаний. Сплошная линия – результат аппроксимации. (Взято из [51].)

Экспериментальные результаты о динамике твердых тел, полученные с использованием техники ННР, также подвержены значительному усреднению по ансамблю элементарных возбуждений, что затрудняет исследование их микроскопической природы. Отметим также сложность данной экспериментальной техники, требующей наличия источника холодных нейтронов.

- ***Неупругое ядерное резонансное рассеяние***

Резонансное неупругое рассеяние рентгеновского излучения на ядрах примесных молекул (неупругое рассеяние на ядрах или неупругое ядерное резонансное рассеяние) – относительно новая экспериментальная техника для исследования динамики конденсированных сред (см. [52, 53] и ссылки там). В отличие от других традиционных методов исследования динамики кристаллической решетки (КРС, ННР и др.), неупругое рассеяние на ядрах не дает информации о фоновых дисперсионных соотношениях, однако позволяет напрямую измерять плотности фоновых состояний. Важно, что техни-

ка применима для образцов в любых агрегатных состояниях. На **рис. 1.6** для примера показан спектр ПКС, измеренный в [54] методом неупругого рассеяния на ядрах в замороженном толуоле с примесью молекул ферроцена.

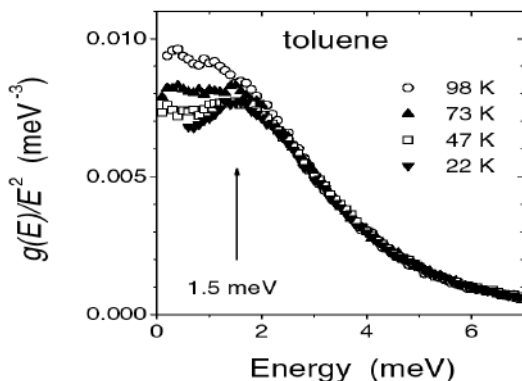


Рис. 1.6. Плотность колебательных состояний $g(E)$ в замороженном толуоле с примесью молекул ферроцена, измеренная при различных температурах методом неупругого рассеяния рентгеновского излучения на ядрах примесных молекул. Результаты приведены в виде зависимости $g(E)/E^2$ для того, чтобы продемонстрировать возрастание ПКС над дебаевским спектром в области низких частот. Стрелка показывает положение максимума бозонного пика. (Взято из [54].)

Сильное резонансное взаимодействие рентгеновского излучения с примесными ядрами обеспечивает высокую интенсивность рассеяния, что позволяет реализовать высокую точность результатов и малое время измерения. Перечисленные преимущества позволяют исследовать динамику решетки в процессе фазовых или структурных переходов в исследуемом образце. Вместе с тем техника рассеяния на ядрах не лишена традиционной проблемы пространственного усреднения по большому количеству элементарных возбуждений.

§ 1.2.2. Оптическая спектроскопия примесного центра

Большой объем информации о динамике стекол может быть получен путем исследования электронных спектров примесных хромофорных молекул, помещенных в аморфные матрицы, поскольку электронные спектры очень

чувствительны к взаимодействию хромофора с окружающей средой (для обзора см. [13, 14, 55]). В этом случае примесный центр выступает в роли *спектрального зонда*, с помощью которого можно исследовать процессы в матрице. Согласно проведенным исследованиям спектр хромофорной молекулы представляет собой:

- а) острую *бесфононную линию (БФЛ)*, соответствующую чисто электронному переходу в примеси без изменения числа фононов матрицы (т.н. оптический аналог эффекта Мессбауэра) и
- б) относительно широкое *фононное крыло (ФК)*, обусловленное фотопереходами в примеси с рождением/уничтожением фононов матрицы.

Происходящие в матрице динамические процессы (в частности, переходы в ДУС) будут проявляться в изменении параметров БФЛ – *спектральной динамики* примесных центров.

Однако наряду с большими возможностями спектроскопия примесного центра имеет ряд проблем. Во-первых, примесные молекулы, внедряемые в твердотельную матрицу в качестве зондов, могут вносить возмущения в структуру матрицы. Во-вторых, каждый примесный центр в силу значительной локальной неоднородности стекла находится в отличающихся условиях, которые определяются локальным окружением данного хромофора. По этой причине частоты БФЛ различных хромофорных молекул будут иметь значительное распределение. Таким образом, спектры разных примесных центров будут сдвинуты относительно друг друга по частоте – результирующий спектр ансамбля хромофоров будет подвержен т.н. неоднородному уширению (см., напр., [56]). Неоднородно уширенный спектр (**рис. 1.7**), измеренный методами традиционной спектроскопии, будет формироваться из множества перекрывающихся однородных линий (**рис. 1.7**), сдвинутых относительно друг друга по частоте.

В случае неупорядоченных веществ эффекты неоднородного уширения спектров, возникающие из-за наличия локальной неоднородности, сильно ограничивают возможности исследования таких объектов методами классической спектроскопии. Разработанные после появления лазеров методы селек-

тивной лазерной спектроскопии, такие как выжигание стабильных спектральных провалов [57, 58] и селективное лазерное возбуждение спектров люминесценции [59, 60], позволяют частично устранить указанный эффект, а именно – измерить однородную ширину спектра монохроматического ансамбля примесных молекул с близкими частотами переходов.

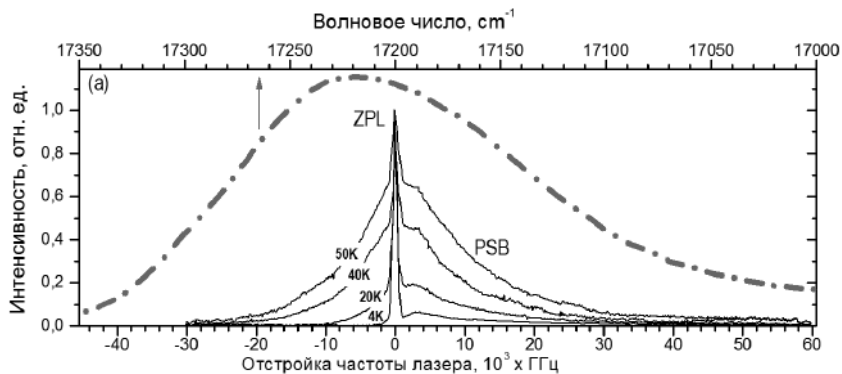


Рис. 1.7. Неоднородно уширенный (штрихпунктирная линия, измерен при 4 К) и однородно уширенные тонкоструктурные спектры люминесценции (сплошные линии) для Mg-октаэтилпорфина в полистироле при температурах 4 К, 20 К, 40 К и 50 К. Исходные данные получены из [61]. ZPL – бесфононная линия (БФЛ), PSB – фононное крыло (ФК)

Информацию о ширине однородной линии примесных центров в аморфной матрице получают также методом оптического фотонного эха (ФЭ) [15, 62], дающим информацию о ширине однородной линии в виде времени оптической дефазировки T_2 . ФЭ позволяет полностью устранить временное усреднение и достичь ультравысокого временного разрешения (вплоть до единиц фемтосекунд). Таким образом, использование метода ФЭ позволяет получить информацию о релаксационных процессах в твердом теле, обусловленных быстрыми динамическими процессами, в частности, измерять время оптической дефазировки, вызываемой элементарными возбуждениями фононного типа (напр., НЧМ), и отделить их от медленных процессов с участием ДУС (см., напр., [1, 2, 63] и ссылки там).

Существенным ограничением перечисленных методов является то обстоятельство, что они дают усредненные по большому количеству примес-

ных центров данные. В случае аморфных веществ, которым присуща значительная пространственная и энергетическая локальная неоднородность, указанное усреднение может приводить к значительным потерям информации об изучаемых процессах. Появившийся двадцать лет назад метод спектроскопии одиночных молекул [16, 17] позволяет полностью устранить этот недостаток и дает возможность получать уникальную информацию о свойствах твердотельной аморфной матрицы на уровне отдельной примесной молекулы и ее ближайшего окружения (см., напр., [1, 2, 64] и ссылки там).

§ 1.2.3. Универсальность динамических свойств аморфных сред

Широкий круг некристаллических твердотельных материалов (от полимеров и стекол до биологических сред и нанообъектов) характеризуется сложной внутренней структурой, которая может сильно отличаться на микроскопическом уровне. Локальная неупорядоченность и неоднородности, присущие таким средам, приводят к появлению динамических свойств, фундаментально отличающихся от соответствующих характеристик высокоупорядоченных кристаллических веществ. Одной из наиболее поразительных и загадочных особенностей неупорядоченных твердотельных сред является ярко выраженная универсальность их свойств при низких (криогенных) температурах. Как показали многочисленные эксперименты (рис. 1.8), при низких температурах динамические свойства подавляющего большинства некристаллических диэлектрических материалов качественно не зависят от физической структуры и химического состава материалов [65].

Как уже обсуждалось выше, неупорядоченные твердотельные среды при температурах ниже 1–2 К проявляют такие аномальные свойства, как линейная зависимость удельной теплоемкости и квадратичная зависимость теплопроводности от температуры, аномалии в поглощении ультразвука и электромагнитного излучения, нелинейные эффекты типа насыщения поглощения и многие другие необычные явления (см., напр., [6, 7]). Аморфные материалы обладают рядом универсальных специфических свойств, отличающих их от кристаллических ве-

ществ и при более высоких температурах. К числу таких свойств, например, относятся: дополнительный к акустическим фононам и ДУС вклад в теплоемкость при температурах от единиц до нескольких десятков градусов Кельвина [30], наличие плато в температурной зависимости теплопроводности в области 10 К [31], линейное уменьшение скорости звука при повышении температуры в области выше нескольких градусов Кельвина [32], наличие бозонного пика в низкочастотном комбинационном рассеянии света [40, 42] и ряд других эффектов. Наблюдаемая в большом количестве экспериментов универсальность аномальных динамических свойств неупорядоченных твердотельных сред при низких температурах послужила одной из причин того факта, что в литературе все неупорядоченные диэлектрические материалы стали часто называть «стеклами».

Проведенные исследования явно указывали на то, что наблюдаемые аномальные свойства неупорядоченных сред обусловлены не конкретным строением изучаемого вещества, а самим фактом наличия беспорядка во внутренней структуре таких сред. Вопрос о том, почему объекты, кардинально отличающиеся по своей природе, демонстрируют универсальный характер протекания динамических процессов при низких температурах, не имеет однозначного ответа и остается актуальным вплоть до настоящего времени.

Универсальные низкотемпературные динамические свойства стекол предсказываются в рамках широко распространенной модели туннелирующих двухуровневых систем [26, 66]. Модель ДУС описывает большинство экспериментальных результатов, полученных при температурах $T < 1\text{--}2$ К. Разработанная позже модель мягких потенциалов позволяет объяснить обнаруженные свойства в более широком диапазоне низких температур (до десятков градусов Кельвина) [67]. Обе упомянутые модели, однако, построены на чисто феноменологической основе и не рассматривают микроскопическую природу среды и элементарных низкоэнергетических возбуждений.

Систематический анализ низкотемпературных свойств стекол, проведенный в [68], объясняет наблюдаемую универсальность свойств стекол как коллективный эффект: коллективная динамика атомов в неупорядоченной

среде проявляется в слабой зависимости характеристик от микроскопической структуры объекта. Модель, разработанная в [69], приписывает наблюдаемые свойства эффекту взаимодействия низкоэнергетических элементарных возбуждений. Авторы другой теории, разработанной в [70], предполагают, что универсальность динамических свойств стекол при низких температурах объясняется коллективной природой потенциальной поверхности стекла.

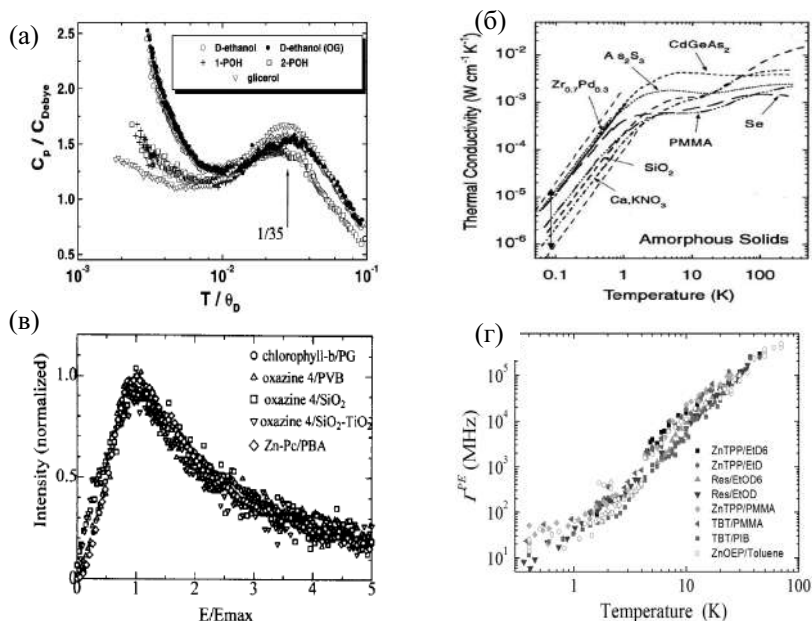


Рис. 1.8. Экспериментальные результаты, демонстрирующие универсальность низкотемпературных динамических свойств неупорядоченных твердотельных сред. (а) Температурные зависимости теплоемкости для ряда молекулярных стекол [71]. (б) Температурные зависимости теплопроводности для ряда стекол и полимеров [33]. (в) Бозонный пик для ряда примесных неупорядоченных твердотельных систем, измеренный методом лазерного сужения линий флуоресценции [72]. (г) Температурные зависимости обратного времени оптической дефазировки, измеренные методом фотонного эха [63]

Большинство из характеристик (вязкость, скорости релаксации, хрупкость и т.п.), описывающих внутреннюю динамику неупорядоченных твердотельных сред при более высоких температурах (в районе температуры стеклообразования), определяются конкретной структурой и химическим со-

ставом материала (см., напр., [73, 74] и ссылки там). Более того, в серии работ было обнаружено, что некоторые неупорядоченные среды (напр., протеины [75]) даже при низких температурах проявляют динамику, качественно отличающуюся от динамики, традиционно наблюдаемой в стеклах и описываемой разработанными к настоящему времени моделями.

Одна из причин наблюдаемой универсальности динамических свойств стекол связана, по всей видимости, с тем фактом, что подавляющему большинству экспериментальных методов, использовавшихся до настоящего времени, присуще значительное усреднение по макроскопическому объему образца и по времени. Такой объем включает огромный ансамбль элементарных возбуждений. Однако в сложных твердотельных объектах, которым присущ внутренний беспорядок, локальные характеристики материала (в частности, индивидуальные параметры элементарных возбуждений) могут значительно отличаться и характеризуются широкими распределениями. Усреднение по указанным распределениям приводит к значительному сглаживанию или даже к полной потере информации о микроскопических особенностях образца. В результате традиционные методы не позволяют получать прямые экспериментальные данные о микроскопической природе динамических процессов в неупорядоченной твердотельной среде.

СОМ предоставляет уникальную возможность естественным образом устранить усреднение по макроскопическому объему образца. Индивидуальные спектры одиночных хромофорных молекул, внедренных в прозрачную твердотельную матрицу в качестве спектральных зондов, содержат информацию о локальной динамике матрицы в ближайшей (нанометровой) окрестности молекулы. Таким образом, использование СОМ открывает возможность пролить свет на связь микроскопической структуры и химического состава материала с локальной динамикой, а также с макроскопическими характеристиками вещества.

1.3. Модели низкотемпературной динамики стекол

§ 1.3.1. Модель туннелирующих двухуровневых систем (ДУС)

Неупорядоченные твердотельные среды по сравнению с кристаллами имеют намного более сложную внутреннюю структуру, что значительно усложняет задачу количественного описания динамических процессов в таких средах. Тем не менее в 1971 г. Андерсон (P.W. Anderson) и соавторы [8] и, независимо, Филипс (W.A. Philips) [9] выдвинули идею о возможности описания динамических процессов в стеклах с помощью концепции элементарных низкоэнергетических возбуждений. В рамках этой модели предполагается, что при низких температурах на сложной многомерной потенциальной поверхности стекла заселены главным образом самые низкоэнергетические уровни. Это обстоятельство позволяет предположить, что поверхность может быть заменена набором двухуровневых систем. Понятие ДУС, лежащее в основе данной модели, является чисто феноменологическим и соответствует переходам атомов или групп атомов между двумя локализованными низколежащими изолированными уровнями на потенциальной поверхности вещества (*переходы на внешние уровни внутри модели не рассматриваются*). Эти уровни разделены потенциальным барьером, который преодолевается путем туннелирования с испусканием или поглощением фонона. В модели предполагается, что при низких ($T < 2$ К) температурах плотность состояний ДУС существенно превышает плотность состояний акустических фононов. Поэтому динамические процессы в стеклах, происходящие при таких температурах, определяются динамикой ДУС. Таким образом, вся сложность многомерной потенциальной поверхности стекла заменяется набором ДУС и широкими распределениями их индивидуальных параметров.

Микроскопическая природа ДУС и механизм их формирования до сих пор не ясны. Редким исключением являются несколько систем с т.н. хорошо определенными ДУС (напр., некоторые силикатные стекла [76], кристаллы KBr с примесью Li [77] и органические примесные кристаллы бензойной ки-

слоты [78, 79]), в которых косвенно удастся связать конкретную микроскопическую природу матрицы с параметрами ДУС. Интуитивное понимание природы ДУС облегчается при рассмотрении результатов работы [80], в которой была построена двумерная модель стекла, состоящего из шарообразных частиц («атомов») двух размеров. На **рис. 1.9** показаны два варианта образования ДУС в таком гипотетическом стекле.

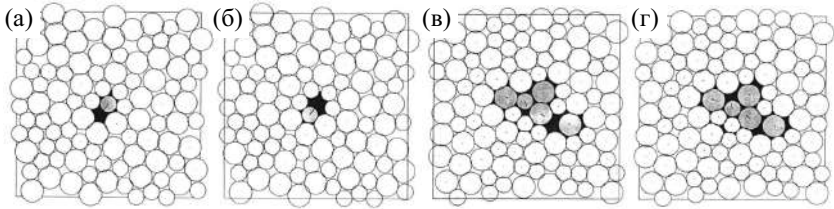


Рис. 1.9. Двумерная модель стекла и образование ДУС, состоящих из одного «атома» (а, б) и из группы «атомов» (в, г). (Взято из [80])

Из рисунка видно, что в моделируемом стекле ДУС состоят из одного или пяти атомов, совершающих прыжки между двумя положениями равновесия путем туннелирования.

Оператор Гамильтона для ДУС в локализованном представлении может быть записан в виде:

$$\mathbf{H}_{\text{ДУС}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} A & -J \\ -J & -A \end{pmatrix}, \quad (1.3)$$

где A – асимметрия ДУС и J – туннельный матричный элемент, который выражается через параметры двухъямного потенциала, описывающего ДУС:

$$J = \hbar \omega_0 e^{-\lambda} = \hbar \omega_0 \exp\left(-\frac{d}{\hbar} \sqrt{2mV}\right), \quad (1.4)$$

здесь λ – параметр туннелирования, m – некая эффективная масса ДУС, V – высота барьера, $\hbar \omega_0$ – нулевая энергия, d – расстояние между ямами в конфигурационном пространстве (см. **рис. 1.10**). Таким образом, каждая ДУС может быть характеризуема парой внутренних параметров A и J или A и λ .

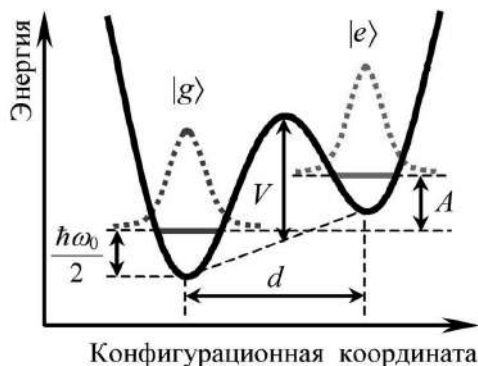


Рис. 1.10. Двухъямный потенциал, описывающий ДУС. Точечные линии – волновые функции основного $|g\rangle$ и возбужденного $|e\rangle$ состояний

Следует отметить, что в некоторых случаях ДУС удобнее характеризовать парой других параметров: энергией расщепления E и полной скоростью релаксации ДУС K (сумма скоростей переходов между уровнями $|g\rangle$ и $|e\rangle$ в обоих направлениях) [81], которые связаны с параметрами A и J следующими соотношениями:

$$E = \sqrt{A^2 + J^2}, \quad (1.5)$$

$$K = cEJ^2 \coth\left(\frac{E}{2kT}\right), \quad \text{где} \quad c = \left(\frac{2\gamma_t^2}{v_t^2} + \frac{\gamma_l^2}{v_l^2}\right) \frac{1}{2\pi \rho_m \hbar^4}, \quad (1.6)$$

здесь c – константа взаимодействия ДУС-фонон; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; γ_t (γ_l) и v_t (v_l) – поперечные (продольные) составляющие потенциала деформации и скорости звука соответственно; ρ_m – объемная плотность ДУС; \hbar – постоянная Планка.

Необходимо отметить, что выражение (1.6) справедливо только для *однофононного* механизма взаимодействия ДУС с «фононной баней» (когда процесс изменения состояния ДУС происходит с рождением или уничтоже-

нием одного теплового фонона) и при условии *независимости динамики* ДУС друг от друга. Вклады двухфононного [82], а также активационного механизмов релаксации (т.е. надбарьерных переходов) [83, 84] при низких температурах существенно ниже и в рамках стандартной модели низкотемпературных стекол не рассматриваются.

Макроскопические свойства стекол при низких температурах определяются ансамблем ДУС. Таким образом, важную роль приобретают принимаемые в теории законы распределения ДУС по параметрам.

Одним из базисных предположений *стандартной модели ДУС* является утверждение о широком и равномерном распределении ДУС по параметрам A и λ :

$$P(A, \lambda) = \begin{cases} \text{const}, & 0 \leq A \leq A_{\max}, \lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}, \\ 0, & \text{во всех остальных случаях,} \end{cases} \quad (1.7)$$

или для параметров A и J :

$$P(A, J) = P_0 \begin{cases} J^{-1}, & 0 \leq A \leq A_{\max}, J_{\min} \leq J \leq J_{\max}, \\ 0, & \text{во всех остальных случаях,} \end{cases} \quad (1.8.1)$$

где нормировочный коэффициент P_0 :

$$P_0 = \frac{1}{A_{\max} \ln(J_{\max}/J_{\min})}. \quad (1.8.2)$$

Здесь A_{\max} , J_{\max} , J_{\min} – предельные параметры модели, характеризующие диапазоны изменения параметров A и J . Данные пределы выбираются согласно модели так, что

$$A_{\max}, J_{\max} \gg kT, \quad (1.8.3)$$

$$J_{\min} \ll 1/\sqrt{2ckT\tau_{\text{exp}}}, \quad (1.8.4)$$

где τ_{exp} – наибольшее из реализуемого времени измерения. Таким образом, модель опускает те ДУС, вероятность прыжков в которых мала, поскольку их энергия расщепления существенно превышает энергию тепловых фононов,

а также те «медленные» ДУС, вероятность прыжка в которых в течение времени эксперимента также чрезвычайно мала (более подробно см. [85, 86]). Как было показано в [86], ни одна из измеряемых величин внутри модели, если они выбраны правильно, не зависит от значений указанных пределов. Предположение о распределениях вида (1.7, 1.8.1) было сделано на основе общих физических представлений о природе стекла и не может рассматриваться как единственно верное.

Как показывают результаты многочисленных исследований, выполненных за прошедший период, разработанная модель не только хорошо описывает аномальное поведение теплоемкости и теплопроводности, но и позволяет успешно объяснить аномальные акустические [81, 87, 88] и электрические [89] свойства аморфных материалов.

Использование указанных распределений позволило описать большинство экспериментальных данных. Однако целый ряд экспериментальных результатов не удалось объяснить в рамках стандартной модели ДУС. Для объяснения некоторых из обнаруженных аномалий было предложено заменить равномерные распределения вида (1.7) нормальными (описываемыми функциями Гаусса) или степенными распределениями вида $P(A, J) \sim A^\mu J^{\nu-1}$, где μ и ν – феноменологические параметры стекла.

§ 1.3.2. Низкотемпературная колебательная динамика стекол

Как уже упоминалось выше, неупорядоченные твердотельные материалы проявляют внутреннюю динамику, качественно отличающуюся от соответствующего поведения кристаллов и при более высоких температурах – в т.н. промежуточном диапазоне низких температур (от нескольких единиц до нескольких десятков градусов Кельвина). Одной из наиболее актуальных проблем в указанной области является исследование феномена бозонного пика – аномального возрастания плотности колебательных состояний в низкочастотном (до нескольких десятков см^{-1}) спектральном диапазоне по сравнению с ПКС, предсказываемой моделью Дебая (1.1). К настоящему

времени созданы и используются различные модели и подходы, в частности, модели сильно- и слабозатухающих акустических волн, модели фрактонов, модели с разбросом динамических параметров акустических мод, модели локализованных и квазилокализованных мод, модели мягких потенциалов и др. (см. подробный обзор Н.В. Суровцева в [35]). Одним из ключевых вопросов в понимании микроскопической природы этих возбуждений является вопрос об их локализации.

В физике твердого тела хорошо известна концепция низкочастотных «квази- (или псевдо-) локализованных» колебательных мод (НЧМ) [29]. В кристаллах, согласно стандартным предположениям, НЧМ возникают вокруг примесей или точечных дефектов. Вследствие связи этих возбуждений с низкочастотными модами решетки НЧМ не являются абсолютно локализованными модами, а должны рассматриваться как квазилокализованные моды. Это означает, что колебательные движения атомов в упомянутых модах распределены в ближайшей окрестности примесей: амплитуда колебаний атомов, вовлеченных в элементарное возбуждение, спадает *квазиэкспоненциально по мере удаления* от центра колебательной моды. В случае кристаллов хорошего качества, легированных одним видом примесных центров, наблюдаются НЧМ с близкими параметрами. Поэтому точная информация об индивидуальных особенностях этих мод не важна: для корректного описания динамики кристалла достаточно знать средние значения параметров мод. В случае же неупорядоченных твердотельных сред ситуация меняется: НЧМ возникают благодаря неоднородности матрицы и присущи всем неупорядоченным материалам [90, 91, 92]. НЧМ рассматривают обычно как своеобразные точечные «дефекты», образованные сильными локальными нерегулярностями в структуре неупорядоченной среды. В этом случае можно ожидать широкое распределение локальных параметров НЧМ, что подтверждается экспериментальными результатами.

Нужно отметить, что до сих пор отсутствует общепринятая теория, описывающая НЧМ в стеклах. Не известны микроскопическая природа этих мод и механизмы взаимодействия с другими элементарными возбуждениями.

Важным вопросом в понимании природы НЧМ является вопрос о связи между микроскопической природой НЧМ и БП в стеклах.

Для объяснения физической природы НЧМ и БП в неупорядоченных средах было предложено большое число теоретических моделей [11, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]. В их основе лежит общее предположение, что и НЧМ, и БП являются следствием локальной неоднородности и присущи всем стеклам. В то же время нет общего согласия между приближениями, поскольку различные модели основаны на различных концепциях.

Для объяснения динамических свойств стекол в широком температурном диапазоне была развита модель мягких потенциалов (ММП) [93, 101], которая рассматривает ДУС и НЧМ в рамках общего приближения. ММП была предложена как обобщение феноменологической модели ДУС и использует предположение о существовании сильно ангармонических двухъямных потенциалов, описываемых полиномом 4-й степени:

$$V(x) = E_0 \left[\eta \left(\frac{x}{a} \right)^2 + \xi \left(\frac{x}{a} \right)^3 + \left(\frac{x}{a} \right)^4 \right], \quad (1.9)$$

где параметры η и ξ имеют широкое распределение $P(\eta, \xi) \sim \eta$, a – длина порядка межатомного расстояния. ММП успешно объясняет экспериментальные данные по динамике стекол в широком температурном диапазоне и может быть рассмотрена как обобщение модели ДУС.

Другие теоретические модели рассматривают стекла как структуры, состоящие из областей нанометровых размеров (кластеров, капель) [102, 103, 104], или как аperiодические кристаллы с мозаичной структурой [25], даже если среда однородна в макроскопическом объеме. НЧМ при этом рассматриваются как колебания атомных кластеров, микроскопическая природа которых остается непонятной. Предполагается, что движения, ответственные за появление БП, имеют ту же природу, что и НЧМ.

В альтернативных теориях НЧМ рассматриваются как распространяющиеся плоские волны с малой длиной свободного пробега [105, 106], т.е.

предполагается, что НЧМ, так же как и фононы, являются возбуждениями коллективного типа.

Ряд теорий рассматривают НЧМ в неупорядоченных средах как диффузионные возбуждения. В этом приближении НЧМ описываются бегущими плоскими волнами с сильно флуктуирующим волновым вектором, который хаотично движется (диффундирует) в импульсном пространстве [107].

По всей видимости, реальная модель низкотемпературной колебательной динамики стекла должна включать в себя различные элементы из вышеперечисленных теорий. Например, авторы работы [108] рассмотрели возможность одновременного существования коллективных распространяющихся и локализованных мод и показали, что такая ситуация могла бы быть причиной аномальных колебательных свойств стекол. Необходимо заметить, что теории, развитые к настоящему моменту, по большому счету, феноменологические, а поэтому не ясно, насколько корректно они описывают процессы в стеклах.

Появление мощной электронно-вычислительной техники привело к бурному развитию *ab-initio* моделирования динамических процессов в неупорядоченных твердотельных системах. Определив феноменологически микроскопические свойства взаимодействия отдельных атомов вещества, численное моделирование позволяет в том или ином приближении предсказать поведение всей группы атомов, т.е. описать макроскопические характеристики неупорядоченного твердотельного материала (см., напр., 105, 109, 110, 111). Следует отметить, однако, что численный эксперимент не лишен ряда проблем, которые в ряде случаев играют принципиальную роль (напр., значительное увеличение машинного времени с увеличением числа частиц, фундаментальная проблема связи рассчитанных микроскопических параметров с привычными макроскопическими характеристиками и др.). Тем не менее моделирование позволяет пролить свет на ряд важных вопросов, касающихся динамики НЧМ и в целом низкотемпературной динамики стекол. Так, например, проведенные в [110, 111] численные расчеты позволили оценить

характерное количество атомов, участвующих в НЧМ (~20–100). Это открыло путь к решению одного из центральных вопросов, касающихся природы НЧМ в стеклах, который связан с их пространственной протяженностью (т.е. размером локализации в случае квазилокальных мод или же величиной среднего свободного пробега в случае коллективных плоских волн).

Теории, основанные на различных концепциях, предсказывают разные значения для характерных размеров НЧМ. Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо выяснить внутреннюю структуру аморфных твердотельных сред. Эксперименты с использованием нейтронной и рентгеновской дифракции показали, что аморфные материалы не являются полностью неупорядоченными, а характеризуются ближним порядком в диапазоне расстояний до нескольких нанометров. Поэтому некоторые теории полагают, что размер квазилокализованных НЧМ в стеклах близок к этому диапазону расстояний. Другие же модели предполагают, что средний свободный пробег колебательных плоских волн составляет несколько длин волн.

Доступные экспериментальные данные не дают однозначную информацию о микроскопической природе и размерах НЧМ и происхождении БП. Анализируя одинаковые данные, авторы двух независимых исследований пришли к противоположным заключениям: в работе [112] БП в силикатном стекле был приписан локализованным возбуждениям, а в работе [113] он был объяснен поперечными акустическими модами. КРС позволяет получить информацию о спектре НЧМ, но такой спектр взвешен на коэффициент фотон – фононной связи $C(\omega)$, частотная зависимость которого сама по себе является предметом активных исследований. ННР позволяет измерить ПКС, а также оценить размеры локализации НЧМ. Однако оценки размера локализации весьма приближенны, поскольку микроскопическая природа НЧМ и механизм их взаимодействия с нейтронными пучками не известен.

Одной из основных причин обсуждаемых противоречий является то обстоятельство, что всем традиционным экспериментальным методам присуще усреднение по большому ансамблю возбуждений, что приводит

к значительным потерям информации о микроскопической природе динамики. Таким образом, принципиальное значение приобретает возможность измерения локальных (индивидуальных) параметров колебательных возбуждений в аморфных средах.

§ 1.3.3. Локальные структурные релаксации при низких температурах

Важными вопросами физики стекол являются вопросы о процессе стеклообразования и структурных релаксациях. Модели низкотемпературной динамики стекол, как правило, не учитывают возможное изменение формы потенциальной поверхности аморфного тела, связанное с наличием в среде необратимых структурных релаксаций. В рамках этих моделей считается, что сложная многомерная потенциальная поверхность стекла не меняется при изменении температуры, а происходят лишь обратимые переходы между уровнями энергии на указанной поверхности. Естественно предположить, что процессы структурной релаксации, которые должны возрасть с температурой, должны приводить к соответствующим изменениям формы потенциальной поверхности среды, и эти изменения должны носить необратимый характер. Имеющихся экспериментальных данных о связи процессов структурной релаксации в стеклах с необратимыми изменениями формы потенциальной поверхности этих сред явно недостаточно для полного понимания этих процессов. В частности, отсутствуют методы исследования, а следовательно, данные о природе таких процессов на микроскопическом уровне.

1.4. Взаимодействие примесных молекул с матрицей

С начала 80-х гг. XX в. для исследований динамики стекол стали широко использовать селективные методы оптической лазерной спектроскопии примесного центра в неупорядоченных (в частности, полимерных) матрицах. Большинство исследований проводилось с использованием метода ВП [13, 114, 115, 116, 117, 122] и разновидностей ФЭ (см, напр., [86, 118, 122] и ссылки там). В последние годы для этих целей стала применяться СОМ (см., напр., [1, 2, 64, 122] и ссылки там). Эти методы существенно расширили понимание динамических процессов в стеклах и способствовали развитию теорий, описывающих взаимодействие примесного центра с матрицей.

Как показывают эксперименты [119], спектральные линии примесных центров при низких температурах уширены по сравнению с кристаллическими матрицами для широкого круга аморфных материалов – неорганических и органических стекол, полимеров. При низких температурах (ниже нескольких градусов Кельвина) такое уширение обычно приписывают взаимодействию электронных переходов примесных центров с туннелирующими ДУС аморфной матрицы. При более высоких температурах однородное уширение спектров объясняют взаимодействием примесных центров с возбуждениями колебательного типа. В данном разделе мы обсудим основные положения использованных в работе теоретических подходов, описывающих взаимодействие электронных переходов примесных молекул с низкоэнергетическими элементарными возбуждениями неупорядоченной твердотельной среды (ДУС и НЧМ).

В приближении двухуровневого атома с частотой перехода ω_{21} (и соответствующей длиной волны λ_{21}) сечение поглощения свободной молекулы σ при возбуждении линейно поляризованным светом с угловой частотой ω может быть записано как

$$\sigma(\omega) = \frac{\lambda_{21}^2}{4\pi} \Gamma_0 \frac{\Gamma_2}{(\omega - \omega_{21})^2 + \Gamma_2^2 + \Omega^2 \Gamma_2 / \Gamma_2^*} 3 \cos^2(\theta), \quad (1.10)$$

где Γ_0 и Γ_2^* – скорость спонтанного распада и общая скорость релаксации возбужденного состояния, соответственно; Γ_2 – скорость релаксации когерентности, θ – угол между плоскостью поляризации вектора напряженности

возбуждающего поля и вектором дипольного момента перехода, Ω – частота Раби, характеризующая интенсивность взаимодействия поля с молекулой.

При переходе от изолированной молекулы к примесному центру в матрице необходимо рассматривать процессы взаимодействия поглощающего центра с элементарными возбуждениями матрицы.

§ 1.4.1. Электрон-фононное взаимодействие

Теории, описывающие взаимодействие примесного центра с матрицей, получили свое начало с описания взаимодействия примеси с коллективными колебательными возбуждениями в кристаллах – *фононами* [120]. Описание *электрон-фононного* (ЭФ) взаимодействия базируется на адиабатическом либо диабатическом подходах (см. [121, 122] и ссылки там). В случае, когда примесным центром является многоатомная органическая молекула, используется, как правило, адиабатический подход.

В простейшем случае ЭФ-взаимодействие рассматривается в рамках гармонического франк-кондоновского приближения. Взаимодействие примесной молекулы с ансамблем колебательных возбуждений матрицы приводит к появлению в спектре *фононного крыла* (ФК), а также к изменению характеристик (положения, ширины, формы) *бесфононной линии* (БФЛ) [13]. Положение и ширина БФЛ определяются ЭФ-взаимодействием, описываемым оператором **A**, который зависит от ядерных координат атомов матрицы q_j и может быть разложен в ряд:

$$\mathbf{A} = \sum_j V_j q_j + \sum_{jj'} W_{jj'} q_j q_{j'} + \dots, \quad (1.11)$$

где первый член описывает линейное ЭФ-взаимодействие, ответственное за отношение интегральных интенсивностей БФЛ и ФК и сдвиг спектральной полосы, а второй член описывает квадратичное ЭФ-взаимодействие, вызывающее зависящее от температуры однородное уширение спектра и его дополнительный сдвиг [121, 122].

Соотношение между интегральной интенсивностью БФЛ и полной интенсивностью спектральной полосы (БФЛ + ФК) определяется линейным ЭФ-взаимодействием и называется *фактором Дебая – Валлера*:

$$\alpha_{\text{ДВ}} = \frac{I_{\text{БФЛ}}}{I_{\text{БФЛ}} + I_{\text{ФК}}}. \quad (1.12)$$

Температурная зависимость фактора Дебая – Валлера в общем виде может быть выражена как [122]:

$$\alpha_{\text{ДВ}}(T) = \exp\left(-\int_0^{\infty} g(\nu)[2n(\nu)+1]d\nu\right), \quad (1.13)$$

где $g(\nu)$ – плотность фононных состояний системы, $n(\omega)$ – Бозе фактор:

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT)-1}. \quad (1.14)$$

Из двух последних формул видно, что повышение температуры приводит к перекачке интенсивности в ФК. При этом интегральная интенсивность вибронной полосы от температуры не зависит.

Большинство из существующих теорий рассматривают взаимодействие примесных молекул с фононами [122, 123, 124, 125, 126] и псевдолокальными фононами или НЧМ [122, 127] только для хорошо упорядоченных кристаллических сред. Подходы, развитые в теориях ЭФ-взаимодействия в примесных кристаллах, используются и в случае аморфных сред [128, 129], не учитывая, однако, особенности ЭФ-взаимодействия в таких средах.

Как было показано И.С. Осадько (см. монографии [122] и ссылки там) и позднее подтверждено в [127], в общем случае (при любой силе ЭФ-взаимодействия) уширение спектральной линии примесного центра, вызванное квадратичным взаимодействием электронного перехода со спектром возбуждений фононного типа, может быть записано как:

$$\gamma = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} d\omega \ln\{[1 + 4n(\omega)[n(\omega)+1]W^2 g_{(0)}(\omega)g_{(1)}(\omega)\}, \quad (1.15)$$

где W – безразмерная константа силы квадратичного ЭФ-взаимодействия; $g_{(0)}(\omega)$, $g_{(1)}(\omega)$ – безразмерные взвешенные плотности фононных состояний в основном и возбужденном электронном состояниях примеси соответственно.

Здесь $g_{(1)}(\omega)$ и $f_0(\omega)$ выражаются как: $g_{(1)}(\omega) = \frac{g_{(0)}(\omega)}{[1 - W f_0(\omega)]^2 + W^2 g_{(0)}(\omega)^2}$,

$f_0(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\nu g_{(0)}(\nu) P\left(\frac{\nu}{\omega^2 - \nu^2}\right)$, где P – главное значение интеграла.

При рассмотрении взаимодействия электронного перехода примеси с локализованными или квазилокализованными колебательными возбуждениями плотности фоновых состояний описывают обычно узкими функциями (функциями Лоренца или подобными).

В приближении слабой связи ($|W| \ll 1/2\omega_0\tau_0$, ω_0 , τ_0 – частота и время жизни НЧМ соответственно) и в длинноволновом приближении (модуль волнового вектора моды пропорционален ω_0) выражение (1.15) значительно упрощается:

$$\gamma_{\text{НЧМ}}(T) = B \cdot \frac{\exp(-\hbar\omega_0/kT)}{[1 - \exp(-\hbar\omega_0/kT)]^2}, \quad (1.16)$$

где B – константа квадратичного взаимодействия НЧМ с электронным переходом примесной молекулы в случае указанных приближений – выражается через W как:

$$B \sim [W / (\tau_0\omega_0)]^2 / \tau_0. \quad (1.17)$$

При наличии в твердотельном объекте нескольких локализованных колебательных мод уширение спектра определяется суммой вкладов:

$$\gamma_{\text{НЧМ}}(T) = \sum_j B_j \cdot \frac{\exp(-\hbar\omega_j^0/kT)}{[1 - \exp(-\hbar\omega_j^0/kT)]^2}, \quad (1.18)$$

где B_j – константа квадратичного взаимодействия с j -й модой. При этом значения константы взаимодействия для разных мод обычно полагают одинаковыми и рассматривают как параметр системы примесь – матрица.

Как показали многочисленные исследования с использованием различных методов спектроскопии примесного центра, приближение слабой связи и выражение (1.16) удовлетворительно описывает температурное уширение БФЛ в диапазоне от единиц до нескольких десятков градусов Кельвина для широкого круга примесных систем (органических стекол и аморфных полимеров). В ряде случаев для описания температурной зависимости уширения спектров приходится рассматривать взаимодействие с несколькими колебательными модами, значительно отличающимися по частоте. При этом используют выражение (1.18).

Стоит подчеркнуть, что применимость тех или иных приближений (приближения слабой связи, длинноволнового приближения и т.п.) всегда считалась *свойством примесной твердотельной системы как единого целого*. Описывая взаимодействие электронного перехода примесного центра с локализованным колебательным возбуждением матрицы, теории не рассматривали возможность того, что приближение может быть применено только к некоторой части примесных молекул в исследуемом образце, в зависимости от специфических параметров их (молекул) колебательного окружения.

Причина введения такого приближения, по всей видимости, заключается в том, что все данные, имеющиеся к настоящему времени, были получены с помощью традиционных методов спектроскопии примесного центра, которые маскируют существенную часть информации о микроскопической природе взаимодействия электронного перехода примеси с колебательными модами из-за ансамблевого усреднения. Такие эксперименты позволяют установить применимость приближения слабой связи для выбранной системы примесь – матрица как единого целого и не позволяют установить, является ли приближение универсальным для всех молекул в образце. Ансамблевые методы также скрывают важную информацию о зависимости константы связи от частоты колебательного возбуждения $B(\omega_0)$ (или $W(\omega_0)$), а также от расстояния между примесной молекулой и локализованным колебательным возбуждением $B(R)$ (или $W(R)$).

Таким образом, традиционные экспериментальные методы (ВП, ФЭ) позволяют определить лишь эффективные (усредненные по ансамблю НЧМ) значения частоты ω_0 и константы взаимодействия B . Как следствие, вплоть до последнего времени отсутствует информация о зависимости константы B от различных локальных факторов (расстояние между НЧМ и примесью, локальные неоднородности среды, размеры НЧМ и т.п.) и о микроскопической природе взаимодействия примесь – НЧМ.

§ 1.4.2. Стохастическая модель случайных прыжков

Аномалии, отличающие динамику стекол от динамики высокоупорядоченных кристаллических сред при низких (ниже нескольких градусов Кель-

вина) температурах, очевидным образом проявили себя также и в спектроскопии примесного центра. Это привело к необходимости интеграции модели туннелирующих ДУС в теории, описывающие взаимодействие примесных центров с матрицей. К настоящему времени разработан ряд теоретических подходов к описанию взаимодействия примесных центров с ДУС в аморфных средах при низких температурах (см., напр., [88, 130, 131]). Различные модели используют стохастический либо динамический подход. Динамическая теория [122] носит более общий характер, однако для анализа экспериментальных данных часто используют более простые выражения, полученные с использованием стохастического подхода.

Здесь мы кратко изложим основные положения *стохастической модели случайных прыжков*, основанной на модели Клаудера и Андерсона [132]. Модель рассматривает процессы формирования оптических спектров примесных центров, внедренных в аморфную матрицу (рис. 1.11). Подразумевается, что переходы в различных ДУС спонтанны и независимы друг от друга (*стохастическая модель некоррелированных случайных прыжков*).

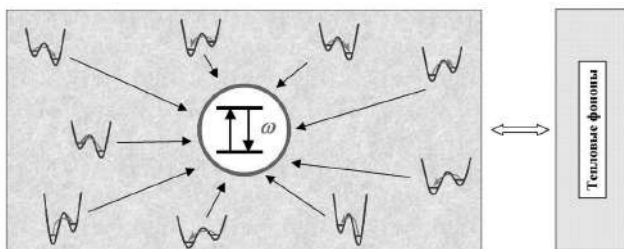


Рис. 1.11. Взаимодействие ДУС с примесным центром (схема)

Туннельные переходы в ДУС приводят к изменению спектров примесных молекул во времени – спектральной диффузии. Как показывают многочисленные исследования, именно динамика ДУС дает определяющий вклад в процессы *спектральной диффузии* при $T < 1\text{--}2\text{ К}$.

В рамках стохастической модели случайных прыжков возбуждение j -й ДУС, вызванное взаимодействием ДУС с тепловыми фононами матрицы, немедленно приводит к сдвигу собственной частоты чисто электронного

перехода примесного центра на величину ν_j . Таким образом, собственная частота электронного 0-0 перехода примесного центра в момент времени t определяется совокупностью независимых переходов во всех окружающих его ДУС и может быть записана в виде:

$$\omega(t) = \omega_0 + \sum_j \zeta_j(t) \nu_j, \quad (1.19)$$

где стохастическая переменная $\zeta_j(t) = 0$ или 1, если в момент времени t j -я ДУС находится в основном или возбужденном состояниях соответственно; ω_0 – частота 0-0 перехода ОМ при условии, что все ДУС, взаимодействующие с ней, находятся в основном состоянии.

Вид выражения, описывающего ν_j , определяется характером взаимодействия примесного центра и ДУС. Природа этого взаимодействия вплоть до настоящего времени остается предметом дискуссий и до конца не понята. Результаты многих работ (см., напр., [88, 132, 133]) показывают, что ДУС ведет себя как «упругий» и электрический диполи. В рамках такого представления ν_j может быть записана в общем виде как:

$$\nu_j \sim \frac{\Delta \vec{M}_j \Delta \vec{M}_{\text{ОМ}}}{r_j^3}, \quad (1.20)$$

где $\Delta \vec{M}_j$ – изменение дипольного момента ДУС, вызванное ее прыжком; $\Delta \vec{M}_{\text{ОМ}}$ – изменение дипольного момента примесной молекулы вследствие ее перехода из основного состояния в возбужденное; r_j – расстояние между ДУС и примесной молекулой. В рамках стандартной модели ДУС полагают, что это взаимодействие описывается выражением [130]:

$$\nu_j = 2\pi \Lambda \frac{A_j \varepsilon_j}{E_j r_j^3}, \quad (1.21)$$

где Λ – константа силы взаимодействия хромофор-ДУС; ε_j – ориентационный параметр (который показывает взаимную ориентацию дипольных моментов, характеризующих j -ю ДУС и примесный центр).

Обычно для простоты полагают, что константа связи Λ является некоторой постоянной величиной, отражающей свойства примесного стекла. Однако последнее выражение при постоянной Λ описывает диполь-дипольное взаимодействие примеси с ДУС лишь приближенно. В частности, оно не

учитывает распределение величины $\Delta\tilde{M}_{\text{ом}}$ в стеклах, вызванное различиями в локальном окружении разных примесных центров. Это подтверждают результаты экспериментов по СОМ в примесных полимерных системах [134], в которых было показано, что в изученных системах значения константы взаимодействия ДУС-хромофор Λ имеют заметное распределение.

В стандартной модели ДУС предполагается, что описываемая аморфная среда макроскопически изотропна и однородна. В соответствии с этим, учитывая, что параметры ДУС не коррелируют друг с другом, распределения по параметрам ε и r могут быть записаны в виде:

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{2} [\delta(\varepsilon - 1) + \delta(\varepsilon + 1)], \quad (1.22)$$

$$P(r) = \begin{cases} 3r^2 / (r_{\text{max}}^3 - r_{\text{min}}^3), & r_{\text{min}} \leq r \leq r_{\text{max}}, \\ 0, & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \quad (1.23)$$

Для распределения по ε удобно выбирать простейшее выражение (1.22). Более сложное выражение приведет в конечном итоге лишь к перенормировке значения константы связи Λ [86, 135, 136].

Пространственное распределение ДУС относительно некоторого примесного центра, приведенное в выражении (1.23), предполагает, что ДУС распределены равномерно в сферической оболочке с радиусами r_{min} и r_{max} . Следует отметить, что в большинстве работ, касающихся ДУС, примесный центр и ДУС представляются точечными объектами, а r_{min} полагается равным нулю. Однако в работе [137] было показано, что результаты модельных расчетов спектров одиночных молекул зависят от значения r_{min} .

В зависимости от деталей используемых приближений, развитие теории предсказывают *квазилинейную температурную зависимость ширины БФЛ* и *логарифмическую зависимость ширины БФЛ от характерного времени измерения*, что позволяет объяснить большинство имеющихся экспериментальных данных. Тем не менее в некоторых экспериментах были обнаружены отклонения от указанных законов. Для объяснения этих отклонений было предложено модифицировать стандартную модель ДУС, изменив распределения ДУС. Таким образом, *модифицированная модель ДУС* предполагает более общие, чем (1.7), распределения по параметрам ДУС:

$$P(A, J) \sim A^\mu J^{\nu-1} \quad (1.24)$$

где μ и ν – некие феноменологические параметры стекла, что позволяет описать большое количество отклонений от стандартной модели. Сравнение с экспериментальными данными давало для феноменологических параметров значения: $\mu \approx 0 \div 0,3$ и $\nu \approx 0 \div 0,25$ [55, 138, 139]. В то же время следует отметить, что существует возможность описания наблюдаемых аномалий в рамках стандартных распределений без внесения указанных дополнительных предположений [86].

Разработанные к настоящему времени теории успешно используются для описания экспериментальных результатов по ФЭ и ВП в стеклах при низких ($T < 3$ К) температурах. В то же время в ряде экспериментов обнаруживаются аномалии, которые не удается объяснить. Так, например, очевидно, что параметры ближайшего окружения хромофорных молекул могут существенно отличаться от параметров остальной матрицы. Однако учесть этот факт в рамках существующих теорий чрезвычайно трудно. Сходные проблемы возникают при рассмотрении распределения значений константы силы взаимодействия ДУС-хромофор и других эффектов, связанных с особенностями микроскопического строения примесного стекла. Все это свидетельствует об актуальности дальнейших исследований низкотемпературной ($T < 2-4$ К) динамики примесных неупорядоченных систем и совершенствования теоретических подходов к этим проблемам.

§ 1.4.3. Влияние примесных центров на динамику матрицы

Вопрос о влиянии примесных молекул на динамику матрицы – один из наиболее важных вопросов спектроскопии примесного центра. Многочисленные экспериментальные исследования низкотемпературной динамики в неупорядоченных средах с помощью ВП и ФЭ показали, что оптические спектры хромофорных молекул позволяют получить информацию о динамике самой матрицы. Однако это выполняется не во всех исследованиях. Например, с помощью метода ФЭ, с одной стороны, было обнаружено совпадение динамических характеристик в двух полимерных матрицах, легированных двумя различными молекулами (ТБТ и ZnТФП), при $T < 3-4$ К, где

преобладает динамика туннелирующих ДУС. С другой стороны, в этих работах констатировалось существенное отличие туннельной динамики для замороженного этанола, легированного молекулами резорфина. Принимая во внимание то, что и ТБТ, и ZnТФП – нейтральные неполярные молекулы, можно предположить, что наблюдаемая разница связана с воздействием ионных молекул резорфина на динамику в их локальном окружении. В работе [140] авторы предположили, что ионные молекулы в неупорядоченных средах приводят к т.н. оболочечному эффекту (англ. *shell-effect*) – существенному изменению динамических параметров матрицы внутри сферической оболочки вокруг примесной молекулы.

Несколько меньше работ посвящено исследованию влияния примесных молекул на колебательную низкотемпературную динамику неупорядоченных твердотельных сред. Экспериментальные результаты говорят о том, что в зависимости от параметров системы примесь – матрица в одних случаях наблюдается влияние хромофорных молекул на колебательную динамику матрицы, а в других – нет. Например, проведенное сравнение эффективных параметров НЧМ в стеклообразующей матрице (D_6 -этанол), легированной двумя различными хромофорами (ZnТФП и резорфин), выявило существенные различия, которые также можно объяснить влиянием ионной молекулы резорфина. В то же время в работе [54] методом резонансного ядерного рассеяния была исследована колебательная динамика четырех аморфных матриц (толуол, этилбензол, дибутилфталат, глицерин), легированных нейтральными молекулами ферроцена. Было найдено, что молекулы ферроцена не влияют заметно на параметры БП, а также не меняют ряд других характеристик материала (статистический структурный фактор, температура стеклования). Кроме того, не было обнаружено концентрационного влияния на колебательную динамику этих матриц.

Влияние примесных молекул на динамику матрицы на уровне ОМ было исследовано в работе [141] на примере матрицы Шпольского (*n*-тетрадекан), легированной тремя различными хромофорами (2,3,8,9-добензоантантрен, террилен и пентацен). Авторы исследовали спектральную диффузию спектров ОМ в замороженном тетрадекане при 1,4 К, анализируя распределение

ширины спектров и зависимости спектральных прыжков от интенсивности возбуждения. Распределения ширины линий для всех трех систем совпали при низких интенсивностях возбуждения. При более высоких интенсивностях, когда нельзя пренебречь эффектами насыщения, возросло число частотных прыжков (светонаведенная спектральная диффузия).

Таким образом, следует заключить, что вопрос о влиянии молекул примеси – один из наиболее принципиальных в спектроскопии примесного центра – требует детальных исследований. СОМ предоставляет уникальную возможность исследовать такое влияние на уровне одиночного примесного центра и его локального окружения.

1.5. Выводы по главе 1

В настоящей главе кратко рассмотрено современное состояние физики динамических явлений в неупорядоченных твердотельных средах при низких температурах, традиционные методы исследования динамики таких сред, а также основные результаты исследований, полученные с помощью различных методик. Показано, что одной из основных проблем в этой области является отсутствие микроскопической информации о природе динамических процессов в таких средах. Представляется, что одним из наиболее перспективных экспериментальных направлений, позволяющих значительно продвинуться в решении указанной проблемы, является спектроскопия одиночных молекул, возможности которой для указанных целей не реализованы в полном объеме вплоть до настоящего времени.

ГЛАВА 2.

СПЕКТРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ (СОМ)

Данная глава посвящена описанию основных принципов одного из самых современных методов оптической лазерной спектроскопии – *спектроскопии одиночных молекул (СОМ)* (см. [1, 2, 18, 19] и ссылки там).

2.1. Основные принципы СОМ

Идея о том, что существует возможность регистрировать излучение флуоресценции от одиночных молекул, впервые была изложена в 1918 г. в работах J. Perrin [142]. Рассуждая о процессах флуоресценции молекул, он пришел к выводу, что возможно зарегистрировать если не отдельные молекулы, то, по крайней мере, флуктуации их плотности.

Потребовалось более 50 лет для того, чтобы эта идея была реализована экспериментально. Первые оптические исследования одиночных квантовых систем были проведены в конце 70-х гг. XX в. в газовой фазе с разряженными атомными пучками и с одиночными ионами в электромагнитных ловушках [143]. Возможность регистрации излучения от одиночных примесных молекул в конденсированных средах появилась позже. Это объяснялось, по крайней мере, двумя причинами: во-первых, окружающая матрица, или растворитель, является мощным источником паразитного излучения, на фоне которого сложно зарегистрировать слабый сигнал от одиночной молекулы; во-вторых, полное количество фотонов, которое может быть излучено молекулой, обычно ограничено фотообесцвечиванием при комнатной температуре или спектральными прыжками при низких температурах (тогда как одиночный ион «живет» до тех пор, пока остается в ловушке). В 1976 г. Хиршфилд (Т. Hirshfeld) сообщил о первом экспериментальном наблюдении флуоресценции ~100 биологических макромолекул, помеченных флуоресцином в полимерной матрице [144]. Появление новых высокочувствительных световых приемников, по-

звolyющих работать в режиме счета фотонов, а также развитие методов эффективного устранения паразитных засветок позволили регистрировать одиночные примесные молекулы. Так, в 1989 г. Мернер (W.E. Moerner) и Кадор (L. Kador) осуществили первое экспериментальное наблюдение спектров поглощения одиночных хромофорных молекул в твердой матрице [16] (рис. 2.3а), а в 1990 г. Оррит (M. Orrit) и Бернард (J. Bernard) (рис. 2.3б) – спектров возбуждения флуоресценции [17].

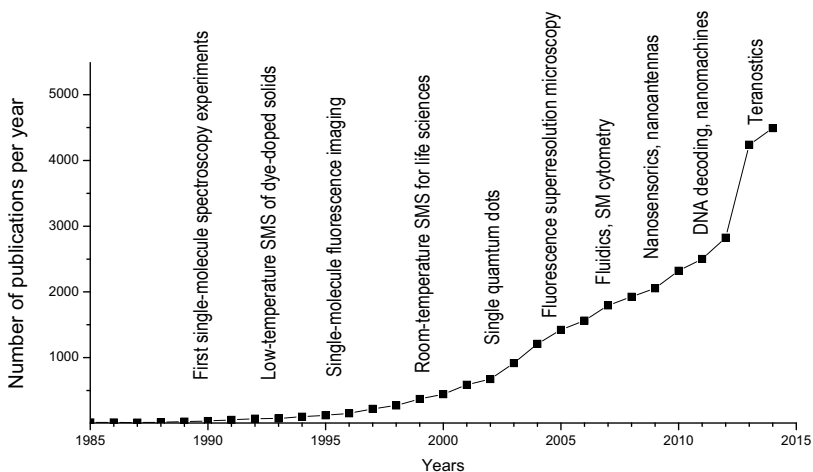


Рис. 2.1. Количество публикаций, содержащих словосочетание “single molecule” (согласно базе данных об индексах цитирования “ISI-Web of Science”). Ключевые направления развития спектроскопии одиночных молекул

Возможность регистрировать спектры одиночных молекул в твердотельной матрице открыли путь к постановке множества экспериментов. В частности, стало возможно получать информацию о динамических процессах в таких матрицах, осуществлять наблюдения за одиночными молекулами в течение больших промежутков времени (что было невозможно в жидких растворах из-за диффузии и течения), устранять вклад вращательных степеней свободы и т.п. С этого времени начались систематические исследования в области спектроскопии одиночных молекул в конденсированных средах (см., напр., [145] и ссылки там). Такие исследования проводятся для изучения

широкого круга явлений в кристаллах, аморфных средах и биологических объектах. **Рис. 2.1** наглядно демонстрирует рост количества исследований в данной области.

Возможность наблюдения спектров одиночных примесных молекул в твердотельной матрице базируется на следующих основных принципах. При низких температурах в неоднородно уширенной полосе поглощения однородные БФЛ молекул сдвинуты по отношению друг к другу из-за различия параметров их микроокружения. **Рис. 2.2** на примере смоделированной ситуации показывает изменение наблюдаемой формы неоднородной полосы поглощения с уменьшением количества поглощающих молекул. В случае большого числа молекул (**рис. 2.2а**) спектр выглядит гладким с небольшими статистическими флуктуациями. При уменьшении числа молекул флуктуации увеличиваются обратно пропорционально корню квадратному от числа молекул. Такая статистическая картина наблюдалась экспериментально в [146]. Наконец, можно так подобрать концентрацию (и область спектра), что в исследуемом объеме образца можно будет исследовать разрешенные индивидуальные спектры примесных центров (**рис. 2.2г**).

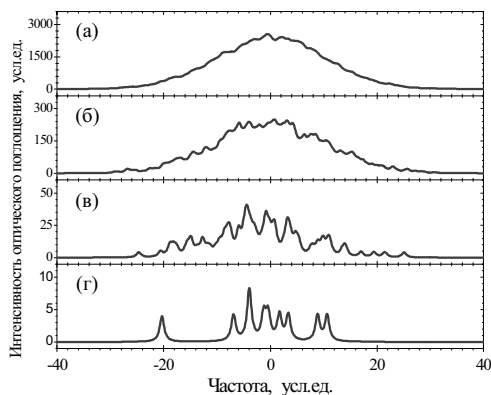


Рис. 2.2. Численное моделирование оптического спектра поглощения образца, содержащего различное число хромофоров: (а) 10 000, (б) 1000, (в) 100, (г) 10 молекул. Спектр каждого хромофора смоделирован функцией Лоренца (ширина – 1 усл. ед.). Положение центра каждой линии выбрано случайным образом в соответствии с распределением Гаусса (ширина распределения – 20 усл. ед.)

Одно из основных требований к экспериментальной технике спектроскопии одиночных молекул – возбуждение малого числа примесных центров – достигается выполнением следующих условий:

- Низкая концентрация примесных молекул.
- Малый возбуждаемый объем образца:
 - (а) путем фокусировки возбуждающего света,
 - (б) путем изготовления образца с малой толщиной.
- Исследования в узком спектральном диапазоне.

Для того чтобы устранить из регистрируемого светового потока фотоны лазерного возбуждения, необходимо использовать в установке специальные схемы строгой фильтрации собранного света. Для этого могут быть применены цветные фильтры, интерференционные фильтры, голографические фильтры, дихроические зеркала и их комбинации. Существенное уменьшение фона при регистрации узких линий излучения может быть достигнуто при использовании монохроматора.

Важнейшим условием для детектирования одиночных молекул является наличие *высокочувствительных детекторов излучения*. Детекторы для регистрации слабого сигнала флуоресценции одиночных молекул используются в режиме счета фотонов и должны иметь низкий темновой шум и высокий квантовый выход. Квантовая эффективность детектирования может достигать 20% для фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) и 75% для лавинных фотодиодов (ЛФД). Одноканальные детекторы (такие, как ФЭУ и ЛФД) имеют высокое временное разрешение и могут быть использованы для измерения времени жизни флуоресценции и корреляционных функций интенсивности. Многоканальные детекторы (такие, как ПЗС-матрицы) имеют низкое временное разрешение, однако синхронное изображение множества молекул дает большое преимущество при статистических исследованиях.

Одной из самых важных проблем СОМ является устранение источников паразитных засветок (фона). Фон может быть результатом несовершенства экспериментальной методики (напр., эмиссия лазера в спектральном диапа-

зоне флуоресценции исследуемой молекулы, остаточное прохождение лазерного света через фильтры или флуоресценция от компонент оптической схемы). Наиболее трудно устранить паразитное излучение от самого образца (напр., рамановское рассеяние, остаточная флуоресценция от примесей-загрязнений, флуоресценция молекул, нерезонансных по отношению к частоте лазера). По этой причине важна чистота приготовления образцов.

Таким образом, экспериментальное исследование спектров одиночных молекул в твердой матрице начинается с хорошего знания спектров и фотофизических свойств макроскопического образца с высокой концентрацией примесных молекул. В отсутствие источников сильных паразитных засветок интенсивность флуоресценции одиночной примесной молекулы в «хороших» системах должна составлять от нескольких сотен до нескольких тысяч отсчетов (зарегистрированных фотонов) в секунду для того, чтобы такой спектр было достаточно легко зарегистрировать.

2.2. Экспериментальные схемы

§ 2.2.1. Детектирование молекул и корреляционные методы

Для детектирования одиночных молекул может быть использована как схема с одноканальным детектором, так и схема люминесцентного микроскопа с многоканальным приемником излучения. Подобные исследования позволяют определить положение ОМ в исследуемом объекте. Интересно, что точность нахождения пространственных координат центра флуоресцентного изображения одиночной молекулы на матричном детекторе не лимитируется дифракцией, а определяется лишь отношением сигнал – шум зарегистрированного спектра (см. [147] и ссылки там).

Данная техника нашла обширное применение в биофизике, где хромофорные молекулы используются в качестве оптических маркеров, позволяющих с высокой точностью отслеживать (англ. *tracking*) положение и/или перемещение биообъектов. Появилась возможность для эффективного анализа динамических свойств объектов и исследования уникальных процессов, ко-

торые в большинстве своем были скрыты при усредненных исследованиях молекулярных ансамблей. Детектирование ОМ позволило, например, наблюдать процесс проникновения вируса в клетку. Быстрое развитие экспериментальной техники для детектирования ОМ распространилось на такие области науки о живой природе, как: эксперименты на одиночных молекулярных биомашинах, анализ и копирование ДНК, реакции ферментов, динамика белков, процессы в живой клетке и т.д. (см. [148, 149, 150] и ссылки там).

Использование техники детектирования затрудняется проблемой идентификации одиночных молекул. Действительно, без дополнительной (напр., спектральной) информации сложно отделить случай излучения (поглощения) одиночного хромофора от соответствующего процесса с участием конгломерата хромофоров. Решение данной проблемы было найдено в исследованиях разнообразных корреляционных зависимостей интенсивности излучения (поглощения).

В простейшем случае анализируется мерцание (англ. *blinking*) флуоресценции хромофора. Очевидно, при фиксированной длине волны в случае одиночного эмиттера имеется, как минимум, два уровня интенсивности излучения (on- и off-интервалы). Анализ распределений времени on- и off-интервалов, а также их зависимостей от температуры и других внешних параметров позволяет получить дополнительную информацию как о самих одиночных эмиттерах, в качестве которых могут выступать атомы, молекулы, ионы, квантовые точки, так и об их локальном окружении (см. для примера [151], а также обзор [152] и ссылки там). Важнейшим преимуществом данной техники является возможность проведения исследований при высоких температурах – вплоть до комнатной.

Корреляционный метод позволяет проводить количественный анализ флуктуаций интенсивности источника излучения [153]. Для этого на некоторой выбранной частоте исследуется автокорреляционная функция

$$g^2(\tau) = \langle I(t) I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2, \quad (2.1)$$

описывающая распределение пар излученных источником фотонов, разделенных временным промежутком τ . Данная техника позволяет проводить ис-

следования во временном диапазоне от нескольких наносекунд до секунд. Так, например, с использованием корреляционных методов были проведены исследования группирования фотонов (англ. photon bunching), связанного с процессами интеркомбинационной конверсии, спектральной диффузии (см. [154] и ссылки там). Основным преимуществом корреляционного метода является высокое временное разрешение.

Детектирование молекул и корреляционные методы в общем случае не подразумевают исследование спектров ОМ, что делает этот подход качественно менее информативным по сравнению со спектроскопией ОМ.

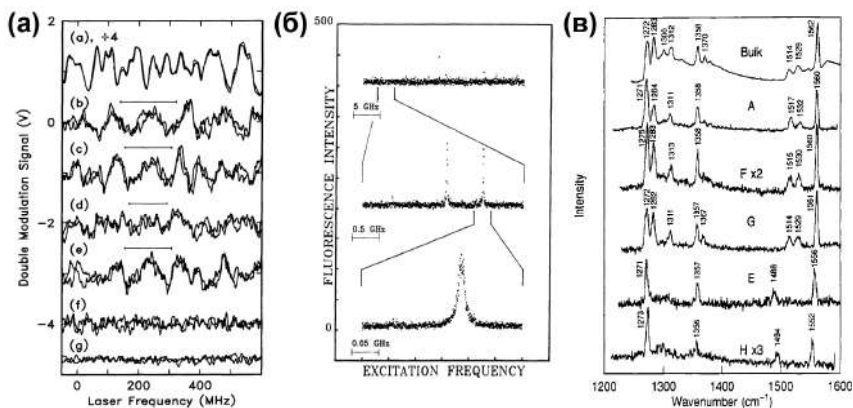


Рис. 2.3. Примеры спектров поглощения (а), возбуждения флуоресценции (б) и флуоресценции (в) одиночных молекул в твердотельных матрицах, взятые из пионерских работ, посвященных развитию методов [16, 17, 155]

§ 2.2.2. Спектры поглощения и возбуждения флуоресценции

Первое наблюдение ОМ в твердотельной матрице было осуществлено в пионерской работе [16] посредством регистрации слабого сигнала поглощения (см. **рис. 2.3а**). Поскольку сечение поглощения ОМ по меньшей мере на 2–3 порядка величины меньше сечения сфокусированного лазерного пучка, сигнал поглощения очень мал по сравнению с уровнем дробовых шумов. Это приводит к серьезным трудностям в использовании спектроскопии поглощения для регистрации спектров ОМ даже при использовании специаль-

ных методов (напр., техники частотной штарковской модуляции и т.п.). Вскоре после этого в [17] было показано, что при регистрации спектров ОМ *методом возбуждения флуоресценции* отношение сигнал – шум радикально увеличивается по сравнению со случаем регистрации таких спектров методом поглощения (ср. **рис. 2.3а** и **2.3б**). Это объясняется тем, что регистрировать сигналы на малоинтенсивном фоне значительно проще, чем выделять малые изменения коэффициента поглощения на интенсивном фоне. В данном случае при перестройке частоты одночастотного лазера регистрируется интегральный сигнал стоксовой компоненты флуоресценции. Зависимость этого сигнала от частоты лазера, по сути, совпадает со спектром поглощения ОМ, однако, в отличие от последнего, обеспечивает высокое значение отношения сигнал – шум. Техника возбуждения флуоресценции, однако, также имеет свои отрицательные стороны. *Во-первых*, затруднены исследования спектров в широком спектральном диапазоне с временным разрешением, поскольку даже современные одночастотные перестраиваемые лазеры не позволяют осуществлять быструю перестройку частоты в широком спектральном диапазоне. *Во-вторых*, как оказалось, лишь узкий круг систем примесь – матрица обеспечивает наличие узкой БФЛ даже при криогенной температуре. Регистрация же БФЛ при комнатной температуре в сложных органических твердотельных средах принципиально не возможна.

Тем не менее именно техника регистрации спектров возбуждения флуоресценции получила наибольшее распространение при исследованиях динамики сложных твердотельных объектов по спектрам примесных хромофорных молекул.

§ 2.2.3. Спектры излучения

Спектры флуоресценции одиночных хромофорных молекул в твердых матрицах были впервые зарегистрированы в 1994 г. [155] для молекул пентацена в паратерфениле и террилена в полиэтилене при криогенных температурах. Частота лазерного излучения, используемого для возбуждения

спектра флуоресценции, выбирается резонансной с частотой электронного 0-0 перехода выбранной молекулы. Далее колебательная структура спектра регистрируется с помощью спектрометра высокого разрешения. Эта техника позволяет выявить тонкую структуру *электронно-колебательных спектров* примесных молекул (**рис. 2.3в**) и тем самым обеспечивает прямой доступ к информации о колебательных уровнях энергии одиночного примесного центра и влиянии локального окружения матрицы на их характеристики. Вплоть до настоящего времени остается дискуссионным вопрос о роли резонансного комбинационного рассеяния в формировании таких спектров. Флуоресценцию рассматривают обычно как процесс, в котором процессы поглощения и излучения фотонов независимы и явно отделяются друг от друга. В свою очередь процесс резонансного КРС – это двухфотонный процесс, в котором процессы поглощения и излучения фотона принципиально не могут быть разделены. Таким образом, вклады могут быть разделены с использованием методов, в которых детектирование излученных фотонов задержано по времени относительно возбуждающих световых импульсов.

Важным преимуществом техники измерения спектров излучения ОМ является возможность одновременной регистрации всего электронно-колебательного спектра молекул. Однако такая регистрация для достижения приемлемого отношения сигнал – шум требует достаточно большого времени накопления сигнала, что ухудшает временное разрешение метода.

§ 2.2.4. Схемы освещения и сбора сигнала

Оптическая установка для исследования спектров возбуждения флуоресценции одиночных молекул в твердых матрицах состоит из оптической системы для возбуждения спектров, оптической системы для сбора излученных фотонов флуоресценции и системы регистрации.

Для возбуждения спектров флуоресценции одиночных молекул в твердых матрицах используют одночастотные одномодовые непрерывно

перестраиваемые лазеры (лазеры на красителе или твердотельные лазеры на кристалле титан-сапфир).

Возможные примеры оптических схем для возбуждения спектров одиночных молекул и сбора их флуоресценции показаны на **рис. 2.4** [145].

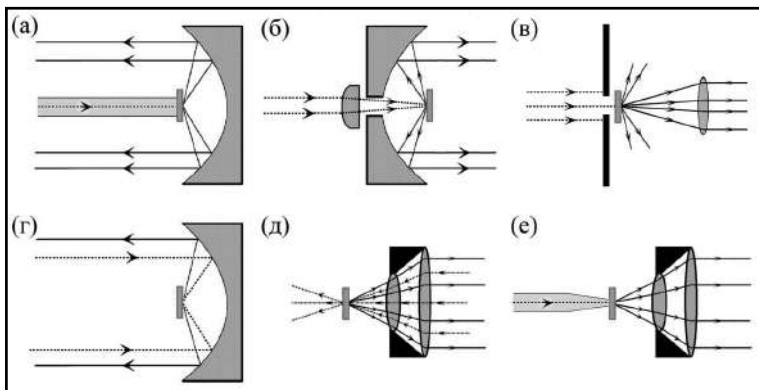


Рис. 2.4. Возможные принципиальные схемы установок для возбуждения спектров одиночных молекул и сбора их флуоресценции. (Взято из [145].) (а) Оптическое волокно + параболическое зеркало. (б) Линза + параболическое зеркало. (в) Малая диафрагма + линза. (г) Конфокальное параболическое зеркало. (д) Конфокальный микробъектив. (е) Микроскоп ближнего поля с заостренным оптическим волокном

(а) Свет от лазера передается к возбуждаемым молекулам по одномодовому оптическому волокну, на конец которого нанесена тонкая пленка образца. Фотоны флуоресценции собираются посредством параболического зеркала. Важное преимущество такой схемы состоит в ее высокой стабильности по отношению к температурным и механическим расстройкам. Кроме того, в этой схеме легко добиться изоляции фотоприемника от попадания излучения лазера. Недостатком схемы является невозможность перемещения луча лазера по отношению к молекуле.

(б) В данной схеме луч лазера фокусируется на образце с помощью небольшой линзы. Поляризация и положение луча могут легко контролироваться и меняться, однако такая схема должна быть очень стабильна к температурным перемещениям образца и линзы по отношению друг к другу.

(в) В этой схеме для ограничения области образца, возбуждаемого лазером, используется малая диафрагма (pinhole), а для сбора флуоресценции – отдельная линза.

(г) Конфокальная схема освещения и сбора излучения, в которой возбуждающий свет фокусируется на образце с помощью того же самого параболического зеркала, с помощью которого собирается излучение флуоресценции молекул.

(д) Конфокальная схема освещения и сбора излучения, в которой фокусировка лазерного луча и сбор фотонов флуоресценции осуществляется посредством специального микрообъектива.

(е) Схема с микроскопом ближнего поля, реализующая пространственное разрешение, превышающее оптический дифракционный предел. В данной схеме возбуждение образца осуществляется посредством заостренного оптического волокна (иглы). Образец сканируется тонким концом волокна на расстоянии нескольких нанометров от поверхности. Такой метод реализуется в сканирующем оптическом микроскопе ближнего поля. Стоит отметить, что применение такой схемы при низких температурах затруднительно по ряду технических причин, и в настоящее время для исследования низкотемпературной динамики неупорядоченных твердотельных сред она практически не используется.

§ 2.2.5. Конфокальная схема с одноканальным детектором

Вплоть до последнего времени в экспериментах по регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ в твердотельных средах в подавляющем большинстве случаев применяли схемы регистрации сигналов с одноканальным фотоприемником, в качестве которого использовались фотоэлектронный умножитель либо лавинный фотодиод. В последнее время такие экспериментальные установки строят на основе конфокального микроскопа. Принципиальная схема установки с одноканальной фоторегистратцией в конфокальном режиме изображена на **рис. 2.5**.

Для возбуждения спектра флуоресценции используется, как правило, одночастотный перестраиваемый лазер, луч которого фокусируется на образце посредством светосильного микрообъектива. Флуоресцентное излучение собирается с помощью этого же микрообъектива и направляется на систему фоторегистрации. Широкополосный интерференционный фильтр и/или отрезающие светофильтры отсекают рассеянное лазерное излучение несмещенной частоты и пропускают стоксовую компоненту спектра флуоресценции детектируемых молекул. Далее излучение направляется на фоточувствительную поверхность одноканального фотоприемника. В такой схеме принцип конфокальности используется как для фокусировки возбуждающего света на объеме образца, так и для сбора фотонов флуоресценции. Для этого используется светосильный микроскопический объектив, помещаемый перед образцом непосредственно в охлаждаемой камере криостата.

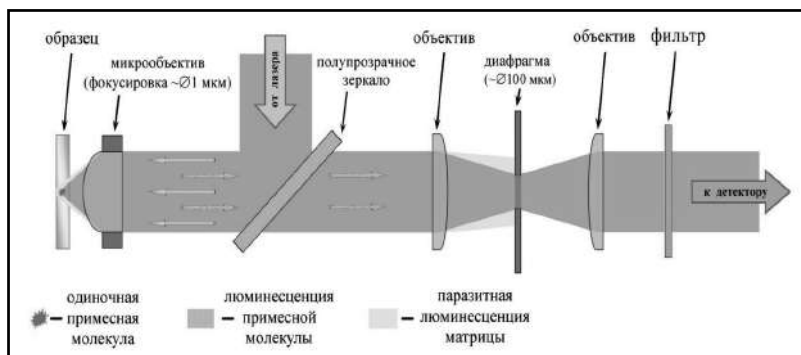


Рис. 2.5. Принципиальная схема возбуждения и регистрации спектров одиночных примесных молекул в твердых матрицах с использованием методики конфокальной регистрации и конфокальной селекции регистрируемого излучения

Радикальное увеличение (до 5 раз) отношения сигнал – шум в данной схеме достигается путем использования методики *конфокальной селекции*, при которой изображение возбуждаемого объема образца переносится с большим увеличением на малую диафрагму (*pinhole*). Если диаметр сфокусированного пятна определяется оптическим дифракционным пределом (~1–2 мкм), то изображение этой области в плоскости малой диафрагмы имеет

размер порядка 100 мкм. Правильным подбором размера диафрагмы может быть устранена большая часть паразитной люминесценции матрицы и нерезонансного излучения других примесей в окрестности исследуемой молекулы. Таким образом, измеряется интенсивность света, излученного только из малого объема вокруг примесной молекулы.

Такая схема вкупе с высокой чувствительностью и квантовой эффективностью современных детекторов позволяет реализовать очень высокое временное разрешение измерений (вплоть до наносекунд). Однако одноканальная схема имеет несколько принципиальных недостатков. В данной схеме при сканировании частоты лазера регистрируются спектры только тех молекул, которые попали в сфокусированное пятно лазера. Перестройка для измерений на другом участке образца осуществляется в такой схеме посредством перемещения образца или с помощью сканирующего зеркала. При этом пространственные координаты молекулы восстанавливаются с точностью до дифракционного предела (т.е. $\sim \lambda/2$). Кроме того, одноканальная схема не позволяет осуществлять одновременную регистрацию индивидуальных спектров нескольких (множества) одиночных молекул.

В ряде случаев перечисленные недостатки играют ключевую роль и делают невозможным проведение ряда исследований.

§ 2.2.6. Люминесцентный микроскоп с матричным детектором

Решить указанные выше проблемы позволяет использование многоканальной схемы измерения, основанной на схеме люминесцентного микроскопа с многоканальным фотоприемником (**рис. 2.6**). В такой схеме изображения всех ОМ, помещающихся в поле зрения микрообъектива, регистрируются одновременно с помощью матричного детектора. Это позволяет одновременно измерять спектры всех ОМ в поле зрения микрообъектива, частоты электронных переходов которых лежат в выбранном частотном диапазоне измерений. Что наиболее важно, при этом сохраняется информация о пространственном расположении примесных молекул.

Многоканальная регистрация спектров ОМ в твердотельных средах с использованием люминесцентного микроскопа была реализована впервые в работах, выполненных в 1998–2000 гг. в ETH Zurich [156]. Были продемонстрированы впечатляющие возможности указанной техники для исследования структуры и динамики твердотельных сред. Однако использование разработанной для этого аппаратуры на практике было затруднено в силу ряда причин (см. подробнее **раздел 4.1**).

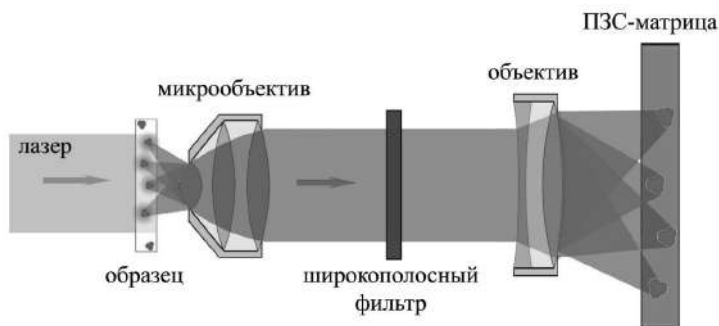


Рис. 2.6. Принципиальная схема возбуждения и регистрации спектров одиночных примесных молекул в твердых матрицах с использованием многоканальной схемы с высокочувствительным матричным фотодетектором на основе ПЗС-матрицы

Появление высокочувствительных ПЗС-камер с внутренним размножением электронов и низкими шумами, значительный рост производительности ЭВМ, возможность быстрой записи/обработки значительных массивов данных и, что наиболее важно, разработка оригинальных алгоритмов автоматического распознавания флуоресцентных изображений ОМ позволили нам реализовать технику многоканальной регистрации спектральных следов ОМ с помощью люминесцентного микроскопа на качественно новом уровне. Разработанная техника открыла нам новые возможности и позволила получить ряд принципиально новых результатов (см. [1, 2] и ссылки там).

2.3. Теоретические аспекты COM в низкотемпературных стеклах

§ 2.3.1. Текущее состояние теории

Отличительной особенностью COM по сравнению с традиционными ансамблевыми методами спектроскопии примесного центра (в том числе методами селективной лазерной спектроскопии) является беспрецедентная чувствительность этой техники к пространственной и временной неоднородности исследуемого объекта. Каждый примесный центр (одиночная молекула) является спектральным нанозондом, передающим наблюдателю уникальную информацию о процессах, происходящих в его локальном окружении. Таким образом, техника COM делает возможным прямое сравнение предсказаний теории с результатами экспериментов. А именно, в отличие от ансамблевых методов, теория COM может работать напрямую с квантовыми явлениями в матрице и часто не требует введения феноменологических объектов.

Важным аспектом при теоретическом описании результатов экспериментов по COM является учет различного рода флуктуаций. В ансамблевых методах наука имеет дело в основном со *средними значениями величин*, характеризующих макроскопические параметры исследуемого объекта. В свою очередь, важным элементом теории в COM является рассмотрение *распределений статических и динамических локальных характеристик*, которые, без сомнения, гораздо более информативны. Развитие теории, описывающей такие локальные характеристики и их распределения, позволит не только найти фундаментальные связи микроскопической природы явлений с макроскопическими (функциональными) параметрами объекта, но и приблизит нас к возможности широкого манипулирования и контроля одномолекулярных систем в конденсированной фазе.

По сути, COM позволяет получить беспрецедентный объем экспериментальной информации об исследуемом объекте как на локальном уровне, так и на уровне средних величин (после соответствующей статистической обработки). Таким образом, развиваемая теория предоставит уникальную воз-

возможность проверки своих положений как на языке вероятностей квантовых событий и флуктуаций микроскопических характеристик, так и на языке распределений локальных параметров и их средних величин, непосредственно связанных с макроскопическими свойствами.

Теории, описывающие спектры одиночных примесных флуоресцирующих объектов в неупорядоченных твердотельных объектах, фокусируются, как правило, на следующих вопросах (см. [152, 157] и ссылки там):

(а) Описание формы спектров ОМ в неупорядоченной твердотельной среде. Случайное индивидуальное окружение примесных молекул приводит к широкому распределению форм спектральных линий ОМ в аморфных средах, что требует от теории не только возможности описания отдельных спектров ОМ, но и специфического статистического анализа распределений спектральных параметров.

(б) Описание временных зависимостей форм спектров ОМ. Динамические процессы в локальном окружении одиночных молекул приводят к непрерывным флуктуациям формы и положения спектров ОМ в широком диапазоне времени (от фемтосекунд до столетий и более). Так, например, теории форм спектральных линий в низкотемпературных стеклах должны учитывать процессы спектральной диффузии, вызванные обратимыми и необратимыми структурными перестройками атомов матрицы.

(в) Описание статистики излучения фотонов одиночными эмиттерами.

(г) Исследование разнообразных эффектов мерцания и гашения флуоресценции примесных молекул.

(д) Описание чисто квантовых явлений (напр., туннелирование атомов сквозь потенциальные барьеры).

(е) Флуоресцентная спектроскопия с временным разрешением, в том числе описание динамики в медленно релаксирующих системах и многое другое.

Ниже мы кратко рассмотрим использованные в настоящей работе теоретические подходы, позволяющие описывать формирование спектров возбуждения флуоресценции ОМ в результате их взаимодействия

с низкоэнергетическими элементарными возбуждениями, определяющими динамику стекол при криогенных температурах.

§ 2.3.2. Стохастическая теория распределений форм оптических линий одиночных молекул в низкотемпературных стеклах

Теоретические основы для анализа распределений ширины спектральных линий ОМ в низкотемпературных стеклах были заложены Гевой и Скиннером в [85]. В этой работе на основе модели ДУС и стохастической модели прыжков была разработана теория, согласно которой можно численно моделировать спектры ОМ в стекле.

Основное уравнение этой теории выражает форму линии поглощения $I_{\text{ом}}(\omega)$ и представляет собой комплексное преобразование Фурье – Лапласа от дипольной автокорреляционной функции $\Phi_{\text{ом}}(t)$:

$$I_{\text{ом}}(\omega) = \text{Re} \left(\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt \exp(i \omega t) \exp(-t/2T_1) \Phi_{\text{ом}}(t) \right), \quad (2.2)$$

$$\Phi_{\text{ом}}(t) = \prod_j \phi_j(t). \quad (2.3)$$

Здесь $\phi_j(t)$ – комплексная автокорреляционная функция, описывающая взаимодействие данного примесного центра с j -й ДУС, которая может быть записана в виде:

$$\phi_j(t) = \begin{cases} \exp(-(K_j + i v_j) t / 2) \left[\cosh(\Omega_j t) + \frac{\chi_j}{\Omega_j} \sinh(\Omega_j t) \right], \\ 1, \end{cases} \quad (2.4)$$

$$\text{где } \Omega_j = \sqrt{\frac{K_j^2}{4} - \frac{v_j^2}{4} - i v_j K_j \left(\frac{1 - \exp(E_j / kT)}{2 + 2 \exp(E_j / kT)} \right)}, \quad \chi_j = \frac{K_j}{2} - i v_j \left(\frac{1 - \exp(E_j / kT)}{2 + 2 \exp(E_j / kT)} \right)$$

и E_j , K_j , v_j – параметры, определяемые выражениями (1.5), (1.6) и (1.21).

Используя указанные формулы, можно рассчитать конкретную форму спектральной линии для данной ОМ, задав параметры всех ДУС, с которыми взаимодействует данная ОМ, расстояния между ОМ и этими ДУС и их взаимные ориентации. Для этого можно применить метод Монте-Карло,

с помощью которого согласно распределениям (1.5), (1.6) и (1.21) задается индивидуальный набор параметров ансамбля ДУС для каждой ОМ.

Таким образом, согласно модели, в результате взаимодействия ОМ с ансамблем ДУС спектры различных ОМ имеют индивидуальную случайную форму, могут быть сложными (асимметричными, состоящими из нескольких пиков) и меняются во времени. Развитая теория также предсказывает возможную температурную зависимость «квазигомогенного» уширения спектра ОМ, обусловленного взаимодействием с множеством ДУС, приводящего к малым (по сравнению с шириной) сдвигам спектра ОМ по частоте:

$$\gamma_{\text{ДУС}}(T) \sim T^{\alpha}, \quad (2.5)$$

где α – феноменологическая константа, изменяющаяся в диапазоне от 1 до 2. Данный результат совпадает с предсказаниями теорий ВП и ФЭ, описывающих температурное уширение однородной ширины спектров в примесных аморфных средах.

Кроме того, в [137] на основе тех же положений, что и в теории Гевы – Скиннера, было найдено, что распределения первых трех кумулянтов спектров ОМ, рассчитанных на основе стандартной модели туннелирующих ДУС и стохастической модели случайных прыжков, описываются в рамках статистики Лёви (см. подробнее главу 6).

В работе [158] на основе стохастической модели случайных прыжков было разработано теоретическое описание спектральной диффузии идеального хромофора, взаимодействующего с некогерентно релаксирующими ДУС. Особенностью данной модели является возможность описания непрерывных спектральных дрейфов одиночных молекул, наблюдаемых в ряде экспериментов по СОМ.

Стохастическая теория предсказывает наиболее вероятную форму спектра ОМ, которая соответствует заданному окружению хромофора и выбранному времени измерения. Указанная форма спектра рассчитывается с учетом всех активных при данной температуре ДУС, образующих окружение данного хромофора, а случайное поведение спектра во времени (прыжки) не рассматривается.

Зависимость формы спектра от времени измерения в этой теории вводится самым простым способом: если характерное время прыжков в выбранной ДУС ($\tau_j = 1/K_j$) меньше времени измерения спектра, теория полагает равновесное (больцмановское) распределение населенностей уровней в этой ДУС, приводящее к независимому от времени расщеплению спектра между двумя положениями в соответствии с формулой модели (1.21).

Таким образом, теория не позволяет рассчитать временную зависимость формы спектра ОМ (т.е. рассчитать спектральную траекторию). Тем не менее в настоящее время она часто используется для сравнения с экспериментальными данными, в частности для расчетов распределений параметров спектров ОМ [85].

§ 2.3.3. Динамическая теория спектров одиночных молекул

В отличие от описанного выше, динамический подход позволяет более адекватно учесть временную зависимость спектра ОМ. В ряде теорий используется комбинация стохастического и динамического подходов (см., напр., 159, 160, 161, а также обзор [152] и ссылки там).

Динамический подход к проблеме теоретического описания спектров ОМ, взаимодействующих с туннелирующими ДУС, последовательно развивается в серии работ Осадько [122, 152]. Рабочая формула теории описывает зависящую от времени форму спектра поглощения $I(\omega, t)$. Указанный подход, основанный на использовании матрицы плотности, позволяет учесть начальные условия для ансамбля ДУС, взаимодействующих с рассматриваемым примесным центром. Что наиболее важно, развитая теория с использованием техники Монте-Карло позволяет *моделировать временную эволюцию спектра примесной молекулы*.

Динамическая теория устанавливает также связь формы спектра поглощения ОМ с автокорреляционной функцией $g^2(\tau)$ (см. уравнение (2.1)), позволяет описывать временное и температурное уширение оптической линии ОМ и др. [152].

Динамический подход используется также для теоретического описания уширения спектров ОМ, вызванного взаимодействием с возбуждениями ко-

лебательного типа – акустическими фононами, квазилокализованными низкочастотными колебательными модами. В данном случае используют теории, развитые для описания БФЛ, измеренных с использованием методов селективной лазерной спектроскопии примесного центра в конденсированных средах. Основные положения таких теорий описаны в § 1.4.2.

Следует отметить, что эксперименты по СОМ обнаруживают многочисленные отклонения от существующих моделей низкотемпературных стекол и теорий, описывающих взаимодействие электронного перехода примесного центра с матрицей: наличие трехуровневых систем; плавное изменение частоты примесного центра, необъяснимое в рамках модели ДУС; необратимые прыжки спектральных линий, которые, например, могут соответствовать структурным релаксациям, и некоторые другие.

2.4. Выводы по главе 2

В данной главе кратко рассмотрены основные принципы спектроскопии одиночных молекул и теории, применяемые для описания спектров одиночных молекул в низкотемпературных стеклах. Проведенное рассмотрение демонстрирует широкие потенциальные возможности метода для исследования структуры и динамики примесных конденсированных сред на микроскопическом уровне. Следует также заключить, что достигнутое понимание наблюдаемых явлений явно не достаточно, а возможности метода для исследования низкотемпературной динамики аморфных сред практически не реализованы.

Важным условием для развития данного направления является разработка новых экспериментальных подходов. В частности, необходимо кардинально увеличить количество детектируемых одиночных молекул. Кроме того, требуется существенно расширить температурный и временной диапазоны измерений. Также очень важно расширить круг систем примесь – матрица, в которых возможна регистрация спектров ОМ.

ГЛАВА 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ СОМ

ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИССЛЕДОВАНИЮ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИНАМИКИ СТЕКОЛ

Данная глава посвящена подробному описанию особенностей экспериментальной техники СОМ применительно к проблемам исследования низкотемпературной динамики неупорядоченных твердотельных сред – стекол и полимеров. Описываются экспериментальные методы, установки, объекты исследования и методики их приготовления.

3.1. Спектры возбуждения флуоресценции одиночных молекул в неупорядоченных твердотельных средах

§ 3.1.1. Методика регистрации меняющихся спектров одиночных молекул и их двумерного графического представления

Оптическая спектроскопия одиночных примесных центров предоставляет уникальные возможности для исследования низкотемпературных динамических процессов в локальном окружении с беспрецедентной чувствительностью – вплоть до движения отдельных атомов и молекул, образующих матрицу. В основе данной техники лежит то обстоятельство, что параметры БФЛ, соответствующей электронному переходу одиночного хромофора, определяются процессами, протекающими в его локальном окружении.

Как показали уже первые эксперименты по СОМ, ширина линий одиночных молекул в примесных аморфных системах [162] имеет широкое распределение. Причем параметры этого распределения зависят от времени измерения спектров. Повышение точности измерений показало предсказуемый с точки зрения теории факт: собственная частота примесной молекулы испытывает изменения во времени, что проявляется в прыжках спектральных линий ОМ. Таким образом, эксперименты по СОМ в аморфных полимерах по-

зволили получить *первое прямое доказательство* того, что ДУС реально существуют в неупорядоченных средах и вызывают прыжки спектральных линий примесных молекул.

Действительно, согласно современным представлениям переход в ДУС, взаимодействующей с хромофорной молекулой, приводит к сдвигу частоты электронного перехода примесной молекулы, а следовательно, к «прыжку» спектральной линии данного хромофора. Каждый примесный центр взаимодействует с множеством ДУС. Следовательно, частота одиночной молекулы, взаимодействующей с N независимых ДУС, будет испытывать прыжки между 2^N положениями. Такие прыжки, являющиеся источником *спектральной диффузии*, детально изученного традиционными ансамблевыми методами ВП и ФЭ, могут быть зарегистрированы экспериментально и на уровне спектров ОМ. Таким образом, динамические процессы в стекле, обусловленные переходами в ДУС, будут проявляться во временном изменении спектров одиночных примесных молекул. Исследование таких изменений может помочь в понимании природы ДУС – объектов, микроскопическая природа которых до сих пор остается предметом дискуссий.

Указанные особенности спектров ОМ в низкотемпературных стеклах приводят к методологическим проблемам организации эксперимента по детектированию меняющихся во времени спектров ОМ и разработки способа их представления. Кроме того, возникает проблема идентификации сложных по форме и отличающихся друг от друга индивидуальных спектров различных примесных центров.

В настоящее время одним из наиболее информативных и удобных способов регистрации меняющихся во времени спектров ОМ является методика многократной повторяющейся регистрации спектров возбуждения флуоресценции в выбранном спектральном диапазоне [163]. Для представления таких спектров удобно использовать двухмерное изображение (*2D-plot*), в котором интенсивность закрашки (градации серого), или цветовая гамма каждой точки спектра, поставлена в соответствие с интенсивностью спектра возбуждения флуоресценции на данной частоте [163, 164] (рис. 3.1).

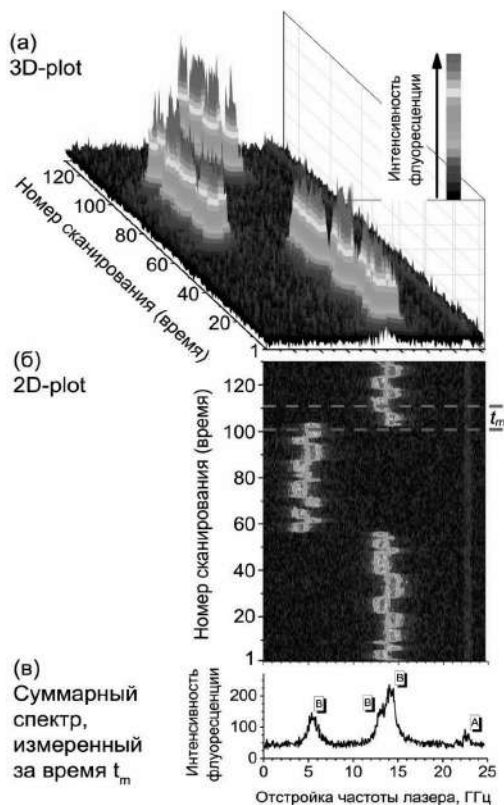


Рис. 3.1. Пример временной эволюции спектров двух одиночных молекул (тетра-трет-бутилтеррилен), внедренных в полиизобутилен, регистрируемых многократно при $T = 2$ К (а, б). Результаты измерений представлены в виде трехмерной (а) и двумерной (б) картин. Цветовая гамма точек на (а) и (б) поставлена в соответствие с интенсивностью флуоресценции. Результирующий интегральный спектр (в) соответствует сумме всех спектров в некотором выбранном временном интервале $t_m = 120$ с, показанном на (б) штриховыми горизонтальными линиями. Суммарный спектр на (в) соответствует двум молекулам: молекуле А (один пик) и молекуле В (три пика)

Горизонтальная ось на 2D-plot соответствует частоте перестройки лазера, а вертикальная – порядковому номеру сканирования (или времени, прошедшему с начала измерения). Такая двумерная картина представляет собой своеобразную временную топограмму измеренных спектров ОМ. В некоторых случаях используют также 3D-plot – трехмерный аналог двумерного представления.

§ 3.1.2. Идентификация спектров различных одиночных молекул

Анализ 2D-plot позволяет однозначно идентифицировать принадлежность спектральных пиков различным ОМ.

Переход в одной из ДУС, достаточно сильно взаимодействующей с данной молекулой, проявляется в виде одновременного и одинакового прыжка во всех спектральных пиках, принадлежащих спектру этой ОМ. В то же время такой переход либо практически не проявляется в спектрах других молекул, поскольку они, как правило, находятся достаточно далеко от рассматриваемой ДУС, либо проявляется в виде сдвигов, отличающихся от указанного по величине смещения. Таким образом, на 2D-plot может быть выделен *спектральный «след»* (англ. *spectral trail*), часто называемый также *спектральной траекторией*, соответствующий временной эволюции индивидуального спектра выделенной молекулы.

Так, анализ 2D-plot, изображенного на **рис. 3.1б**, позволяет выделить спектральные траектории двух молекул, спектры которых имеют, очевидно, различную временную эволюцию. Действительно, спектр молекулы А не испытывает заметных прыжков за время наблюдения. Спектр молекулы В испытывает «прыжки» между 4 спектральными положениями (взаимодействие с двумя близкими активными ДУС). Результирующий интегральный спектр, изображенный на **рис. 3.1в**, соответствует сумме всех спектров в выбранном временном интервале $t_m=120$ с, показанном на **рис. 3.1б** штриховыми горизонтальными линиями. Суммарный спектр на (в) соответствует двум молекулам: молекуле А (синглет) и молекуле В (триплет).

§ 3.1.3. Стандартное временное поведение спектров одиночных молекул, взаимодействующих с двухуровневыми системами

Анализ спектральных траекторий предоставляет информацию о временных изменениях параметров матрицы в *локальном окружении* наблюдаемой хромофорной молекулы. Так, например, в большинстве случаев

временное поведение (уширение, прыжки частоты и расщепление спектральных линий) наблюдаемых спектральных траекторий примесных молекул ТБТ, внедренных в аморфный ПИБ ($M_w = 420\,000$ г/моль), легко описывается в рамках стандартной модели стекол. А именно, расщепление или прыжки частоты наблюдаемых спектральных линий ОМ между 2^N спектральными положениями (**рис. 3.1, 3.2**) могут быть объяснены взаимодействием наблюдаемой молекулы с N близкорасположенных ДУС, переходы в которые приводят к соответствующим изменениям частоты ОМ. Наблюдаемое уширение и сдвиг спектров могут быть объяснены взаимодействием ОМ с колебательными возбуждениями матрицы и с большим количеством удаленных от молекулы ДУС, взаимодействие с которыми приводит к незначительным (по сравнению с наблюдаемой шириной) спектральным прыжкам спектра (см. **рис. 3.2**).

Так, например, изображенная на **рис. 3.2в** спектральная траектория может быть объяснена в рамках стандартной модели ДУС. Взаимодействие с одной активной близлежащей ДУС приводит к прыжкам спектра между двумя спектральными положениями. Однородная ширина спектра (ширина спектрального пика) определяется вкладом от взаимодействия ОМ с колебательными возбуждениями (НЧМ), а также вкладом большого количества (главным образом – дальних) ДУС, взаимодействие с которыми приводит к прыжкам (расщеплениям), меньшим, чем наблюдаемая однородная ширина (см. подробнее **раздел 5.1** и § **6.2.3**).

Спектральные траектории ОМ могут проявлять сложное поведение, которое не всегда может быть объяснено в рамках стандартной модели: невоспроизводимые прыжки спектра между множеством положений, а также непрерывные дрейфы спектра по частоте и др. (см. **разделы 5.3, 5.4**).

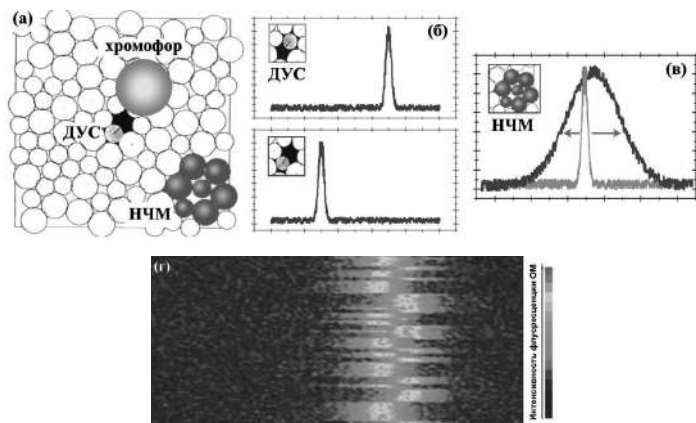


Рис. 3.2. «Стандартное» временное поведение спектра одиночной молекулы. (а) Двумерная модель стекла с примесным центром. (б) Влияние взаимодействия электронного перехода одиночной молекулы с туннелирующей ДУС и (в) квазилокализованной низкочастотной колебательной модой матрицы на спектр примесной молекулы. (г) Спектральная траектория одиночной молекулы, соответствующая стандартной модели туннелирующих ДУС

§ 3.1.4. Ширина спектра одиночной молекулы в аморфной матрице

В условиях, когда спектр ОМ непрерывно меняется, в эксперименте мы используем концепцию спектра, измеренного за некоторый выбранный промежуток времени – время измерения t_m . В случае повторяющегося измерения спектров возбуждения флуоресценции суммарным (интегральным) спектром ОМ (рис. 3.1в), измеренным за время t_m , принято считать спектр, полученный в результате суммирования всех спектров, зарегистрированных во всех сканах, попавших в промежуток времени t_m (рис. 3.1б). Шириной такого спектра мы будем называть полную ширину на полувысоте одиночного спектрального пика. Для определения ширины мы аппроксимировали спектральную линию функцией Лоренца:

$$I(\omega) = I_{\min} + \frac{2A}{\pi} \frac{\gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}, \quad (3.1)$$

где I_{\min} – шумовая подставка, ω_0 – частота, соответствующая положению максимума спектра, γ – ширина спектрального пика на полувысоте, A – площадь спектра (интегральное значение сигнала флуоресценции за вы-

четом шумовой подставки). Также определялось максимальное значение сигнала флуоресценции I_{\max} в спектре ОМ (англ. *maximum fluorescence count rate*):

$$I_{\max} = I(a_0) - I_{\min}. \quad (3.2)$$

В случае, когда спектр состоял из нескольких пиков, аппроксимировался пик с наибольшей интенсивностью. При этом для аппроксимации всего контура использовалась сумма нескольких (по числу спектральных пиков) функций Лоренца (см. **рис. 3.3**). В случае, когда однозначное разделение пиков было невозможным, значение ширины спектра определялось путем аппроксимации всего спектра ОМ.

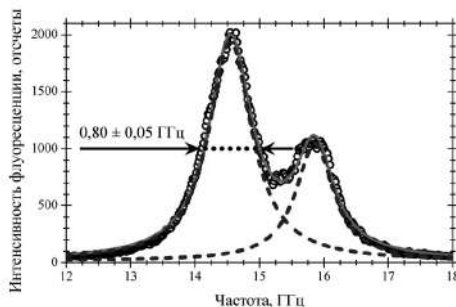


Рис. 3.3. Определение ширины в спектре одиночной молекулы, состоящем из двух перекрывающихся пиков (*кружки*). Система – ТБТ/ПИБ, время измерения спектра 120 с, $T = 8$ К. Для определения ширины спектр аппроксимирован суммой двух лоренцианов (*штриховые линии*). Итоговый аппроксимирующий контур изображен *сплошной линией*

§ 3.1.5. Преимущества техники повторяющегося измерения спектров

Основным преимуществом техники повторяющегося измерения спектров возбуждения флуоресценции является возможность анализа временной эволюции спектров, непосредственно отражающей динамику матрицы в локальном окружении ОМ. Кроме того, указанная техника предоставляет уникальную возможность в автоматическом режиме идентифицировать принадлежность спектральных линий спектрам различных одиночных молекул.

Имеется также еще одно *важное преимущество* измерения спектров ОМ путем суммирования нескольких быстро измеряемых в выбранном диапазоне

частот спектров, по сравнению со случаем более медленного однократного измерения одного спектра за то же время. При однократном сканировании, если частота поглощения детектируемой последним способом молекулы совершит прыжок в тот момент, когда она находится в резонансе с лазером, полученный при таком способе детектирования спектр будет сильно заужен. Такая ситуация, имевшая место в некоторых измерениях, показана для иллюстрации на **рис. 3.4**.

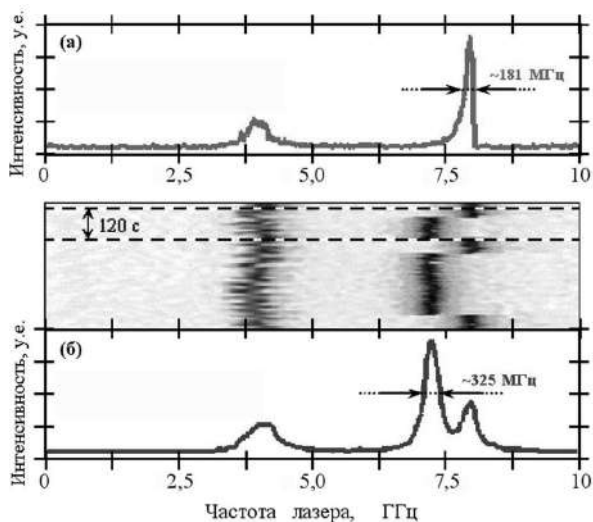


Рис. 3.4. Пример искажения формы спектральной линии при регистрации спектров одиночных молекул, возникающего (а) при однократном медленном сканировании участка спектра в течение 120 с, и (б) суммарный спектр при многократном сканировании того же спектрального участка

Из-за сильной «зашумленности» реальных спектров «зауженный» пик будет принят за «зарегистрированную» узкую спектральную линию. Аппроксимация такой линии лоренцевой или гауссовой функцией, как это обычно делается при обработке подобных данных, даст ошибочную, значительно заниженную величину ширины анализируемой спектральной линии. В случае же суммирования большого количества быстро измеряемых спектров происходит усреднение данных, и рассмотренное искажение результирующего спектра будет существенно ниже.

3.2. Экспериментальная техника

§ 3.2.1. Экспериментальные установки

Совокупность экспериментальных установок для спектормикроскопии одиночных молекул и наноструктур и флуоресцентной микроскопии сверх-высокого разрешения, объединенных в едином измерительном комплексе, изображена схематично на **рис. 3.5**. [2]

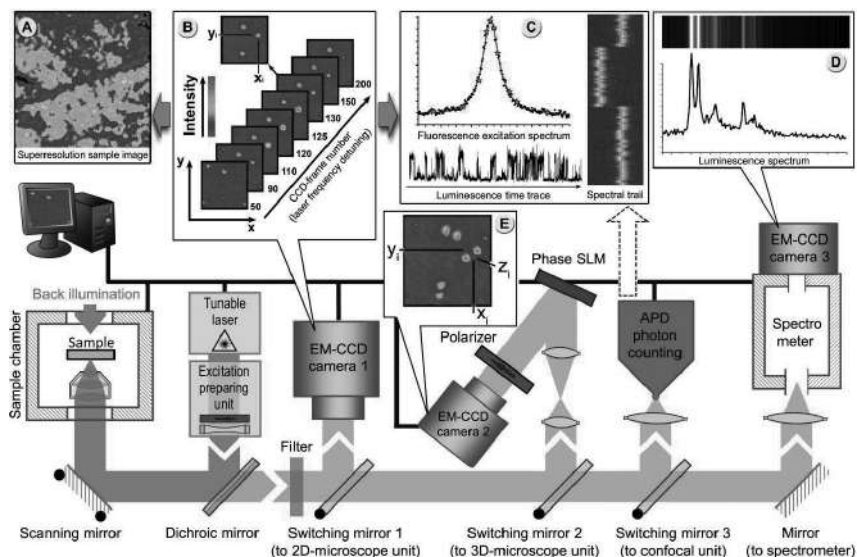


Рис. 3.5. Принципиальная схема измерительной системы для спектормикроскопии одиночных молекул, включающей в себя широкопольные люминесцентные 2D- и 3D-микроскопы, сканирующий конфокальный микроскоп, а также спектрометр (см. описание в тексте). Переход между режимами работы осуществляется с помощью переключающего зеркала. Интерференционный фильтр позволяет отсечь рассеянное лазерное излучение несмещенной частоты и пропускает стоксову компоненту флуоресценции детектируемых молекул

В случае криогенных измерений держатель образца помещают в измерительную камеру оптического (жидкий азот или гелий) криостата вместе с подвижным (механическим или электромеханическим) модулем и фокусирующей оптикой. Фокусирующая оптика (микрообъективы)

выбирается с как можно более высокой числовой апертурой ($NA \sim 0,8-0,9$). Подвижный модуль в идеале должен обеспечивать прецизионное перемещение образца по отношению к объективу микроскопа. Держатель образца может быть оснащен различными элементами для реализации различных микроскопических методов, к примеру, объединенный с атомно-силовым или сканирующим туннельным микроскопом, с оптическим пинцетом.

Блок источника света состоит из лазера (например, непрерывный перестраиваемый узкополосный лазер) и блока подготовки возбуждающего излучения. Блок подготовки возбуждающего излучения может выполнять различные функции:

- контроль стабильности интенсивности лазерного излучения с системой стабилизации мощности на основе ячейки Поккельса или жидкокристаллического модулятора;
- контроль стабильности частоты лазера с помощью интерферометра Фабри – Перо, интерферометра Майкельсона и/или йодной ячейки.
- дефокусировка луча света для эпи-флуоресцентной микроскопии;
- подготовка, при необходимости, поляризованного света для поляризационной спектроскопии;
- подготовка гауссовых, бесселевых или др. световых пучков с заданными характеристиками;
- приготовление специальных волновых фронтов с заданным пространственным распределением амплитуд, фазы и поляризации с использованием элементов адаптивной оптики, например, для эффективного возбуждения SM с преимущественно осевой ориентацией дипольного момента перехода.

Дихроические зеркала и фильтры используются для лучшего разделения детектируемого излучения возбуждения и рассеяния света. В современном эксперименте обычно используют интерференционные (bandpass, shortpass, longpass) фильтры.

I. Блок 2D-микроскопии

Высокочувствительная камера (скоростная CCD-камера с низким уровнем собственных шумов и внутренним размножением электронов) используется для широкопольной люминесцентной микроскопии. Схема эксперимента либо эпифлуоресцентная, либо с освещением образца с задней стороны позволяет осуществлять визуализацию одиночных молекул, а также измерение спектров возбуждения флуоресценции (В). Последнее возможно путем пошаговой перестройки частоты узкополосного лазера.

Как простая визуализация ОМ, так и измерение спектров возбуждения флуоресценции ОМ допускают субдифракционную реконструкцию структуры образца (А) путем восстановления поперечных координат излучателей с помощью компьютерного анализа флуоресцентных изображений ОМ. Требуемая плотность молекулы может быть достигнута либо при случайном переключении ОМ между излучательными и безызлучательными состояниями (мерцание флуоресценции), либо путем селективного возбуждения узкополосным лазером.

В режиме визуализации ОМ при фиксированной длине волны возбуждения могут быть измерены люминесцентные треки и соответствующая функция распределения фотонов излучения (С). В режиме регистрации спектров возбуждения флуоресценции, на каждом шаге отстройки частоты лазерного излучения, кадры CCD-камеры записываются с некоторой экспозицией (В, С). После сканирования по всему выбранному спектральному диапазону последовательность CCD-кадров может быть проанализирована с использованием специального программного обеспечения для того, чтобы распознать отдельные изображения ОМ и извлечь их индивидуальные спектры возбуждения флуоресценции (В). Такое измерение может быть реализовано многократно, чтобы зарегистрировать спектральные траектории (следы), которые отражают динамические процессы в локальной окрестности выбранных одиночных молекул (В).

II. Блок 3D-микроскопии

Последние достижения в области адаптивных оптических технологий дают возможность для контролируемой пространственной амплитудной

и фазовой модификации светового пучка. На этой основе были разработаны несколько методов для трехмерной реконструкции координат ОМ. Световой пучок от люминесцирующей ОМ преобразуется жидкокристаллическим фазовым пространственным модулятором света, с загруженной в него специально рассчитанной фазовой маской.

В случае метода биспиральной аппаратной функции волновой фронт модифицируется таким образом, что каждое изображение ОМ «разделяется» на два «лепестка» (Е), а затем регистрируется ПЗС-камерой. Наклон линии, соединяющей два лепестка изображения, однозначно определяет продольную координату ОМ. Таким образом может быть реализована субдифракционная точность реконструкции всех трех координат ОМ.

III. Блок конфокального микроскопа

Этот блок состоит из одноканальной схемы счета фотонов на основе фотозлектронного умножителя или лавинного фотодиода. Это одна из наиболее популярных схем для СОМ, поскольку позволяет реализовать высокое временное разрешение при регистрации фотонов люминесценции одиночных квантовых излучателей. Такая схема используется для регистрации корреляционных функций, временных траекторий люминесценции (С) и статистики фотонов. Конфокальная схема может быть использована для измерения спектров возбуждения флуоресценции ОМ и спектральных траекторий.

IV. Спектрометр

Спектрометр используется для регистрации спектров люминесценции и/или КР-спектров ОМ (D). При оснащении высокочувствительной CCD-камерой 3 спектрометр допускает параллельное детектирование нескольких ОМ в режиме визуализации.

Вся установка управляется с помощью специально разработанной компьютерной программы, которая используется для контроля узлов установки, сбора и предварительной обработки данных. Для того чтобы обеспечить наилучшие результаты, программа должна быть пригодной для real-time распознавания изображений ОМ и визуализации данных.

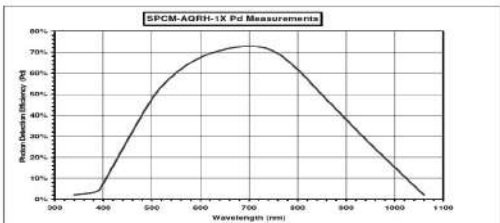
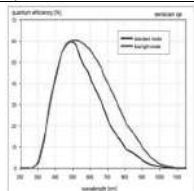

Последующая статистическая обработка данных – это особая задача общего характера, очень близкая к междисциплинарной проблеме анализа “big data”.

Для измерения спектров возбуждения флуоресценции ОМ в твердотельных средах при различных температурах могут использоваться различные лазерные источники и детекторы. В **табл. 3.1** для примера приведены основные характеристики экспериментальных установок, с помощью которых были получены основные экспериментальные данные, обсуждаемые в данной монографии: (1) на основе линейного перестраиваемого одночастотного одномодового лазера на красителе Coherent – 599-21 CR; (2) на основе кольцевого одночастотного одномодового лазера на красителе Coherent – 699 с системой непрерывной перестройки в широком спектральном диапазоне Autoscan, с накачкой от твердотельных лазеров Verdi V2 и Verdi V6, соответственно. В обоих лазерах использовался краситель родамин-6G.

Обе установки позволяли проводить измерения с использованием конфокальной схемы с одноканальным приемником (ФЭУ или лавинный фотодиод) и схемы люминесцентного микроскопа с многоканальной системой регистрации на основе ПЗС-матрицы (как с передней, так и с задней засветкой). Широкополосные интерференционные фильтры отсекали рассеянное лазерное излучение несмещенной частоты и пропускали стоксовую компоненту флуоресценции детектируемых молекул.

Измерение спектра осуществлялось путем дискретной перестройки частоты лазера. Максимальная величина диапазона сканирования (сегмента) составляла 36 ГГц. Образец вместе с микрообъективом помещался либо в сверхтекучий гелий ($T < 2,17$ К), либо в пары гелия ($T > 2,17$ К). Точность поддержания температуры составляла около $\pm 0,05$ К. Основным преимуществом установки № 1 являлась возможность регулирования и поддержания с высокой точностью температуры в широком диапазоне от 1,6 до 200 К. В том числе нами была развита техника измерений в температурном «окне» от λ -точки гелия 2,17 К до температуры кипения гелия 4,3 К.

Таблица 3.1. Примеры основных характеристик установок для детектирования флуоресценции ОМ в твердых матрицах при низких температурах

Установка № 1		Установка № 2	
Лазерный источник	Линейный лазер Coherent 599-21	Кольцевой лазер Coherent 699 + Autoscan	
Спектральная ширина лазера	1–2 МГц	1–2 МГц	
Рабочий спектральный диапазон	565–600 нм	560–610 нм	
Диапазон непрерывной перестройки	до 36 ГГц	весь рабочий диапазон	
Выходная мощность	до 100 мВт	до 700 мВт	
Криогенная техника			
Криостат	Cryovac, Janis SVT-200	разработка по спец. заказу	
Температурный диапазон (точность)	1,6 – 200 К (±0,05 К)	1,5 – 2,7 К (±0,05 К)	
Микрообъектив			
Поле зрения	120 × 120 μм	70 × 70 μм	
Одноканальный детектор	Лавинный фотодиод Perkin Elmer SPCM AQR-15		
Темновой шум	50 отсчетов в сек.		
Квантовая эффективность			
Многоканальные детекторы (ПЗС-камеры)	1. PCO Sensicam QE 2. Andor Technology Luca (с внутренним умножением) 3. PCO Sensicam EM (с внутренним умножением)		
Размер чипа (пикс.)	1376 × 1040	658 × 496	1004 × 1002
Шумы чтения (cps)	4÷6	<1	<1
Темновой шум (cps)	0,1	0,05	0,9
Квантовая эффективность			
Макс. скорость чтения (кадр/сек.)	19,8	341,3	50

Специально разработанный электромеханический модуль на основе сверхпроводящего магнита позволял дистанционно с высокой точностью перемещать образец относительно микрообъектива.

При использовании установки № 2 на основе кольцевого лазера система Autoscan позволяла с высокой точностью выбирать частоту начала сегмента. Это предоставляло возможность непрерывно перестраивать частоту лазера во всем спектральном диапазоне (соответствующем использованному красителю родамин-6G) длин волн лазера.

Автоматическое повторяющееся измерение спектров возбуждения флуоресценции в выбранном спектральном диапазоне осуществляется с использованием специально разработанного модуля управления установкой и сбора данных. Возбуждение спектров флуоресценции осуществляется в районе частоты 0-0 электронного перехода выбранных объектов исследования. Спектральное разрешение измерений определяется шириной спектральной линии лазера и составляет в случае одночастотного лазера на красителе $\sim 1\text{--}2$ МГц. Стабильность лазера по мощности достигается путем использования стабилизатора на основе эффекта Поккельса. Контроль стабильности лазера по частоте осуществляется посредством синхронной со спектром ОМ записи спектра поглощения (излучения) паров йода в йодной ячейке. Анализ спектров йода, многократно зарегистрированных в выбранном спектральном диапазоне, позволяет отслеживать межмодовые прыжки лазера (англ. *mode hopping*). Более точный ($\sim 5\text{--}10$ МГц) контроль стабильности лазера осуществляется обычно посредством записи сигналов с эталона Фабри – Перо.

§ 3.2.2. Выбор мощности лазерного излучения

Важный момент в измерениях спектров ОМ в твердотельных средах – выбор интенсивности лазерного излучения, возбуждающего флуоресценцию молекул. Мощность возбуждающего лазерного излучения должна выбираться такой, чтобы, с одной стороны, она была достаточна для достижения хорошего отношения сигнал – шум, а с другой – не вызывала эффектов уширения линии и светоиндуцированной спектральной диффузии.

Для правильного выбора мощности лазерного излучения мы проводили измерения зависимости амплитуды I_{\max} и ширины Γ спектра ОМ от интенсивности излучения лазера I . Наблюдаемые зависимости подчиняются классическим законам насыщения (см., напр., [164]):

$$\Gamma(I) = \Gamma(0) \sqrt{1 + I/I_s}, \quad I_{\max}(I) = I_{\max}^{\infty} \frac{I/I_s}{1 + I/I_s}, \quad (3.3)$$

где I_s – интенсивность насыщения (англ. *saturation intensity*), I_{\max}^{∞} – интенсивность излучения ОМ в насыщении (fully saturated emission rate), $\Gamma(0)$ – ширина спектра ОМ в отсутствии светонаведенного уширения (англ. *unsaturated SM spectral linewidth*). Следует отметить, что низкие значения I_s обычно приписывают предпочтительной ориентации дипольных моментов электронных переходов примесных центров (в плоскости, параллельной поляризации возбуждающего излучения). **Рис. 3.6** демонстрирует примеры измеренных зависимостей и результат их аппроксимации с использованием уравнений (3.3).

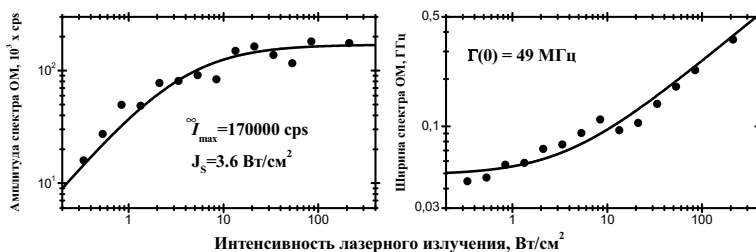


Рис. 3.6. Пример зависимостей амплитуды и ширины спектра ОМ от интенсивности лазерного излучения (на примере системы Тер/о-ДХБ, $T = 1,5 \text{ K}$)

3.3. Техника температурных циклов

Возможность регистрации БФЛ примесной молекулы в значительной мере определяется значением фактора Дебая – Валлера $\alpha_{\text{ДВ}}$, определяющего отношение интегральной интенсивности БФЛ к полной интенсивности вибронной полосы (1.12). Хорошо известно, что значение $\alpha_{\text{ДВ}}$ падает с ростом температуры (1.13). Этот эффект, вызванный линейным ЭФ-взаимодействием, значительно ограничивает температурный диапазон,

в котором возможно наблюдение БФЛ. Тем самым ограничиваются возможности применения спектроскопии примесного центра для исследования динамики твердотельных сред при температурах выше нескольких десятков К. Для решения указанной проблемы в ряде работ [165, 166] использовалась техника температурных циклов. В настоящей работе данная техника развивалась для целей СОМ. Спектральные траектории выбранных ОМ измерялись при некоторой температуре $T_{\text{изм}}$ (достаточно низкой для регистрации интенсивной БФЛ) до и после нагревания до интересующей температуры $T_{\text{цикл}}$. Анализ поведения спектра до нагревания и после позволяет сделать вывод об изменении структуры и динамики в локальном окружении ОМ при выбранной температуре $T_{\text{цикл}}$, которая может быть настолько высокой, что БФЛ уже наблюдать не удастся. Наблюдая спектральные траектории ОМ, можно получить информацию о процессах структурной релаксации на локальном уровне в широком диапазоне температур, вплоть до температуры стеклования.

3.4. Объекты исследования и приготовление образцов

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались аморфный полимер – *полиизобутилен* с различными молекулярными весами, от сотен тысяч г/моль до олигомеров; низкомолекулярные стекла – замороженные стеклообразующие жидкости (*толуол, дейтерированный толуол, кумол, пропилен-карбонат*); органические поликристаллы (*гексадекан* и *1,2-дихлорбензол*). Указанные матрицы были легированы хромоформными молекулами *тетра-tert-бутилтеррилена, террилена, дибензоантантрена* и сложными хромоформными комплексами – *димерами перилен-бисимида*.

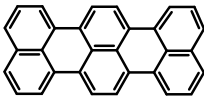
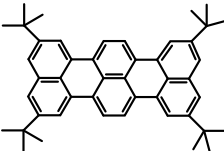
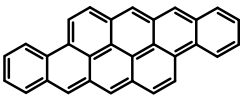
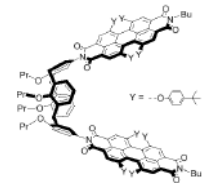
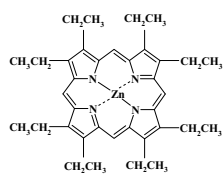
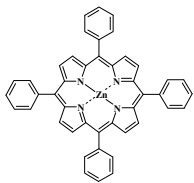
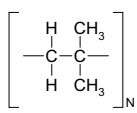
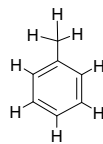
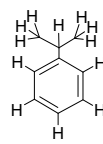
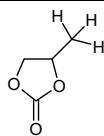
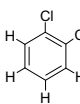

В экспериментах по фотонному эху были исследованы системы ТБТ/ПИБ (420 000 г/моль), цинк-тетрафенилпорфин в полиметилметакрилате и цинк-октаэтилпорфин в толуоле.

§ 3.4.1. Полимерные пленки

Полимерные пленки *полиизобутилена* (ПИБ, $M_w = 420\,000, 33\,800, 2500, 390$ г/моль) изготавливались посредством вращения на центрифуге стеклянной подложки, на которую помещалась капля растворенного в толуоле ПИБа

с примесью хромофорных молекул ТБТ и ДБАТТ. Толщина пленок управляемым образом варьировалась от нескольких десятков нм до долей мкм и контролировалась с помощью атомно-силового микроскопа. Остатки растворителя удалялись из образцов путем длительного вакуумирования.

Таблица 3.2. Структурные формулы использованных в работе хромофорных молекул и молекул, образующих матрицы

Хромофорные молекулы		
Террилен (Ter)	Тетра-tert-бутилтеррилен (ТБТ)	Дибензоантатрен (ДБАТТ)
		
Димер перилена-бисимида (di-PBI)	Цинк-октаэтилпорфин (ZnОЭП)	Цинк-тетрафенилпорфин (ZnТФП)
		
Молекулы матрицы		
Полиизобутилен (ПИБ)	Толуол	Кумол
		
Пропилен-карбонат	1,2-дихлорбензол (o-ДХБ)	Гексадекан
		

Для уменьшения концентрации молекул ТБТ в образце до такой степени, чтобы в диапазоне сканирования лазера в поле зрения микрообъектива находилось от нескольких десятков до нескольких сотен молекул, в исходный материал добавлялся чистый ПИБ. Для устранения возможных поверхностных эффектов [167] на стеклянную подложку наносился сначала слой чистого ПИБа, а затем слой исследуемого вещества. Оба слоя толщиной ~ 100 нм, хорошее оптическое качество.

§ 3.4.2. Замороженные растворы органических жидкостей

Низкомолекулярные стекла (*толуол, восьмикратно дейтерированный толуол, кумол, пропилен-карбонат*) и поликристаллы (*гексадекан, 1,2-дихлорбензол*), легированные молекулами Тер или ТБТ, приготавливались путем быстрой заморозки соответствующих жидких растворов, помещенных в пространство между двумя тонкими стеклянными пластинками (покровные стекла микроскопа). Изготовленные таким образом образцы имели толщину от нескольких сотен нм до 1–2 мкм.

3.5. Выводы по главе 3

В данной главе описана экспериментальная техника, которая позволяет проводить измерения спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий одиночных примесных молекул, внедренных в качестве спектральных зондов в прозрачные неупорядоченные твердотельные матрицы. Описаны объекты исследования и методики их приготовления. Описанные установки и методики измерения предназначены для регистрации спектров ОМ в широком диапазоне низких температур – от 1,5 К и вплоть до температур, при которых относительная интенсивность БФЛ становится пренебрежимо малой (до нескольких десятков градусов Кельвина, в зависимости от исследуемой системы). Исследования процессов релаксации при более высоких температурах могут проводиться с помощью техники температурных циклов.

ГЛАВА 4.

СИНХРОННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ МНОЖЕСТВА ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Данная глава посвящена описанию методики одновременной (синхронной) регистрации спектральных траекторий множества ОМ в твердотельных средах с использованием люминесцентного микроскопа с многоканальной регистрацией сигналов высокочувствительной ПЗС-камерой [1, 2, 168].

Принципиальным достоинством развитого подхода является возможность регистрации, автоматического распознавания и идентификации спектров гигантских ансамблей одиночных молекул, сравнимых с полным количеством флуоресцирующих примесных молекул в объемном образце, с сохранением всего массива данных об индивидуальных параметрах спектров одиночных молекул и их пространственных координатах.

4.1. Проблемы использования люминесцентного микроскопа в СОМ

Первые исследования, направленные на развитие техники одновременного детектирования спектров возбуждения флуоресценции ОМ с использованием матричного детектора (видеокамера с усилителем на микроканальной пластине), были проведены в 1993 г. в ETH Zurich [156]. Однако развитие данной техники в те годы было затруднено вследствие следующих причин:

(а) Матричные детекторы обладали в то время низкой предельной чувствительностью и высокими собственными шумами.

(б) Электронное и компьютерное оборудование не позволяло обеспечить разумное временное разрешение эксперимента.

(в) Регистрация и сохранение значительного количества спектров ОМ требуют значительного дискового пространства (десятки Гб информации), что было не реализуемо при обычных экспериментальных исследованиях.

(г) Обработка измеренных данных (запись и чтение видеоинформации, распознавание флуоресцентных изображений ОМ на различных частотах лазера) занимала неразумно большое время.

Все эти проблемы приобретали катастрофический характер при попытках проводить параллельные измерения спектральных историй большого числа ОМ в исследуемых твердотельных средах. Так, например, обработка 6–8 сканов, содержащих спектры ~ 20 одиночных молекул, занимала несколько часов даже при использовании специализированной электронно-вычислительной рабочей станции.

4.2. Методика измерения спектров и координат множества молекул

Точность определения координат ОМ (которые являются, по сути, точечными источниками излучения, размеры которых существенно меньше длины волны излучаемых электромагнитных волн) не ограничивается дифракционным пределом, а зависит только от стабильности экспериментальной установки и отношения сигнал-к-шуму регистрируемого спектра. Как было показано в первых работах [169], точность определения поперечных координат для наиболее ярких молекул может достигать 4 нм, а продольной – 100 нм. Самые последние исследования [170] показывают, что точность определения координат точечного излучателя может достигать 0,9 нм.

Для достижения субдифракционной точности определения координат излучателя необходимо принимать во внимание *аппаратную функцию точечного источника излучения* (*point spread function*).

В первом приближении можно рассматривать одиночный флуорофор как точечный излучатель с идеальной диаграммой направленности излучения в полный телесный угол 4π стерадиан. В этом случае флуоресцентное изображение представляет собой диск Эйри (**рис. 4.1 (а)**), а поперечные координаты вычисляются (в самом простом случае) вычислением «центра тяжести» изображения молекулы (**рис. 4.1 (б1)**), либо путем аппроксимации зарегистрированного распределения интенсивности излучения в пределах флуоресцентного изображения ОМ двумерной функцией Гаусса.

$$f(x, y) = f_0 + \frac{A}{\Gamma} \exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{\Gamma^2}\right) \exp\left(-\frac{(y-y_c)^2}{\Gamma^2}\right), \quad (4.1)$$

где f_0 – шумовая подставка, включающая в себя шумы детектора, паразитные засветки, нерезонансно возбужденную флуоресценцию и т.п.; A – амплитуда сигнала; Γ – ширина аппаратной функции точечного источника; x_c, y_c – искомые координаты центра изображения точечного источника (**рис. 4.1 (б2)**).

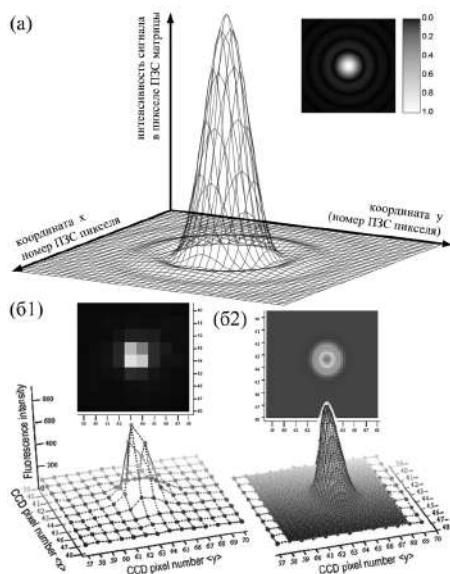


Рис. 4.1. Восстановление координат точечных излучателей с суб-дифракционной точностью. (а) Аппаратная функция идеального точечного источника света (поверхность) и соответствующий ей диск Эйри (топограмма в градациях серого). (б1) Типичный пример флуоресцентного изображения одиночной молекулы тетра-терт-бутилтеррилена в аморфном полиизобутилене при резонансном возбуждении на частоте БФЛ в области $\lambda = 575$ нм при температуре $T = 4,3$ К. Относительные поперечные координаты молекулы могут быть рассчитаны нахождением «центра тяжести» изображения: $x_c = 22,3 \mu\text{m}$; $y_c = 32,3 \mu\text{m}$. (б2) Определение поперечных координат молекулы путем аппроксимации флуоресцентного изображения двумерной функцией Гаусса (Ур. 4.1): $x_c = 22 \mu\text{m} \pm 40 \text{ nm}$; $y_c = 32 \mu\text{m} \pm 30 \text{ nm}$

Более точный анализ требует учета диаграммы направленности излучателя, имеющего ненулевой дипольный момент электронного перехода. Наконец, при анализе флуоресцентных изображений необходимо также прини-

мать во внимание изменение диаграммы направленности излучающего диполя вблизи границ раздела сред с разными показателями преломления.

В настоящее время существуют методы трехмерной (3d-) визуализации флуоресцентных изображений (напр., техника “double helix point spread function”), позволяющие целенаправленно модифицировать аппаратную функцию точечного источника и с нанометровой точностью измерять все 3 пространственные координаты излучателя в образце, т.е. полностью реконструировать карту расположений примесных центров матрицы.

Критическое значение в экспериментах (и постэкспериментальной обработке данных) по оптической реконструкции оптических изображений одиночных квантовых объектов играет разработка эффективных алгоритмов и программного обеспечения для автоматического распознавания и идентификации изображений излучающих центров с различными аппаратными функциями. Для практического использования можно порекомендовать открытый (open source) программный пакет rapidSTORM, поддержка которого осуществляется в Университете г. Вюрцбург (Германия).

Эффективное использование техники синхронной регистрации и координат, и спектров возбуждения флуоресценции большого количества ОМ с использованием схемы люминесцентного микроскопа долгое время было затруднено по ряду причин: низкая чувствительность матричных детекторов, сложности с накоплением и оперативной обработкой гигантских массивов информации, отсутствие оптимальных алгоритмов быстрого автоматического распознавания флуоресцентных изображений квантовых объектов. Развитие компьютерной техники и новых высокочувствительных матричных детекторов позволило приступить к практической реализации и систематическому использованию данной техники.

В последние годы были созданы оригинальные алгоритмы и ПО для автоматического детектирования и распознавания флуоресцентных изображений ОМ, регистрации и идентификации спектров, спектральных траекторий и координат ОМ. Наличие высокочувствительных ПЗС-камер

с внутренним размножением электронов и низкими шумами, высокая производительность современных ЭВМ, возможность быстрой записи/обработки значительных массивов данных и, что наиболее важно, разработанное оригинальное ПО позволили нам реализовать технику синхронной регистрации спектров ОМ на качественно новом уровне.

Флуоресцентные изображения детектируемых ОМ регистрировались синхронно с перестройкой частоты лазерного источника в выбранном спектральном диапазоне в виде последовательности видеокадров с ПЗС-камеры. Оцифрованные видеокадры сохранялись в ПЗУ компьютера в виде массива данных, который использовался для дальнейшего анализа. Индивидуальные спектры возбуждения флуоресценции ОМ, наблюдаемых в поле зрения микрообъектива с достаточно высоким отношением сигнала к шуму, извлекались из сохраненных данных с использованием специально разработанной компьютерной программы. Что существенно, данная процедура реализуется автоматически. Программа определяет местоположения групп рядом расположенных пикселей ПЗС-матрицы, сигналы которых дают всплеск на некоторой частоте возбуждения лазера, который может быть интерпретирован как спектральный пик на этой частоте (рис. 4.2).

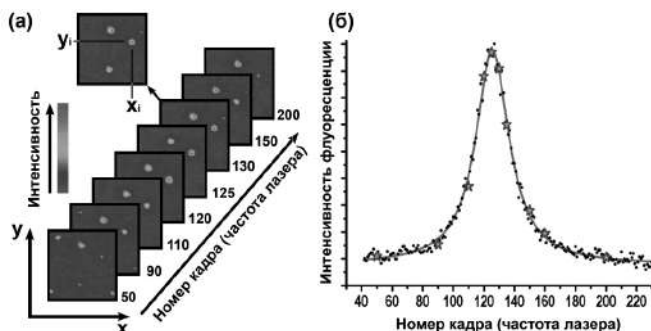


Рис. 4.2. Иллюстрация к процедуре извлечения спектра ОМ из последовательности видеокадров. (а) Идентификация люминесцентных изображений одной и той же одиночной молекулы при сканировании частоты лазера. (б) Спектр возбуждения флуоресценции выбранной i -й молекулы с координатами x_i , y_i (точки) и его аппроксимация функцией Лоренца (сплошная линия). Звездочки соответствуют видеокадрам, изображенным на рисунке (а)

Автоматизация процедуры реализуется путем аппроксимации [171, 172] зависимости зарегистрированной пикселем ПЗС-матрицы величины сигнала от номера кадра ожидаемой функцией (в данном случае – функцией Лоренца (3.1)). Отбор пикселей, содержащих «полезную» информацию, производится путем анализа ошибки определения параметров аппроксимации. Таким образом определяются группы пикселей, каждая из которых соотносится с люминесцентным изображением некоторой (i -й) ОМ.

Зависимость интенсивности сигналов флуоресценции, зарегистрированной данной группой пикселей, от номера кадра (частоты) рассматривается программой как спектр возбуждения флуоресценции данной ОМ. Координаты изображения этой молекулы (x_i , y_i) на ПЗС-матрице (рис. 4.2а) определяются как координаты центра тяжести расположения пикселей в данной группе (с взвешиванием на интенсивность сигнала, зарегистрированного каждым пикселем). Данная процедура позволяет также определить индивидуальные параметры спектра ОМ: ширину спектральной линии Γ_i , интенсивность флуоресценции, положение максимума спектра и т.д. (рис. 4.2б). Следует отметить устойчивость разработанной процедуры при распознавании слабых (сравнимых с шумовой подставкой) сигналов, а также при распознавании спектров, состоящих из нескольких пиков.

Важным достоинством разработанной техники является возможность определения координат флуоресцирующих молекул с высокой точностью. Размер изображения молекулы на матричном детекторе ограничен дифракционным пределом ($\sim \lambda/2$). Однако в данном случае источник фотонов – это ОМ, которую, по сути, можно считать точечным объектом. Таким образом, при высокой интенсивности флуоресценции анализ пространственного распределения фотонов в плоскости ПЗС-матрицы позволяет определить центр тяжести флуоресцентного изображения молекулы (рис. 4.3).

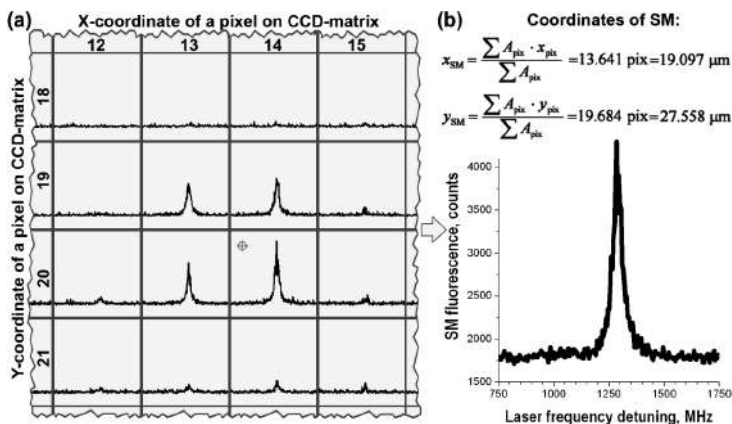


Рис. 4.3. Иллюстрация к процедуре определения пространственных координат одиночной молекулы как положения «центра тяжести» ее флуоресцирующих изображений. (а) Пиксели на ПЗС-матрице, детектирующие «парциальные» сигналы флуоресценции ОМ во время перестройки частоты лазера. «Парциальные» спектры возбуждения флуоресценции данной ОМ, зарегистрированные различными пикселями, показаны в соответствующих квадратах. Для всех 16 «парциальных» спектров горизонтальная ось соответствует частоте перестройки лазера 750–1750 МГц, вертикальная ось соответствует интенсивности сигнала флуоресценции в диапазоне от 0 до 1100 отсчетов. (б) Полный спектр возбуждения флуоресценции выбранной ОМ получается сложением всех «парциальных» спектров. Координаты «центра тяжести» изображения ОМ вычисляются, используя указанные на рисунке формулы, где A_{pix} – интегральные площади «парциальных» спектров возбуждения флуоресценции, зарегистрированных соответствующими пикселями. Суммирование производится по всем пикселям, зарегистрировавшим сигнал флуоресценции данной ОМ над уровнем шума. Итоговые координаты x_{SM} и y_{SM} (показаны красным перечеркнутым кружком на (а)) определены с субдифракционной точностью

В результате точность определения координаты ОМ уже лимитируется не дифракционным пределом, а соотношением сигнал – шум в зарегистрированном спектре. Как было показано в [173], точность определения координат ОМ может достигать ~ 4 нм в плоскости образца и ~ 100 нм в направлении оси микрообъектива. Это делает возможным изучение объемного образца одновременно с высоким пространственным разрешением и высоким спектральным разрешением в широком спектральном диапазоне, определяемом неоднородным контуром поглощения. В отличие от традиционного подхода к подобному вычислению (при котором обрабатывается только одно изображение ОМ, флуоресцирующей на фиксированной (резо-

нансной) частоте возбуждения [173, 174]) мы использовали для вычислений весь спектр возбуждения флуоресценции ОМ. Это отличительная черта описываемого метода, позволяющая существенно увеличить отношение сигнал-шум. В измерениях точность определения координат молекул составляла от 5 нм (точность восстановления координаты молекулы от скана к скану).

Практика показала, что разработанный алгоритм автоматического распознавания изображений из последовательности кадров ПЗС-камеры имеет универсальный характер и может быть использован в смежных приложениях (например, при решении задачи автоматической регистрации момента начала/окончания излучения микро- или нанообъекта и определения его координаты). Для этого необходимо лишь заменить вид ожидаемой функциональной зависимости интенсивности сигнала от номера кадра: вместо функции Лоренца нужно использовать step-функцию. Можно предложить широчайший круг задач, решение которых становится возможным при использовании развитой техники: распознавание объектов, яркость изображения которых затухает или возрастает во времени, распознавание объектов, яркость изображений которых периодически меняется во времени, и т.д.

4.3. Синхронное измерение спектральных траекторий

Автоматическое распознавание спектральных траекторий различных ОМ (см. пример на **рис. 4.4**) осуществляется путем сравнительного анализа координат изображений ОМ на ПЗС-матрице, а также всего набора параметров их спектров (положение максимума, ширина и др.). Таким образом, разработанная техника предоставляет возможность синхронного мониторинга динамических процессов в различных точках твердотельного образца с сохранением информации о пространственном расположении молекул-зондов.

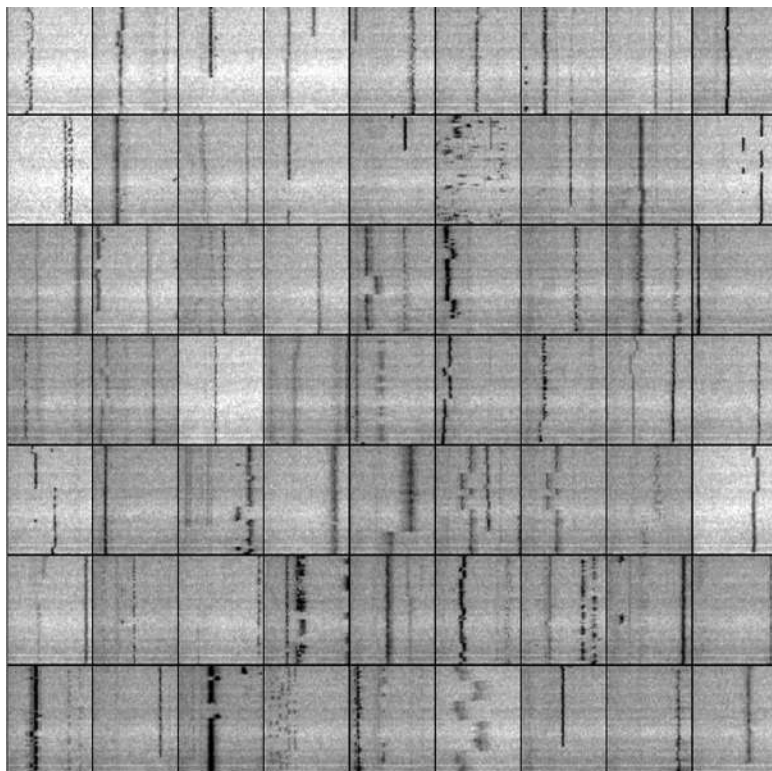


Рис. 4.4. Примеры спектральных траекторий множества одиночных молекул, зарегистрированных с использованием новой техники (образец – ТБТ/ПИБ, $T = 4,5$ К, диапазон сканирования частоты лазера 30 ГГц, количество точек в скане – 1000, время на точку – 40 мс, количество сканов – 100)

4.4. Преимущества методики

1. Спектроскопия макроскопического ансамбля примесных молекул с полным доступом к индивидуальным характеристикам спектров всех ОМ.

Возможность регистрации, распознавания и идентификации спектров и координат ОМ в автоматическом режиме в широком спектральном диапазоне с использованием оригинального ПО позволяет проводить уникальные эксперименты по исследованию спектральных свойств *огромного ансамбля ОМ*, сравнимого по количеству с полным числом флуоресцирующих молекул

в макроскопическом объеме образца, с сохранением всего массива данных об индивидуальных спектральных и пространственных характеристиках всех одиночных молекул. При этом точность определения координат отдельных молекул может составлять несколько нанометров. Это позволяет устанавливать взаимосвязь локальных свойств исследуемой примесной твердотельной системы с ее структурой и макроскопическими характеристиками.

2. Микроскопия объекта с дополнительной спектральной информацией.

Схема люминесцентного микроскопа позволяет совместить возможности микроскопии и спектроскопии при измерениях спектров ОМ. В частности, появляется возможность синхронного наблюдения за динамическими процессами в различных точках образца. Следует отметить субдифракционную точность определения пространственных координат одиночных молекул, которая позволяет осуществлять диагностику структуры и динамики исследуемого объекта с нанометровым разрешением.

3. Статистическая достоверность.

В большинстве случаев в эксперименте по СОМ возникает вопрос о статистической достоверности результатов измерений. Так, например, для сравнения данных о локальной динамике с предсказаниями теории, для понимания общих закономерностей протекания процессов в различных средах необходим статистический анализ параметров спектров множества ОМ в исследуемой среде. Для решения этой задачи принципиально необходимо измерение большого количества индивидуальных спектров ОМ (сотни – тысячи), что легко достигается с использованием разработанной техники.

Так, например, при сравнении распределений ширины спектров ОМ в замороженном толуоле и восьмикратно дейтерированном толуоле (см. подробнее **раздел 6.4**) мы обнаружили и проанализировали изотопический эффект, который четко замечен лишь при регистрации спектров достаточно большого количества (~2000) ОМ. Распределения ширины, построенные для малого количества ОМ (**рис. 4.5**), не позволяют выявить указанный эффект.

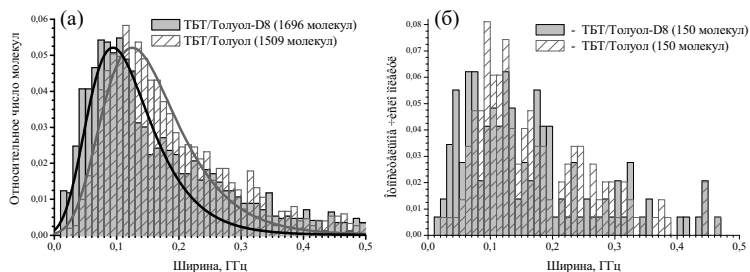


Рис. 4.5. Иллюстрация к вопросу о статистической достоверности при измерениях спектров ОМ. Распределения ширины спектров одиночных молекул в толуоле и дейтерированном толуоле для различного числа молекул ($T = 2$ К). Изотопический эффект четко заметен только в случае большого (~ 2000) числа измеренных спектров

4. Поиск одиночных молекул в образце.

При использовании развитой техники отпадает необходимость пространственного поиска ОМ, и в эксперименте необходимо реализовать лишь поиск ОМ по положению их спектров в неоднородном спектральном контуре. Данное преимущество приобретает принципиальное значение при регистрации спектров ОМ в примесных средах с невоспроизводимой спектральной динамикой: в одноканальных схемах в течение промежутка времени, необходимого для пространственного поиска молекулы, спектральное положение данной ОМ может необратимым образом измениться, что сделает невозможным регистрацию спектра. Уже первые эксперименты с использованием развитой методики убедительно продемонстрировали данное преимущество: впервые в мире были зарегистрированы спектры ОМ в низкомолекулярных стеклах и олигомерах. Как оказалось, в отличие от полимеров с высоким молекулярным весом, спектральная динамика ОМ в таких средах носит невоспроизводимый случайный характер (см. **раздел 5.4**). По всей видимости, именно это обстоятельство затрудняло возможность регистрации спектров ОМ в таких средах с использованием одноканальной схемы.

4.5. Выводы по главе 4

В данной главе описана методика одновременного измерения спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий большого числа одиночных примесных молекул в твердотельных матрицах. Техника открывает принципиально новые возможности для исследований в различных областях науки и техники. В частности, она обеспечивает субдифракционную точность определения координат одиночных флуоресцентных центров и беспрецедентную статистическую достоверность результата. Следует отметить, что развитая методика синхронного детектирования множества флуоресцирующих молекул делает возможным обнаружение и регистрацию хаотически меняющихся спектров одиночных молекул в образцах с невоспроизводимой спектральной динамикой.

Методика позволяет осуществлять регистрацию, автоматическое распознавание и идентификацию *индивидуальных* спектров и определение с субдифракционной точностью координат множества одиночных молекул (сотни тысяч и более). Развитая техника и разработанное программное обеспечение позволяют детектировать и распознавать спектры и координаты практически всех одиночных флуоресцирующих молекул внутри неоднородного контура объемного образца.

ГЛАВА 5.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИНАМИКА СТЕКОЛ И ПОЛИМЕРОВ НА МИКРОУРОВНЕ – ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

5.1. Прямое наблюдение переходов в двухуровневых системах

Стандартная модель туннелирующих ДУС, предложенная в 1972 [8, 9], в течение долгого времени не находила прямого экспериментального подтверждения. По сути, именно техника СОМ предоставила первое прямое доказательство существования ДУС в аморфных твердотельных средах. Уже в пионерской работе Оррита и Бернарда [17] было показано, что спектр ОМ в твердотельной матрице может испытывать прыжки во времени, что явно свидетельствует о взаимодействии электронного перехода ОМ с низкоэнергетическим элементарным возбуждением туннельного типа. Повторяющийся характер таких прыжков между двумя фиксированными положениями однозначно подтвердил гипотезу о существовании туннелирующих ДУС.

Ниже мы обсудим временное поведение спектров одиночных примесных молекул (спектральные траектории), которые успешно могут быть объяснены в рамках стандартных представлений о динамике низкотемпературных аморфных сред (т.е. в рамках модели ДУС). Данный вопрос обсуждался неоднократно в литературе (см., напр., [145]). Здесь мы продемонстрируем примеры таких «стандартных» спектральных траекторий, измеренных нами для системы ТБТ/ПИБ (420 000).

Для дальнейшего анализа мы введем следующие определения ДУС, согласно свойствам их взаимодействия с хромофорной молекулой.

«Слабо взаимодействующая» ДУС: взаимодействие ОМ с такой ДУС приводит к прыжкам спектральной линии внутри наблюдаемого спектрального контура ОМ ($\nu < \Gamma_{\text{БФЛ}}$).

«Сильно взаимодействующая» ДУС: переходы в таких ДУС приводят к значительным прыжкам спектра ОМ. Расстояние (в шкале частот) между соответствующими спектральными положениями значительно превышает эффективную «ширину» спектральных пиков. Модельные расчеты показывают (подробнее см., **раздел 6.2**), что такие «сильно взаимодействующие» ДУС, как правило, находятся очень близко к хромофору ($\nu > \Gamma_{\text{БФЛ}}$).

Кроме того, по аналогии с [145], мы введем следующие определения ДУС согласно характерной скорости их прыжков K (или характерному времени между прыжками $\tau_{\text{TLS}} = 1/K$).

«Быстро флуктуирующая» ДУС – это ДУС, характерное время между прыжками в которой τ_{TLS} меньше, чем время одного быстрого сканирования t_{scan} ($\tau_{\text{TLS}} < t_{\text{scan}}$).

«Медленно флуктуирующая» ДУС – это ДУС, характерное время между прыжками в которой τ_{TLS} больше, чем время одного быстрого сканирования t_{scan} , но меньше, чем полное время регистрации (наблюдения) спектральной траектории t_{m} ($t_{\text{scan}} < \tau_{\text{TLS}} < t_{\text{m}}$).

«Нефлуктуирующая» ДУС – это ДУС, характерное время τ_{TLS} между прыжками в которой много больше, чем полное время регистрации (наблюдения) спектральной траектории t_{m} ($\tau_{\text{TLS}} \gg t_{\text{m}}$).

Далее, используя введенную терминологию, обсудим спектральные траектории, изображенные на **рис. 5.1 (а – е)**.

Спектральная траектория, изображенная на **рис. 5.1 (а)**, не имеет заметных прыжков. Это означает, что прыжки во всех ДУС, взаимодействующих с данным хромофором, приводят к *наблюдаемому уширению* спектра ОМ, не вызывая при этом *наблюдаемых* спектральных прыжков. Разумеется, *реальное* однородное уширение спектра ОМ может быть вызвано только самыми быстрыми ДУС (т.н. эффект *line-motional narrowing*). Таким образом, данная спектральная траектория соответствует случаю взаимодействия хромофор-

ной молекулы с множеством «слабо взаимодействующих» ДУС. Все остальные ДУС вокруг рассматриваемой ОМ в данном масштабе времени измерения при данной температуре являются «нефлуктуирующими».

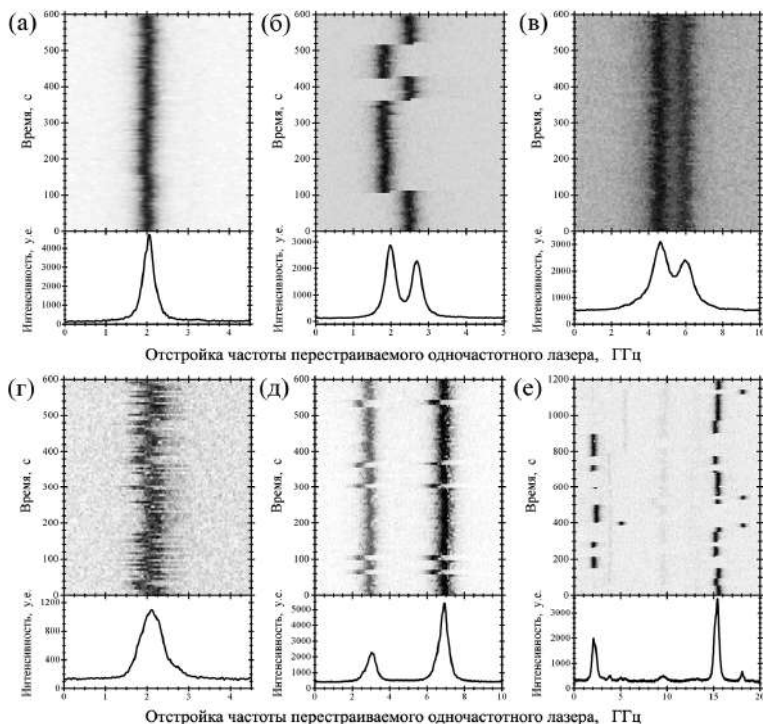


Рис. 5.1. Примеры «стандартных» спектральных траекторий одиночных молекул, которые могут быть описаны в рамках модели ДУС. (Образец – ТБТ/ПИБ, $T = 4,5$ К.) На нижних вкладках каждого рисунка представлены интегральные спектры за полное время измерения спектральной траектории, изображенной на соответствующем 2D-plot

Спектральная траектория, изображенная на **рис. 5.1 (б)**, демонстрирует медленные прыжки спектральной линии ОМ между двумя спектральными положениями. Это означает, что данный хромофор взаимодействует с одной «сильно взаимодействующей» и «медленно флуктуирующей» ДУС. Все остальные ДУС вокруг данной ОМ либо «слабо взаимодействующие», либо «нефлуктуирующие».

Спектральная траектория, изображенная на **рис. 5.1 (в)**, может быть интерпретирована как очень быстрые прыжки между двумя спектральными положениями. Это означает, что данный хромофор взаимодействует с одной «сильно взаимодействующей» и «быстро флуктуирующей» ДУС. Все остальные ДУС, окружающие хромофор, либо «слабо взаимодействующие», либо «нефлуктуирующие».

Спектральная траектория, изображенная на **рис. 5.1 (г)**, демонстрирует прыжки спектра ОМ между двумя близко расположенными (но четко различимыми) спектральными положениями. Это означает, что указанный хромофор взаимодействует с одной относительно «сильно взаимодействующей» и относительно «медленно флуктуирующей» ДУС. Все другие ДУС – либо «слабо взаимодействующие», либо «нефлуктуирующие».

Спектр ОМ, изображенный на **рис. 5.1 (д)**, испытывает коррелированные прыжки между четырьмя спектральными положениями. Это означает, что исследуемый хромофор взаимодействует с одной «сильно взаимодействующей», «быстро флуктуирующей» ДУС и с одной «сильно взаимодействующей», «медленно флуктуирующей» ДУС. Все другие ДУС – либо «слабо взаимодействующие», либо «нефлуктуирующие».

Спектральная траектория, изображенная на **рис. 5.1 (е)**, состоит из шести спектральных положений. Такая картина может быть интерпретирована как взаимодействие с тремя ДУС. Одна из них – очень «сильно взаимодействующая» и «медленно флуктуирующая», вторая – относительно «сильно взаимодействующая» и «медленно флуктуирующая», и третья ДУС – «сильно взаимодействующая» и очень «медленно флуктуирующая». Поскольку характерное время между прыжками третьей ДУС очень велико, мы наблюдаем только 6 спектральных положений из 8 возможных. Как и в предыдущих случаях, все другие ДУС, окружающие данный хромофор, – либо «слабо взаимодействующие», либо «нефлуктуирующие». Следует отметить, что на данном 2D-plot присутствуют также спектральные траектории гораздо меньшей интенсивности, принадлежащие другим одиночным хромофорам.

5.2. Температурная зависимость формы спектра одиночной молекулы как источник информации об элементарных возбуждениях матрицы

Как показали исследования по спектроскопии ВП и ФЭ, ценным источником информации о динамических процессах в твердотельных средах может служить *температурная зависимость* параметров БФЛ или (в случае ФЭ) времени оптической дефазировки T_2 (см., напр., [55, 116, 138, 139, 175]), которое связано с однородной шириной БФЛ соотношением

$$\Gamma_{\text{БФЛ}}(T) = \Gamma^{\text{ФЭ}}(T) = \frac{1}{\pi T_2(T)} = \frac{1}{2\pi T_1(T)} + \frac{1}{\pi T_2'(T)}, \quad (5.1)$$

где T_1 – естественное время жизни возбужденного состояния примесной молекулы, а T_2' – время чистой оптической дефазировки, характеризующее взаимодействие примесей молекулы с быстрыми элементарными возбуждениями матрицы. Как было показано в многочисленных исследованиях, температурная зависимость $\Gamma_{\text{БФЛ}}(T)$ (или, соответственно, $\Gamma^{\text{ФЭ}}(T)$) может быть описана тремя вкладами, которые соответствуют естественной ширине БФЛ и взаимодействию примесных центров с туннелирующими ДУС и НЧМ:

$$\Gamma_{\text{БФЛ}}(T) = \Gamma_0 + bT^\alpha + w_{\text{эфф}} \frac{\exp(-h\nu_{\text{эфф}}/kT)}{[1 - \exp(-h\nu_{\text{эфф}}/kT)]^F}, \quad (5.2)$$

где Γ_0 – естественная ширина БФЛ, b и α – параметры, описывающие взаимодействие примесных молекул в ДУС, $w_{\text{эфф}}$ и $\nu_{\text{эфф}}$ – эффективные (усредненные по ансамблю) константа квадратичного взаимодействия хромофор-НЧМ и частота НЧМ соответственно. Анализ таких эффективных температурных зависимостей позволил определить ряд усредненных параметров, характеризующих общие динамические свойства среды, а также усредненные характеристики взаимодействия примеси с элементарными возбуждениями.

Анализ температурной зависимости параметров спектров ОМ, в свою очередь, позволяет получить уникальную информацию о локальной динамике среды и о взаимодействии примесного центра с матрицей на уровне отдельных пар примесный центр – элементарное возбуждение.

§ 5.2.1. Общий вид температурной зависимости параметров спектра одиночной молекулы в аморфном полимере

На **рис. 5.2** представлен пример спектральных траекторий (в виде 2D-plot) и соответствующие суммарные спектры выбранной ОМ ТБТ в ПИБе (420 000 г/моль) при различных температурах. При 4,3 К наблюдается расщепление спектра, вызванное взаимодействием ОМ с «быстро флуктуирующей», «сильно взаимодействующей» ДУС. При 7 К активируются туннельные переходы еще в одной ДУС («медленно флуктуирующей», «сильно взаимодействующей»), в результате которых спектр начинает испытывать прыжки между еще двумя спектральными положениями. В диапазоне температур от 7 до 8 К наблюдается увеличение скорости прыжков спектра в результате температурного изменения вероятности переходов (населенностей уровней энергии) во второй ДУС. Во всем диапазоне температур наблюдается однородное уширение спектра, вызванное взаимодействием с НЧМ, причем при $T > 10$ К вклад этого уширения настолько высок, что он маскирует прыжки и расщепления, вызванные переходами в ДУС.

Аппроксимация спектрального пика с максимальной интенсивностью функцией Лоренца (3.1) позволяет определить ширину спектра и его сдвиг и найти температурные зависимости этих параметров (**рис. 5.2б**).

Эксперименты показали, что температурная зависимость ширины спектра ОМ описывается формулой (см. **рис. 5.2б**):

$$\Gamma_{\text{OM}}(T) = \Gamma_0 + \gamma_{\text{ДУС}}(T) + \gamma_{\text{НЧМ}}(T), \quad (5.3)$$

где Γ_0 – естественная ширина БФЛ; $\gamma_{\text{ДУС}}(T)$ – вклад в ширину спектра ОМ от взаимодействия с ДУС, описываемый квазилинейной зависимостью (2.5); $\gamma_{\text{НЧМ}}(T)$ – вклад от взаимодействия ОМ – НЧМ, описываемый в зависимости от параметров системы одним из выражений (1.15, 1.16, 1.18).

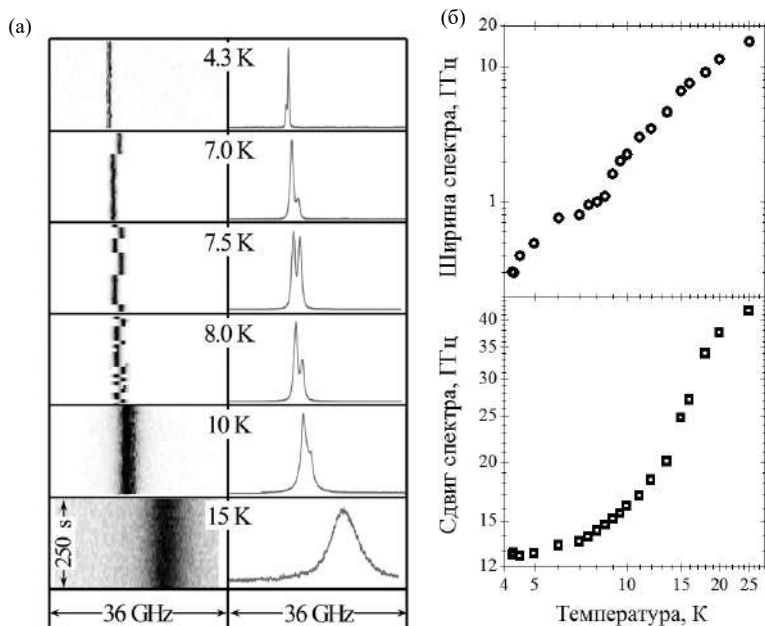


Рис. 5.2. Температурная зависимость формы и временного поведения спектра одиночной молекулы. (а) Спектральные траектории (слева) и соответствующие суммарные спектры (справа) одной и той же одиночной молекулы тетра-tert-бутилтеррилена в аморфном полиизобутилене ($M_w = 420\,000$ г/моль) при различных температурах ($t_{\text{scan}} = 10$ сек). (б) Температурные зависимости ширины (вверху) и сдвига (внизу) спектра ОМ

§ 5.2.2. Индивидуальные параметры двухуровневых систем

Исследование зависимостей формы спектра и спектральной траектории ОМ, взаимодействующей с ДУС, от внешних параметров (температура, напряженность приложенного электрического поля, гидростатическое давление) предоставляет уникальную возможность напрямую измерять *индивидуальные параметры ДУС*.

Так, например, анализируя спектральную траекторию ОМ, испытывающей прыжки между двумя спектральными положениями в результате туннельных переходов в ДУС, можно определить параметр K (1.6).

Для определения параметра асимметрии данной ДУС мы анализировали температурную зависимость отношения амплитуд компонент спектрального дублета. Однако для такого анализа ДУС должна быть «быстро флуктуирующей».

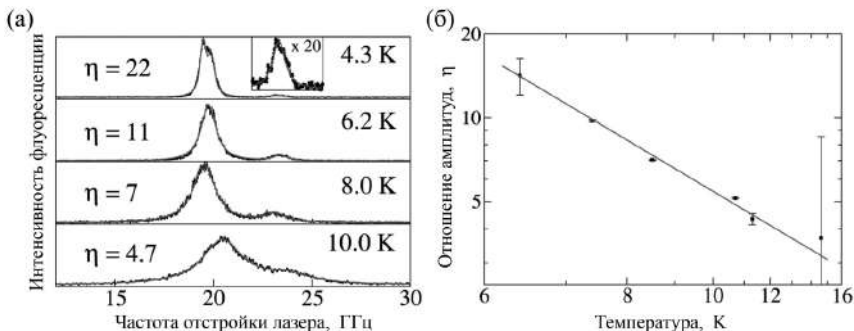


Рис. 5.3. Температурная зависимость формы спектра одиночной молекулы, взаимодействующей с туннелирующей ДУС. (а) Спектры выбранной одиночной молекулы ТБТ, взаимодействующей с ДУС, в аморфном ПИБе при различных температурах. (б) Температурная зависимость отношения амплитуд пиков в спектре ОМ

Можно показать, что стандартная модель ДУС и стохастическая модель случайных прыжков в грубом приближении предсказывают температурную зависимость отношения, описываемую уравнением Аррениуса:

$$\eta(T) = \frac{I_{\max 1}}{I_{\max 2}} = \exp(-A/k_B T). \quad (5.4)$$

Анализ зависимости $\eta(T)$ позволяет определить параметр асимметрии A . В частности, измеренные в настоящей работе значения параметра A для восьми ДУС в аморфном ПИБе имели значения от 0,25 до 1,5 мэВ.

Таким образом, если время t_{scan} (время скана), t_m (полное время измерения спектральной траектории), $\tau_{\text{TLS}} = 1/K$ (характерное время прыжков в ДУС) таковы, что выполняется условие $\tau_{\text{TLS}} > t_{\text{scan}}$ и $t_m \gg \tau_{\text{TLS}}$, то появляется возможность измерить как параметр K , так и параметр A . Использование значения константы взаимодействия ДУС – фонон для исследуемой системы (см., напр., в [65] таблицу характерных значений константы c) позволяет с использованием формул (1.5, 1.6) определить параметр туннелирования J .

Наконец, анализируя спектральную траекторию, можно измерить величину расщепления \mathfrak{U}_j и далее с использованием формулы (1.21) найти значение $\Delta \varepsilon_j / r_j^3$, отражающее величину константы взаимодействия хромофор – ДУС, взвешенную на ориентационный параметр и расстояние между хромофором и ДУС.

Важная информация как о примесном центре, так и о динамике матрицы может быть получена из анализа эффекта Штарка – влияния внешнего электрического поля на параметры БФЛ примесных молекул (см., напр., **176**).

Весь набор индивидуальных параметров ДУС (электрический дипольный момент, расстояние хромофор – ДУС и др.) определяется путем анализа зависимости параметров дублетного спектра ОМ от напряженности приложенного электрического поля, которое позволяет измерить [**177**].

Так, например, в некоторых работах были определены полные наборы индивидуальных параметров для нескольких туннелирующих ДУС в матрице Шпольского – *n*-гексадекана. Был проведен анализ зависимостей параметров дублетного спектра ОМ террилена в гексадеканае от напряженности приложенного к образцу электрического поля: сдвига спектра $\Delta\omega$, расстояния между спектральными компонентами ν и отношения амплитуд в спектре η . Общий сдвиг спектра ОМ демонстрирует линейный Штарк-эффект (см. подробнее **раздел 7.3**). Величина сдвига позволяет определить компоненту дипольного момента молекулы $|\Delta\vec{M}_{\text{OM}}|$, параллельную направлению приложенного поля. Анализ двух других зависимостей позволяет определить величины параметра асимметрии A , параметра туннелирования J и величину электрического дипольного момента ДУС $\Delta\vec{M}_j$. Для одной из исследованных пар ОМ – ДУС были получены параметры $A = 7,6$ мкЭВ, $J = 26$ мкЭВ и $|\Delta\vec{M}_j| = 8,1\text{D}$ и $|\Delta\vec{M}_{\text{OM}}| = 1,6\text{D}$.

§ 5.2.3. Параметры низкочастотных колебательных мод

Анализируя температурную зависимость однородной ширины линии $\Gamma(T)$ в диапазоне температур от нескольких К до нескольких десятков К, где вклад в процессы уширения спектров ОМ от взаимодействия с НЧМ преобладает, можно получать информацию о локальных параметрах НЧМ – энергии НЧМ ΔE (частоте ν) и значении константы квадратичного электрон-фононного взаимодействия B .

Выражение, описывающее уширение спектра i -го примесного центра в результате квадратичного по координатам ядер взаимодействия с несколькими НЧМ, в приближении слабой связи может быть записано (см. § 1.4.2) в виде:

$$\gamma_{\text{нчм}}^i(T) = \sum_j B^{i,j} \frac{\exp(-h\nu^j/kT)}{[1 - \exp(-h\nu^j/kT)]^2}. \quad (5.5)$$

Здесь $B^{i,j}$ – соответствующие константы квадратичного взаимодействия i -й ОМ с j -й НЧМ, которые в теории обычно полагают одинаковыми для всех пар ОМ – НЧМ и рассматривают как параметр примесной твердотельной системы. В случае, когда в уширении преобладает вклад от взаимодействия с одной (например, ближайшей) НЧМ, выражение (5.5) сводится к моноэкспоненциальной зависимости (1.16).

В недавних работах были измерены температурные зависимости ширины спектров ОМ для ряда примесных аморфных сред (стекол и полимеров) в температурном интервале от 1,5 К до 40 К. Было обнаружено, что при $T > 7$ –10 К большинство температурных зависимостей моноэкспоненциальны и хорошо описываются формулой (1.16) (см. **рис. 5.4**).

Это обстоятельство свидетельствует о том, что в большинстве случаев уширение спектра ОМ определяется преимущественно взаимодействием с одной ближайшей НЧМ (в случае двух НЧМ с разными параметрами указанная зависимость была бы биэкспоненциальной). В экспериментах была обнаружена значительная дисперсия индивидуальных параметров НЧМ. Так, для изображенных на **рис. 5.4** зависимостей энергия НЧМ и константа взаимодействия НЧМ – хромофор, измеренные в окрестности четырех ОМ ТБТ в ПИБе,

имеют значения соответственно: $\Delta E_{\text{OM1}} = 15 \text{ см}^{-1}$, $B = 105 \text{ ГГц}$; $\Delta E_{\text{OM2}} = 22 \text{ см}^{-1}$, $B = 72 \text{ ГГц}$; $\Delta E_{\text{OM3}} = 9,5 \text{ см}^{-1}$, $B = 3,5 \text{ ГГц}$; $\Delta E_{\text{OM4}} = 30 \text{ см}^{-1}$, $B = 73 \text{ ГГц}$.

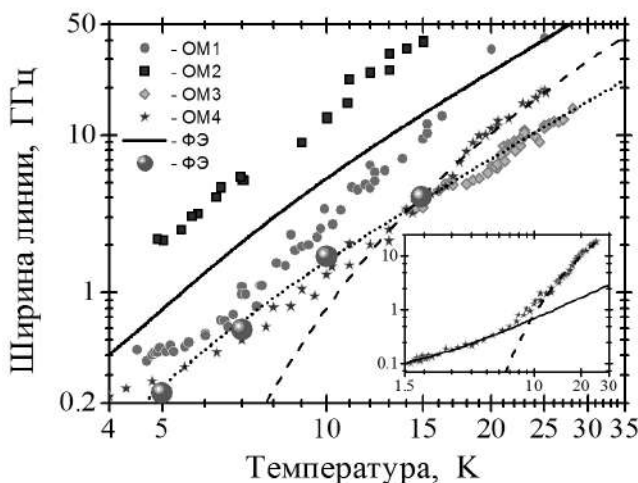


Рис. 5.4. Экспериментальные температурные зависимости ширины спектральных линий четырех одиночных молекул ТБТ в ПИБе ($M_w = 420\,000 \text{ г/моль}$) (значки) и температурная зависимость обратного времени оптической дефазировки, измеренная с использованием техники некогерентного ФЭ (сплошная линия). Пунктирная и штриховая линии – результат аппроксимации экспериментальных данных с использованием зависимости (1.17). На вставке изображена температурная зависимость ширины спектральной линии одной из ОМ в широком температурном диапазоне. Сплошной и штриховой линиями на вставке показаны вклады в уширение спектральной линии от взаимодействия с ДУС и НЧМ соответственно (см. формулы 1.17, 2.4, 5.3). Объемными шариками изображены данные об обратном времени оптической дефазировки, полученные в отсутствие эффектов насыщения, связанных с избыточной интенсивностью возбуждающего лазерного излучения (см. [М.В. Князев, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов // Известия РАН: Серия физическая, 78, 1537 (2014)])

Наличие значительной дисперсии параметров НЧМ можно рассматривать как экспериментальный результат в пользу тех теорий, которые рассматривают локализованную природу НЧМ в таких средах. Таким образом, для корректного анализа результатов, полученных методами, дающими усредненные значения параметров НЧМ (напр., ФЭ), необходимо учитывать факт значительной дисперсии индивидуальных параметров НЧМ.

Дополнительная информация о взаимодействии примесных центров с матрицей может быть получена из температурной зависимости сдвига по-

ложения максимума спектра ОМ (см. **рис. 5.5**). Следует отметить, однако, что такой анализ затруднен вследствие разнообразия процессов, приводящих к заметному сдвигу частоты: помимо ЭФ-взаимодействия, к значительному сдвигу частоты может приводить тепловое расширение матрицы, колебания внешнего давления и ряд других эффектов.

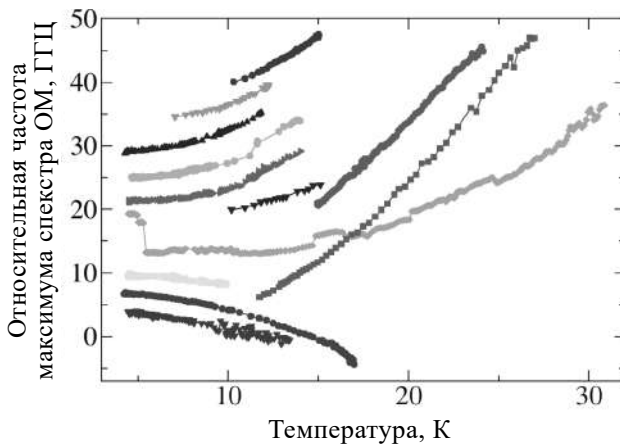


Рис. 5.5. Экспериментальные температурные зависимости сдвига спектров двенадцати одиночных молекул ТБТ в ПИБе ($M_w = 420\,000$ г/моль)

5.3. «Аномальные» спектры одиночных молекул в полимерах

Уже в первых наблюдениях спектральной динамики одиночных примесных молекул в органических поликристаллах и аморфных полимерах были обнаружены случаи временного поведения спектров ОМ, которые не могут быть адекватно описаны в рамках стандартной модели ДУС [178]. В данном разделе обсуждаются примеры «аномальной» спектральной динамики одиночных молекул ТБТ в аморфном ПИБе (420 000 г/моль).

§ 5.3.1. Трех- и многоуровневые системы

Основная идея феноменологической модели ДУС состоит в замене сложной многомерной потенциальной поверхности стекол набором незави-

симых элементарных возбуждений – туннелирующих ДУС (см. § 1.3.1). Вопрос о том, в какой мере применимо это предположение, является одним из наиболее важных. В частности, насколько велик вклад взаимодействия ДУС между собой, существуют ли в реальном аморфном объекте многоуровневые туннелирующие системы? СОМ предоставляет возможность получить ответы на эти вопросы прямыми измерениями.

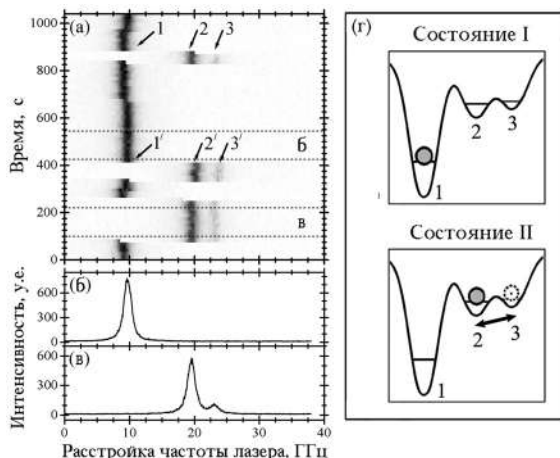


Рис. 5.6. Взаимодействие одиночной молекулы с туннелирующей трехуровневой системой. (а) Пример спектральной траектории одиночной молекулы ТБТ в ПИБ при $T = 4,5$ К. (б, в) Интегральные спектры за 120 с. Соответствующие временные интервалы изображены на (а) горизонтальными пунктирными линиями. (г) Схема *трехуровневой системы*, взаимодействие хромофора с которой позволяет объяснить измеренную временную эволюцию спектра ОМ. Расщепление 1, 2, 3 – 1', 2', 3' возникает вследствие взаимодействия ОМ с одной из близких ДУС

Так, спектральная траектория, изображенная на **рис. 5.6 (а)**, наиболее естественно объясняется взаимодействием примесной молекулы с т. н. *трехуровневой системой* – группой атомов или молекул, которые совершают туннельные переходы между тремя локальными минимумами, формирующимися на поверхности потенциальной энергии среды.

Схема такой трехуровневой системы изображена на **рис. 5.6 (г)**. Анализ наблюдаемой временной эволюции позволяет сделать вывод о том, что энергия состояния 1 в указанной трехуровневой системе должна значительно отличаться от

энергии состояний 2 и 3, а энергетический барьер, разделяющий состояния 2 и 3, относительно мал, поскольку скорость переходов между состояниями 2 и 3 велика. Отметим, что данная ОМ взаимодействует также с одной из близкорасположенных ДУС, что проявляется в виде «обычного» расщепления $1, 2, 3 - 1', 2', 3'$.

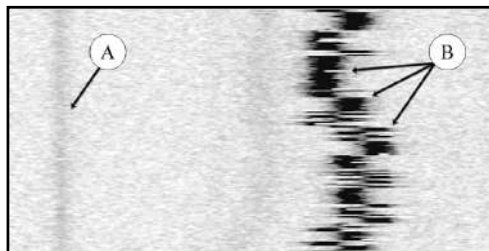


Рис. 5.7. Пример спектральных траекторий двух молекул А и В, измеренных для ТБТ/ПИБ при $T = 4,5$ К. Спектр молекулы А не испытывает прыжков, в то время как спектр молекулы В «прыгает» между тремя спектральными положениями, что может быть объяснено взаимодействием примесной молекулы В с трехуровневой системой

На **рис. 5.7** изображены спектральные траектории двух молекул (А и В), полученные в одном из измерений, временной ход одной из которых (молекула В) также может быть объяснен взаимодействием примесного центра с *трехуровневой системой*. Спектр молекулы А не испытывает «прыжков», что говорит об отсутствии в данном масштабе времени «сильно взаимодействующих» ДУС около этой молекулы и подтверждает отсутствие скачков лазера по частоте за время измерения. Наличие такого внутреннего частотного репера очень удобно для правильной интерпретации данных.

Следует отметить, что в отличие от случая, изображенного на **рис. 5.6**, в данном случае измеренная спектральная траектория может быть объяснена и в рамках модели ДУС. А именно, указанная картина будет наблюдаться в случае модуляции частоты хромофора переходами в двух «сильно взаимодействующих» ДУС, параметры которых таковы, что два из четырех спектральных положений совпадают.

Также иногда встречаются случаи, свидетельствующие о туннельных переходах в сложных многоуровневых потенциалах. Так, на **рис. 5.8** изобра-

жен пример спектральной траектории, объяснение которой возможно путем рассмотрения многоуровневого потенциала.

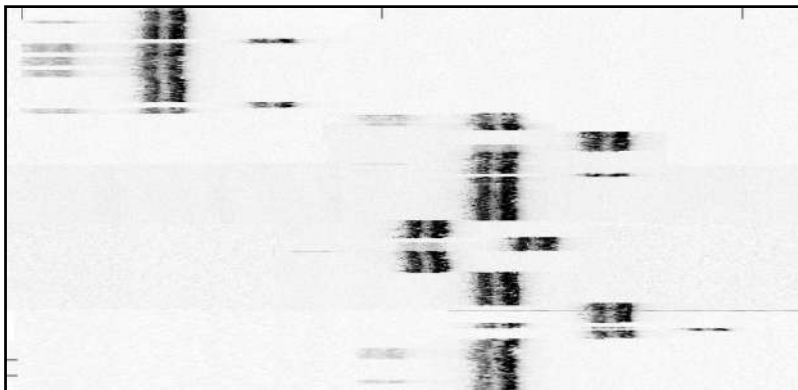


Рис. 5.8. Пример «аномальной» спектральной траектории одиночной молекулы ТБТ, взаимодействующей с многоуровневой системой в аморфном ПИБе. (Диапазон сканирования 84 ГГц, полное время измерения 50 минут.)

§ 5.3.2. Взаимодействие ДУС между собой

Еще одним базисным положением стандартной модели туннелирующих ДУС и в целом концепции элементарных возбуждений является постулат об отсутствии взаимодействия между ДУС. В течение долгого времени модель невзаимодействующих ДУС [8, 9] использовалась для объяснения результатов экспериментов по исследованию динамики стекол при температурах жидкого гелия. Однако дальнейшие исследования показали, что в ряде случаев пренебрежение взаимодействием между ДУС становится неприемлемым для удовлетворительного описания полученных данных. Например, практически все исследования релаксационных свойств диэлектрических стекол при температурах ниже 100 мК свидетельствуют о необходимости теоретического учета взаимодействия между ДУС (см. [69, 179] и ссылки там). Благодаря уникальным возможностям техники СОМ, вопрос о взаимодействии ДУС между собой может быть исследован экспериментально на уровне отдельных пар ДУС – ДУС.

С математической точки зрения многоуровневые туннелирующие системы, влияние которых на спектры ОМ обсуждалось в предыдущем парагра-

фе, могут быть также описаны как совокупность ДУС, взаимодействующих друг с другом. Кроме того, в экспериментах наблюдались спектральные траектории, явно свидетельствующие о наличии ДУС – ДУС взаимодействия. На **рис. 5.9а** изображена спектральная траектория ОМ, которая не может быть объяснена в рамках модели невзаимодействующих ДУС.

Наблюдаются прыжки спектральной линии между четырьмя положениями так, что расстояния между позициями 1 и 3 и позициями 2 и 4 равны между собой. Такая картина, казалось бы, могла соответствовать стандартному случаю взаимодействия ОМ с двумя ДУС (ср. **рис. 5.1д**), однако, в настоящем случае при редких прыжках, наблюдается своеобразное перераспределение интенсивностей в парах линий при прыжках.

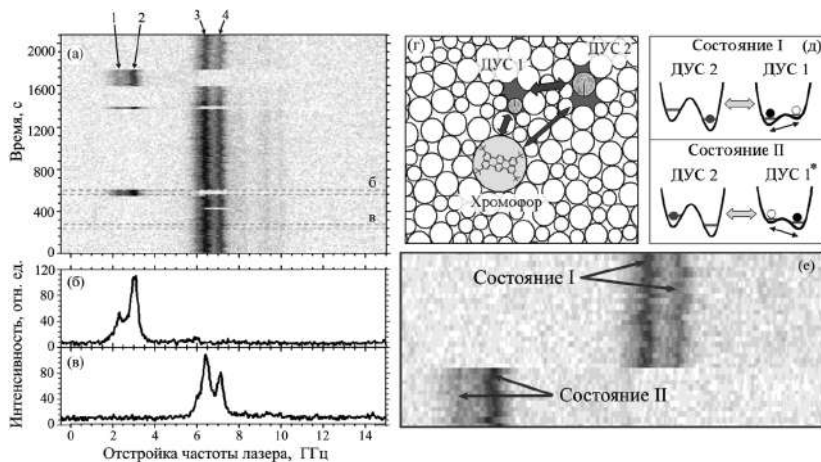


Рис. 5.9. Взаимодействие туннелирующих ДУС друг с другом. Спектральная траектория (а) и результирующий спектр (б), полученные для ТБТ/ПИБ при $T = 4,5$ К. Результирующий спектр соответствует временному диапазону 120 с, изображенному на (а) горизонтальными линиями. (г – е) Схематическое объяснение спектральной траектории, изображенной на (а), как результат взаимодействия хромофорной молекулы с двумя «сильно взаимодействующими» ДУС, взаимодействующими между собой

Полученный результат дает основание предположить, что в данном случае имеет место взаимодействие одного примесного центра с двумя ДУС, которые, в свою очередь, взаимодействуют между собой. Прыжок

в медленной ДУС приводит к изменениям ориентационного параметра в более быстрой ДУС. Такая трактовка очень хорошо объясняет наблюдаемый эффект, хотя и не исключает альтернативных объяснений. Таким образом, временная эволюция спектров на **рис. 5.9** может быть интерпретирована как непосредственное наблюдение взаимодействия ДУС в аморфном полимере между собой. Полагаем, что более подробное исследование подобных эффектов может дать важную информацию о природе ДУС и механизмах их взаимодействия.

§ 5.3.3. Взаимодействие хромофоров с одной и той же ДУС

Еще один пример нетривиального поведения спектральных траекторий, зарегистрированных в наших экспериментах, приведен на **рис. 5.10**. Видны четко коррелированные прыжки спектральных пиков между 4 положениями. Обнаруженное поведение нельзя объяснить как взаимодействие одной молекулы с двумя «сильно взаимодействующими» ДУС (ср. **рис. 5.1д**).

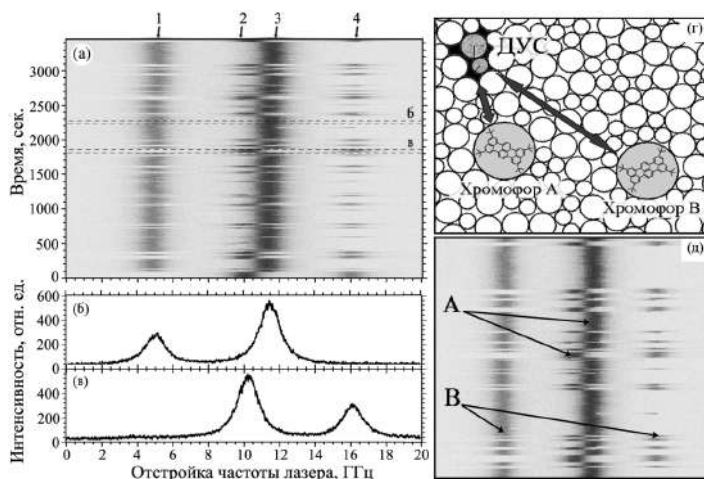


Рис. 5.10. Взаимодействие двух одиночных молекул с одной ДУС. (а) Пример спектральных траекторий, измеренных для ТБТ/ПИБ (420 000 г/моль) при $T = 7$ К. (б, в) Интегральные спектральные контуры за временные интервалы 60 с, изображенные на (а) горизонтальными штриховыми линиями. (г, д) Четко согласованные прыжки четырех спектральных пиков могут быть вызваны взаимодействием двух примесных молекул А и В с одной и той же «сильно взаимодействующей» ДУС

В этом случае интенсивности траекторий 1 и 2 должны быть одинаковы, а интенсивности траекторий 3 и 4, отличаясь произвольным образом от интенсивностей траекторий 1 и 2, также должны быть равны между собой. Более вероятным представляется следующее объяснение полученной картины: наблюдаются спектральные траектории двух примесных центров А и В, которые взаимодействуют с одной и той же «сильно взаимодействующей» ДУС. Это приводит к «прыжкам» спектра молекулы А между двумя положениями 2 и 3 и к строго коррелированным с ними «прыжкам» спектра молекулы В между положениями 1 и 4. Указанная корреляция вызывается переходами в одной и той же ДУС.

§ 5.3.4. Мерцающая флуоресценция в спектрах одиночных молекул

Одним из наиболее часто встречающихся случаев аномальной динамики в спектрах ОМ является мерцающая флуоресценция в спектрах ОМ (англ. *blinking*).

В данном случае (рис. 5.11) в спектрах возбуждения флуоресценции примесной молекулы В наблюдаются короткоживущие «провалы» (*off*-интервалы), которые проявляются на 2D-plot в виде светлых промежутков на темном фоне (*on*-интервалы) спектральной траектории молекулы В. Характерное время этих «провалов» имеет заметное распределение: от нескольких миллисекунд (рис. 5.11а) до нескольких секунд (рис. 5.11в). В ряде случаев распределения таких *on*- и *off*-интервалов имеют ярко выраженную зависимость от мощности лазерного излучения. Объяснить такое поведение можно, например, наличием переходов примесного центра в триплетное состояние, вследствие чего в указанные промежутки времени флуоресценция примесного центра отсутствует (см. также [152]). Так, в [180] было предположено, что мерцание флуоресценции в спектральной траектории ОМ, изображенной на рис. 5.11а, вызвано безызлучательными переходами в триплетное состояние. Теоретический анализ позволил оценить время жизни триплетного состояния ($1/\tau_{\text{трипл}} = 42 \text{ с}^{-1}$) и порядок скорости синглет-триплетной конверсии ($10^2\text{--}10^3 \text{ с}^{-1}$).

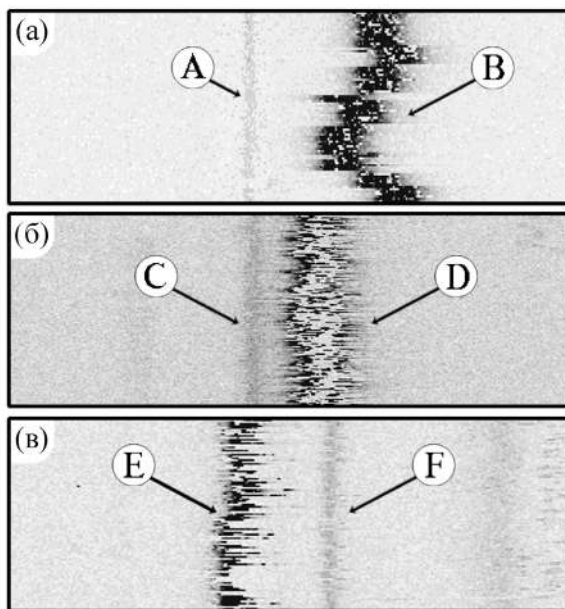


Рис. 5.11. Мерцающая флуоресценция в спектрах одиночных молекул. Примеры спектральных траекторий, измеренных для ТБТ/ПИБ (420 000 г/моль) при $T = 4,5$ К, показывающие наличие в спектрах возбуждения флуоресценции молекул В, D и Е короткоживущих «провалов», которые проявляются как белые «промежутки» на темном фоне спектральных пиков. «Время жизни» указанных «провалов» распределено в диапазоне от миллисекунд (а) до секунд (в)

§ 5.3.5. Непрерывные спектральные дрейфы

В ряде случаев наблюдались непрерывные дрейфы спектра по частоте и/или плавное изменение интенсивности флуоресценции и ширины спектра. Согласно [158] такие непрерывные дрейфы могут объясняться релаксационными процессами в ДУС к состоянию термодинамического равновесия. Следует отметить, однако, что количество спектральных траекторий ОМ ТБТ в ПИБе (420 000 г/моль), которые однозначно (при имеющемся экспериментальном значении отношения сигнал – шум) подтверждают наличие спектральных дрейфов, невелико.

§ 5.3.6. Локальные структурные релаксации

Одним из возможных объяснений наблюдаемых аномальных спектральных траекторий является наличие необратимых локальных процессов *структурной релаксации* в исследуемых системах. Действительно, многомерная потенциальная гиперповерхность в неупорядоченных твердотельных средах и в целом в сложных молекулярных системах имеет чрезвычайно сложную случайную форму и состоит из множества локальных минимумов, разделенных потенциальными барьерами. Локальные параметры такой поверхности имеют широкое распределение. Картина усложняется тем, что эти параметры зависят от внешних условий и могут меняться во времени. Это приводит к процессам структурной релаксации, присущим всем сложным молекулярным твердотельным системам. Характерные скорости таких процессов зависят от температуры и снижаются кардинально при понижении температуры значительно ниже точки стеклования образца.

В представленной работе была разработана методика исследования процессов структурной релаксации на микроскопическом уровне по спектрам ОМ, внедренных в качестве нанозонда в исследуемую среду. В основу методики была положена техника температурных циклов, что позволило радикально расширить температурный диапазон измерений – от криогенных до температур стеклообразования и плавления исследуемого объекта.

Было осуществлено прямое наблюдение изменения локальных параметров потенциальной гиперповерхности в нанометровом окружении примесных молекул-зондов. Действительно, при изменении формы потенциала, в котором находится примесная молекула, частота электронного перехода этой молекулы значительно сдвигается. Как следствие, спектральное положение оптического спектра примесной молекулы кардинально изменяется, что в реальном эксперименте выглядит как «уход» спектра ОМ далеко за пределы исследуемого спектрального диапазона. При этом такой спектральный прыжок необратим – он вызван необратимыми процессами структурной релаксации образца в локальном окружении молекулы-хромофора.

Проведенные исследования на ряде твердотельных сред показали:

(а) Процессы структурной релаксации в стеклах и полимерах могут приводить к необратимым изменениям локальных параметров потенциальной гиперповерхности объекта даже при криогенных температурах.

(б) Процессы структурной релаксации в твердотельных средах напрямую влияют на локальные (индивидуальные) параметры низкоэнергетических элементарных возбуждений в таких средах. Так, например, было впервые зарегистрировано изменение индивидуальных параметров ДУС и НЧМ в результате процессов структурной релаксации (**рис. 5.12**).

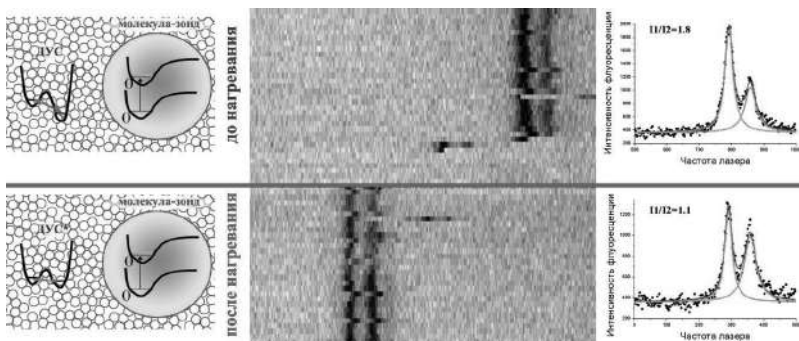


Рис. 5.12. Влияние локальных структурных релаксаций на параметры туннелирующей ДУС. Изменение параметров туннелирующей двухуровневой системы в аморфном ПИБе (420 000 г/моль), взаимодействующей с молекулой-зондом ТБТ, зарегистрированное при $T = 7$ К в экспериментах по температурным циклам с температурой нагрева (excursion temperature) до 62 К. Изменение параметров приводит к изменению значения отношения интенсивностей пиков в спектральном дублете

Легко можно найти, что в соответствии с уравнением Аррениуса (5.4) (см. § 5.2.2) структурные релаксации в полимерной пленке в локальной окрестности молекулы-зонда, произошедшие в процессе температурного цикла $7\text{ К} \rightarrow 62\text{ К} \rightarrow 7\text{ К}$, приводят к необратимому изменению параметра асимметрии наблюдаемой ДУС от значения $A' = 0,5 \pm 0,02$ мэВ до значения $A'' = 0,14 \pm 0,03$ мэВ. Интересно, что при этом расстояние между пиками практически не меняется – $\Delta\nu' = 2,01 \pm 0,01$ ГГц и $\Delta\nu'' = 1,98 \pm 0,01$ ГГц.

В ряде случаев наблюдалось изменение параметров НЧМ в результате структурных релаксаций, произошедших во время температурного цикла.

(в) Нагревание аморфного образца (органического стекла, полимера) до высоких температур приводит к полному изменению локальных параметров потенциальной гиперповерхности материала. Это проявляется в полной «смене» ансамбля наблюдаемых молекул в выбранном спектральном диапазоне. Интересно, что такая полная «смена» флуоресцирующих в данном спектральном диапазоне молекул ТБТ в аморфном ПИБе (420 000 г/моль) происходит при температуре, близкой к температуре стеклования для этой системы (~160 К).

5.4. Локальная динамика в низкомолекулярных стеклах

Многочисленные эксперименты по динамике неупорядоченных сред, выполненные с помощью традиционных методов исследований (см. § 1.2.1), показывали, что при низких температурах подавляющее большинство веществ проявляет универсальные динамические свойства, практически не зависящие от конкретной микроструктуры изучаемой среды. Поэтому сложилось представление, что основные закономерности динамических процессов, наблюдаемых в неупорядоченных твердотельных средах при низких температурах, определяются не их конкретной микроструктурой, а самим фактом наличия беспорядка, т.е. отсутствием трансляционной симметрии в расположении атомов и молекул. В то же время представляется разумным предположение о том, что наблюдаемая в экспериментах универсальность динамических свойств неупорядоченных твердотельных веществ является результатом пространственного, энергетического, временного и других усреднений, присущих всем традиционным методам экспериментального исследования неупорядоченных сред. Если это предположение правильно, исследования динамики веществ на микроуровне должны выявить зависимость

локальных характеристик и закономерностей динамического поведения неупорядоченных веществ от конкретной микроструктуры среды.

Однако подавляющее большинство исследований низкотемпературной динамики неупорядоченных твердотельных сред проводилось на примере аморфных полимеров с высоким молекулярным весом (от нескольких десятков тысяч до нескольких сотен тысяч г/моль): полиизобутилен [181, 182], полиэтилен [181, 182], полиметилметакрилат [183], полистирол [183], поливинилбутирал [183]. Было обнаружено, что медленная динамика таких полимерных матриц при температуре $T < 3\text{--}5\text{ К}$ описывается стандартной моделью ДУС [178] за исключением редких отклонений. Эти выводы были доказаны строгим статистическим анализом в наших работах [137] (см. подробнее **раздел 6.2**). При более высоких температурах ($> 5\text{--}7\text{ К}$) спектральная динамика ОМ в основном определяется НЧМ. Анализ температурных зависимостей ширины линий разных ОМ продемонстрировал наличие широкой дисперсии параметров (частоты и константы связи) НЧМ, что свидетельствует о справедливости теорий, рассматривающих (квази-) локализованную природу колебаний (см. подробнее **раздел 6.3**). Исследования показали, что НЧМ приводят к быстрой динамике спектров ОМ (однородному уширению и сдвигу спектра), но не приводят к медленной динамике спектра ОМ, в том числе и при повышении температуры.

Из общих физических соображений можно ожидать, что динамические свойства реальных материалов должны в определенной степени зависеть от микроскопических особенностей внутренней структуры. Более того, на микроскопическом (локальном) уровне такая зависимость должна быть значительной. Пролить свет на эту проблему могли бы исследования низкомолекулярных органических матриц с помощью метода СОМ.

Однако зарегистрировать спектры одиночных молекул в молекулярных стеклах вплоть до самого последнего времени не удавалось, о чем неоднократно упоминалось в литературе [184].

§ 5.4.1. Аномальная спектральная динамика одиночных молекул в низкомолекулярных органических стеклах

Развитая в данной работе методика исследований позволила впервые приступить к таким экспериментам. Были выбраны два типа веществ с сильно отличающейся микроструктурой: замороженные жидкости с низким молекулярным весом (толуол, дейтерированный толуол, кумол, пропилен карбонат) и аморфные полимеры с различным молекулярным весом (ПИБ с молекулярным весом от 390 до 420 000 г/моль). Первые результаты были получены в 2007 году для двух систем: толуола и дейтерированного толуола с примесными молекулами ТБТ. Уже в ходе первых измерений спектров одиночных молекул ТБТ в замороженном толуоле было обнаружено необычное временное поведение (**рис. 5.13 (b2)**).

Если в полимерах с высоким молекулярным весом спектры ОМ в большинстве случаев демонстрировали временное поведение, согласующееся со сложившимися представлениями о внутренней динамике неупорядоченных твердотельных сред (моделью невзаимодействующих ДУС), то быстрозамороженные низкомолекулярные жидкости, которые принято считать стеклами, практически всегда показывали поведение, не соответствующее этим представлениям. В этих средах наблюдались дополнительные к динамике ДУС хаотические прыжки спектральных линий между многими случайными положениями, которые нельзя объяснить наличием туннельных переходов в ближайших ДУС, а также непрерывные дрейфы частоты этих линий, которые не могут быть объяснены в рамках существующих теорий.

В то же время «однородная» ширина спектральных линий ОМ во времени относительно стабильна. На **рис. 5.13 (a1) и 5.13 (a2)** приведена ширина двух выбранных молекул ТБТ в ПИБ и толуоле соответственно, в зависимости от номера скана (полного времени измерения). Видно, что ширина спектра ОМ для обеих систем значительно не меняется от скана к скану (за исключением острых выбросов на графике, соответствующих сканам, в течение которых произошел прыжок спектра, в результате чего ширина

была определена со значительной ошибкой). Постоянство ширины спектра ОМ свидетельствует о том, что локальные параметры НЧМ в ПИБ (420 000 г/моль) и замороженном толуоле не меняются в течение времени эксперимента (до 5 часов).

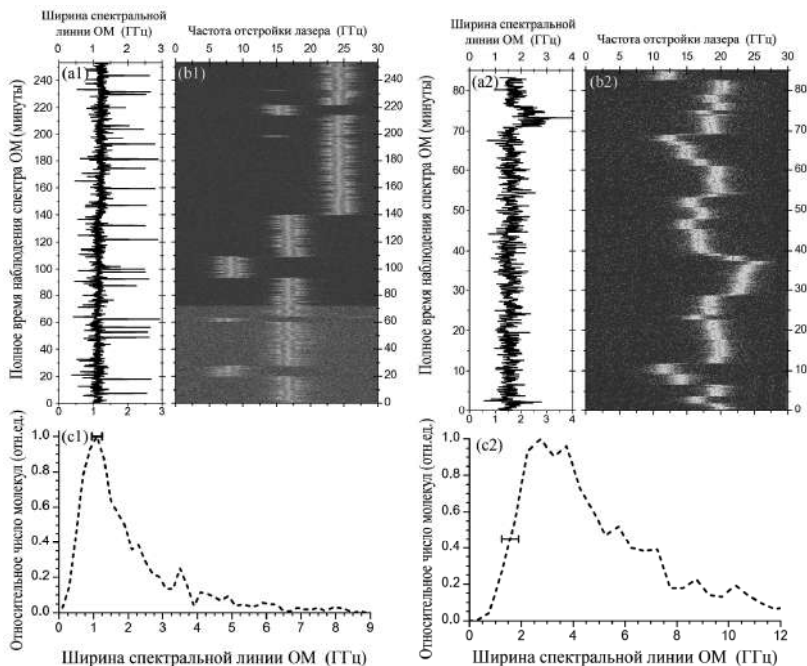


Рис. 5.13. (a1, b1, c1) Спектральная динамика одиночной молекулы ТБТ в ПИБе (420 000 г/моль) и (a2, b2, c2) ТБТ в замороженном толуоле при температуре 7К. (a1, a2) Временное поведение ширины спектральной линии ОМ. (b1, b2) Спектральные траектории ОМ, демонстрирующие в случае ПИБ спектральные прыжки, вызванные переходами в ДУС, а в случае замороженного толуола дополнительные невоспроизводимые случайные прыжки и непрерывные спектральные дрейфы. Количество сканов – 1513 и 996 соответственно. (c1, c2) Распределения ширины спектров (*штриховые линии*) одиночных молекул ТБТ в ПИБ (951 молекула) и в замороженном толуоле (1238 молекул). Короткие отрезки на графиках изображают дисперсию ширины спектра одной и той же ОМ от скана к скану

Таким образом, вопрос о том, до какой степени динамические процессы и их микроскопические особенности универсальны во всех сложных неупорядоченных средах, что позволило бы пользоваться унифицированной теори-

ей для их описания, до сих пор открыт. Этот вопрос касается основ нашего понимания физической природы элементарных динамических процессов в твердых телах. Поэтому исследование на микроскопическом уровне динамических процессов в сложных средах является важной фундаментальной задачей современной физики. А подобные исследования на наноуровне могут быть проведены только с использованием техники СОМ.

§ 5.4.2. Связь динамики стекла с его структурой и химическим составом

На **рис. 5.14** показаны типичные спектральные траектории четырех ОМ ТБТ в замороженном толуоле при $T = 4,5$ К (верхние графики) и при $T = 7$ К (нижние графики). Из приведенных примеров видно, что динамика в толуоле существенно более сложная по сравнению с динамикой в аморфных полимерах с высоким молекулярным весом.

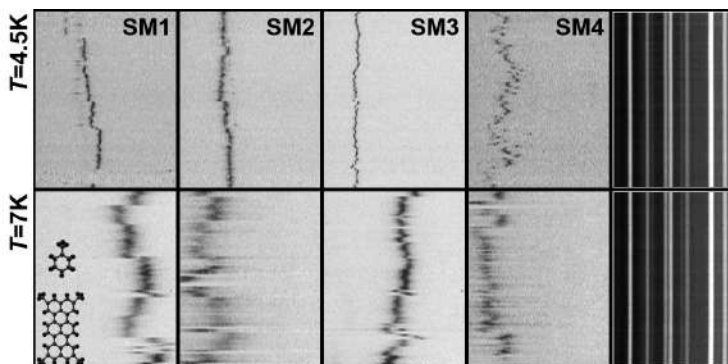


Рис. 5.14. Примеры спектральных траекторий четырех ОМ тетра-tert-бутилтерфилена в замороженном толуоле при $T = 4,5$ К (верхние графики) и при $T = 7$ К (нижние графики). Диапазон сканирования – 30 ГГц, каждый из них разбит на 1000 спектральных точек, количество сканов в каждой траектории равно 100, время одного скана – 20 с (20 мс на одну спектральную точку). Два самых правых графика демонстрируют спектр поглощения йодной ячейки, которая используется для контроля стабильности перестройки лазера

Приведенные спектральные траектории характеризуются неупорядоченными переходами между несколькими спектральными положениями и постоянным хаотичным дрейфом частоты, как это было продемонстрировано в работе. На **рис. 5.14** также показано, как спектральные траектории ме-

няются при увеличении температуры (от 4,5 К до 7 К). Видно, что спектры ОМ становятся шире, а динамика более сложной.

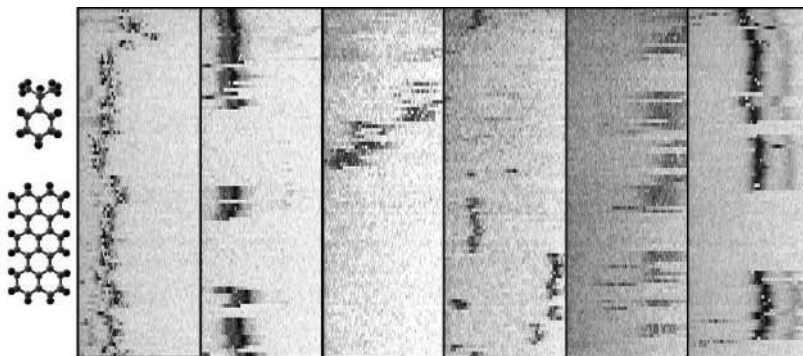


Рис. 5.15. Примеры спектральных траекторий для одиночных молекул ТБТ в замороженном изопропилбензоле. $T = 4,5$ К, диапазон сканирования составляет 30 ГГц, число спектральных точек на скан – 1000, время на одну спектральную точку – 20 мс, количество сканов в спектральных траекториях – 100

Неожиданным результатом стало спектральное поведение примесных молекул в замороженном изопропилбензоле (кумоле) и пропилен карбонате (рис. 5.15 и 5.16). В кумоле некоторые спектральные линии ОМ и их временное поведение удастся регистрировать, но, как видно из рисунков, спектры не стабильны и часто прерываются периодами, когда линии «уходят» за пределы диапазона сканирования. Другие спектры демонстрируют настолько быструю динамику, что становится довольно сложно говорить о спектре возбуждения флуоресценции ОМ вообще. Ситуация еще более неоднозначная в случае спектральной динамики ОМ, внедренных в пропилен карбонат. За исключением коротких вспышек флуоресцентного сигнала, динамика настолько быстрая и покрывает столь широкий диапазон частот, что не удастся зарегистрировать в диапазоне сканирования лазера сколько-нибудь разумную спектральную историю.

Два последних примера позволяют выдвинуть предположение, объясняющее отсутствие работ по СОМ в органических стеклах с малым молекулярным весом. Использование в качестве детектора в экспериментальной ус-

тановке по СОМ одноканального приемника практически не дает шансов зарегистрировать молекулу, спектральная линия которой очень быстро меняет свое положение.



Рис. 5.16. Примеры спектральных траекторий для одиночных молекул терфилена в пропилен-карбонате. $T = 4,5$ К, диапазон сканирования составляет 30 ГГц, число спектральных точек на скан – 1000, время на одну спектральную точку – 30 мс, количество сканов в спектральных траекториях – 100

Возможные причины наблюдаемых эффектов, по нашему мнению, связаны с уменьшением характерных высот потенциальных барьеров на гиперповерхности, взаимодействием между низкоэнергетическими возбуждениями, увеличением термически наведенных степеней свободы по сравнению с полимерами с высоким M_w .

§ 5.4.3. Динамика олигомеров: зависимость от длины цепи

Поразительная разница между спектральным поведением линий ОМ в стеклах и полимерах наводит на вопрос о длине полимерной цепи, при которой происходит качественный переход между двумя типами спектральной динамики ОМ. Для того чтобы ответить на этот вопрос мы исследовали спектры флуоресценции ОМ ТБТ в различных олигомерах полиизобутилена. На **рис. 5.17** представлены результаты, полученные в олигомерах со средними молекулярными весами $M_w = 390, 2500, 33\,800$, и $420\,000$ г/моль (соответственно цепочки длиной 7, 45, 605 и 7500 мономерных единиц, молекулярная масса мономерной единицы составляет 56 г/моль).

В полимерных матрицах с двумя самыми короткими длинами цепочек

спектры хромофорных молекул ведут себя похожим образом, как и в пропилен-карбонате: спектральные линии не могут быть зарегистрированы, наблюдаются только короткие (миллисекундные) вспышки флуоресценции.

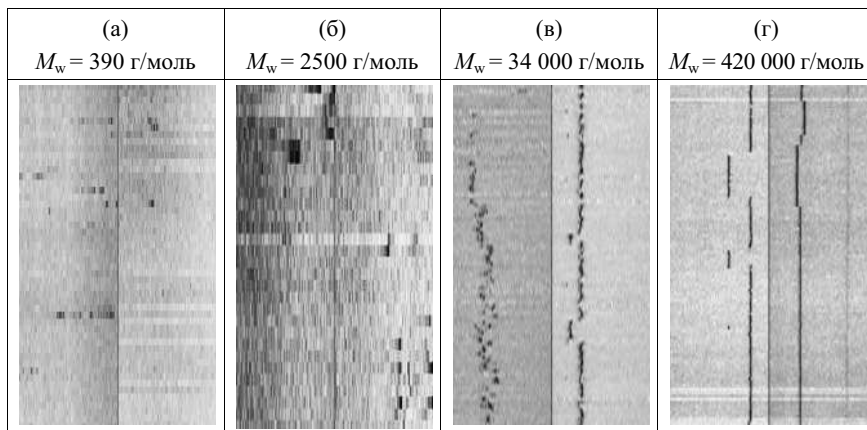


Рис. 5.17. Примеры спектральных траекторий ОМ для ТБТ в ПИБ с различным молекулярным весом: (а) $M_w = 390$ г/моль, $T = 4,5$ К, диапазон сканирования составляет 30 ГГц, число спектральных точек на скан – 500, время на одну спектральную точку – 80 мс, количество сканов в спектральных траекториях – 50. (б) $M_w = 2500$ г/моль, $T = 4,5$ К, диапазон сканирования составляет 30 ГГц, 500 точек в скане, время на одну спектральную точку – 90 мс, 30 сканов. (в) $M_w = 34\,000$ г/моль, $T = 4,5$ К, диапазон сканирования 30 ГГц, 1000 точек в скане, время на одну спектральную точку – 25 мс, 100 сканов. (г) $M_w = 420\,000$ г/моль, $T = 4,5$ К, диапазон сканирования 30 ГГц, 1000 точек в скане, время на одну спектральную точку – 40 мс, 100 сканов

Ситуация меняется коренным образом в матрице с молекулярным весом 34 000 г/моль. В этом олигомере удастся зарегистрировать спектры ОМ, большинство из которых стабильны в течение как минимум нескольких минут и совершают прыжки между несколькими положениями, число которых, однако, не во всех случаях составляет 2^N .

В ПИБе с наибольшим молекулярным весом 420 000 г/моль спектры ОМ демонстрируют типичное поведение, характерное аморфным полимерам. Таким образом, переход между «мономерным» и «полимерным» типами динамического поведения находится в интервале длин цепочек от 45 до 605 единиц. Поэтому можно предположить, что полимерные цепи должны состоять

как минимум от 100 до нескольких сотен мономерных единиц, связи которых достаточно для существенного подавления быстрой и разнообразной динамики, характерной для стекол с низким молекулярным весом.

В полученных результатах обнаруживаются закономерности, которые удивительно схожи с некоторыми свойствами олигомеров при более высоких температурах. Так, например, в [185] методом ЯМР релаксометрии исследовалось релаксационное поведение в матрицах 1,4-полибутадиена с различной длиной полимерных цепочек в температурном диапазоне от 203 до 389 К. Авторы обнаружили, что переход к динамическому поведению, типичному для полимеров, происходит при длине цепочки порядка сотен или нескольких сотен мономерных единиц. В исследованиях БП с помощью нейтронного рассеяния в ПИБе с различным M_w при $T = 100$ К [186] наблюдалось дополнительное низкочастотное рассеяние на частотах меньше частоты максимума БП для образцов с низким M_w . Это рассеяние существенно уменьшается при увеличении M_w вплоть до 4040 г/моль, а далее остается неизменным вплоть до $M_w = 73\,000$. Авторы приписывают этот переход проявлению сегментальной динамики – быстрым движениям атомов на концах цепочек. Коэффициенты термодиффузии смеси полистирола и толуола [187] и ряда других растворителей [188], измеренные при комнатной температуре, стремятся к постоянному значению, соответствующему полистирольной цепи с длиной порядка 100 мономеров. В [73] были проведены исследования температур стеклования и диффузионного поведения при плавлении для образцов полидиметилсилоксана и полистирола. Было обнаружено стремление параметров к асимптотическим полимерным значениям при длине цепи порядка нескольких сотен единиц. Согласно анализу, проведенному в [73], сегментное движение полимерных цепей при плавлении замедляется с увеличением связанности цепи, так что происходит переход от поведения, характерного матрицам с малыми молекулами, к динамике Роуза (Rouse) [189]. Данные по СОМ показывают, что, по всей видимости, связность цепей определяет похожим образом туннельную динамику при низких температурах

и диффузионное поведение при более высоких температурах.

Таким образом, вопреки общепринятому мнению, низкотемпературная динамика аморфных твердотельных сред на микроскопическом уровне не может быть названа универсальной и зависит качественно от структуры и химического строения среды. Более того, низкотемпературная (от 2 К и выше) спектральная динамика в органических стеклах и полимерах с низким молекулярным весом не может быть адекватно описана в рамках стандартной модели (низкотемпературных стекол) туннелирующих ДУС. Обнаруженный переход от поведения, характерного для образцов с малым молекулярным весом, к «полимерному» поведению происходит при тех же длинах мономерных цепочек (от нескольких десятков до нескольких сотен мономерных единиц), при которых наблюдаются фундаментальные изменения динамических параметров при более высоких температурах (температура стеклования, релаксационное и диффузионное поведение, коэффициент термомодиффузии). Из этого можно сделать вывод о том, что связность цепей определяет макроскопические величины и локальную туннельную динамику при низких температурах похожим образом.

5.5. Выводы по главе 5

В данной главе обсуждаются основные результаты детальных исследований низкотемпературных динамических процессов в органических стеклах и полимерах на локальном уровне по спектрам одиночных примесных молекул с использованием техники последовательно-параллельного детектирования спектров, спектральных траекторий и флуоресцентных изображений множества одиночных молекул. Демонстрируются уникальные возможности методик. В частности:

Возможность измерения индивидуальных параметров одиночных низкоэнергетических элементарных возбуждений (ДУС и НЧМ).

Возможность исследования температурных зависимостей параметров спектров ОМ и параметров одиночных элементарных возбуждений в широком диапазоне температур от 1,5 К до 30 К.

Возможность регистрации и анализа аномальной спектральной динамики ОМ в примесных полимерах, свидетельствующей об отклонениях от стандартной модели низкотемпературной динамики стекол. В частности, обнаружены существование в полимерах трех- и многоуровневых туннелирующих систем, взаимодействие ДУС между собой, непрерывные дрейфы спектров по частоте.

Возможность регистрации спектров ОМ в низкомолекулярных органических стеклах и короткоцепочечных олигомерах, медленная динамика в которых на микроскопическом уровне не может быть просто описана в рамках стандартной модели туннелирующих ДУС.

Обнаружено, что микроскопические особенности динамики в стеклах и полимерах при криогенных температурах качественно определяются структурой и химическим составом исследуемой среды (в частности, в случае полимеров, зависят от длины полимерной цепочки). В низкомолекулярных стеклах и короткоцепочечных олигомерах спектральная динамика настолько быстрая, что спектры возбуждения флуоресценции не могут быть зарегистрированы, наблюдаются только короткие (миллисекундные и меньше) вспышки флуоресценции.

Качественный переход от «мономерной» динамики к «полимерной» наблюдается при длине полимерных цепочек от нескольких десятков до нескольких сотен мономерных единиц.

Температурный диапазон исследований релаксационных процессов существенно расширен за счет использования техники температурных циклов. В частности, изучены процессы структурной релаксации в полимере и органическом стекле при температурах вплоть до температур стеклования. Продemonстрировано влияние процессов структурной релаксации на индивидуальные параметры низкоэнергетических элементарных возбуждений.

ГЛАВА 6.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Из вышеперечисленных примеров видно, что применение СОМ для измерения локальных параметров твердотельных сред открывает уникальные возможности для прямого наблюдения за динамическими процессами в таких средах на микроуровне (вплоть до регистрации элементарных квантово-механических явлений). Такие измерения, без сомнения, представляют большой интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Особенно актуальными они являются в случае сред, характеризующихся сильной локальной неоднородностью.

Для того чтобы правильно связывать измеренные локальные параметры твердотельной среды с ее макроскопическими (функциональными) характеристиками, структурой и химическим составом, а также для того, чтобы корректно сравнивать результаты измерений таких параметров с предсказаниями теории, необходимо знание усредненных величин указанных параметров. Широкие потенциальные возможности в этом направлении открывает статистический анализ большого массива данных о параметрах спектров ОМ, полученных из большого числа таких спектров.

6.1. Сравнение экспериментальных и теоретических данных в СОМ

§ 6.1.1. Распределения параметров спектров одиночных молекул

Сложный и во многом случайный характер спектров ОМ приводит к ряду принципиальных вопросов относительно идентификации и анализа таких спектров. Как адекватно характеризовать такие спектры? Очевидно, что понятие ширины линии в таком случае уже не дает сколько-нибудь полного их описания. Как извлекать информацию общего характера о свойствах изучаемой среды из спектров, отражающих в основном параметры случайно-

го ближайшего окружения? Перечисленные вопросы были, полагаем, одной из основных причин небольшого количества работ с применением метода СОМ для изучения низкотемпературной динамики стекол.

Одним из способов получения из спектров ОМ информации общего характера о среде является усреднение таких спектров или их параметров. Распределения параметров указанных спектров, как можно ожидать, должны отражать общие свойства матрицы и основные параметры взаимодействия примесных молекул с динамическим окружением. Важно, что эти распределения сохраняют информацию о динамике среды на микроскопическом уровне. В настоящее время такая информация может быть получена лишь методом СОМ. Только усредненная информация о динамике неупорядоченной матрицы, содержащаяся в индивидуальных спектрах ОМ, может быть сравнена с теорией. Известно, что методы ВП и ФЭ, часто используемые для изучения низкотемпературной динамики аморфных сред, дают усредненные по огромному числу примесных молекул данные. Возникает вопрос: почему нужно применять для исследований динамики стекол метод СОМ, когда, казалось бы, можно использовать ставшие уже традиционными методы ВП и ФЭ, которые выполняют такое усреднение автоматически? Преимущество СОМ заключается в том, что алгоритмы усреднения, возникающего при использовании перечисленных методов, определяются природой этих методов и не могут быть изменены. Это приводит к тому, что часть информации, содержащейся в индивидуальных спектрах, безвозвратно теряется. Так, например, при таком усреднении пропадает информация о форме и асимметрии индивидуальных спектров примесных молекул, а также информация об их расщеплениях, содержащая важные данные о взаимодействии примесного центра с элементарными возбуждениями среды.

В наших работах мы реализовали подход, позволяющий во многом исключить перечисленные проблемы при изучении динамики примесных аморфных систем. Основная идея предложенного подхода заключается в регистрации большого количества спектров ОМ с последующей статисти-

ческой обработкой параметров индивидуальных спектров. При таком подходе процедура усреднения может выбираться таким образом, чтобы избежать потерь нужной информации, содержащейся в зарегистрированных спектрах. Очень важно, что при этом можно сохранить микроскопическую информацию об изучаемых явлениях.

До последнего времени спектры ОМ в аморфных полимерах (по аналогии с традиционными методами селективной лазерной спектроскопии и СОМ в примесных кристаллах) характеризовались шириной спектральной линии ОМ. Анализ распределений ширины спектральных линий ОМ позволяет получить важную информацию о динамике матрицы, например, информацию о константе взаимодействия ДУС – ОМ [85], дисперсии естественного времени жизни возбужденного состояния ОМ [190] и др.

§ 6.1.2. Концепция моментов и кумулянтов спектров

В случае, когда спектры ОМ имеют сложную, асимметричную индивидуальную форму и/или состоят из нескольких пиков, концепция ширины спектра представляется явно недостаточной. Для характеристики сложной формы спектров ОМ нами была использована концепция *моментов распределений*. В случае дискретного спектра первые четыре момента определяются следующим образом [191]:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{1}{\sum_i I_i} \sum_i I_i \omega_i, \\ M_p &= \frac{1}{\sum_i I_i} \sum_i I_i (\omega_i - M_1)^p, \quad p = 2, 3, 4, \end{aligned} \quad (6.1)$$

где I_i – интенсивность сигнала в точке спектра с частотой ω_i .

Моменты различных порядков отражают разные свойства сложного спектра ОМ: M_1 характеризует «сдвиг центра тяжести» спектра ОМ, вызываемый переходами в ДУС; M_2 характеризует «обобщенную ширину» и, помимо уширения, характеризует расщепления спектра; M_3 отражает «асимметрию» спектра ОМ; M_4 характеризует «пиковатость» спектра. Исполь-

зование концепции моментов позволяет адекватно характеризовать сложные спектры ОМ, избегая потерь информации.

Кроме того, в работе использовалась концепция кумулянтов – характеристик, используемых в статистике для описания сложных распределений. Первые два кумулянта могут быть определены через моменты следующим образом:

$$\begin{aligned}\kappa_1 &= M_1, \\ \kappa_2 &= M_2 - M_1^2.\end{aligned}\tag{6.2}$$

Как было предсказано в теоретической работе [137], распределения кумулянтов спектров ОМ, рассчитанных на основе стандартной модели ДУС и стохастической модели случайных прыжков, описываются в рамках статистики Леви. А именно, распределения первых и вторых кумулянтов спектров ОМ описываются функциями Лоренца и Смирнова соответственно:

$$\begin{aligned}P(k_1) &\sim \frac{z_1}{k_1^2 + z_1^2}, \\ P(k_2) &\sim \frac{z_{1/2}}{(k_2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{z_{1/2}^2}{2k_2}\right),\end{aligned}\tag{6.3}$$

где $z_1, z_{1/2}$ – коэффициенты, определяемые параметрами взаимодействия примесных молекул и ДУС. В случае справедливости основных положений стандартной модели туннелирующих ДУС об однородности пространственного распределения ДУС и диполь-дипольном характере взаимодействия ОМ – ДУС отношение этих коэффициентов $z_{1/2}/z_1$ должно иметь значение 3,8.

6.2. Распределения ширин и моментов спектров одиночных молекул

§ 6.2.1. Модельные расчеты спектров одиночных молекул

Подробное описание разработанной нами процедуры модельных расчетов может быть найдено в нашей статье [Оптика и спектроскопия, т. 94, вып. 6., с. 934–938]. Спектры поглощения ОМ в твердотельных матрицах рассчитывались с использованием специально разработанного нами программного обеспечения в рамках теории распределений форм оптических линий одиночных молекул в низкотемпературных стеклах Гевы и Скиннера (см. §2.3.2), основанной на модели не взаимодействующих туннелирующих ДУС и стохастической модели случайных прыжков.

Численные расчеты спектров ОМ осуществлялись с использованием специально разработанного ПО следующим образом. Вокруг каждого хромофора посредством техники Монте-Карло задавался индивидуальный набор ДУС, с объемной плотностью ρ , образующих случайное локальное окружение данного хромофора.

Далее, используя формулы (2.2)–(2.3), можно рассчитать дипольную автокорреляционную функцию $\Phi_{\text{ом}}(t)$ и форму спектра поглощения одиночной молекулы $I_{\text{ом}}(\omega)$.

На **рис. 6.1** изображен пример смоделированной описанным выше способом корреляционной функции $\Phi_{\text{ом}}(t)$ и соответствующий ей спектр одиночной примесной хромофорной молекулы ТБТ в ПИБ при температуре 2 К.

Выбор модельных параметров осуществлялся следующим образом. Значение ε выбиралось равным ± 1 с равной вероятностью (см. выражение 1.23). Распределение ДУС по параметрам A и J было выбрано согласно стандартной модели ДУС (см. выражение 1.8.1). Распределение ДУС в пространстве относительно примесного центра выбрано в соответствии с выражением (1.23). Данное распределение предполагает наличие ненулевого минимального расстояния между примесным центром и ДУС.

Значения пределов A_{\max} , J_{\max} , J_{\min} , r_{\max} и объемной плотности ДУС ρ были выбраны в соответствии с требованиями, сформулированными в [85]. A_{\max} , J_{\max} , r_{\max} должны быть достаточно большими для получения требуемой точности. С другой стороны, они не должны быть слишком большими, чтобы не загружать вычислительную машину бесполезной работой.

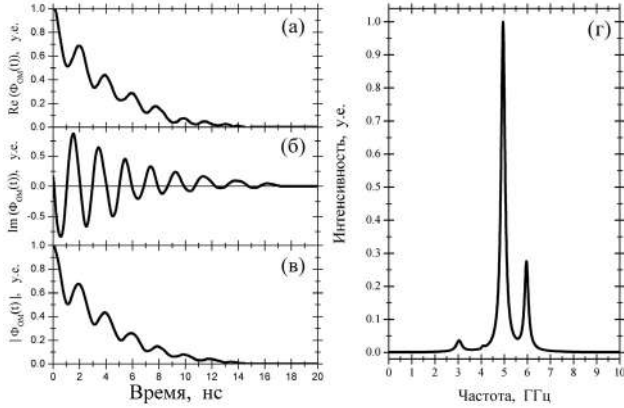


Рис. 6.1. Пример рассчитанного спектра ОМ (г) и соответствующая ему корреляционная функция (а – в) для системы ТБТ/ПИБ при $T = 2$ К, время измерения $t_m = 120$ с

Подобные рассуждения применимы и к значению J_{\min} . Таким образом, значения A_{\max} и J_{\max} были выбраны много больше, чем kT :

$$A_{\max} \gg kT; \quad J_{\max} \gg kT; \quad (6.4)$$

а значение J_{\min} – много меньше, чем $(2ckT\tau_m)^{-1/2}$, где τ_m – характеристическое время измерения:

$$J_{\min} \ll (2ckT\tau_m)^{-1/2}. \quad (6.5)$$

Значение модельного параметра r_{\max} , используемое в модельных расчетах, выбирается таким образом, чтобы вклад в динамику примесного центра от далеких ДУС ($r > r_{\max}$) был существенно ниже, чем вклад от ДУС, взаимодействие с которыми учитывается в расчетах. Это соответствует условию:

$$\rho r_{\max}^3 \gg 1, \quad (6.6)$$

где ρ – объемная плотность ДУС. Значение плотности ДУС для системы ТБТ/ПИБ, используемое в расчетах, было определено в [85]: $\rho = 1,15 \times 10^{-2} \text{ нм}^{-3}$.

Согласно этим требованиям были выбраны следующие значения модельных параметров: $A_{\text{max}}/k = J_{\text{max}}/k = 20 \text{ К}$, $J_{\text{min}}/k = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}$ (где k – постоянная Больцмана), $r_{\text{max}} = 30 \text{ нм}$. Время жизни возбужденного состояния $T_1 = 2,8 \text{ нс}$ [85] и константа взаимодействия ДУС – фонон c : $ck^3 = 1,16 \times 10^9 \text{ К}^3 \text{ с}^{-1}$ [85]. Мы предполагали также близкое к гауссовому распределение для значений константы взаимодействия ДУС – хромофор A с центром при 25 ГГц нм^3 [85]. Температура $T = 2 \text{ К}$, характеристическое время измерения $\tau_m = 120 \text{ с}$ и диапазон сканирования спектра $\Delta\nu = 20 \text{ ГГц}$ определялись условиями эксперимента. Здесь в расчетах варьировали значение r_{min} между 0 и 5 нм и ширину A -распределения в диапазоне 5–80 ГГц нм³.

§ 6.2.2. Распределения моментов спектров

Хромофоры в неупорядоченной матрице не являются изолированной квантовой системой и подвергаются влиянию стохастических флуктуаций их нанокружения. Поэтому спектры ОМ эволюционируют во времени, т.е. повторяющиеся измерения в общем случае будут давать различные результаты. Индивидуальные спектры ОМ в стеклах лишь отражают возможное состояние, которое даже может быть не наиболее вероятным. Однако алгоритм расчета спектров ОМ, используемый в данной работе, предполагает набор ДУС с фиксированными положениями, параметрами и временем измерения. Рассчитанный спектральный профиль следует рассматривать как наиболее вероятную реализацию данной конфигурации ДУС, составляющей окружение хромофора. Здесь, однако, мы не ставим целью сравнить отдельные экспериментальные и моделированные спектры, а сравниваем только распределения их параметров. В последнем случае указанные различия в измеренных и моделированных спектрах становятся несущественными.

Сравнение между расчетными и измеренными данными по СОМ в аморфных средах может быть проблематичным также еще по одной причине: при моделировании в рамках стохастической теории предполагается одновременное измерение всех точек спектра в течение времени измерения t_m (параллельная регистрация). В эксперименте же измеряются спектры возбуждения флуоресценции, когда частота возбуждающего лазера сканируется, последовательно проходя значения внутри интересующего диапазона длин волн. Очевидно, что в общем случае параллельное и последовательное измерения меняющихся во времени спектров будут давать разные результаты. Динамический подход в определенной степени позволяет устранить эту проблему [152], однако, следует отметить, что задача сравнения экспериментальных данных с результатами модельных расчетов по сути подразумевает сравнение распределений параметров спектров, являющихся наиболее вероятными величинами.

Для уменьшения погрешности, вызванной последовательным сканированием спектра, мы использовали методику многократного сканирования исследуемого диапазона длин волн с последующим суммированием всех «быстрых» спектров, измеренных за суммарное время измерения. Понятно, что в этом случае различия между параллельным и последовательным измерениями будут минимальными.

Кроме того, мы разработали процедуру, максимально приближающую теоретические и экспериментальные условия получения спектров:

- (а) частотный диапазон в расчетах был выбран равным ширине диапазона сканирования в эксперименте;
- (б) положения моделированных спектров ОМ внутри диапазона сканирования выбирались случайным образом;
- (в) в расчетный спектр добавлялся «белый шум», согласно распределению Пуассона, как это показано на **рис. 6.2 (а, б)**. Интенсивность шумов выбиралась равной экспериментальному уровню.

Распределения моментов и ширины линий вычислялись для экспериментальных и смоделированных спектров ОМ согласно одинаковым процедурам:

мы выбирали уровень дискриминации немного выше уровня шумов в спектрах. Для расчетов моментов использовались лишь те части спектров, которые имеют интенсивность больше уровня дискриминации. Тем самым мы исключали из рассмотрения те точки спектров, которые не несут полезной информации.

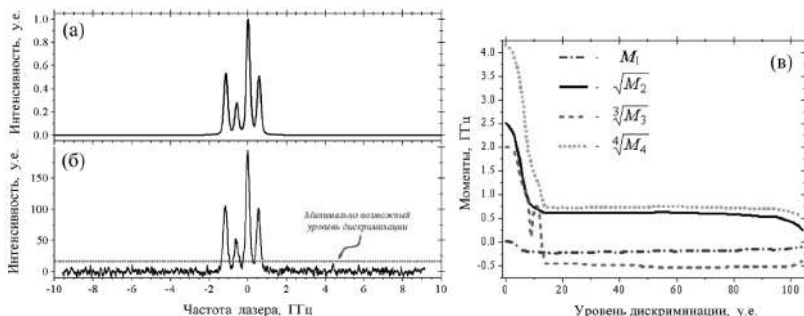


Рис. 6.2. Иллюстрация к процедуре расчета моментов применительно к моделированным спектрам. (а) Пример смоделированного спектра ОМ. (б) Тот же спектр после добавления пуассоновского шума. (в) Зависимость расчетных первых четырех моментов от уровня дискриминации. В широком диапазоне значений уровня дискриминации моменты слабо зависят от его значения

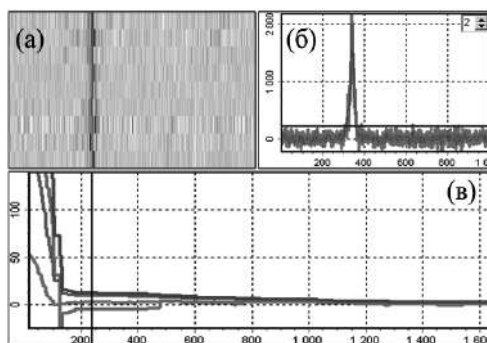


Рис. 6.3. Иллюстрация к процедуре расчета моментов применительно к измеренному спектру ОМ (ТБТ/ЛИБ, $T = 2$ К) (screenshots программы обработки измеренных данных). (а) Спектральная траектория. (б) Спектр ОМ, полученный путем суммирования всех спектров в спектральной траектории. (в) Зависимость расчетных первых четырех моментов от уровня дискриминации. Уровень дискриминации изображен горизонтальной (б) и вертикальной (в) линиями

Мы проверили стабильность указанной процедуры по отношению к уровню дискриминации и показали, что моменты спектральных линий ОМ не изменяются сколько-нибудь значительно в широком диапазоне значений уровня дискриминации (см. **рис. 6.2в, 6.3в**). Изменения же распределений моментов еще меньше и находятся в пределах статистических ошибок. Для вычисления ширины линии мы определяли полную ширину максимально высокого пика на полувысоте ее интенсивности. Очевидно, что определение моментов не имеет такой неопределенности, как определение ширины линии.

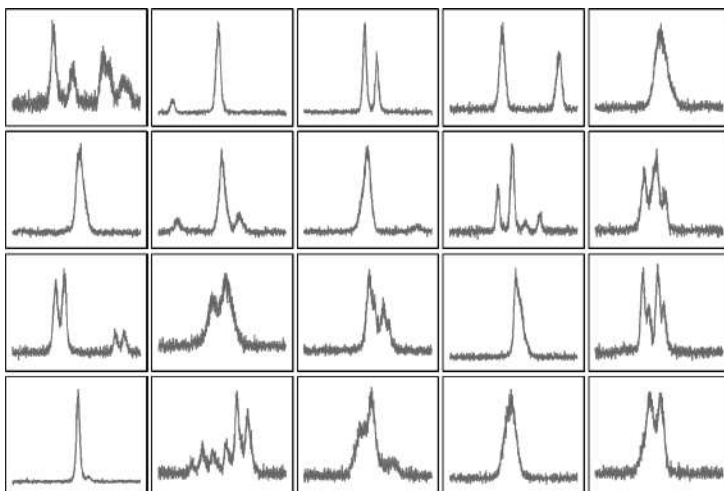


Рис. 6.4. Примеры рассчитанных спектров 20 одиночных молекул ТБТ в ПИБ с добавлением пуассоновского шума ($T = 4,5$ К, $t_m = 120$ с). Горизонтальные оси соответствуют диапазону перестройки частоты лазера 10 ГГц. Масштабы вертикальных осей разные для разных спектров

Важно отметить, что добавление шумовой подставки в ряде случаев приводит к «маскировке» слабоинтенсивных спектральных пиков и, как следствие, к изменению наблюдаемой мультиплетности в спектрах. На **рис. 6.4** приведены типичные примеры рассчитанных спектров после добавления шумовой подставки.

Концепция моментов имеет свои особенности. В частности, моменты M_p при $p \geq 2$ для лоренциана расходятся на бесконечном частотном диапазоне.

Однако введение малого дискриминационного уровня приводит к ограничению участка спектра, дающего вклад в рассчитываемые моменты, что, как это было описано выше, позволяет устранить указанное расхождение. Более того, в реальном эксперименте спектральная информация всегда содержится в конечном частотном интервале, и все моменты поэтому конечны.

Для расчета первого момента необходимо было выбрать начальное (или нулевое) значение частоты. Значение ω_0 – частота примесного центра при условии, что все ДУС находятся в нижнем состоянии, – очевидный выбор для этого при моделировании. В экспериментах, однако, это значение не известно. По этой причине мы решили использовать величину ω_{\max} – частоту, которая соответствует максимуму интенсивности спектра I_{\max} , – в качестве «точки отсчета» для расчета первого момента и в моделированных, и в экспериментальных спектрах. Моделирование показало, что переход к использованию ω_{\max} вместо ω_0 не приводит к значительным изменениям распределения M_1 . Вставка на **рис. 6.5а** представляет распределения первых моментов 2000 моделированных спектров ОМ, которые рассчитывались при значениях начальной частоты $\omega_0 \equiv 0$ (сплошная линия) и $\omega_{\max} \equiv 0$ (пунктирная линия). Все остальные моменты не зависят от выбора начальной частоты, поскольку берутся относительно первого момента.

Гистограммы распределений первых четырех моментов спектров ОМ, рассчитанных для 244 измеренных спектров одиночных молекул ТБТ в ПИБ при $T = 2$ К, показаны на **рис. 6.5 (а – г)**. Сплошные линии показывают распределения моментов, рассчитанных для ~2000 моделированных спектров ОМ. Для того чтобы представить распределения второго момента в том же самом масштабе как M_1 , мы представили его в виде дисперсии $\sqrt{M_2}$. По этой же причине мы изобразили третий и четвертый моменты аналогичным образом (гистограммы $\sqrt[3]{M_3}$ и $\sqrt[4]{M_4}$ соответственно). **Рис. 6.5д** представляет распределения ширины линий, рассчитанных для смоделированных

и измеренных спектров ОМ. Все измеренные распределения моментов имеют длинные хвосты вплоть до 5 ГГц, но основные их части, как видно из рисунков, сосредоточены главным образом в диапазоне 0,5÷1 ГГц. Распределение ширины линий, в свою очередь, более узкое и сосредоточено, главным образом, в диапазоне 0,05÷0,5 ГГц. Длинные хвосты распределений моментов отражают, главным образом, расщепления спектров ОМ, которые не дают вклада в распределение ширины линий.

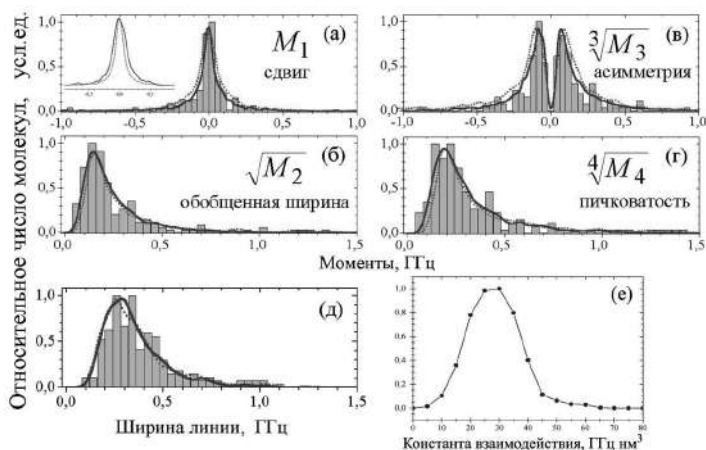


Рис. 6.5. Распределения первых четырех моментов (а – г) и ширин линий (д), полученные на основе ~2000 моделированных (сплошные и пунктирные линии) и 244 измеренных (гистограммы) одиночных молекул ТБТ в ПИБ. Точечные линии показывают расчетные распределения без учета минимального радиуса взаимодействия примесь – ДУС. Распределения, изображенные сплошными линиями, соответствуют значению $r_{\min} = 2,5$ нм. Вставка на рисунке (а): распределения первого момента (сдвиг), рассчитанные для двух различных значений начальной частоты: начальная частота установлена к значению $\omega_0 = 0$, соответствующему состоянию, когда все ДУС находятся в основном состоянии (сплошная линия), начальная частота равна частоте $\omega_{\max} = 0$, соответствующей максимуму флуоресценции (пунктирная линия). (е) Распределение значений константы взаимодействия ДУС – хромофор А, соответствующее наилучшему согласию экспериментальных и расчетных данных СОМ для системы ТБТ/ПИБ

Первый момент характеризует сдвиги спектров ОМ, вызываемые переходами в ДУС. Распределение этих сдвигов симметричное и довольно узкое. Его ширина сравнима со средней шириной линий для этой системы.

$\sqrt{M_2}$ -распределение имеет сходство с распределениями ширины линий, которые были получены ранее для аналогичных систем [85]. Однако распределение ширины линий спадает значительно быстрее, тогда как $\sqrt{M_2}$ -распределение имеет длинный хвост вплоть до 3–5 ГГц. Как мы уже отмечали, это происходит вследствие того, что $\sqrt{M_2}$ учитывает расщепления спектров, которые иногда бывают очень значительными от переходов в близлежащих к примеси ДУС.

И рассчитанное, и измеренное $\sqrt[3]{M_3}$ -распределения имеют глубокий провал в районе нулевого значения. Этот факт можно объяснить в рамках диполь-дипольного взаимодействия. В модели ДУС предполагается, что симметричная ДУС ($A = 0$) не вызывает изменения частоты хромофора. Кроме того, расчеты показывают, что быстрые ДУС с высокими скоростями переходов (т.е. с очень большими параметрами A и J) приводят к симметричному уширению спектральной линии (т. н. эффекту *line motion narrowing*). Все остальные ДУС будут приводить либо к асимметричному расщеплению, либо к асимметричному уширению. В принципе асимметрия может быть скомпенсирована ДУС с абсолютно такими же параметрами, но противоположным по знаку ориентационным параметром. Очевидно, такое совпадение в реальной системе маловероятно. Как следствие, маловероятным оказывается наблюдение симметричных спектров ОМ. Можно предположить, что обнаруженный результат присущ всем неупорядоченным аморфным системам.

Распределение четвертого момента $\sqrt[4]{M_4}$ выглядит подобно распределению обобщенной ширины $\sqrt{M_2}$, однако оно имеет более выраженный хвост в сторону больших значений, поскольку моменты более высоких порядков более чувствительны к расщеплению спектров. Таким образом, сравнение распределений второго и четвертого порядков позволяет получать информацию о ДУС, вызывающих сильные расщепления спектральных линий.

При моделировании спектров мы учли минимальный радиус взаимодействия r_{\min} и Λ -распределение и показали, что распределения моментов чувствительны к этим параметрам. Мы получили минимальное отличие между экспериментальными и расчетными данными (*минимальное среднеквадратичное отклонение*) при $r_{\min} = (2,5 \pm 1)$ нм и Λ -распределении, форма которого изображена на **рис. 6.5е**. Распределения моментов несколько менее чувствительны к конкретной форме Λ -распределения и положению его максимума. Мы предположили близкое к гауссовому распределение значений константы взаимодействия ДУС – хромофор. Значение центра распределения было выбрано 25 ГГц нм³ в соответствии с [85]. Для упрощения расчетов по аналогии с [134] мы заменили непрерывное Λ -распределение дискретным распределением, состоящим из 15 точек в диапазоне от 5 до 80 ГГц нм³.

В рамках стохастической модели случайных прыжков предполагается, что хромофор и ДУС – это точечные диполи, которые взаимодействуют в однородной среде. Однако в реальном стекле эти частицы имеют конечный размер (иногда даже не являются диполями), и среда неоднородна. Поэтому введенная дисперсия значений константы Λ может быть рассмотрена как способ учета указанных отклонений. Хорошее согласие между расчетными и измеренными распределениями показывает, что стандартная модель низкотемпературного стекла с указанными модификациями (минимальный радиус взаимодействия и Λ -распределение) удовлетворительно описывает обсуждаемую примесную аморфную систему.

Величина минимального радиуса взаимодействия 2,5 нм, которую мы получили для r_{\min} , также выглядит разумно. Расчеты, выполненные методом молекулярных орбиталей для молекулы ТБТ, предсказывают размер молекулы ~2 нм. Расчет размера ДУС в ПИБ проблематичен вследствие неопределенности природы ДУС. Можно лишь предположить, что этот размер сравним с размером мономера (~ 1 нм). Таким образом, величина минимального расстояния между примесью и ДУС должна иметь порядок 2 нм, что соответствует нашей оценке.

Для более точной оценки необходимо принимать во внимание тот факт, что на малых расстояниях необходимо учитывать не только дипольное, но и квадрупольное взаимодействие ДУС с примесью. В данной работе впервые получена информация о верхней границе величины параметра r_{\min} , что представляет несомненный интерес и значительно сужает рамки дальнейших исследований.

§ 6.2.3. Вклад ближних и дальних ДУС

При изучении спектральной динамики примесной аморфной матрицы несомненный интерес представляет вопрос о вкладах в суммарный спектральный контур от различных ДУС. Так, в работе [192] были разделены вклады в кривую спада ФЭ от взаимодействия с ближними (по отношению к примесному центру) и дальними ДУС. Было показано, что ближние ДУС дают вклад, главным образом, в начало кривой спада ФЭ, тогда как дальние – в конец этой кривой. В работе [193] с использованием метода ВП авторы исследовали температурные зависимости ширины БФЛ ионов Eu^{3+} в нанокристаллах Y_2O_3 с размерами ~ 20 нм, внедренных в полимерную матрицу. Было показано, что динамика туннелирующих ДУС полимерной матрицы, удаленных от иона на расстояния порядка размеров нанокристалла (т.е. ~ 10 нм и более), играет доминирующую роль в процессах уширения спектров ионов.

Авторы [85] на примере системы ТБТ/ПИБ показали, что при $T = 1,4$ К спектры ОМ с высокой точностью определяются взаимодействием с ДУС, находящимися в радиусе ≈ 30 нм от примесного центра (что составляет примерно 1000 ДУС), а вклад остальных ДУС пренебрежимо мал. Кроме того, они ввели понятие «термически заселенные» ДУС – это те ДУС, вероятность прыжков при данной температуре у которых относительно высока (т.е. их энергия расщепления E существенно меньше, чем $E_{\max} = \sqrt{A_{\max}^2 + J_{\max}^2}$). Было показано, что количество таких «термически заселенных» ДУС в указанном объеме составляет порядка 100.

Представляет несомненный интерес исследовать, взаимодействие с какими ДУС дает определяющий вклад в спектр одиночной примесной мо-

лекулы в аморфной матрице, оценить их параметры и количество. Выполненные нами расчеты позволяют это сделать. Для иллюстрации того, как ближайшие ДУС формируют спектр ОМ, мы приводим результаты поэтапного моделирования такого спектра в виде последовательности «кадров», на которых показаны спектры примесной молекулы ТБТ в ПИБ, взаимодействующей с различным числом ближайших «сильно взаимодействующих» ДУС (от 1 до 19), и итоговый спектр того же хромофора, учитывающий взаимодействие со «всеми» ДУС (**рис. 6.6**). Критериями отбора ближайших «сильно взаимодействующих» ДУС являлись величина расстояния между ДУС и примесным центром и величина энергии ДУС, E . Последовательность «кадров» соответствует учету все большего (по мере удаления от примесной молекулы) количества ДУС с энергией расщепления $E < 2kT$ (параметры добавляемых ДУС указаны на соответствующих графиках на **рис. 6.6**).

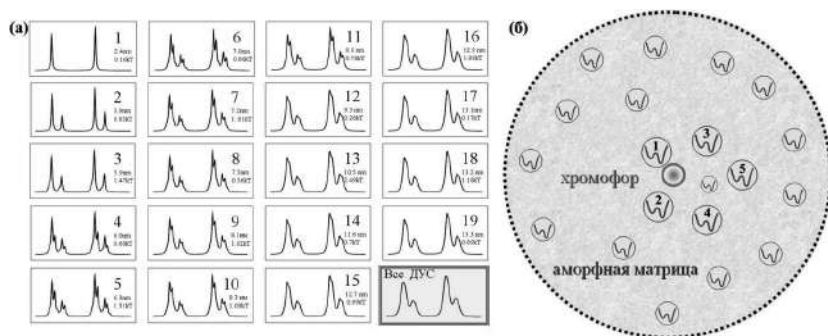


Рис. 6.6. Вклад ближних и дальних ДУС. (а) Пример рассчитанных спектров примесной молекулы ТБТ в ПИБ, взаимодействующей с различным числом «сильно взаимодействующих» ДУС (от 1 до 19), и спектр той же ОМ, взаимодействующей со «всеми» ДУС. Параметры ДУС приведены согласно порядку их добавления. ($T = 2$ К, $\tau_m = 120$ с). Горизонтальные оси соответствуют диапазону перестройки частоты лазера 4 ГГц. (б) Иллюстрация к процедуре расчета вкладов различных ДУС в спектр ОМ

В результате выполненного моделирования получен интересный результат: характерная форма исследуемых спектров ОМ (количество расщеплений, асимметрия, положение) определяется вкладом буквально нескольких (не более 3–5) «сильно взаимодействующих» ДУС, находящихся на расстоянии не более 5–10 нм. Уже 10–20 «сильно взаимодействующих» ДУС, находящихся

на расстоянии до 10–15 нм, почти полностью формируют спектр примесной одиночной молекулы, который практически не отличается от итогового, определяемого «всеми» ДУС.

Статистический анализ распределений моментов смоделированных спектров ОМ позволяет определить характерные зоны пространственного расположения ДУС по отношению к хромофору. При рассмотрении взаимодействия ОМ с ДУС мы условно разделили расстояние от молекулы до ДУС на несколько характерных зон: 1. Зона вокруг примесной молекулы, определяемая уже упоминаемой величиной R_{\min} , в которой существование ДУС не возможно. 2. Зона, в пределах которой взаимодействие ДУС с ОМ проявляется, в основном, в виде расщеплений спектральной линии. 3. Зона, в границах которой взаимодействие разных примесных молекул с ДУС приводит к разной ширине линий (зона дисперсии индивидуальной ширины спектральных линий ОМ), так как в окружении разных ОМ имеется различное количество ДУС. 4. Зона, внутри которой вклады в ширину линий разных примесных молекул из-за усреднения по большому количеству окружающих ДУС становятся практически одинаковыми. 5. Расстояние, начиная с которого, из-за сильного убывания силы взаимодействия ОМ с ДУС, вкладом последних в ширину спектральных линий примесных молекул можно пренебречь.

Очевидно, что разделение расстояния от ОМ до ДУС на характерные зоны носит несколько условный характер. Так, например, при одном и том же расстоянии от молекулы одна ДУС может вызывать расщепление линии, тогда как другая – уширение. Однако если мы интересуемся общей информацией о спектральной динамике изучаемой примесной системы, то именно усредненные характерные расстояния представляют наибольший интерес.

Границы перечисленных зон определялись путем статистического анализа модельных спектров ОМ для рассматриваемой системы. Для проведения расчетов использовались значения необходимых параметров изучаемой системы, известные из литературы и уточненные в ходе

проведенных нами исследований. Моделировались спектры 4000 одиночных молекул. Учитывались вклады только от ДУС, находящихся внутри сферической оболочки с радиусами R_{cutoff} и R_{max} . Значение R_{max} было выбрано равным 60 нм, поскольку при таких расстояниях вкладом ДУС в уширение линий в изучаемой системе заведомо можно пренебречь [85], а величина R_{cutoff} варьировалась в пределах 2–60 нм. Для каждого спектра рассчитывались первые два момента $M_1^{(i)}$ и $\gamma_2^{(i)} = \sqrt{M_2^{(i)}}$, ширина спектрального пика $\Gamma^{(i)}$ на высоте I_{max}/e (где I_{max} – интенсивность флуоресценции в максимуме спектра), а также средние значения вторых моментов $\overline{\gamma_2}$ и ширины $\overline{\Gamma}$ в зависимости от R_{cutoff} :

$$\overline{\gamma_2}(R_{\text{cutoff}}) = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{SM}}} \sqrt{M_2^{(i)}}(R_{\text{cutoff}})}{N_{\text{SM}}}; \quad (6.7)$$

$$\overline{\Gamma}(R_{\text{cutoff}}) = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{SM}}} \Gamma_i(R_{\text{cutoff}})}{N_{\text{SM}}}. \quad (6.8)$$

Кроме перечисленных величин, рассчитывались среднеквадратичные отклонения значений первых и вторых моментов и ширины линий от соответствующих средних значений:

$$\overline{\Delta M_1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{SM}}} (M_1^{(i)} - 0)^2}{N_{\text{SM}} - 1}}; \quad (6.9)$$

$$\overline{\Delta \gamma_2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{SM}}} (\sqrt{M_2^{(i)}} - \overline{\gamma_2})^2}{N_{\text{SM}} - 1}}; \quad (6.10)$$

$$\overline{\Delta \Gamma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{SM}}} (\Gamma_i - \overline{\Gamma})^2}{N_{\text{SM}} - 1}}. \quad (6.11)$$

Полученные зависимости $M_1^{(i)}$, $\overline{\gamma_2}$, $\overline{\Gamma}$ и отклонения их средних значений $\overline{\Delta M_1}$, $\overline{\Delta \gamma_2}$, $\overline{\Delta \Gamma}$ от R_{cutoff} приведены на **рис. 6.7, 6.8**. Границы между зонами определялись следующим образом:

Зона расщеплений спектральных линий (от 2,5 нм до 5–6 нм). В пределах этой зоны наблюдается сильная дисперсия значений моментов

и ширины спектров ОМ. Это хорошо видно из **рис. 6.7, 6.8**, где приводятся зависимости указанных величин от R_{cutoff} . При приближении к верхней границе этой зоны значения первых моментов спектров ОМ, а также дисперсии первых и вторых моментов приближаются к нулю (**рис. 6.7а, 6.8а, б**), а дисперсия ширин все еще значительна (**рис. 6.8в**).

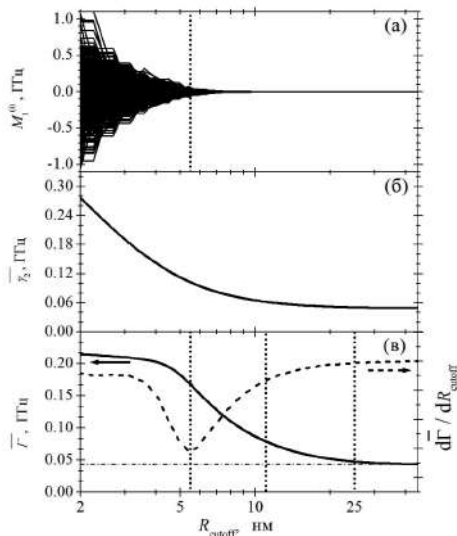


Рис. 6.7. Определение характерных зон взаимодействия ДУС с хромофором. Зависимости первых моментов $M_1^{(i)}$ (а), среднего значения вторых моментов γ_2 (б), среднего значения ширины спектральных пиков $\bar{\Gamma}$ (в) спектров одиночных молекул от величины минимального радиуса R_{cutoff} , ограничивающего объем, содержащий двухуровневые системы матрицы, взаимодействие с которыми учитывается при расчете спектров ОМ. Ширина спектрального пика в спектре ОМ определяется на высоте I_{max}/e . Расчеты проведены для системы ТБТ в ПИБе (температура 2 К, время измерения 120 с). Штриховая линия на (в) представляет первую производную $d\bar{\Gamma}(R_{\text{cutoff}})/dR_{\text{cutoff}}$, по которой определяется точка перегиба кривой $\bar{\Gamma}(R_{\text{cutoff}})$. Вертикальные пунктирные линии демонстрируют положение границ между характерными зонами взаимодействия ДУС с хромофорами. Горизонтальная штрихпунктирная линия на (в) соответствует естественной ширине спектральной линии, определяемой временем T_1

Таким образом, ДУС из этой зоны приводят, главным образом, к расщеплению спектров – их средняя ширина медленно изменяется с увеличением R_{cutoff} (**рис. 6.7в**). При переходе к следующей зоне ДУС начи-

нают давать вклад в основном в ширину линий. В качестве формального критерия для определения верхней границы рассматриваемой зоны можно предложить точку перегиба графика зависимости $\overline{\Gamma}(R_{\text{cutoff}})$, т.е. положение экстремума первой производной этой функции $d\overline{\Gamma}(R_{\text{cutoff}})/dR_{\text{cutoff}}$ (рис. 6.7в). Это соответствует значению $R_{\text{cutoff}} \cong 5,5$ нм.

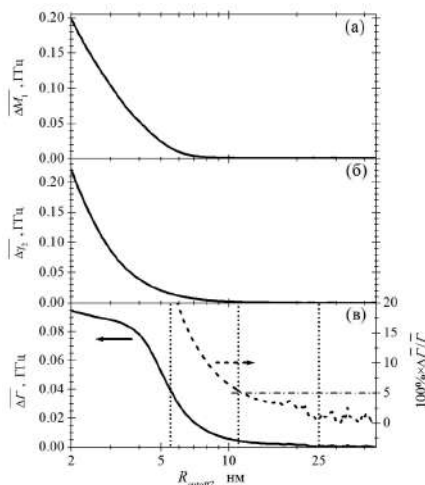


Рис. 6.8. Определение характерных зон взаимодействия ДУС с хромофором. Зависимости величин среднеквадратичных отклонений значений первых моментов ΔM_1 (а), вторых моментов $\Delta \gamma_2$ (б) и ширины спектральных пиков $\Delta \Gamma$ (в) модельных спектров одиночных молекул от величины минимального радиуса R_{cutoff} . Этот радиус ограничивает снизу сферический слой, взаимодействие с двухуровневыми системами внутри которого учитывается при расчете спектров ОМ. Штриховая линия на (в) показывает процентное отношение среднего отклонения значений ширины спектральных линий $\Delta \Gamma$ к среднему значению ширины $\overline{\Gamma}$. Последняя зависимость используется для определения нижней границы зоны одинаковой ширины (точка, где $\Delta \Gamma / \overline{\Gamma} = 5\%$, детали см. в тексте). Вертикальные пунктирные линии демонстрируют положение границ между различными зонами взаимодействия ДУС с хромофорами. Расчеты проведены для системы ТБТ в ПИБе (температура 2 К, время измерения 120 с)

Зона дисперсии ширины линий (от 5–6 нм до 10–12 нм). Как показали расчеты, ДУС, находящиеся в границах этой сферической оболочки, в большинстве своем являются «слабо взаимодействующими»: переходы в них проявляются в виде уширения линий. Значения $M_1^{(i)}$ в этом случае

приближаются к нулю (**рис. 6.7а**). В то же время, как можно понять из **рис. 6.8в**, взаимодействие хромофоров с ДУС из этой зоны приводит к заметной дисперсии ширин спектров ОМ. В качестве формального критерия для выбора верхней границы этого диапазона можно предложить точку на зависимости $\overline{\Delta\gamma_2}$ (**рис. 6.8в**), в которой среднее отклонение ширины составляет 5% от среднего значения ширины линии $\overline{\Delta\gamma} = 0.05 \times \overline{\gamma}$, что соответствует значению $R_{\text{cutoff}} \cong 11$ нм.

Зона одинаковой ширины линий (от 10–12 нм до 25–30 нм). ДУС, находящиеся в пределах данной зоны, взаимодействуют с ОМ слабее и не дают заметного вклада в дисперсию ширины, и тем более не приводят к расщеплению спектров. В то же время взаимодействие с большим числом таких ДУС дает заметную добавку к ширине спектров (**рис. 6.7в, 6.8в**). Эта добавка из-за усреднения по большому количеству ДУС практически одинакова для всех ОМ. В качестве формального критерия для выбора этой границы можно предложить точку, в которой отклонение средней ширины от величины естественной ширины линии составляет 5%: $\overline{\gamma} - \gamma_0 = 0.05 \times \gamma_0 \approx 0.004 \text{ GHz}$, что соответствует значению $R_{\text{cutoff}} = 25$ нм (**рис. 6.7в**).

Зона отсутствия вкладов ДУС в ширину линий ($R > 25\text{--}30$ нм). ДУС, находящиеся за пределами этого расстояния, уже не дают заметного вклада ни в уширение спектров, ни в их расщепление по причине значительной удаленности от хромофора. Спектры ОМ, рассчитанные с учетом взаимодействия хромофоров с ДУС только из этого интервала, имеют лоренцевскую форму с шириной, определяемой радиационным временем жизни возбужденного состояния $\gamma_0 = 1/2\pi T_1$ (**рис. 6.7**).

§ 6.2.4. Статистика Леви и распределения кумулянтов спектров

Одним из фундаментальных вопросов СОМ в неупорядоченных средах является вопрос о том, каковы статистические закономерности, которым подчиняются сложные и случайные по форме спектры ОМ в таких средах. В теоретической работе [137], основанной на стохастической модели формы

линии примесного центра в низкотемпературных стеклах и модели ДУС, было показано, что спектры ОМ в низкотемпературных стеклах, измеренные в соответствии с условиями режима медленных модуляций (“slow modulation limit”), описываются в рамках статистики Леви (см. § 6.1.2). Согласно этой работе указанная статистика применима для описания стекол в случае справедливости предположения о диполь-дипольном характере взаимодействия между примесными хромофорными молекулами и ДУС. Для того, чтобы описывать спектры в рамках статистики Леви надо характеризовать такие спектры кумулянтами. Распределения первого и второго кумулянтов, $P(\kappa_1)$, $P(\kappa_2)$, в рамках статистики Леви описываются функциями Лоренца и Смирнова соответственно (см. ур. (6.3)). В указанных формулах z_1 и $z_{1/2}$ – это коэффициенты, определяемые параметрами системы примесь – матрица.

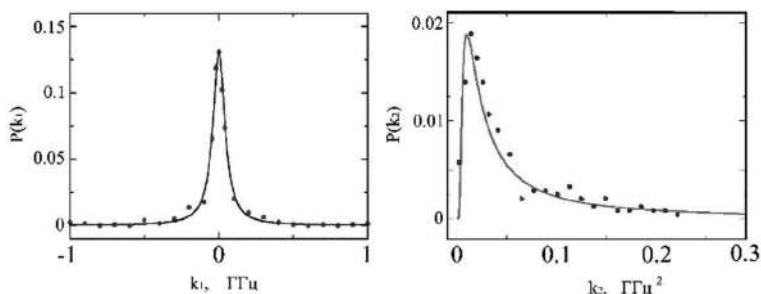


Рис. 6.9. Измеренные распределения первых и вторых кумулянтов и их аппроксимация в рамках статистики Лёви. Точки – распределения, полученные на основе измеренных спектров одиночных молекул *тетра-tert-бутилтеррилена* в *полиизобутилене* (температура 2 К, время измерения 120 с), сплошные линии – аппроксимация функциями Лоренца и Смирнова (сплошные кривые) соответственно

Развитая техника позволяет провести экспериментальную проверку указанного предсказания теории. На **рис. 6.9** приведены распределения первых двух кумулянтов, рассчитанные для спектров ОМ ТБТ в ПИБе (420 000), измеренных при $T = 2$ К. На этом же рисунке приведена аппроксимация этих распределений законами Лоренца и Смирнова. Как видно из рисунка, указанные законы с хорошей точностью описывают экспериментальные распределения. Таким образом, измерения, выполненные при $T = 2$ К, когда дина-

мика изучаемой среды в основном определяется ДУС, подтверждает, что статистика Леви применима для описания измеренных спектров.

Полученные данные позволяют проверить предположение о диполь-дипольном характере взаимодействия ДУС – хромофор. Согласно теории, в отличие от самих параметров z_1 и $z_{1/2}$, их отношение не зависит от величины взаимодействия ДУС – хромофор, но сильно зависит от размерности этого взаимодействия. Для случая диполь-дипольного взаимодействия это соотношение должно равняться 3,8 (с учетом поправки, возникающей из-за отличающихся способов определения величины z_1 в теории и эксперименте). Эксперимент дал значение 3,6. Таким образом, эксперимент подтверждает диполь-дипольный характер взаимодействия ДУС – ОМ и предположение об однородном и изотропном распределении ДУС в пространстве.

§ 6.2.5. Распределение ширины и колебательная динамика матрицы

При повышении температуры все больший вклад в формирование спектра ОМ в примесной твердотельной матрице вносит взаимодействие электронного перехода примеси с колебательными возбуждениями матрицы (НЧМ). Взаимодействие ОМ с такими возбуждениями приводит к однородному уширению спектров ОМ (рис. 6.10).

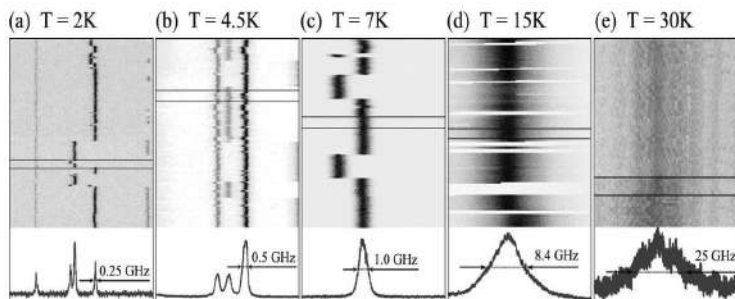


Рис. 6.10. Спектральные траектории одиночных молекул ТБТ в ПИБе при различных температурах

Для получения информации о свойствах ансамбля НЧМ необходимо проанализировать распределения параметров спектров ОМ. В данном пара-

графе мы проанализируем распределения ширины спектров ОМ. На **рис. 6.11** показаны распределения ширины спектров ОМ ТБТ в ПИБе (420 000), измеренные при температурах 2 К, 4,5 К и 7 К. Для сравнения с теорией были проведены модельные расчеты спектров ОМ для изучаемой системы с использованием уже упоминаемой процедуры и рассчитаны распределения ширины спектральных пиков для них. Полученные распределения приведены на **рис. 6.11** в виде сплошных и пунктирных линий.

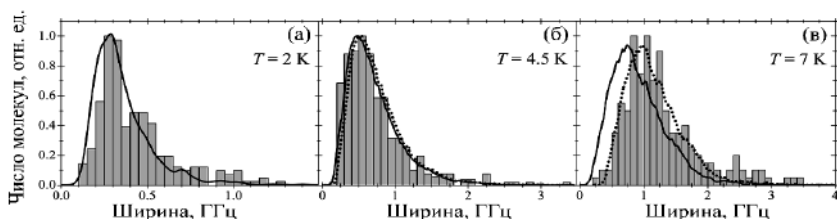


Рис. 6.11. Распределения ширины спектров ОМ при различных температурах. Сплошные и пунктирные линии – результат расчетов, гистограммы – экспериментальные данные. Система – *тетра-tert-бутилтеррилен* в *полиизобутилене* при $T = 2, 4,5$ и 7 К (244, 381 и 187 молекул соответственно), время измерения 120 с. Пунктирные линии показывают расчетные распределения при учете вклада низкочастотных колебательных мод (НЧМ) в полную дефазировку, сплошные линии представляют результаты расчетов без учета указанного НЧМ-вклада

Расчетные кривые не отражают вклад НЧМ в уширение спектров, поскольку расчеты в рамках используемой процедуры учитывали лишь вклад ДУС. Это, очевидно, является причиной того, что расчетные кривые при $T = 7$ К не совпадают с экспериментальными. Пунктирные кривые представляют собой расчетные распределения, но сдвинутые в сторону увеличения значений ширины так, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментальными данными. Если предположить, что вклад НЧМ в уширение линий хромофоров одинаков для всех спектров и что при $T = 2$ К этим вкладом можно пренебречь, то значения введенного сдвига будут соответствовать величине вклада НЧМ в уширение линий при данной температуре, $\Gamma_{\text{нчм}}$. Оцененные таким образом вклады составили: $\Gamma_{\text{нчм}} \cong 0,04$ ГГц при $T = 4,5$ К и $\Gamma_{\text{нчм}} \cong 0,24$ ГГц при $T = 7$ К.

Отметим, что данная информация не может быть получена путем анализа отдельных спектров ОМ, а требует специфического статистического анализа ширины спектров множества ОМ. В то же время проведенный анализ не позволяет определить параметры спектра НЧМ. Решить эту задачу позволяет развитая в данной работе техника, описанная в следующем разделе.

6.3. Измерение энергетического спектра квазилокализованных низкочастотных колебательных мод

Одним из самых актуальных вопросов низкотемпературной физики неупорядоченного твердотельного состояния является выяснение природы бозонного пика – возрастания ПКС в области низких частот (единицы – десятки см^{-1}) над спектром, предсказываемым моделью Дебая (1.1) [35]. Большинство теорий связывают БП в стеклах и полимерах с наличием в них дополнительно к фононам низкочастотных колебательных возбуждений. Ключевым вопросом при этом является вопрос об их микроскопической природе и, в частности, вопрос о локализации таких возбуждений. СОМ предоставляет возможность прояснить этот вопрос в прямом эксперименте, поскольку естественным образом устраняет эффект ансамблевого усреднения и позволяет измерять локальные и даже индивидуальные параметры элементарных возбуждений (см. **раздел 5.2**). Данный раздел посвящен описанию техники и результатов измерения энергетического спектра НЧМ в органических стеклах и полимерах.

§ 6.3.1. Методика измерений

Спектры одиночных примесных молекул (ОМ) несут информацию о локальных параметрах колебательных возбуждений в непосредственной близости от соответствующей примеси. В частности, если колебательные возбуждения сильно локализованы в пространстве, т.е. связаны с движением малого количества атомов, следует ожидать широкое распределение индивидуальных параметров колебательных мод. Наоборот, если колебательные

возбуждения не локализованы, наблюдаемые параметры в различных точках образца будут близки по величине (как это наблюдается в примесных кристаллах).

При низких температурах спектры ОМ в аморфных средах имеют индивидуальную сложную форму и могут состоять из нескольких пиков. Однако «однородная» ширина отдельного спектрального пика определяется взаимодействием хромофора с большим количеством удаленных ДУС и с возбуждениями колебательного типа. Информация о локальных параметрах колебательных мод в ближайшем окружении примесных молекул может быть получена из анализа индивидуальных температурных зависимостей $I(T)$ ширины спектральных пиков ОМ. Как было подробно описано в § 5.2.3, анализируя $I(T)$ в диапазоне температур от единиц и до нескольких десятков К, когда вклад в процессы уширения спектров примесных молекул от взаимодействия с НЧМ преобладает, мы можем получать информацию о локальных параметрах НЧМ. Измерив локальные параметры НЧМ в наноокрестностях большого количества ОМ, внедренных в различные точки образца, можно получить набор значений частот ω_i (или энергий ΔE_i). Для определения таким методом плотности колебательных состояний $g(\omega)$ с приемлемой точностью необходимо измерить температурные зависимости ширин линий для статистически достаточного количества ОМ. Задача достижения статистической достоверности начинает играть в таких экспериментах принципиальную роль, что требует разработки соответствующей методики измерений. Как уже обсуждалось (см. главу 4), указанная проблема измерения большого количества спектров ОМ была решена в настоящей работе путем применения схемы многоканальной регистрации с использованием люминесцентного микроскопа и ПЗС-камеры.

Ширина индивидуальных спектров ансамбля ОМ G_i определялась при различных температурах (рис. 3.3, 4.16). При этом специально контролировалось, что координаты молекул не меняются при изменении температуры. Измерения проводились в диапазоне от 8–10 К до 30–40 К, где вклад колеба-

тельной динамики в уширение спектральных линий ОМ преобладает над другими процессами. Аппроксимация каждой температурной зависимости с использованием формулы (1.16) позволяла определить локальные параметры НЧМ ω_i в ближайшей (нано)окрестности i -й ОМ.

Таким образом, в настоящей работе с использованием описанной выше методики были измерены энергетические спектры НЧМ для ПИБа (420 000 г/моль), допированного молекулами ТБТ (рис. 6.12), и замороженных толуола и толуола-D8, также допированных молекулами ТБТ (рис. 6.13). Важной частью анализа полученных данных являлось описанное в следующем параграфе сравнение с результатами независимых исследований феномена БП с использованием традиционных методов исследования низкотемпературной колебательной динамики стекол.



Рис. 6.12. Энергетический спектр НЧМ в аморфном ПИБе (420 000 г/моль), допированном молекулами ТБТ, измеренный методом СОМ (гистограмма), и бозонный пик в чистом ПИБе, измеренный методом неупругого нейтронного рассеяния (сплошная линия) [51]. Для выделения вклада возбуждений, приводящих к возрастанию ПКС над дебаевским спектром, распределения приведены в виде зависимости $g(\omega)/\omega^2$ от частоты ω , где $g(\omega)$ – ПКС. Данные по СОМ нормированы на Бозе фактор в соответствии с температурным диапазоном измерений. Стрелкой отмечена эффективная частота НЧМ, измеренная методом ФЭ

§ 6.3.2. Сравнение спектров плотности колебательных состояний, измеренных различными методами

Измеренные энергетические спектры НЧМ (рис. 6.12, 6.13) сравнивались с данными о колебательной динамике, полученными другими методами для тех же неупорядоченных твердотельных материалов, а именно – с литературными данными о БП: (а) измеренном методом неупругого нейтронного рассеяния в чистом (без примесей) ПИБе [51] (рис. 1.5); (б) измеренном в чистом толуоле методом КРС [45] (рис. 1.4); (в) в толуоле, легированном в низкой концентрации молекулами ферроцена, с использованием техники неупругого резонансного рассеяния рентгеновского излучения на низкоэнергетических переходах ядер примесных молекул [54] (рис. 1.6).

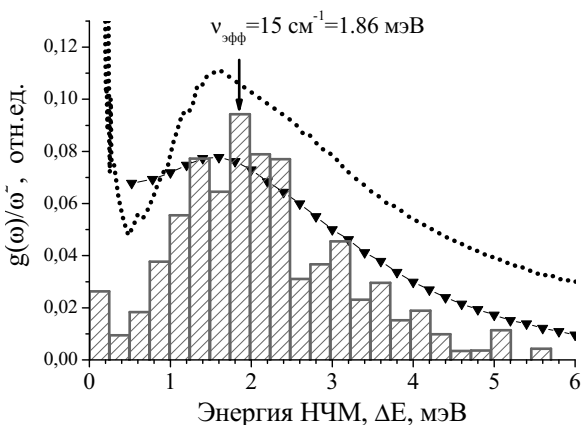


Рис. 6.13. Энергетический спектр НЧМ и бозонный пик в замороженном толуоле, измеренные тремя различными методами. *Гистограмма* – спектр НЧМ, измеренный методом SOM в замороженном толуоле с примесью ТБТ. Данные по SOM нормированы на Бозе фактор в соответствии с температурными диапазонами измерений. *Треугольники* – бозонный пик, измеренный методом рассеяния на ядрах в толуоле, допированном молекулами ферроцена, *штриховая линия* – измеренный методом КРС бозонный пик в чистом толуоле без примесей ($T = 7$ K). Стрелка отображает «эффективную» частоту НЧМ, измеренную методом ФЭ в толуоле, допированном молекулами ZnOЭП

Кроме того, мы сравнивали измеренные спектры с данными о времени оптической дефазировки в тех же матрицах, измеренных нами методом ФЭ.

Следует отметить принципиальную разницу в обсуждаемых методах (см. **раздел 1.2**). Ядерное резонансное рассеяние, ФЭ и СОМ используют молекулы примеси для зондирования колебательной динамики в твердотельной матрице. В свою очередь, КРС и ННР позволяют исследовать динамику чистой матрицы без примесей. Кроме того, СОМ позволяет проводить локальную диагностику динамики твердотельной среды в нанометровом масштабе, тогда как всем остальным методам присуще значительное пространственное усреднение (в т.ч. по ансамблю колебательных возбуждений). В этой связи возникают фундаментальные вопросы: (а) об идентичности энергетических спектров (спектров ПКС), измеренных различными методами; (б) о влиянии молекул примеси на колебательную динамику неупорядоченной твердотельной матрицы. Сравнительный анализ данных, полученных различными методами, должен пролить свет на указанные вопросы.

Так, например, в отличие от СОМ, предоставляющей данные об уширении спектра отдельной примесной молекулы, техника ФЭ предоставляет усредненную по ансамблю примесных хромофорных молекул информацию о процессах оптической дефазировки (уширения БФЛ) с участием НЧМ. Вплоть до настоящего времени остается открытым вопрос о взаимосвязи двух типов экспериментальных данных. В частности, не ясно, соответствует ли определяемая методом ФЭ эффективная частота НЧМ максимуму частотного спектра НЧМ в исследуемом объекте или соответствует некоторой усредненной частоте.

Из **рис. 6.12, 6.13** видно, что спектры ПКС, измеренные различными методами для одной и той же матрицы (как с примесью, так и без), совпадают. Достаточно хорошее согласие энергетических спектров, полученных разными методами, позволяет сформулировать два важных вывода: (1) Низкочастотные колебательные моды, которые вызывают наблюдаемое уширение спектральных линий одиночных молекул ТБТ в ПИБе и ТБТ в толуоле, имеют ту же микроскопическую природу, что и колебательные возбуждения, определяющие форму спектра ПКС в чистом ПИБе и толуоле,

соответственно. (2) Внедрение в малой концентрации молекул ТБТ в аморфный ПИБ и в замороженный толуол не меняет значительно наблюдаемую колебательную динамику исследуемых сред.

Техника ФЭ предоставляет информацию о колебательной динамике в твердых телах посредством измерения эффективного времени оптической дефазировки ансамбля примесных хромофоров T_2 . Полученное таким образом значение времени T_2 характеризует взаимодействие хромофоров с возбуждениями матрицы, усредненное по гигантскому ансамблю примесных центров и их локального окружения. При этом обычно полагают, что T_2 отражает среднее значение частоты в спектре НЧМ исследуемой матрицы.

С использованием техники ФЭ были измерены значения времени T_2 для ряда примесных аморфных систем в широком температурном интервале (от 0,35 до 100 К), в том числе для аморфного ПИБа (420 000), допированного молекулами ТБТ, и замороженного толуола, допированного молекулами ZnОЭП. Было найдено, что температурные зависимости обратного времени оптической дефазировки $\Gamma^{\Phi\Omega}(T) = 1/\pi T_2(T)$ хорошо описываются формулой (5.2):

$$\Gamma^{\Phi\Omega}(T) = \Gamma_0 + bT^\alpha + w_{\text{эфф}} \frac{\exp(-h\nu_{\text{эфф}}/kT)}{[1 - \exp(-h\nu_{\text{эфф}}/kT)]^2}.$$

Было показано, что при температурах $T > 4-5$ К основной вклад в уширение БФЛ вносит взаимодействие примесных молекул с НЧМ. Как следствие, высокотемпературная часть $\Gamma^{\Phi\Omega}(T)$ удовлетворительно описывается уравнением (1.16) (рис. 6.14). Следует отметить, однако, что в отличие от случая уширения спектра одиночной молекулы, температурная зависимость ширины БФЛ описывается усредненными (эффективными) параметрами $w_{\text{эфф}}$ и $\nu_{\text{эфф}}$:

$$\gamma_{\text{НЧМ}}^{\Phi\Omega}(T) = \Gamma^{\Phi\Omega}(T) = \frac{1}{\pi T_2} = w_{\text{эфф}} \frac{\exp(-h\nu_{\text{эфф}}/kT)}{[1 - \exp(-h\nu_{\text{эфф}}/kT)]^2}. \quad (6.12)$$

Аппроксимация измеренных зависимостей позволила определить эффективные значения частоты НЧМ, характерные для двух исследованных систем: $\nu_{\text{эфф}}^{\Phi\Omega} = 13,4 \text{ см}^{-1}$ для ТБТ/ПИБ и $\nu_{\text{эфф}}^{\Phi\Omega} = 15 \text{ см}^{-1}$ для ZnОЭП/Толуол. Найденные значения соответствуют положению максимумов энергетических

спектров НЧМ, измеренных методом СОМ (рис. 6.12, 6.13). Было также показано, что температурная зависимость обратного времени оптической дефазировки, измеренная методом ФЭ в замороженном растворе толуола, может быть удовлетворительно описана с учетом всего энергетического спектра НЧМ, измеренного методом КРС в [45].

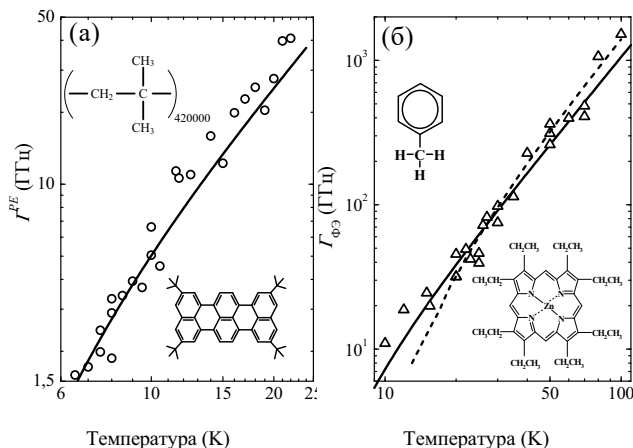


Рис. 6.14. Температурные зависимости обратного времени оптической дефазировки, измеренные методом ФЭ для (а) ПИБа, допированного молекулами ТБТ – *кружки*, и (б) толуола, допированного молекулами ZnOEP – *треугольники*. *Сплошные линии* – результат аппроксимации измеренных зависимостей с использованием формулы (6.12). *Штриховая линия* на (б) – результат аппроксимации с использованием данных о бозонном пике, измеренном методом КРС в [45]

Таким образом, проведенный сравнительный анализ еще раз демонстрирует, что элементарные колебательные возбуждения, определяющие форму ПКС в чистой (без хромофорных молекул) матрице, возбуждения, определяющие время оптической дефазировки в экспериментах по ФЭ и НЧМ, и возбуждения, определяющие однородное уширение спектров ОМ, имеют одну и ту же микроскопическую природу.

6.4. Дейтерирование молекул матрицы: изотопический эффект

Богатую информацию о микроскопической природе низкоэнергетических элементарных возбуждений могут дать эксперименты по исследованию изотопического эффекта в твердотельных матрицах. Действительно, при исследованиях локальной динамики матриц, структура которых отличается лишь изотопическим молекулярным составом, точно известно, какие массы и насколько изменяются при переходе от одной системы к другой. Таким образом, анализ различий динамических характеристик двух матриц, отличающихся изотопическим составом, позволяет точно сказать, какие атомы вовлечены в те или иные элементарные возбуждения.

В настоящей работе такие исследования локальной динамики проводились на примере двух матриц, отличающихся изотопическим составом: на замороженном толуоле $C_6H_5CH_3$ и восьмикратно дейтерированном толуоле $C_6D_5CD_3$, допированных в малой концентрации молекулами ТБТ. На **рис. 6.15** показаны распределения ширины спектров ОМ для двух указанных систем, измеренные при температурах 2 К и 7 К. Наблюдаются четко различимые отличия в распределениях двух систем при обеих температурах, что свидетельствует о наличии выраженного изотопического эффекта.

При $T = 2$ К дейтерирование молекул толуола приводит к характерному сужению спектров ОМ, которое проявляется в сдвиге распределения ширины спектров ОМ в область меньших значений ширины (**рис. 6.15a**). Наоборот, при $T = 7$ К изотопический эффект приводит к сдвигу распределений в область большей ширины спектральных линий ОМ (**рис. 6.15a**). Объяснить обнаруженный эффект можно, основываясь на простых качественных соображениях о низкотемпературной динамике неупорядоченных твердотельных сред.

Как уже многократно обсуждалось выше, динамика стекол при низких температурах определяется двумя типами процессов: туннельными (и/или надбарьерными) переходами групп атомов через потенциальные барьеры (наиболее распространенный на практике случай – модель ДУС)

и коллективными колебаниями групп атомов (фононы, локализованные и квазилокализованные колебательные моды).

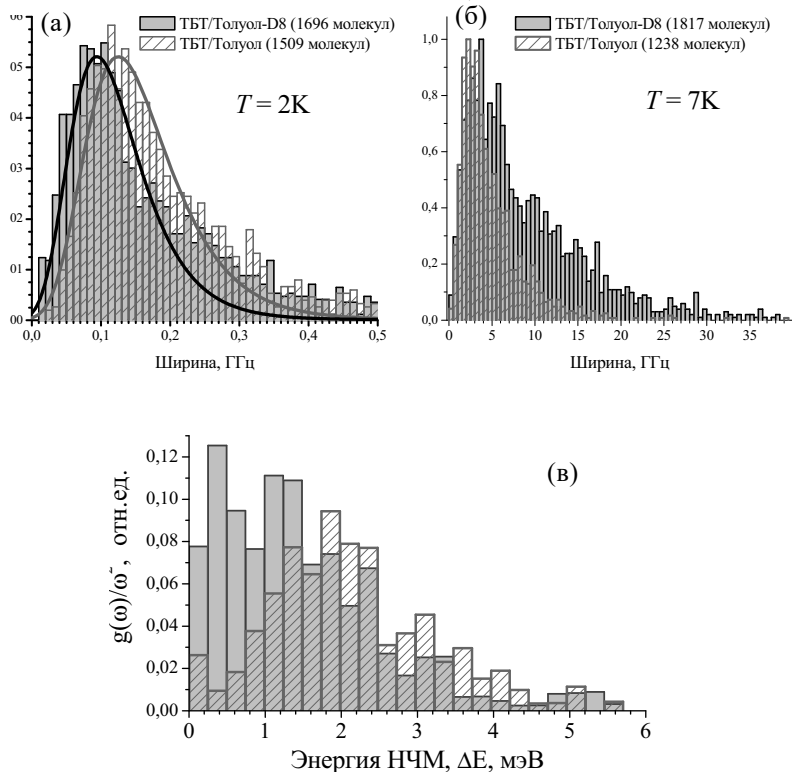


Рис. 6.15. Распределения ширин спектров одиночных молекул в толуоле и дейтерированном толуоле при $T = 2\text{ K}$ (а) и $T = 7\text{ K}$ (б) и энергетические спектры НЧМ для указанных систем, измеренные методом СМ

Можно показать, что если атомы водорода/дейтерия непосредственно вовлечены в туннельную динамику матрицы, то характерные скорости переходов (прыжков) в туннелирующих системах будут меньше в случае дейтерированной матрицы, поскольку увеличатся характеристические массы туннелирующих систем (см. уравнения 1.4, 1.6). Как следствие, дейтерирование матрицы должно приводить к характерному сужению спектральных линий ОМ, т.е. сдвигу распределений ширины спектров ОМ в область меньших значений ширины.

Наоборот, в случае, когда ширина спектра ОМ определяется взаимодействием с колебательными возбуждениями, ее значение грубо зависит от частоты колебания, как:

$$\Gamma(\nu) \sim \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (6.13)$$

Рассматривая каждое колебание как элементарный упругий осциллятор, можно записать частоту колебания как:

$$\nu \sim \sqrt{\frac{k_{\text{эфф}}}{m_{\text{эфф}}}}, \quad (6.14)$$

где $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа упругости, $m_{\text{эфф}}$ – эффективная масса частиц, вовлеченных в колебание. Можно легко показать, что увеличение характерной массы частиц, вовлеченных в колебание, приведет к увеличению ширины спектров ОМ.

Таким образом, качественный анализ распределений ширины линий, измеренных при 2 К для замороженных толуола и толуола-D8, позволяет сделать заключение, что при $T = 2$ К быстрая (дающая основной вклад в ширину спектра ОМ) динамика матрицы определяется элементарными возбуждениями туннельного типа, несмотря на то что медленная спектральная динамика не может быть описана в рамках стандартной модели туннелирующих ДУС.

Аналогичный анализ проявления изотопического эффекта в распределениях ширины спектров ОМ для толуола и толуола-D8, измеренных при $T = 7$ К, свидетельствует о том, что при данной температуре быстрая локальная динамика, определяющая ширину спектров ОМ, имеет колебательную природу. При этом атомы водорода/дейтерия непосредственно вовлечены в оба типа движений. Дополнительное подтверждение данного результата можно найти в сравнении энергетических спектров НЧМ для толуола и толуола-D8 (см. **рис. 6.15в**). Дейтерирование матрицы приводит к заметному сдвигу максимума БП в область меньших частот.

6.5. Частотная зависимость константы электрон-фононного взаимодействия

Как было показано в § 5.2.3, аппроксимация индивидуальных температурных зависимостей ширины спектров ОМ с помощью уравнений (1.17) либо (5.5) позволяет определить для каждой примесной молекулы и ее локального окружения частоту (энергию) НЧМ ω_j^i и значение константы B_j , описывающей квадратичное взаимодействие ОМ – НЧМ.

Для этого в эксперименте мы регистрировали индивидуальные БФЛ фотостабильных ОМ ТБТ, расположенных в различных точках образца (аморфный ПИБ (420 000)), в температурном диапазоне от 1,6 до 40 К. Ширина наиболее интенсивных пиков зарегистрированных спектров ОМ была определена с помощью аппроксимации функцией Лоренца. Таким образом были измерены температурные зависимости спектральных ширин 281 одиночной молекулы. При $T > 8\text{--}10$ К уширение спектральных линий ОМ в основном определяется взаимодействием с НЧМ. Аппроксимация высокотемпературной части измеренных зависимостей с использованием уравнений (1.16) или (5.5) позволяет определить набор пар параметров ω_j^i и B_j .

Нами была обнаружена заметная корреляция между этими двумя параметрами (рис. 6.16). Данные также показывают, что при фиксированной частоте ω_j распределение B обладает четко выраженными верхними и нижними границами.

Наиболее вероятная причина, по которой величина B имеет значительное распределение при фиксированной частоте НЧМ, заключается в следующем: для каждого значения ω_j различные пары ОМ – НЧМ могут иметь различные расстояния и взаимные ориентации. Более того, естественно предположить, что не все пары ОМ – НЧМ могут быть описаны в рамках приближения слабой связи, в частности в тех случаях, когда хромофорная молекула находится внутри или очень близко к НЧМ.

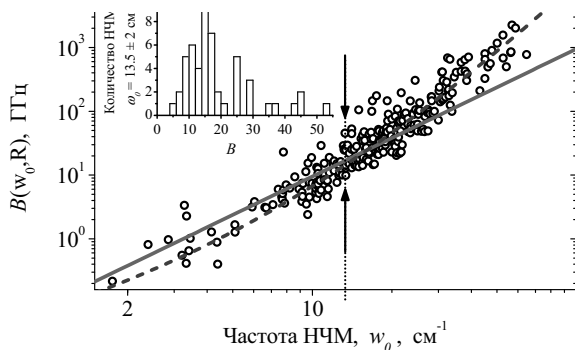


Рис. 6.16. Зависимость константы квадратичного взаимодействия ОМ – НЧМ (в приближении слабой связи) от частоты НЧМ (кружки) для аморфного ПИБа (420 000 г/моль), допированного молекулами ТБТ. Штриховая линия изображает наилучшую аппроксимацию данных полиномиальной функцией. Сплошная линия представляет наилучшую аппроксимацию квадратичной зависимостью $B = a\omega_0^2$. Стрелки изображают область возможных значений B при частоте НЧМ $\omega_{\text{БП}} \approx 13,5 \text{ см}^{-1}$ вблизи максимума бозонного пика. При выбранной частоте значения B имеют значительное распределение (в частности, из-за различия расстояния и взаимной ориентации между ОМ и НЧМ). Гистограмма на вставке изображает распределение значений B в узком диапазоне частот НЧМ $\Delta\omega_0 = \omega_{\text{БП}} \pm 2 \text{ см}^{-1}$ вблизи максимума бозонного пика

Экспериментально установленный факт, что распределение значений B вдоль вертикальной оси имеет нижнюю и верхнюю границы, может быть также объяснен. Величина константы B не может быть бесконечно большой, поскольку наименьшее расстояние между ОМ и НЧМ ограничено их ненулевыми размерами (существованием минимального расстояния R_{min}). С другой стороны, B не может быть также бесконечно малой, поскольку максимальное расстояние R_{max} между ОМ и близлежащими НЧМ по порядку величины определяется средним расстоянием между НЧМ в матрице (для наглядности см. **рис. 6.17**). Следовательно, распределение B должно быть ограничено.

Таким образом, усреднение измеренных значений B при каждой ω_0 позволяет определить зависимость $B(\omega_0)$. Как видно из рисунка, результирующая зависимость $B(\omega_0)$ не является линейной в двойном логарифмическом масштабе (см. **рис. 6.16**, штриховая линия), т.е. она не описывается степенной зависимостью. Лучшая аппроксимация степенной зависимостью $B(\omega_0) \sim \omega_0^\beta$ дает значение степени $\beta \approx 2,6$.

В рамках длинноволнового приближения безразмерная константа квадратичного взаимодействия W пропорциональна ω^2 , что при переходе к приближению слабой связи (см. уравнение 1.17) дает частотную зависимость

$$B \sim \omega_0^2, \quad (6.15)$$

изобразенную непрерывной линией на **рис. 6.16**.

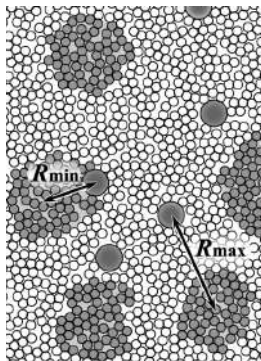


Рис. 6.17. Схематичное представление двумерной модели стекла и НЧМ, состоящее из круглых частиц. Маленькие круги представляют атомы (или молекулы) стекла. Большие круги соответствуют примесным молекулам. Атомы, вовлеченные в гипотетические НЧМ, выделены серым цветом. Стрелками обозначены характеристические минимальные и максимальные расстояния между ОМ и НЧМ, которые определяются пространственными размерами локализации и средними расстояниями между ними соответственно

Таким образом, измеренная зависимость $B(\omega)$ сильно отличается от предсказания теории ЭФ-взаимодействия в рамках приближений слабой связи и длинноволнового приближения, особенно при высоких частотах.

Следует отметить, что зависимость $B(\omega)$ и распределение B при фиксированной частоте ω_0 недостаточно изучены. В литературе можно встретить несколько дискуссий, где в неявном виде упоминается возможная форма кривой распределения. Например, в работе [129] при рассмотрении спектральной динамики в примесном полимере, принимая во внимание тот факт, что коэффициент B имеет размерность энергии, авторы предположили, что он имеет вид $B_j = k_j \omega_{0j}$, где k_j — параметр, а ω_{0j} — частота j -й локальной моды.

Авторы указали, однако, что физическая природа коэффициента не известна. Мы надеемся, что экспериментальные данные по частотной зависимости коэффициента квадратичного ЭФ-взаимодействия в примесном аморфном ПИБе, полученные с помощью спектроскопии одиночных молекул, откроют новые возможности для развития микроскопических моделей, описывающих колебательную динамику и электрон-фононное взаимодействие в неупорядоченных твердотельных средах.

Более того, оказалось возможным получить информацию о зависимости B от расстояния между ОМ и локальными колебаниями. Действительно, распределение B при фиксированной частоте ω_0 (**рис. 6.16а**) напрямую связано с зависимостью $W(R)$, описывающей пространственное распределение НЧМ и примесных молекул и их взаимную ориентацию. Таким образом, возможно построение моделей, описывающих $B(R)$ путем анализа экспериментальных данных по СОМ.

Можно предложить несколько объяснений наблюдаемого отклонения экспериментальной зависимости $B(\omega_0)$ от квадратичного закона:

- 1) Применимость приближения слабой связи для ЭФ-взаимодействия при описании уширения оптических спектров ОМ в неупорядоченной среде должна рассматриваться для каждой ОМ, взаимодействующей с ее локальным окружением, а не для примесной матрицы в целом.
- 2) Приближения, приводящие к зависимости $B \sim \omega_0^2$, могут быть не верны для всех индивидуальных пар ОМ – НЧМ в данной системе, даже если приближение слабой связи применимо. Так, например, в кристаллах длинноволновое приближение верно лишь для низких частот [194], и частотная зависимость $W \sim \omega_0^2$ (и $B \sim \omega_0^2$) верна только для малых значений ω_0 . Именно это показывают экспериментальные результаты (см. **рис. 6.16**).
- 3) С увеличением температуры, наблюдаемые температурные зависимости ширины линий могут быть чувствительны более чем к одной НЧМ с различными частотами.
- 4) При описании необходимо учитывать общее температурное расширение матрицы [195].
- 5) Длинноволновое приближение, которое рассматривает акустические фо-

ноны, может не работать в стеклах. Как результат, уравнение (6.15) может быть не применимо для описания НЧМ в неупорядоченных средах.

Интересно, что обнаруженные частотные зависимости и соответствующие распределения свойственны различным примесным твердотельным средам (рис. 6.18) и заметно отличаются друг от друга. Следовательно, параметры таких частотных зависимостей несут информацию об общих свойствах квадратичного ЭФ-взаимодействия в неупорядоченных средах и связи микроскопических параметров этого взаимодействия с конкретной структурой и химическим составом среды.

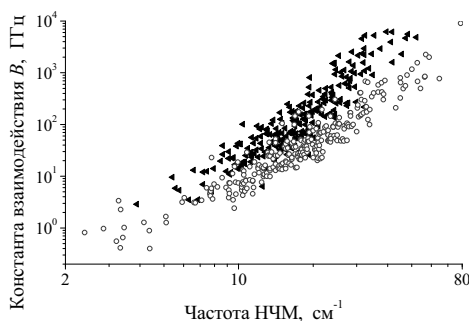


Рис. 6.18. Зависимости константы квадратичного взаимодействия электронно-го перехода примесных молекул с низкочастотными колебательными модами (в приближении слабой связи) от частоты НЧМ для аморфного полиизобутилена (кружки) и замороженного толуола (треугольники), допированных молекулами тетра-tert-бутилтеррилена.

Полученные результаты показывают, что теории ЭФ взаимодействия в неупорядоченных твердотельных системах должны *независимо описывать каждую пару молекула – НЧМ*, используя не только различные параметры, но и различные приближения для каждой пары. Например, приближение слабой связи может быть верно для одной пары ОМ – НЧМ, но не действительно для другой. Считаем также, что анализ наблюдаемых зависимостей может дать информацию о характерных размерах и пространственной плотности НЧМ в неупорядоченных средах.

6.6. Влияние примесных центров на динамику полимера

В данном разделе обсуждается результат, имеющий принципиальное значение для спектроскопии примесного центра: насколько примесные центры, внедренные в матрицу в качестве спектральных нанозондов, влияют на локальные динамические процессы в исследуемой среде. Для этой цели проводилось исследование динамики ПИБ (420 000 г/моль), допированного различными хромоформными примесными центрами: неполярными нейтральными молекулами ТБТ и ДБАТТ, а также примесью di-PBI (мультихромоформный молекулярный комплекс со сложной пространственной структурой ($4 \times 2,5$ нм) и статическим дипольным моментом).

§ 6.6.1. Динамика туннелирующих двухуровневых систем

На **рис. 6.19** представлены типичные спектральные истории одиночных молекул: ТБТ (а), ДБАТТ (б) и молекулярного комплекса di-PBI (в) в ПИБе при температурах $T = 1,5$ К и 2 К. Качественное поведение большинства наблюдаемых спектральных траекторий удовлетворяет стандартной модели ДУС: расщепления и прыжки спектральных линий, как предсказывает теория, связаны с взаимодействием ОМ с одной или несколькими туннелирующими ДУС в ее ближайшем локальном окружении.

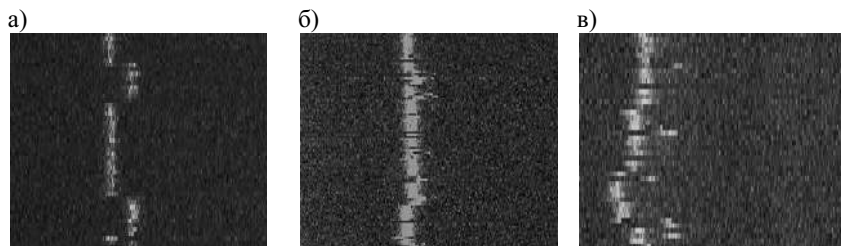


Рис. 6.19. Примеры спектральных траекторий одиночных хромоформных молекул ТБТ (а), ДБАТТ (б) и молекулярного комплекса di-PBI (в) в аморфном полиизобутилене. Измерения проведены при температурах $T = 1,5$ К и 2 К. Спектральный диапазон составляет 10 ГГц, число спектральных точек на скан – 1000, количество сканов варьируется от 50 до 100. Соответствующие суммарные (по всем сканам) спектры приведены внизу 2D-графиков

«Слабо взаимодействующие» и «быстро флуктуирующие» ДУС приводят к однородному уширению спектров ОМ. Таким образом, качественные отличия в динамике трех систем не наблюдаются, необходим статистический анализ наблюдаемых спектральных историй – анализ распределений моментов и кумулянтов спектров ОМ, техника которого описана в **разделе 6.2**.

Статистический анализ параметров спектров ОМ позволяет получить информацию о внутренней динамике примесных матриц и найти возможные различия в динамическом поведении. На **рис. 6.20** показаны распределения первых двух моментов и ширины спектров ОМ для двух систем: ТБТ в ПИБе (244 молекулы) и ДБАТТ в ПИБе (855 молекул) ($T = 2$ К, время измерения $t_m = 120$ с). Было обнаружено, что соответствующие распределения первых четырех моментов для двух примесей (ТБТ и ДБАТТ) совпадают в пределах экспериментальной и статистической ошибок. Сдвиг в распределениях ширины линий (**рис. 6.20в**) может быть объяснен различием естественной ширины линий для ТБТ ($\Gamma_0 \approx 42$ МГц [196]) и ДБАТТ ($\Gamma_0 \approx 16,9$ МГц [197]).

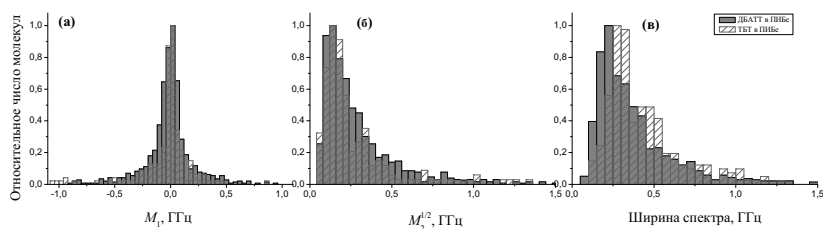


Рис. 6.20. Распределения первых двух спектральных моментов (а, б) и ширины линий (в) молекул ТБТ и молекул ДБАТТ в аморфном ПИБе ($M_w = 420\,000$ г/моль). $T = 2$ К, время измерения спектров 120 с, ТБТ (штрихованная гистограмма, 244 молекулы), ДБАТТ (серая гистограмма, 855 молекул)

Аппроксимация распределений первых двух кумулянтов теоретически-ми функциями $P(k_1)$ и $P(k_2)$ (уравнения 6.3) соответственно дает значение отношений $z_{1/2}/z_1 = 3,6$ для ТБТ/ПИБ и $z_{1/2}/z_1 = 3,3$ для ДБАТТ/ПИБ (см. **табл. 6.1**). Получившиеся значения близки к теоретическому предсказанию в рамках стандартной модели ДУС ($z_{1/2}/z_1 = 3,8$).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы: 1) Основные предположения стандартной модели ДУС (динамической теории для стекол при низких температурах) подтверждаются для низкотемпературной динамики полиизобутилена с внедренными в него молекулами ТБТ и ДБАТТ в малой концентрации; 2) внедрение в малой концентрации нейтральных, неполярных хромофоров ТБТ и ДБАТТ в аморфный ПИБ не влияет заметно на локальную туннельную динамику ДУС.

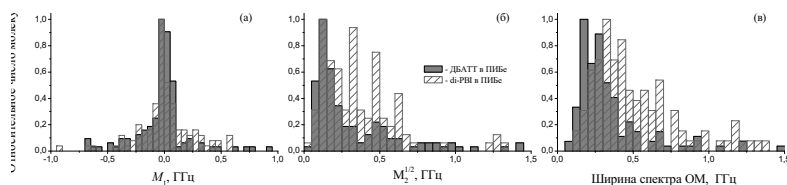


Рис. 6.21. Распределение моментов и ширины линий спектров одиночных димеров di-PBI и одиночных молекул ДБАТТ в аморфном ПИБе ($M_w = 420\,000$ г/моль). $T = 1,5$ К, время измерения 120 с, di-PBI (штрихованная гистограмма, 110 молекул), ДБАТТ (серая гистограмма, 135 молекул)

Сравнение распределений моментов для di-PBI и ДБАТТ в ПИБе при $T = 1,5$ К приводит к иным результатам (**рис. 6.21**). Распределения для димера di-PBI оказались существенно шире, чем соответствующие для ДБАТТ, что говорит о различии в спектральной динамике. Это различие становится еще более очевидным, если рассмотреть отношение числа синглетных спектров к мультиплетным для одиночных молекул di-PBI и ДБАТТ в ПИБе, измеренных при одной и той же температуре в течение одного и того же времени. Относительное число синглетов в спектрах димера di-PBI в ПИБе (51%) оказалось значительно меньше, чем в спектрах молекул ДБАТТ в ПИБе (70%). В частности, относительное число спектральных дублетов для di-PBI составляет 42%, а для ДБАТТ – 25%. Данные результаты говорят о большем вкладе туннельных прыжков в спектральную динамику для первой системы.

Анализ распределений первых двух кумулянтов позволяет определить параметры z_1 и $z_{1/2}$ и вычислить отношение $z_{1/2}/z_1$ для обеих систем (**табл. 6.1**). Отношение $z_{1/2}/z_1 = 2,1$ для di-PBI в ПИБе значительно отличается

ся от предсказаний модели ДУС ($z_{1/2}/z_1 = 3,8$). Более того, распределение вторых кумулянтов $P(k_2)$ не может быть удовлетворительно описано функцией Смирнова. Это говорит о том, что основные предположения стандартной модели ДУС (предположения о равномерном пространственном распределении ДУС и диполь-дипольном характере взаимодействия между ОМ и ДУС) не выполняются для этой системы.

Что касается распределений $P(k_1)$ и $P(k_2)$ для спектров ДБАТТ в ПИБе, измеренных при $T = 1,5$ К, они подчиняются Леви статистике. Это следует из того, что отношение $z_{1/2}/z_1 = 3,2$ близко к теоретическому предсказанию в рамках модели ДУС. Кроме того, это значение близко к значению 3,3, полученному при $T = 2$ К для этой же системы.

Таблица 6.1. Параметры аппроксимации распределений первых двух кумулянтов $P(k_1)$ и $P(k_2)$ с помощью функций Лоренца и Смирнова (уравнения 6.3) соответственно (детали смотрите в тексте). Статистическая ошибка параметров составляет порядка 0,001 ГГц. Распределение $P(k_2)$ для di-PBI/PIB не может быть удовлетворительно описано функцией Смирнова, поэтому значение $z_{1/2}$, получаемое для di-PBI/PIB, отмечено в таблице «звездочкой»

Молекула	T , К	z_1 , ГГц	$z_{1/2}$, ГГц	$z_{1/2} / z_1$
ТБТ	2	0,048	0,175	3,6
ДБАТТ	2	0,055	0,18	3,3
	1,5	0,05	0,16	3,2
di-PBI	1,5	0,095	0,2*	2,1
Предсказание стандартной модели ДУС				3,8

Необходимо отметить, что число молекул, измеренных в экспериментах при $T = 1,5$ К для ДБАТТ/ПИБ, для di-PBI/ПИБ было меньше, чем в экспериментах при $T = 2$ К. Это отразилось на величине статистической ошибки распределений при $T = 1,5$ К, что хорошо видно из рисунков. Эти ошибки, по всей видимости, приводят к увеличению (по сравнению

с ожидаемым значением) относительного числа синглетных спектров молекул ДБАТТ с 60 до 70 % при уменьшении температуры с 2 К до 1,5 К.

Принимая во внимание вышеуказанные статистические ошибки, полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены сильным влиянием больших по размеру и, более того, полярных макромолекулярных комплексов di-PBI на внутреннюю динамику аморфного ПИБа. Димерные комплексы di-PBI (см. **табл. 3.2**), состоящие из двух вытянутых хромофорных групп, ориентированных относительно друг друга под некоторым углом, вероятно, приводят к существенным возмущениям матрицы, что приводит к дополнительной динамике матрицы. Можно предположить также, что наличие димеров di-PBI вызывает появление дополнительных ДУС в локальном окружении примесей, что, в свою очередь, проявляется в спектральной динамике димеров. Нейтральные, неполярные молекулы ДБАТТ и ТБТ много меньше по размерам, лучше встраиваются в исследуемую полимерную матрицу и, таким образом, не приводят к появлению дополнительных туннельных возбуждений.

§ 6.6.2. Колебательная динамика

Исследования влияния примесных молекул на колебательную динамику неупорядоченной твердотельной матрицы проводились в промежуточном диапазоне низких температур (от 7 К до 30 К) на примере аморфного ПИБа (420 000 г/моль), допированного молекулами ТБТ и ДБАТТ. Как было показано в предыдущем параграфе, внедрение указанных молекул в аморфный ПИБ не приводит к изменению туннельной динамики матрицы при $T < 2$ К.

Для исследования влияния примесных молекул на динамику матрицы мы проводили измерения температурных зависимостей ширины спектров ОМ в указанных системах. На **рис. 6.22** представлены температурные зависимости ширины спектральных линий для нескольких разных ОМ ТБТ (а) и ДБАТТ (б) в ПИБе вместе с графиками аппроксимирующих функций (1.16).

Четкое различие параметров температурных зависимостей для разных ОМ (расположенных в разных точках образца) говорит о наличии значитель-

ной дисперсии параметров НЧМ в исследованных образцах. Это позволяет сделать вывод о том, что в обеих системах колебательные возбуждения, которые определяют уширение спектра ОМ в температурном диапазоне от 4–5 К до 20–30 К, локализованы настолько, что различные молекулы-зонды «чувствуют» различные колебательные моды.

Вновь, так же как и в случае с низкотемпературными данными, качественный анализ отдельных температурных зависимостей не позволяет сделать однозначный вывод о совпадении или отличии динамических колебательных характеристик двух систем. Для ответа на этот вопрос требуется специфический статистический анализ.

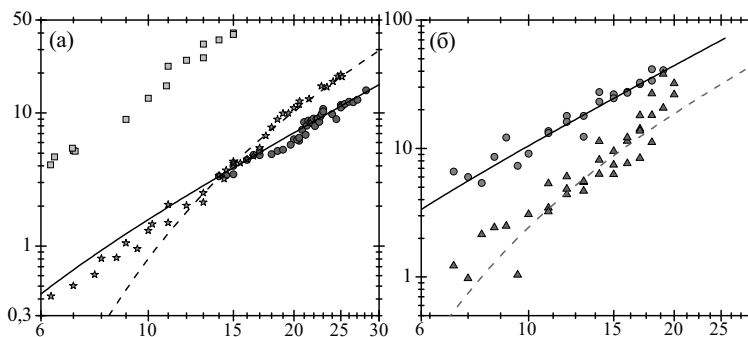


Рис. 6.22. Примеры температурных зависимостей спектральной ширины ОМ для трех молекул тетра-tert-бутилтерфилена (а) и двух молекул дибензоантрантена (б) в аморфном полиизобутилене (420 000 г/моль). Линии – графики аппроксимирующих функций (уравнение 1.17)

Температурные зависимости ширины линий ОМ были измерены для 155 молекул ДБАТТ и 281 молекулы ТБТ в ПИБе. Это позволило найти энергетические (частотные) спектры НЧМ (см. подробнее **раздел 6.3**). На **рис. 6.23** представлены полученные спектры НЧМ вместе с плотностью колебательных состояний, измеренной в чистом ПИБе с помощью неупругого нейтронного рассеяния [51].

Из графика видно, что оба распределения, найденные методом СОМ, совпадают в пределах статистической ошибки. Более того, полученные рас-

пределения довольно близки к плотности колебательных состояний, измеренных методом ННР в чистом полиизобутилене. В дополнение отметим, что эффективная частота НЧМ, измеренная методом ФЭ, хорошо совпала с максимумами распределений.

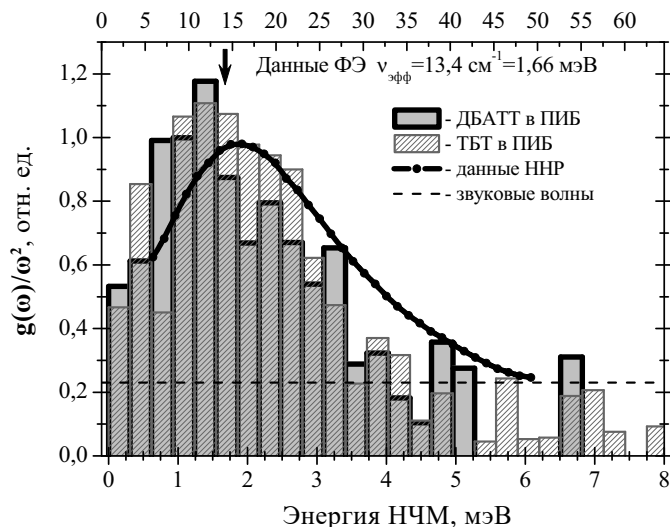


Рис. 6.23. Энергетические спектры НЧМ в аморфном полиизобутилене (420 000 г/моль), допированном дибензоантрантеном (серая гистограмма, 155 одиночных молекул) и тетра-tert-бутилтерриленом (штрихованная гистограмма, 281 одиночная молекула), измеренные методом СОМ. Сплошная линия – бозонный пик, измеренный в чистом полиизобутилене методом неупругого нейтронного рассеяния [51]. Распределения нормированы на квадрат частоты $g(\omega)/\omega^2$ для выделения колебательной плотности состояний, превышающей дебаевский спектр. Кроме того, данные по СОМ были нормированы на Бозе фактор в соответствии с температурными диапазонами измерений. Пунктирной линией показан вклад дебаевского спектра (звуковых волн) в случае нейтронного рассеяния. Стрелкой показано значение эффективной частоты НЧМ в системе ТБТ/ПИБ, измеренной с помощью метода фотонного эха

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что добавление в малой концентрации примесных нейтральных, неполярных молекул ТБТ и ДБАТТ существенно не меняет колебательную динамику аморфного полиизобутилена в промежуточном диапазоне низких температур (от нескольких градусов Кельвина до нескольких десятков градусов Кельвина).

6.7. Выводы по главе 6

В настоящей главе описаны экспериментальные и теоретические исследования низкотемпературной динамики широкого круга примесных аморфных систем (полимеров, олигомеров и органических молекулярных стекол) с использованием метода последовательно-параллельной регистрации индивидуальных спектров большого количества ОМ-зондов и последующего статистического анализа получаемой информации.

Получены следующие результаты:

а) Распределения параметров спектров ОМ ТБТ и ДБАТТ в ПИБе (420 000 г/моль) при $T < 2$ К подчиняются статистике Лёви. Экспериментальные данные подтверждают справедливость основных положений стандартной модели ДУС о равномерном пространственном распределении ДУС и диполь-дипольном характере взаимодействия ОМ – ДУС в исследованных примесных системах.

б) Внедрение в ПИБ (420 000 г/моль) неполярных нейтральных молекул ТБТ и ДБАТТ не меняет туннельную динамику матрицы при $T < 2$ К, тогда как внедрение сложного полярного хромофорного комплекса di-PBI приводит к значительному изменению распределений параметров ДУС.

в) Измерены энергетические спектры квазилокализованных низкочастотных колебательных мод в ПИБе (420 000 г/моль), допированном молекулами ТБТ и ДБАТТ, в толуоле и толуоле-D8, допированных молекулами ТБТ. Проведено сравнение измеренных спектров с БП, измеренным для указанных сред другими методами (методом неупругого нейтронного рассеяния, рассеяния на ядрах, комбинационного рассеяния света). Показано, что энергетические спектры НЧМ и ПКС, измеренные различными методами, совпадают с точностью до статистических ошибок, что свидетельствует о следующем:

(*) внедрение в малой концентрации нейтральных молекул (ТБТ, ДБАТТ) в близкую по химическому составу неупорядоченную твердотель-

ную матрицу (ПИБ, толуол) не меняет принципиально наблюдаемую низкотемпературную туннельную и колебательную динамику среды;

(**) бозонный пик в исследованных средах непосредственно определяется наличием и свойствами НЧМ.

г) Существует значительная корреляция между значением константы квадратичного взаимодействия ОМ – НЧМ и частотой моды. Для объяснения обнаруженной зависимости необходимо использование теории ЭФ-взаимодействия, учитывающей микроскопические особенности взаимодействия для каждой примесной молекулы и ее локального окружения.

д) Динамика неупорядоченных твердотельных сред на микроскопическом уровне определяется конкретной структурой и химическим составом среды. В частности, временное поведение спектров ОМ в низкомолекулярных стеклах и олигомерах (с длиной цепи до нескольких десятков – сотен мономерных единиц) качественно отличается от эволюции спектров ОМ в полимерах с большой молекулярной массой и не может быть описано в рамках модели невзаимодействующих туннелирующих ДУС. Переход от мономерной (низкомолекулярной) локальной динамики к полимерной осуществляется при длине полимерной цепи порядка десятков – сотен мономерных единиц.

ГЛАВА 7.

ОДИНОЧНАЯ МОЛЕКУЛА КАК СПЕКТРАЛЬНЫЙ НАНОИНСТРУМЕНТ

7.1. Диагностика структуры твердотельных объектов

Оптическая микроскопия является одним из старейших экспериментальных методов, сохраняющих свою высокую значимость во многих научных дисциплинах. Начиная с исследований Аббе (1873 г.), стало понятно, что пространственное разрешение микроскопа, основанного на фокусирующей оптике, имеет предел, который определяется дифракцией и приблизительно равен $1/2$ длины волны света.

Развитие методик высокого разрешения, основанных на флуоресцентной микроскопии, позволило исследователям преодолеть классический дифракционный предел в дальнепольной оптической микроскопии [147]. Ряд таких методов основан на спектроскопии одиночных молекул. Фотоны люминесценции ОМ формируют изображение точечного источника, поскольку размеры молекулы гораздо меньше длины волны. Имея информацию об аппаратной функции точечного источника (функции рассеяния точки), можно проанализировать флуоресцентное изображение молекулы и получить данные о ее пространственных координатах (см. **рис. 4.1**).

В простейшем случае, вычислив центр пространственного распределения фотонов в плоскости изображения, можно определить точное положение ОМ с погрешностью, которая ограничена только отношением сигнал – шум флуоресценции и может существенно превосходить дифракционный предел. При этом вычисление «центра тяжести» изображения ОМ позволяет определить координаты ОМ с очень высокой точностью. Так, в [173, 174] было показано, что точность определения одиночных флуорофоров в фокальной плоскости микрообъектива составляет ~ 4 нм, а в направлении оси микрообъектива ~ 100 нм.

В то же время задачи диагностики протяженных объектов, как правило, требуют детектирования значительного количества ОМ и их высокой пространственной плотности. В этом случае одновременное свечение тысяч молекул не позволяет различить изображения одиночных точечных источников – идентификация и определение точных положений ОМ становятся невозможными. Обойти это затруднение возможно, различая молекулы, находящиеся внутри общего дифракционного предела, по *дополнительному признаку или свойству*.

В наших экспериментах [198] в качестве таких свойств были выбраны индивидуальные спектральные характеристики ОМ – положение, ширина, амплитуда ее узкой бесфоновой линии. Точность определения координат ОМ при этом составила ~ 5 нм для наиболее интенсивно флуоресцирующих молекул. Существенное увеличение отношения сигнал – шум было достигнуто в результате использования для определения координат всего спектра возбуждения флуоресценции, а не одиночного изображения ОМ на фиксированной (резонансной) частоте возбуждения.

Важнейшим достоинством техники, развитой в настоящей работе, является возможность одновременного измерения пространственных координат и индивидуальных спектров возбуждения флуоресценции *огромных ансамблей* примесных молекул. По сути, новая техника позволяет зарегистрировать все (!!!) флуоресцирующие молекулы в поле зрения микроскопа с сохранением полного массива информации об индивидуальных спектральных параметрах и координатах каждой молекулы. Все вышеперечисленное позволило определять взаимосвязь локальных спектральных свойств исследуемого объекта с его структурой, а также с макроскопическими характеристиками материала.

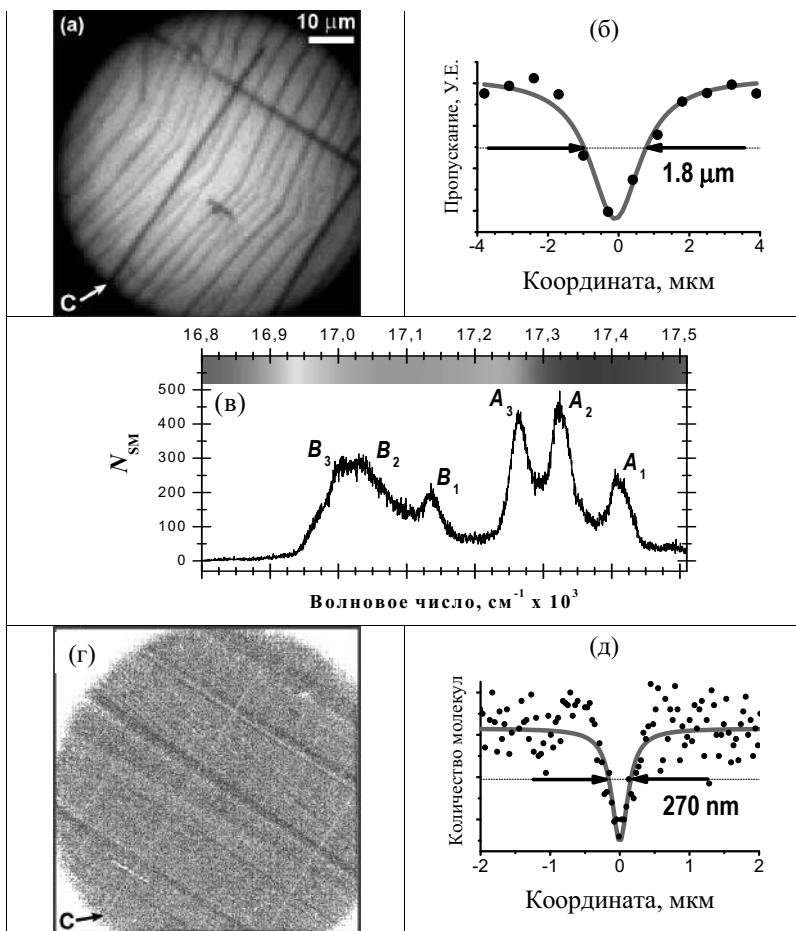


Рис. 7.1. Нанодиагностика структуры молекулярного кристалла по расположению примесных одиночных молекул. (а) Микрофотография исследуемого поликристалла (Тер/о-ДХБ) в белом свете. (б) Определение ширины трещины С по микрофотографии в белом свете путем аппроксимации зависимости пропускания образца в направлении, перпендикулярном трещине. (в) Распределение ОМ (частот БФЛ) в неоднородной полосе поглощения – *спектральная плотность* ОМ. (г) Пространственное распределение флуоресцентных изображений 286 932 одиночных молекул. Каждая ОМ отображена точкой, цвет которой поставлен в соответствие с положением спектра данной ОМ в неоднородном контуре поглощения (цветовая гамма на рисунке (в)). (д) Определение ширины трещины С путем аппроксимации зависимости распределения ОМ вдоль линии, перпендикулярной трещине. Отметим порядковое улучшение пространственного разрешения диагностики структуры образца

Возможности методики были апробированы в [198] при исследованиях ряда примесных твердотельных сред, в частности молекулярного кристалла *орто*-дихлорбензола (о-ДХБ) с примесными молекулами террилена (см. микрофотографию образца в белом свете на **рис. 11а**). На микрофотографии в проходящем свете четко различима поликристаллическая структура образца. Анализ кривой пропускания в районе трещины (С) позволяет определить ширину этой трещины (см. **рис. 11б**). Видно, что пространственное разрешение не позволяет диагностировать трещину с приемлемой точностью.

В работе были зарегистрированы индивидуальные спектры и координаты 286 932 примесных молекул в поле зрения микроскопа. Уникальность проведенных измерений состоит в том, что были зарегистрированы индивидуальные спектры и координаты всех эффективно флуоресцирующих молекул в неоднородном спектральном контуре. Было обнаружено, что положения спектров (частоты БФЛ) одиночных молекул имеют широкое распределение, т.е. в системе присутствует значительное неоднородное уширение. Распределение частот спектров ОМ вдоль неоднородного контура $N_{sm}(\tilde{\nu})$ по существу представляет собой *спектральную плотность одиночных молекул* – количество одиночных молекул, приходящееся на выбранный спектральный диапазон $\Delta\tilde{\nu}$ (**рис. 7.1в**).

Субдифракционная точность определения координат одиночных молекул позволяет построить карту распределения молекул в плоскости образца (**рис. 7.1г**). Четко различимы неоднородности в пространственном распределении ОМ вблизи трещин. Кроме того, была обнаружена существенная корреляция между положением спектра ОМ в неоднородном контуре и пространственным расположением ОМ в структуре образца. Высокая точность определения координат молекул позволяет диагностировать мелкозернистую структуру и дефекты с субдифракционным пространственным разрешением. Например, с использованием данного подхода была определена ширина трещины $C - 270 \pm 10$ нм (**рис. 7.1д**).

Следует подчеркнуть, что развитая методика позволяет также установить взаимосвязь структуры исследуемого объекта с другими спектральными

параметрами ОМ (шириной, интенсивностью флуоресценции и многими другими), что значительно расширяет круг научно-исследовательских и прикладных задач, решаемых с ее помощью.

В настоящее время существуют также методы трехмерной (3d-) визуализации флуоресцентных изображений (напр., техника “double helix point spread function” [199]), позволяющие целенаправленно модифицировать аппаратную функцию точечного источника и с нанометровой точностью измерять все 3 пространственные координаты излучателя в образце, т.е. полностью реконструировать карту расположений примесных центров в матрице [2].

7.2. Нанотермометр

Как было показано в § 5.2.2, форма спектра ОМ, взаимодействующей с туннелирующей ДУС, определяется температурой образца. Это обстоятельство открывает возможность использовать пару хромофор – ДУС в качестве своеобразного локального термометра, позволяющего контролировать процессы (в том числе неравновесные) на микроскопическом уровне. В частности, были обнаружены ДУС, населенности уровней в которых не подчиняются статистике Больцмана и не описываются уравнением (5.4). Один из таких примеров показан на **рис. 7.2**.

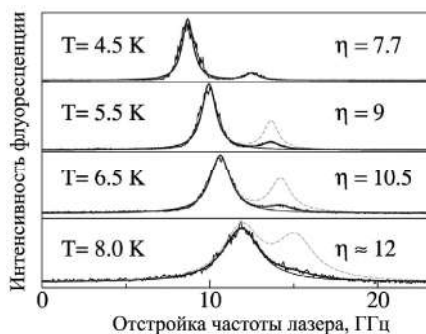


Рис. 7.2. «Аномальная» температурная зависимость формы спектра одиночной молекулы, взаимодействующей с туннелирующей ДУС. Штриховой линией показана форма спектра, рассчитанная в соответствии с уравнением (5.4)

При возрастании температуры образца от 4,5 до 8 К отношение амплитуд η не возрастает в соответствии с (5.4), но увеличивается с 7,7 до 12. Действительно, если определить параметр асимметрии A по расщеплению спектра при $T = 4,5$ К, то в соответствии с (5.4) форма спектра должна меняться с увеличением температуры так, как изображено штриховыми линиями на рисунках. Следовательно, локальная характеристика (заселенность уровней в данной ДУС) не соответствует макроскопическому параметру (температура образца). Таким образом, спектр ОМ, взаимодействующей с ДУС, может использоваться в качестве индикатора температуры в локальной окрестности данного примесного центра.

Основной проблемой при этом, впрочем, как и при создании любого другого измерительного инструмента, является абсолютная калибровка термометра. В нашем случае для калибровки термометра, состоящего из пары ОМ – ДУС, необходимо знание индивидуальных параметров ДУС, которые могут быть получены из независимых измерений влияния электрического поля на параметры ДУС.

7.3. Электроизмерительный наноинструмент

Спектр ОМ в твердотельной матрице чувствителен к параметрам электрического поля. Анализ эффекта Штарка, а также анализ влияния приложенного электрического поля на низкоэнергетические элементарные возбуждения (ДУС) позволяют использовать БФЛ примесных молекул в качестве чувствительных электроизмерительных наноинструментов.

На **рис. 7.3** показано, как внешнее электрическое поле влияет на параметры спектра ОМ, расщепленного на две спектральные линии в результате взаимодействия с быстрой ДУС. **Рис. 7.3а** демонстрирует классический линейный Штарк-эффект, приводящий к общему сдвигу спектра ОМ с увеличением напряженности приложенного поля. Интересно, что поле влияет также на параметры дублета. А именно, с изменением напряженности приложенного поля меняется расстояние между компонентами в дублете (**рис. 7.3б**) и отношение

амплитуд спектральных пиков (рис. 7.3в). Анализ измеренных зависимостей [177] позволяет определить электрические дипольные моменты переходов молекулы и ДУС, а также другие параметры ДУС.

Рис. 7.4 демонстрирует спектральную историю одиночной молекулы тетра-tert-бутилтеррилена в полимерном образце ПИБ, нанесенном на электроды, покрытые пленкой SiC, при переключении приложенного к электродам напряжения, создающего напряженность поля ± 70 кВ/см. Видно, что помимо классического Штарк-эффекта, заключающегося в смещении положения спектральной линии примесной молекулы, наблюдается медленный дрейф линии к новому «положению равновесия».

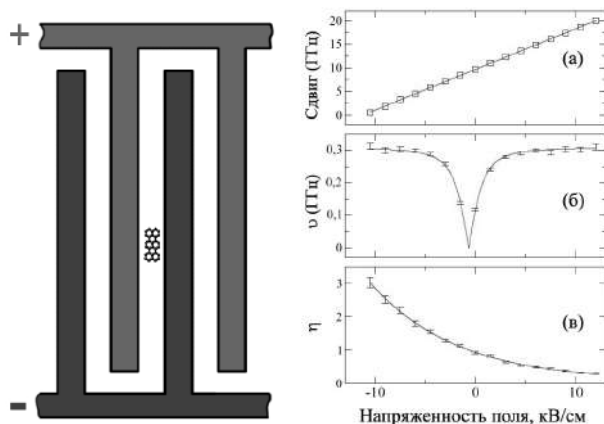


Рис. 7.3. Влияние внешнего электрического поля на спектр одиночной молекулы, взаимодействующей с ДУС. Рисунок слева – схема расположения электродов. (а) Сдвиг спектра ОМ. (б) Величина расщепления дублетного спектра. (в) Отношение амплитуд спектральных пиков в дублете в зависимости от напряженности приложенного электрического поля

Как показали исследования, детальный анализ таких результатов позволяет диагностировать процессы переноса заряда в подложке SiC и в самом образце, а также получать информацию о наноемкостях в исследуемом объекте. Кроме того, анализ параметров спектров ОМ в различных точках образца позволяет восстановить картину локального распределения электрического поля в образце.

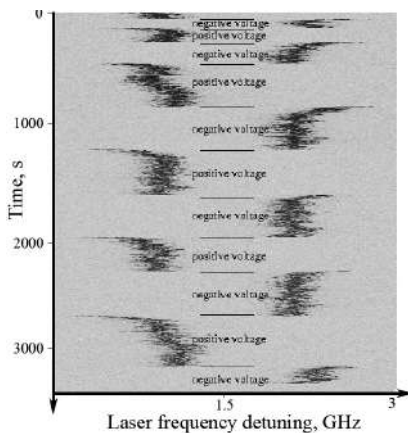


Рис. 7.4. Влияние электрического поля на спектр одиночной молекулы. 2D-plot, изображающий прыжки спектральной линии выбранной одиночной молекулы в полимере при переключении полярности внешнего электрического поля. Рисунок демонстрирует медленное движение спектральной линии (частоты перехода молекулы) к новому положению равновесия при переключении поля в диапазоне $\pm 70 \text{ кВ/см}$

7.4. Выводы по главе 7

В настоящей главе продемонстрированы возможности и перспективы использования методов спектормикроскопии одиночных молекул для нанодиагностики структуры и динамики твердотельных объектов со сложной структурой.

В частности, показана перспективность использования одиночных молекул в качестве «нанотермометров», «нанозлектрометров», «нановольтметров», «наноамперметров» и др.

На основе техники последовательно-параллельного детектирования бесфоновых люминесцентных изображений множества одиночных зондовых молекул может быть осуществлена гиперспектральная нанодиагностика структуры твердотельного объекта с пространственным разрешением порядка 10 нм. Техника позволяет исследовать связь локальных спектральных характеристик примесного образца с его микроструктурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пройдя долгий путь от наблюдения широкополосных бесструктурных спектров до регистрации индивидуальных спектров и флуоресцентных изображений всех эффективно излучающих одиночных примесных молекул в макроскопическом объеме образца, оптическая спектроскопия примесного центра в твердых растворах к настоящему времени стала одним из наиболее востребованных инструментов при решении широкого круга междисциплинарных задач в физике, физической химии, оптике и спектроскопии, биофизике, медицинской физике, квантовой информатике, нанотехнологиях. В развитии данного направления критическую революционную роль сыграли открытие эффекта Шпольского (1952); открытие и объяснение феномена возникновения бесфононных спектральных линий (1962); открытие и разработка методов селективной лазерной спектроскопии (1972, 1974); разработка методов высокочувствительной регистрации спектров одиночных молекул (1989, 1990) и, наконец, развитие методов флуоресцентной микроскопии (детектирование изображений и определение координат с субдифракционной точностью) одиночных молекул в твердых матрицах (1994).

Разработанные методы и подходы позволяют: изучать фотофизические и фотохимические процессы в примесном материале на уровне отдельных излучателей; исследовать динамику матрицы на уровне одиночных элементарных возбуждений и единичных носителей заряда; осуществлять нанодиагностику структуры образца; находить фундаментальные закономерности, определяющие взаимосвязь фотофизических и динамических характеристик образца с его локальной структурой и химическим составом, определять взаимосвязь локальных свойств исследуемого объекта с макроскопическими (функциональными) характеристиками материала; осуществлять оперативную диагностику и высокочувствительный спектральный анализ сложных молекулярных систем и нанообъектов. Следует отметить, что разработки в этой области характеризуются высокой практической значимостью, поскольку открывают беспрецедентные возможности при решении диагностических и других смежных задач материаловедения, биофизики, нанотехнологий, физической химии, квантовой информатики.

Литература

1. Наумов А.В. Спектроскопия органических молекул в твердых матрицах при низких температурах: от эффекта Шпольского к лазерной люминесцентной спектромикроскопии всех эффективно излучающих одиночных молекул // Успехи физических наук, 183, 633 (2013).
2. Naumov A., Eremchev I.Y., Gorshelev A.A. Laser selective spectromicroscopy of myriad single molecules: tool for far-field multicolour materials nanodiagnostics // European Physical Journal D, 68, 348 (2014).
3. Zeller R.C., Pohl R.O. Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids // Phys. Rev. B, v. 4, iss. 6, pp. 2029–2041 (1971).
4. Stephens R.B., Cieloszyk G.S., Salinger G.L. Thermal conductivity and specific heat of non-crystalline solids: Polystyrene and polymethyl methacrylate // Phys. Lett. A, v. 38, iss. 3, pp. 215–217 (1972).
5. Amorphous solids. Low-temperature properties, v. 24 of Topics in current Physics / ed. by W.A. Phillips (Springer-Verlag, Berlin, 1981).
6. Hunklinger S. // A.K. Raychaudhuri, in Progress in low-temperature physics / ed. by D.F. Brewer (Amsterdam, Elsevier, 1986), v. 9.
7. Tunneling systems in amorphous and crystalline solids / ed. P. Esquinazi (Berlin, Springer, 1998).
8. Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M. Anomalous low-temperature thermal proper-ties of glasses and spin glasses // Phil. Mag., v. 25, p. 1 (1972).
9. Phillips W.A. Tunneling states in amorphous solids // J. Low Temp. Phys., v. 7, p. 351 (1972).
10. Tielbürger D., Merz R., Ehrenfels R., Hunklinger S. Thermally activated relaxation processes in vitreous silica – an investigation by brillouin-scattering at high-pressures // Phys. Rev. B, v. 45, iss. 6, pp. 2750–2760 (1992).
11. Laird B.B., Schober H.R. Localized low-frequency vibrational-modes in a simple-model glass // Phys. Rev. Lett., v. 66, iss. 5, pp. 636–639 (1991).
12. Buchenau U., Pecharroman C., Zorn R., Frick B. Neutron scattering evidence for localized soft modes in amorphous polymers // Phys. Rev. Lett., v. 77, iss. 4, pp. 659–662 (1996).
13. Персонов Р.И. Селективная спектроскопия сложных молекул в растворах и ее применение // Спектроскопия и динамика возбуждений

- в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В.М. Аграновича и Р.М. Хохштрассера. М.: Наука, 1987. Гл. 9. С. 341–387.
14. Modern Problems in Solid State Physics, v. 4, Spectroscopy, Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems / Eds. V.M. Agranovich, R.M. Hochstrasser. – Amsterdam: North-Holland, 1983.
 15. Маныкин Э.А., Самарцев В.В. Оптическая эхо-спектроскопия. М.: Наука, 1984.
 16. Moerner W.E., Kador L. Optical-detection and spectroscopy of single molecules in a solid // Phys. Rev. Lett., v. 62, iss. 21, pp. 2535–2538 (1989).
 17. Orrit M., Bernard J. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a para-terphenyl crystal // Phys. Rev. Lett., v. 65, iss. 21, pp. 2716–2719 (1990).
 18. Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy / Eds. T. Basché, W. Moerner, M. Orrit, U. Wild (Weinheim, NY, Basel, Cambridge, Tokyo), 1998.
 19. Kulzer F., Orrit M. Single-molecule optics // Ann. Rev. Phys. Chem., v. 55, pp. 585–611 (2004).
 20. Шека Е.Ф. Спектроскопия аморфных веществ с молекулярной структурой // УФН. Т. 160. № 2. С. 263 (1990).
 21. Gibbs P. Is glass liquid or solid? // University of California, Riverside, USA (1996).
 22. Физическая энциклопедия. М: Большая Российская Энциклопедия, 1992.
 23. Elliott S.R. Physics of Amorphous Materials, 2nd ed., Longman, Essex, 1990.
 24. Немиллов С.В. // Физ. и хим. стекла. Т. 3. С. 423 (1977).
 25. Lubchenko V., Wolynes P.G. Theory of structural glasses and supercooled liquids // Annu. Rev. Phys. Chem., v. 58, pp. 235–266 (2007).
 26. Anderson P.W. Through the glass lightly // Science, v. 267, pp. 1609–1618 (1995).
 27. Angell C.A. Ten questions on glassformers, and real space “excitations” model with some answers on fragility and phase transitions // J. Phys. Condens. Matter, v. 12, pp. 6463–6475 (2000).
 28. Angell C.A. Entropy and fragility in supercooled liquids // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., v. 102, pp. 171–185 (1997).
 29. Китель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
 30. Pohl R.O. // in Amorphous solids. Low-temperature properties, v. 24 of Topics in current Physics, ed. by W.A. Phillips (Springer-Verlag, Berlin, 1981), p. 27.

31. Freeman J.J., Anderson A.C. Thermal conductivity of amorphous solids // *Phys. Rev. B*, v. 34, p. 5684 (1986).
32. Bellessa G. Frequency and temperature dependence of the sound velocity in amorphous materials at low temperatures // *Phys. Rev. Lett.*, v. 40, p. 1456 (1978).
33. Pohl R.O. Lattice vibrations of glasses // *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 352, pp. 3363–3367 (2006).
34. Inamura Y., Arai M., Yamamuro O., Inaba A., Kitamura N., Otomo T., Matsuo T., Bennington S.M., Hannon A.C. Peculiar suppression of the specific heat and boson peak intensity of densified SiO₂ glass // *Physica B*, v. 263, pp. 299–302 (1999).
35. Суровцев Н.В. Релаксационная и колебательная динамика стекол в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2004.
36. Landsberg G.S., Mandelstam L.I. *Über die Lichtzerstreuung in Kristallen* // *Zeitschrift für Physik*, v. 50, pp. 769–780 (1928); Г.С. Ландсберг. Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1958. С. 101–110; Л.И. Мандельштам. Полное собрание трудов. Т. 1. Изд-во АН СССР, 1947. С. 293–305.
37. Raman C.V., Krishnan K.S. The optical analog of the Compton effect // *Nature*, v. 121, p. 711 (1928).
38. Фабелинский И.Л. Открытие комбинационного рассеяния света // *УФН*. Т. 126. С. 124 (1978).
39. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. 511 с.
40. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Parshin P.P., Sokolov A.P., Zemlyanov M.G. Universal form of the low-energy (2 to 10 meV) vibrational-spectrum of glasses // *Europhys. Lett.*, v. 11, iss. 1, pp. 43–47 (1990).
41. Krishnan R.S. The scattering of light in fused quartz and its Raman spectrum // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences A*, v. 37, № 3, pp. 377–384 (1953).
42. Jackle J. “Low-frequency Raman scattering in glasses” in “Amorphous Solids: Low-Temperature Properties” / ed. by W.A. Phillips (Springer, Berlin, 1981), pp. 135–160.
43. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. Особенности динамики и пространственных корреляций в генезисе стеклообразного состояния // *Физ. и хим. стекла*. Т. 22. № 3. С. 204–221 (1996).

44. Shuker R., Gammon R.W. Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials // *Phys. Rev. Lett.*, v. 25, iss. 4, pp. 222–225 (1970).
45. Wiedersich J., Surovtsev N.V., Rössler E. A comprehensive light scattering study of the glass former toluene // *J. Chem. Phys.*, v. 111, iss. 3, pp. 1143–1153 (2000).
46. Duval E., Novikov V.N., Boukenter A. Low-frequency raman-scattering from glasses – frequency-dependence // *Phys. Rev. B*, v. 48, iss. 22, pp. 16785–16787 (1993).
47. Blanks K.A. The role of the Raman coupling coefficient in an inelastic light scattering process in amorphous solids // *J. Non-Cryst. Solids*, v. 208, iss. 1–2, pp. 81–88 (1996).
48. Surovtsev N.V., Sokolov A.P. Frequency behavior of Raman coupling coefficient in glasses // *Phys. Rev. B*, v. 66, art. no. 054205 (2002).
49. Surovtsev N.V., Adichtchev S.V., Rossler E., Ramos M.A. Density of vibrational states and light-scattering coupling coefficient in the structural glass and glassy crystal of ethanol // *J. Phys.- Condensed Matter*, v. 16, iss. 3, pp. 223–230 (2004).
50. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
51. Inoue K., Kanaya T., Ikeda S., Kaji K., Shibata K., Misawa M., Kiyanagi Y. Low-energy excitations in amorphous polymers // *J. Chem. Phys.*, v. 95, iss. 7, pp. 5332–5340 (1991).
52. Burkel E. Inelastic Scattering of X-Rays with Very High Energy Resolution (Springer-Verlag, New York, 1991).
53. Chumakov A.I. Phonon spectroscopy with nuclear inelastic scattering of synchrotron radiation // *Phys. Stat. Sol. B*, v. 215, pp. 165–175 (1999).
54. Chumakov A.I., Sergueev I., U. van Burck, Schirmacher W., Asthalter T., Ruffer R., Leupold O., Petry W. Collective Nature of the Boson Peak and Universal Transbosc Dynamics of Glasses // *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, iss. 24, art. no. 245508 (2004).
55. Völker S. Hole-Burning Spectroscopy // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 40, pp. 499–530 (1989).
56. Stoneham A.M. Shapes of Inhomogeneously Broadened Resonance Lines in Solid // *Rev. Mod. Phys.*, v. 41, iss. 1, pp. 82–108 (1969).
57. Kharlamov B.M., Personov R.I., Bykovskaya L.A. Stable “gap” in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation // *Opt. Commun.*, v. 12, iss. 12, p. 191 (1974).

58. Гороховский А.А., Каарли Р.К., Ребане Л.А. Выжигание провала в контуре чисто электронной линии в системах Шпольского // Письма в ЖЭТФ. Т. 20. № 7. С. 474–479 (1974).
59. Szabo A. Observation of the Optical Analog of the Mössbauer Effect in Ruby // Phys. Rev. Lett., v. 27, iss. 6, pp. 323–326 (1971).
60. Personov R.I., Al'shits E.I., Bykovskaya L.A. The effect of fine structure appearance in laser-excited fluorescence spectra of organic compounds in solid solutions // Opt. Commun., v. 6, iss. 2, p. 169 (1972).
61. Kanematsu Y., Ahn J.S., Kushida T. Resonance fluorescence-spectra of dye-doped polymers // J. Lumin., v. 53, iss. 1–6, pp. 235–238 (1992).
62. Kurnit N.A., Abella I.D., Hartmann S.R. Observation of a Photon Echo // Phys. Rev. Lett., v. 13, iss. 19, pp. 567–568 (1964).
63. Karimullin K.R., Naumov A.V. // Journal of Luminescence, v. 152, pp. 15–22 (2014).
64. Single-Molecule Optical Detection, Imaging, Spectroscopy / Eds. Basché Th., W.E. Moerner, M. Orrit, U.P. Wild. – Weinheim, N.Y., Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996.
65. Berret J.F., Meissner M. How universal are the low temperature acoustic properties of glasses? // Z. Phys. B, v. 70, p. 65 (1988).
66. Amorphous solids Low-temperature properties, ed. by W.A. Phillips, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag. (1981).
67. Karpov V.G., Klinger M.I., Ignat'ev F.N. Theory of low-temperature anomalies in thermal-properties of amorphous structures // Zh. Eksp. Teor. Fiz., v. 84, pp. 760–775 (1983) [Sov. Phys. JETP, v. 57, pp. 439–448 (1983)].
68. Heuer A., Silbey R.J. Collective dynamics in glasses and its relation to the low-temperature anomalies // Phys. Rev. B, v. 53, p. 609 (1996).
69. Burin A.L., Kagan Yu. On the nature of the universal properties of amorphous solids // Phys. Lett. A, v. 215, pp. 191–196 (1996).
70. Kühn R. Universality in glassy low-temperature physics // Europhys. Lett., v. 62, pp. 313–319 (2003).
71. Ramos M.A., Talon C., Vieira S. The Boson peak in structural and orientational glasses of simple alcohols: specific heat at low temperatures // J. Non-Cryst. Sol., v. 307–310, pp. 80–86 (2002).
72. Ichino Y., Kanematsu Y., Kushida T. Universality in vibrational modes of various disordered materials examined by hole-burning-free FLN spectroscopy // J. Lumin., v. 66–67, iss. 1–6, pp. 358–361 (1995).

73. Ding Y.F., Novikov V.N., Sokolov A.P., Cailliaux A., Dalle-Ferrier C., Alba-Simionesco C., Frick B. Influence of molecular weight on fast dynamics and fragility of polymers // *Macromolecules*, v. 37, pp. 9264–9272 (2004).
74. Kunal K., Paluch M., Roland C.M., Puskas J.E., Chen Y., Sokolov A.P. Polyisobutylene: a most unusual polymer // *J. Polymer Sciences B*, v. 46, pp. 1390–1399 (2008).
75. Fritisch K., Friedrich J., Leeson D.T., Wiersma D.A. The energy landscape of myoglobin: An optical study // *J. Phys. Chem. B*, v. 101, pp. 6331–6340 (1997).
76. Buchenau U., Prager M., Nukker U., Dianoux A.J., Ahmad N., Phillips W.A. Low-frequency modes in vitreous silica // *Phys. Rev. B*, v. 34, iss. 8, pp. 5665–5673 (1986).
77. Enss C., Schwoerer H., Arndt D., M. Von Schickfus, Weiss G. 2 distinct classes of tunneling states in CN--doped KBR // *Europh. Lett.*, v. 26, iss. 4, pp. 289–294 (1994).
78. Astilean S., Corval A., Casalengo R., Trommsdorf H.P. Relaxation and photochemistry in pentacene doped benzoic-acid crystals // *J. Lumin.*, v. 58, iss. 1–6, pp. 275–277 (1994).
79. Barbara P.F., C. Von Borczyskowski, Casalengo R., Corval A., Kryschik C., Romanovskii Yu.V., Trommsdorf H.P. Proton tunneling reactions in pentacene doped benzoic-acid crystals // *J. Chem. Phys.*, v. 199, pp. 285–295 (1995).
80. Dab D., Heuer A., Silbey R. Low-temperature properties of glasses – a preliminary-study of double-well potentials microscopic structure// *J. Lumin.*, v. 66, pp. 95–100 (1995).
81. Jäckle J. On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures // *Zeitschrift fur Physik A.*, v. 257, № 3, pp. 212–223 (1972).
82. Doussineau P., Frenois C., Leisure R.G., Levelut A., Prieur J.-Y. Amorphous-like acoustical properties of NA doped BETA-AL₂O₃ // *J. Physique*, v. 41, pp. 1193–1211 (1980).
83. Phillips W.A. Tunneling states in amorphous solids. – Phonons 89 / Eds. Hunklinger S., Ludwig W., Weiss G. – Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific, 1989, v. 1, p. 123.
84. Вайнер Ю.Г., Кольченко М.А., Персонов Р.И. Модель мягких потенциалов и однородная ширина спектральных линий примесных центров в молекулярных аморфных средах // *ЖЭТФ*. Т. 119. № 4. С. 738–748 (2001).

85. Geva E., Skinner J.L. Theory of single-molecule optical line-shape distributions in low-temperature glasses // *J. Phys. Chem. B*, v. 101, iss. 44, pp. 8923–7641 (1997).
86. Geva E., Skinner J.L. Theory of photon echoes and hole burning in low temperature glasses: How good are the standard approximations? // *J. Chem. Phys.*, v. 107, iss. 19, pp. 7630–7641 (1997).
87. Golding B., Graebner J.E. Phonon Echoes in Glass // *Phys. Rev. Lett.*, v. 37, iss. 13, pp. 852–855 (1973).
88. Black J.L., Halperin B.I. Spectral diffusion, phonon echoes, and saturation recovery in glasses at low temperatures // *Phys. Rev. B*, v. 16, pp. 2879–2895 (1977).
89. Hunklinger S., Schikfus M.V. // in *Amorphous Solids. Low-temperature Properties* / Ed. W. Phillips. – Berlin: Springer-Verlag, 1981, p. 81.
90. Galperin Yu.M., Karpov V.G., Kozub V.I. Localized states in glasses // *Adv. Phys.*, v. 38, pp. 669–737 (1989).
91. Courtens E., Foret M., Hehlen B., Vacher R. The vibrational modes of glasses // *Solid state commun.*, v. 117, pp. 187–200 (2001).
92. Buchenau U. Dynamics of glasses // *J. Phys. Condens. Matter*, v. 13, pp. 7827–7846 (2001).
93. Карпов Г., Клингер М.И., Игнатьев Ф.Н. Теория низкотемпературных аномалий тепловых свойств аморфных структур // *ЖЭТФ. Т. 84. № 2. С. 760–775* (1983).
94. Buchenau U., Zhou H.M., Nucker N., Gilroy K.S., Phillips W.A. Structural relaxation in vitreous silica // *Phys. Rev. Lett.*, v. 60, pp. 1318–1321 (1988).
95. Elliott S.R. A unified model for the low-energy vibrational behavior of amorphous solids // *Europhys. Lett.*, v. 19, pp. 201–206 (1992).
96. Buchenau U., Galperin Y.M., Gurevich V.L., Parshin D.A., Ramos M.A., Schober H.R. Interaction of soft modes and sound-waves in glasses // *Phys. Rev B*, v. 46, pp. 2798–2808 (1992).
97. Duval E., Mermet A. Inelastic x-ray scattering from nonpropagating vibrational modes in glasses // *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 8159–8162 (1998).
98. Schirmacher W., Diezemann G., Ganter C. Harmonic vibrational excitations in disordered solids and the “boson peak” // *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, pp. 136–139 (1998).
99. Taraskin S.N., Loh Y.L., Natarajan G., Elliott S.R. Origin of the boson peak in systems with lattice disorder // *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, pp. 1255–1258 (2001).

100. Gurarie V., Altland A. Phonons in random elastic media and the boson peak // *Phys. Rev. Lett.*, v. 94, iss. 24, AN. 245502 (2005).
101. Паршин Д.А. Модель мягких потенциалов и универсальные свойства стекол // *ФТТ*. Т. 36. № 7. С. 1809–1880 (1994).
102. Duval E., Boukenter A., Achibat T. Vibrational dynamics and the structure of glasses // *J. Phys. Cond. Matt.*, v. 2, iss. 51, pp. 10227–10234 (1990).
103. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. Log-normal spectrum of low-energy vibrational excitations in glasses // *Phys. Lett. A*, v. 153, iss. 1, pp. 63–66 (1991).
104. Pang T. Local vibrational-states of glasses // *Phys. Rev. B*, v. 45, iss. 5, pp. 2490–2492 (1992).
105. Taraskin S.N., Elliott S.R. Nature of vibrational excitations in vitreous silica // *Phys. Rev. B*, v. 56, iss. 14, pp. 8605–8622 (1997).
106. Masciovecchio C., Mazzacurati V., Monaco G., Ruocco G., Scopigno T., Sette F., Benassi P., Cunsolo A., Fontana A., Krisch M., Mermet A., Montagna M., Rossi F., Sampoli M., Signorelli G., Verbeni R. Acoustic nature of the boson peak in vitreous silica // *Philosophical Magazine B*, v. 79, iss. 11–12, pp. 2013–2020 (1999).
107. Allen P.B., Feldman J.L. Thermal-conductivity of disordered harmonic solids // *Phys. Rev. B*, v. 48, iss. 17, pp. 12581–12588 (1993).
108. Arai M., Inamura Y., Otomo T., Kitamura N., Bennington S.M., Hannon A.C. Novel existence of collective propagating mode and strongly localized mode in vitreous silica // *Physica B*, v. 263, pp. 268–272 (1999).
109. Mazzacurati V., Ruocco G., Sampoli M. Low-frequency atomic motion in a glass // *Europhys. Lett.*, v. 34, iss. 34, pp. 681–686 (1996).
110. Schober H.R., Oligschleger C. Low-frequency vibrations in a model glass // *Phys. Rev. B*, v. 53, iss. 17, pp. 11469–11480 (1996).
111. Schober H.R. Collectivity of motion in undercooled liquids and amorphous solids // *J. Non-Cryst. Solids*, v. 307, pp. 40–49 (2002).
112. Foret M., Courtens E., Vacher R., Suck J.-B. Evidence of high frequency propagating modes in vitreous silica – Comment // *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, iss. 24, pp. 4669–4669 (1997).
113. Benassi P., Krisch M., Masciovecchio C., Mazzacurati V., Monaco G., Ruocco G., Sette F., Verbeni R. Evidence of high frequency propagating modes in vitreous silica // *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, iss. 18, pp. 3835–3838 (1996).

114. Small G.J. // in *Modern Problems in Solid State Physics*, v. 4, Spectroscopy, Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems / Eds. V.M. Agranovich, R.M. Hochstrasser. – Amsterdam: North-Holland, 1983, Chapter 8.
115. *Topics in current physics*, v. 44, Persistent spectral hole-burning: science, applications / Ed. Moerner W.E. – Berlin, N.Y.: Springer 1988.
116. Feofilov S.P., Kaplyanskii A.A., Zakharchenya R.I., Sun Y., Jang K.W., Meltzer R.S. Spectral hole burning in Eu³⁺-doped highly porous gamma-aluminum oxide // *Phys. Rev. B*, v. 54, iss. 6, R3690–R3693 (1996).
117. Maier H., Kharlamov B.M., Haarer D. “Investigation of Tunneling Dynamics by Optical Hole-Burning Spectroscopy” in: “Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids” // Ed. Esquinazi P. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, Chapter 6 (1998).
118. Zilker S.J., Kador L., Friebe J., Vainer Y.G., Kol’chenko M.A., Personov R.I. Comparison of photon echo, hole burning, and single molecule spectroscopy data on low-temperature dynamics of organic amorphous solids // *J. Chem. Phys.*, v. 109, iss. 16, pp. 6780–6790 (1998).
119. Kikas J.V., Scheilenberg P., Friedrich J. Temperature broadening of impurity transitions in the crystalline and glassy phase of benzophenone // *Chem. Phys. Lett.*, v. 207, iss. 2–3, pp. 143–147 (1993).
120. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров в кристаллах. М.: Наука, 1968.
121. Осадько И.С. Теория поглощения и испускания света органическими примесными центрами / Под ред. В.М. Аграновича и Р.М. Хохштрассера. М.: Наука, 1987. Гл. 7. С. 263–315.
122. Осадько И.С. Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.: Физматлит, 2000; Osad’ko I.S. *Selective Spectroscopy of Single Molecules*, Springer, Berlin (2003).
123. McCumber D.E., Sturge M.D. Linewidth and temperature shift of the R lines in ruby // *J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 1682–1684 (1963)
124. Кривоглаз М.А. // *ФТТ*. Т. 6. С. 1707 (1964).
125. Hsu D., Skinner J.L. Nonperturbative theory of temperature-dependent optical dephasing in crystals .1. acoustic or optical phonons // *J. Chem. Phys.*, v. 81, iss. 12, p. 5471–5479 (1984).
126. Hizhnyakov V., Holmar S., Tehver I. Theory of optical spectra of impurity centres in crystals: general consideration of quadratic vibronic coupling // *J. Lumin.*, v. 127, iss. 1, p. 7–12 (2007).

127. Hsu D., Skinner J.L. Nonperturbative theory of temperature-dependent optical dephasing in crystals .2. pseudolocal phonons // *J. Chem. Phys.*, v. 83, iss. 5, pp. 2097–2106 (1985).
128. Small G.J. Comment on frequency shift and transverse relaxation of optical transitions in organic solids// *Chem. Phys. Lett.*, v. 57, iss. 4, pp. 501–504 (1978).
129. Schulte G., Graund W., Haarer D., Silbey R. Photochemical hole burning of phthalocyanine in polymer glasses – thermal cycling and spectral diffusion // *J. Chem. Phys.*, v. 88, iss. 2, pp. 679–686 (1988).
130. Reinecke T.L. Fluorescence linewidths in glasses // *Sol. State. Comm.*, v. 32, iss. 11, pp. 1103–1106 (1979).
131. Lyo S.K., Orbach R. Homogeneous fluorescence linewidths for amorphous hosts // *Phys. Rev. B*, v. 22, iss. 9, pp. 4223–4225 (1980).
132. Klauder J.R., Anderson P.W. Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments // *Phys. Rev.*, v. 125, iss. 3, pp. 912–932 (1962).
133. Hunklinger S., Schmidt M. An explanation of the anomalous temperature-dependence of optical linewidths in glasses // *Z. Phys. B*, v. 54, iss. 2, pp. 93–97 (1984).
134. Donley E.A., Bach H., Wild U.P., Plakhotnik T.V. Coupling strength distributions for dynamic interactions experienced by probe molecules in a polymer host // *J. Phys. Chem. A*, v. 103, iss. 14, pp. 2282–2289 (1999).
135. Hu P., Hartmann S.R. Theory of spectral diffusion decay using an uncorrelated-sudden-jump model // *Phys. Rev. B*, v. 9, iss. 1, pp. 1–13 (1974).
136. Hu P., Walker L.R. Spectral-diffusion decay in echo experiments // *Phys. Rev. B*, v. 18, iss. 3, pp. 1300–1305 (1978).
137. Barkai E., Silbey R., Zumofen G. Levy distribution of single molecule line shape cumulants in glasses // *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, pp. 5339–5342 (2000).
138. Narasimhan L.R., Pack D.W., Fayer M.D. Solute solvent dynamics and interactions in glassy media – photon-echo and optical hole burning studies of cresyl violet in ethanol glass // *Chem. Phys. Lett.*, v. 152, iss. 4–5, pp. 287–293 (1988).
139. Silbey R.J., Koedijk J.M.A., Völker S. Time and temperature dependence of optical linewidths in glasses at low temperature: Spectral diffusion // *J. Chem. Phys.*, v. 105, iss. 3, p. 901–909 (1996).
140. Pack D.W., Narasimhan L.R., Fayer M.D. Solvation shell effects and spectral diffusion – photon-echo and optical hole burning experiments on ionic dyes in ethanol glass // *J. Chem. Phys.*, v. 92, iss. 7, pp. 4125–4138 (1990).

141. Durand Y., Bloëß A., Köhler J., Groenen E.J., Schmidt J. Spectral diffusion of individual pentacene, terrylene, and dibenzanthanthrene molecules in n-tetradecane // *J. Chem. Phys.*, v. 114, iss. 15, pp. 6843–6850 (2001).
142. Perrin J. // *Annales De Physique*, v. 10, p. 133 (in Nye M.J. “Molecular Reality” 1972, Elsevier, NY.) (1918).
143. Балыкин В.И., Летохов В.С., Мишин В.И., Семчишен В.А. Лазерное флуоресцентное детектирование единичных атомов // *Письма в ЖЭТФ*. Т. 26. С. 492 (1977).
144. Hirschfeld T. Optical microscopic observation of single small molecules // *Appl. Opt.*, v. 15, iss. 12, pp. 2965–2966 (1976).
145. Tamarat Ph., Maali A., Lounis B., Orrit M. Ten Years of Single-Molecule Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*, v. 104, art. no. 1, pp. 1–16 (2000).
146. Moerner W.E., Carter T.P. Statistical fine structure of inhomogeneously broadened absorption lines // *Phys. Rev. Lett.*, v. 59, iss. 23, pp. 2705–2708 (1987).
147. Hell S.W. Far-field optical nanoscopy // *Science*, v. 316, pp. 1153–1158 (2007).
148. Weiss S. Fluorescence spectroscopy of single biomolecules // *Science*, v. 283, pp. 1676–1683 (1999).
149. Keller R.A., Ambrose W.P., Arias A.A., Gai H., Emory S.R., Goodwin P.M., Jett J.H. Analytical applications of single-molecule detection // *Anal. Chem.*, v. 74, pp. 316a–324a (2002).
150. Yoshiharu Ishii, Toshio Yanagida. Single Molecule Detection in Life Science // *Single Mol.*, v. 1, pp. 5–16 (2000).
151. David A. Vanden Bout, Wai-Tak Yip, Dehong Hu, Dian-Kui Fu, Timothy M. Swager, Paul F. Barbara. Discrete Intensity Jumps and Intramolecular Electronic Energy Transfer in the Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Molecules // *Science*, v. 277, no. 5329, pp. 1074–1077 (1997).
152. Осадько И.С. Флуктуирующая флуоресценция одиночных молекул и полупроводниковых нанокристаллов // *УФН*. Т. 176. № 1. С. 23–56 (2006).
153. Loudon R. The Quantum Theory of Light // Oxford University Press: Oxford, London, Chapters 5, 9 (1973).
154. Orrit M., Bernard J., Personov R.I. High-resolution spectroscopy of organic molecules in solids: From fluorescence line narrowing and hole burning to single-molecule spectroscopy // *J. Phys. Chem.*, v. 97, iss. 40, pp. 10256–1026 (1993).

155. Myers A.B., Tchenio P., Zgierski M.Z., Moerner W.E. Vibronic spectroscopy of individual molecules in solids // *J. Phys. Chem.*, v. 98, iss. 41, pp. 10378–10389 (1994).
156. Guttler F., Irgartinger T., Plakhotnik T., Renn A., Wild U.P. Fluorescence microscopy of single molecules // *Chem. Phys. Lett.*, v. 217, iss. 4, pp. 393–397 (1994); H. Bach, E.A. Donley, M. Traber, A. Renn, U.P. Wild, Single molecule microscopy: peak-frequency trajectories and linewidth distribution // *Optical Materials*, v. 9, iss. 1–4, pp. 376–380 (1998); E.A. Donley, H. Bach, U.P. Wild, T. Plakhotnik, Coupling strength distributions for dynamic interactions experienced by probe molecules in a polymer host // *J. Phys. Chem.*, v. 103, iss. 14, pp. 2282–2289 (1999).
157. Jung Y., Barkai E., Silbey R.J. Current status of single-molecule spectroscopy: theoretical aspects // *J. Chem. Phys.*, v. 117, iss. 24, pp. 10980–10995 (2002).
158. Lubchenko V., Silbey R.J. Spectral diffusion and drift: single chromophore and en masse // *J. Chem. Phys.*, v. 126, iss. 6, art. no. 064701, pp. 1–15 (2007).
159. Barkai E., Jung Y.J., Silbey R. Time-dependent fluctuations in single molecule spectroscopy: A generalized Wiener-Khintchine approach // *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, iss. 20, p. 207403 (2001).
160. Dalibard J., Castin Y., Mülmer K. Wave-function approach to dissipative processes in quantum optics // *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, iss. 5, pp. 580–583 (1992).
161. Plakhotnik T. Spectral lines of single molecules in a fluctuating environment // *J. Lumin.*, v. 83–84, pp. 221–228 (1999).
162. Fleury L., Zumbusch A., Orrit M., Brown R., Bernard J. Spectral diffusion and individual 2-level systems probed by fluorescence of single terrylene molecules in a polyethylene matrix // *J. Lumin.*, v. 56, iss. 1–6, pp. 15–28 (1993).
163. Ambrose W.P., Moerner W.E. Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal // *Nature (London)*, v. 349, iss. 6306, pp. 225–227 (1991).
164. Ambrose W.P., Basché Th., Moerner W.E. Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a para-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation // *J. Chem. Phys.*, v. 95, iss. 10, pp. 7150–7163 (1991).
165. Fritsch K., Friedrich J., Kharlamov B.M. Nonequilibrium phenomena in spectral diffusion physics of organic glasses // *J. Chem. Phys.*, v. 105, iss. 5, pp. 1798–1806 (1996).

166. Palm V., Pärs M., Kikas J., Nilsson M., Kröll S. Single-molecule linewidths of terrylene in incommensurate biphenyl: Thermocycling and time-resolved experiments // *J. Lumin.*, v. 127, iss. 1, pp. 218–223 (2007).
167. Fleury L., Gruber A., Dräbenstedt A., Wrachtrup J., C. Von Borczyskowski. Low-temperature confocal microscopy on individual molecules near a surface // *J. Phys. Chem. B*, v. 101, iss. 40, pp. 7933–7938 (1997).
168. Naumov A.V., Gorshelev A.A., Vainer Y.G., Kador L., Kohler J. // *Angewandte Chemie* (international edition), v. 48, iss. 51, pp. 9747–9750 (2009).
169. A.M. van Oijen, Kohler J., Schmidt J., Muller M., Brakenhoff G.J. // *Chemical Physics Letters*, 292 (1–2), 183–187 (1998).
170. Habuchi S., Onda S., Vacha M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (5), 1743–1753 (2011).
171. Levenberg K.A. Method for solution of Certain Non-linear Problems in Least Squares// *Quart. Appl. Math.*, v. 2, pp. 164–168 (1944).
172. Marquardt D. An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters // *SIAM Journal on Applied Mathematics*, v. 11, pp. 431–441 (1963).
173. A.M. van Oijen, Kohler J., Schmidt J., Muller M., Brakenhoff G. 3-Dimensional super-resolution by spectrally selective imaging// *Chem. Phys. Lett.*, v. 292, iss. 1–2, pp. 183–187 (1998).
174. A.M. van Oijen, Kohler J., Schmidt J., Muller M., Brakenhoff G. Far-field Microscopy beyond the Diffraction limit // *J. Opt. Soc. Am. A*, v. 16, pp. 909–915 (1999).
175. Beck W., Karasik A.Y., Arvanitidis J., Ricard D. Persistent spectral hole-burning in a Eu³⁺-doped aluminosilicate glass from 8 to 295 K: Study of the burning and refilling kinetics, and of optical dephasing // *Eur. Phys. Journ. D*, v. 10, iss. 1, pp. 131–140 (2000).
176. Korotaev O.N., Surin N.M., Yurchenko A.I., Glyadkovsky V.I., Donskoi E.I. Modulation Stark spectroscopy of holes: Stark effect on hole burning in the absorption spectra of octaethylchlorin in polymer film // *Chem. Phys. Lett.*, v. 110, iss. 5, pp. 533–535 (1984).
177. Bauer M., Kador L. Relation between pressure shift and electric-field shift of single-molecule lines in a polymer glass // *J. Chem. Phys.*, v. 120, iss. 21, pp. 10278–10284 (2004).
178. Boiron A.M., Tamarat Ph., Lounis B., Brown R., Orrit M. Are the spectral trails of single molecules consistent with the standard two-level system model

- of glasses at low temperatures? // *Chem. Phys.*, v. 247, iss. 1, pp. 119–132 (1999).
179. Бурин А.Л., Максимов Л.А., Полищук И.Я. Релаксации в стеклах при низких температурах // *Письма в ЖЭТФ*. Т. 80. № 7. С. 583–592 (2004).
180. Зубарева А.С. Моделирование кинетики люминесценции одиночных примесных молекул в аморфных матрицах // *Дипломный проект МИФИ*. Москва, 2007.
181. Kettner R., Tittel J., Basche T., Brauchle C. Optical spectroscopy and spectral diffusion of single dye molecules in amorphous spin-coated polymer-films // *J. Phys. Chem.*, v. 98, iss. 27, pp. 6671–6674 (1994).
182. Tittel J., Kettner R., Basche T., Brauchle C., Quante H., Mullen K. Spectral diffusion in an amorphous polymer probed by single-molecule spectroscopy // *J. Lumin.*, v. 64, iss. 1–6, pp. 1–11 (1995).
183. Kozankiewicz B., Bernard J., Orrit M. Single-molecule lines and spectral hole-burning of terrylene in different matrices // *J. Chem. Phys.*, v. 101, iss. 11, p. 9377 – 9383 (1994).
184. Croci M., Palm V., Wild U.P. Single molecule spectroscopy: terrylene in the polymorphic matrix benzophenone // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 283, pp. 137–142 (1996).
185. Kariyo S., Gainaru C., Schick H., Brodin A., Novikov V.N., Roessler E.A. From a simple liquid to a polymer melt: NMR relaxometry study of polybutadiene // *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, p. 207803 (2006).
186. Frick B., Dosseh G., Cailliaux A., Alba-Simionesco C. Pressure dependence of the segmental relaxation of butadiene and polyisobutylene and influence of molecular weight // *Chem. Phys.*, v. 292, pp. 311–323 (2003).
187. Rauch J., Koehler W. On the molar mass dependence of the thermal diffusion coefficient of polymer solutions // *Macromolecules*, v. 38, pp. 3571–3573 (2005).
188. Stadelmaier D., Koehler W. From small molecules to high polymers: Investigation of the crossover of thermal diffusion in dilute polystyrene solutions // *Macromolecules*, v. 41, pp. 6205–6209 (2008).
189. Rouse P.E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers // *J. Chem. Phys.*, v. 21, iss. 7, pp. 1271–1280 (1953).
190. Donley E.A., Plakhotnik T. Luminescence lifetimes of single molecules in disordered media // *J. Chem. Phys.*, v. 114, iss. 22, pp. 9993–9997 (2001).
191. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1970. 720 с.

192. Huber D.L. Analysis of a stochastic model for the optical and photon-echo decays of impurities in glasses // *J. Lumin.*, v. 36, iss. 4–5, pp. 307–314 (1987).
193. Meltzer R.S., Yen W.M., Zheng H., Feofilov S.P., Dejneka M.J., Tissue B., Yuan H.B. Interaction of rare earth ions doped in nanocrystals embedded in amorphous matrices with two-level systems of the matrix // *J. Lumin.*, v. 94–95, pp. 221–224 (2001).
194. Huber D.L. Reassessment of the Raman mechanism for homogeneous linewidths in glasses // *J. Non-Cryst. Solids*, v. 51, iss. 2, pp. 241–244 (1982).
195. Mais S., Basche T., Muller G., Mullen K., Brauchle C. Probing the spectral dynamics of single terrylenediimide molecules in low-temperature solids // *Chem. Phys.*, v. 247, iss. 1, pp. 41–52 (1999).
196. Moerner W.E., Plakhotnik T., Irngartinger T., Croci M., Palm V., Wild U.P. Optical probing of single molecules of terrylene in a shpolskii matrix – a 2-state single-molecule switch // *J. Phys. Chem.*, v. 98, iss. 30, pp. 7382–7389 (1994).
197. Boiron A.-M., Lounis B., Orrit M. Single molecules of dibenzanthanthrene in n-hexadecane // *J. Chem. Phys.*, v. 105, iss. 10, pp. 3969–3974 (1996).
198. Naumov A.V., Gorshelev A.A., Vainer Y.G., Kador L., Kohler J. Far-Field Nano-Diagnostics of Solids with Visible Light by Spectrally Selective Imaging // *Angewandte Chemie (international edition)*, v. 48, iss. 51, pp. 9747–9750 (2009).
199. Pavani S.R.P., Thompson M.A., Biteen J.S., Lord S.J., Liu N., Twieg R.J., Piestun R., Moerner W.E. Three-dimensional, single-molecule fluorescence imaging beyond the diffraction limit by using a double-helix point spread function // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106 (9), 2995–2999 (2009).

Научное издание

Наумов Андрей Витальевич

СПЕКТРОМИКРОСКОПИЯ
ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ И НАНОДИАГНОСТИКА
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СРЕД

Монография

Редактор *Дубовец В. В.*

Оформление обложки *Удовенко В. Г.*

Компьютерная верстка *Дорожкина О. Н., Потрахов И. А.*

Управление издательской деятельности
и инновационного проектирования МПГУ
119571, Москва, Вернадского пр-т, д. 88, оф. 446.

Тел.: (499) 730-38-61

E-mail: izdat@mpgu.edu

Подписано в печать 01.12.2015. Формат 60х90/16.

Бум. офсетная. Печать цифровая. Объем 13,25 п. л.

Тираж 500 экз. Заказ № 440.

ISBN 978-5-4263-0271-6



