

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Савостьянов Александр Олегович

**Широкодиапазонная криогенная спектромикроскопия одиночных
молекул в твердых матрицах: электрон-фононное взаимодействие
и спектральная диффузия**

Специальность 1.3.6 —

Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН
доктор физико-математических наук
Наумов Андрей Витальевич

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ**стр.**

Введение	5
Глава 1. Спектроскопия одиночных молекул как метод исследования низкотемпературной колебательной и туннельной динамики твердых тел (обзор)	16
1.1 Методы селективной лазерной спектроскопии примесных молекул.....	16
1.2 Спектроскопия одиночных молекул: история развития и основные принципы	21
1.3 Теоретические основы селективной спектроскопии примесного центра ...	24
1.4 Влияние электрон-фононного взаимодействия на спектры примесных молекул	31
1.5 Стандартная модель взаимодействия примесных молекул с туннелирующими двухуровневыми системами	34
1.6 Низкотемпературные свойства стекол	38
1.7 Выводы по Главе 1	40
Глава 2. Экспериментальные методы и объекты исследования	41
2.1 Методика регистрации спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий одиночных молекул.....	41
2.2 Исследуемые образцы	42
2.3 Принципиальная схема экспериментальной установки.....	44
2.4 Обработка флуоресцентных изображений и идентификация спектров одиночных молекул	47
2.5 Вычисление истинной ширины бесфононных линий одиночных молекул при их возбуждении перестраиваемым широкополосным лазером.....	50
2.6 Выводы по Главе 2	53

Глава 3. Исследование временной динамики бесфононной линии одиночных молекул порфиразинов и риленов в широком спектральном диапазоне.....	54
3.1 Перспективы изучения молекул Mg-ТАПа методом СОМ.....	54
3.2 Спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории одиночных молекул Mg-ТАПа в матрице ПИБа	55
3.3 Анализ уширения спектральных линий одиночных молекул Mg-ТАПа в ПИБе... ..	59
3.4 Широкодиапазонная спектральная диффузия в спектральных траекториях одиночных молекул Mg-ТАПа и ТБТ	64
3.5 Выводы по Главе 3.	71
Глава 4. Влияние квадратичного электрон-фононного взаимодействия на спектры одиночных молекул в полимерной матрице в широком диапазоне криогенных температур	73
4.1 Общая динамическая теория уширения бесфононных линий вследствие квадратичного электрон-фононного взаимодействия.....	74
4.2 Электрон-фононное взаимодействие примесного центра с единичной квазилокализованной модой.....	77
4.3 Вывод приближения слабой связи из общей теории электрон-фононного взаимодействия	80
4.4 Особенности анализа температурно-зависимых спектров одиночных примесных молекул	84
4.5 Анализ температурного уширения бесфононных линий молекул ТБТ в ПИБе в рамках взаимодействия с НЧМ	90
4.6 Микроскопическая модель электрон-фононного взаимодействия, учитывающая влияние примесных молекул на колебательную динамику матрицы.....	101
4.7 Анализ структуры фононных крыльев в спектрах одиночных молекул Mg-ТАПа... ..	110

4.8 Выводы по Главе 4	114
Заключение	116
Список сокращений	118
Благодарности	119
Публикации автора по теме диссертации	121
Список литературы	125
Приложение А. Вывод соотношения (4.26)	141
Приложение Б. Вывод соотношения (4.37)	143

Введение

Актуальность темы и степень ее разработанности

В настоящее время криогенная флуоресцентная спектроскопия одиночных органических молекул (далее сокр. – СОМ), внедряемых в оптически прозрачные твердотельные среды (т.н. матрицы) в качестве примеси, является перспективным научным направлением, позволяющим исследовать на уровне отдельных излучателей как внутримолекулярные процессы, так и межмолекулярные взаимодействия [1–4]. В последние годы наметился заметный рост интереса к фотонике одиночных органических молекул (ОМ), главным образом, из-за перспектив создания на их базе устройств для квантовых вычислений и коммуникаций: источников неклассического света [5–8], оптических транзисторов [9], нелинейных преобразователей света [10] и др. Оказалось, что несмотря на разнообразие перспективных излучателей (а к ним можно отнести и многочисленные полупроводниковые наноструктуры [11–13], центры окраски в алмазах [14–16], двумерные структуры с излучающими дефектами [17–20], углеродные нанотрубки [21] и т.д.), с точки зрения практической реализации таких устройств ОМ обладают рядом преимуществ, делающих их крайне актуальными кандидатами. Можно отметить компактные размеры молекул, возможность получать генерацию одиночных фотонов с высокими значениями фактора Дебая-Валлера на различных длинах волн видимого и ближнего ИК диапазонов, простоту изготовления излучателей с заданной пространственной плотностью ОМ, сравнительно хорошую совместимость таких излучателей с гибридными интегральными микросхемами нового поколения [22].

Отдельный и немаловажный интерес связан с применением ОМ в качестве нанозондов для изучения динамических процессов, происходящих в твердых телах [23–27]. Здесь СОМ предоставляет уникальные возможности изучения свойств материалов на пространственных масштабах порядка единиц-десятков нм, дает возможность устанавливать связь между их макросвойствами и микроскопическими

характеристиками, проявляющимися в спектрах ОМ. Последнее возможно благодаря развитию техники флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения, позволяющей соотносить детектируемые спектры с пространственным положением излучателя с точностью до нескольких нм [28,29].

Вне зависимости от того, рассматриваются ли ОМ сами по себе в качестве эффективных люминофоров, либо используются в качестве нанозондов, ключевую роль играет вопрос о том, как именно в спектрах проявляется взаимодействие ОМ со своим локальным окружением. Хорошо известно, что при определенном подборе хромофорной молекулы¹ и матрицы спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции органических молекул при криогенных температурах имеют четко выраженную линейчатую структуру [30,31]. Такая структура в общем виде представляет собой совокупность как узких пиков – бесфононных линий (БФЛ), соответствующих чисто электронным и электрон-колебательным (вибронным) переходам, так и широких полос – фононных крыльев (ФК), которые соответствуют, как следует из названия, электрон-фононным переходам [32]. На сегодняшний день установлено, что БФЛ примесных ОМ уже при температурах в несколько К зачастую имеют спектральную ширину, на 1 – 2 порядка превосходящую ширину, обусловленную временем жизни возбужденного уровня [33]. Такое "дополнительное" уширение БФЛ связывают с взаимодействием ОМ с фононами и туннельными двухуровневыми системами (ДУС) [17], существующими в твердых телах. Изучение закономерностей и свойств таких взаимодействий несет в себе очевидную ценность. С точки зрения исследования фундаментальных свойств твердотельных сред СОМ позволяет получить уникальную информацию о динамических процессах и возбуждениях, существующих в таких средах. С точки зрения же разработки э

¹ Здесь и далее согласно существующей традиции примесные ОМ будут также именоваться «хромофорными», что подчеркивает тот факт, что, в отличие от молекул матрицы, ОМ поглощают лазерное излучение видимого диапазона.

устройств фотоники на основе ОМ уменьшение интенсивности БФЛ, его температурное уширение и сдвиг являются крайне нежелательными. Отсюда следует, что понимание принципов и закономерностей электрон-фононного (ЭФ) взаимодействия и взаимодействия с ДУС может способствовать разработке более эффективных устройств.

Возможности метода СОМ как инструмента исследования локального окружения примесной молекулы, основываются, главным образом, на чувствительности спектра ОМ к параметрам ее окружения. На сегодняшний день принято считать, что в кристаллических средах температурное уширение и спектральный сдвиг БФЛ обусловлены главным образом слабым взаимодействием с акустическими фононами [14], в то время как в аморфных средах или стеклах наблюдается куда более сложная динамика БФЛ. Наблюдаются как стохастические прыжки спектрального положения БФЛ, обусловленные взаимодействием ОМ с ДУС (т.н. спектральная диффузия или сокр. – СД), так и куда более значительное температурное уширение БФЛ, вызванное взаимодействием с ДУС и квазилокализованными низкочастотными колебательными модами (НЧМ) [18]. Последние, как считается, формируют бозонный пик (низкочастотный максимум приведенной плотности колебательных состояний) и наряду с ДУС оказывают решающее воздействие на низкотемпературные теплоемкость и теплопроводность стекол, а также особенности распространения звука [19].

В то же время, нельзя не отметить, что число работ, посвященных исследованиям взаимодействия ОМ с фононами и ДУС, сравнительно невелико: достаточно подробно исследованы лишь молекулы риленового ряда при температурах до 20 – 30 К в спектральном диапазоне 1 – 2 см⁻¹. Из анализа этих работ становится очевидно, что исследования на уровне единичных молекул порой приводят к результатам, которые не вписываются в общепризнанные научные представления, сформированные за десятки лет исследований органических молекул ансамблевыми методами спектроскопии примесного центра (селективная флуоресцентная спектроскопия, метод выжигания спектральных провалов, метод фотонного эха). Так,

например, из гипотезы о том, что в кристаллических матрицах все молекулы взаимодействуют с одними и теми же акустическими фононами [34] следует, что все ОМ в тех же матрицах Шпольского должны демонстрировать качественно схожий характер уширения БФЛ. Однако измерения спектров возбуждения флуоресценции ОМ при температурах в пределах 10 – 15 К опровергают это утверждение [35,36]. Не вполне ясна ситуация и с существованием некоторой единственной для целого ансамбля молекул квазилокализованной моды, что, как считается, характерно для неупорядоченных матриц [34]. В традиционных методах спектроскопии примесного центра возбуждается одновременно огромное число (до $10^5 - 10^6$) молекул, а потому достаточно сложно представить реальный физический механизм взаимодействия всех излучателей именно с одной НЧМ. Этот тезис отчасти был опровергнут в работах по СОМ в стеклах [26,37]: было показано, что каждая ОМ взаимодействует с некоторой близко расположенной колебательной модой, тогда как НЧМ, детектируемая методами с ансамблевым усреднением, может рассматриваться лишь в качестве некоторой «эффективной» моды с усредненными параметрами [38].

Задача об ЭФ взаимодействии в примесных стеклах, однако, не может считаться до конца решенной в силу того, что выводы о взаимодействии хромофорных молекул исключительно с отдельными квазилокализованными модами не свободны от ряда противоречий. В частности, отсутствует объяснение того факта, что в стеклах весь спектр колебательных мод никак не проявляется себя во взаимодействии с ОМ. Если НЧМ действительно принадлежат нормальным модам матрицы, как показано в [26], то механизм такого селективного ЭФ взаимодействия с отдельными колебаниями представляет огромный интерес. В конце концов, такая интерпретация оставляет вероятность обнаружить ОМ, вообще не взаимодействующую ни с какими модами. Такой результат имел бы огромное значение для разработки эффективных устройств нанофотоники.

Анализируя существующие работы, посвященные ЭФ взаимодействию в примесных стеклах, нельзя также не отметить, что результаты экспериментов по

СОМ до настоящего момента интерпретировались при помощи теоретических формул, справедливых лишь для ЭФ взаимодействия малой величины [39]. В то же время, существует и более общий подход, не накладывающий никаких ограничений на величину ЭФ взаимодействия [40,41]. Его применение для описания температурного уширения БФЛ одиночных молекул позволяет рассчитывать на получение новых данных об ЭФ взаимодействии в примесных стеклах.

Безусловный интерес представляет и вопрос изучения взаимодействия ОМ с ДУС. Хотя этой теме было посвящено несколько большее число исследований в сравнении с ЭФ взаимодействием, большинство из них было осуществлено в сравнительно узком спектральном диапазоне ($1 - 2 \text{ см}^{-1}$) [42–46]. Вполне разумно предположить, что наблюдение, например, эффекта мерцания флуоресценции в таких экспериментах [47] на самом деле лишь проявление СД в диапазонах, превышающих диапазон перестройки возбуждающего лазера. Исследования СД в широком спектральном диапазоне (до десятков и сотен см^{-1}) несут в себе ценность с точки зрения построения более совершенных теорий взаимодействия ОМ с ДУС, могут способствовать и прояснению микроскопической природы ДУС. Так, актуальным является вопрос, обусловлено ли их возникновение исключительно туннельными переходами внутри матрицы или ДУС принадлежат самой примесной молекуле? [48].

Наконец, не в последнюю очередь важен и поиск новых эффективных люминофоров для СОМ. Традиционно большой исследовательский интерес прикован к тетрапиррольным соединениям (порфиринам, фталоцианинам, порфиразинам и их комплексам с металлами). Эти молекулы широко распространены в природе (хлорофилл, гем, витамин B_{12} и др.) и имеют бесконечное множество самых разных приложений: от использования для генерации синглетного кислорода в фотодинамической терапии до применений в задачах фотовольтаики и оптоэлектроники (см. тематические тома [49] и ссылки там). Тетрапиррольные соединения были достаточно подробно исследованы на уровне ансамблей молекул, однако детектирова-

ние БФЛ от ОМ этого класса было осуществлено в единственной работе [50], причем сама молекула была размещена в матрице замороженного инертного газа, изготовить которую – крайне непростая задача. Интерес же представляет и детектирование БФЛ от молекул, внедренных в полимерные пленки. Такие матрицы представляют интерес с точки зрения изучения колебательной и туннельной динамики стекол, кроме того, они сравнительно просты в изготовлении и сохраняют отличное оптическое качество при заморозке до температур жидкого гелия.

Таким образом, вышеприведенные рассуждения определяют **актуальность** настоящего исследования.

Цели и задачи исследования

Его основную **цель** можно сформулировать как проведение комплексных экспериментальных и теоретических исследований в области люминесцентной криогенной спектроскопии одиночных органических молекул, внедренных в качестве спектральных нанозондов в неупорядоченные (полимерные) твердотельные матрицы, с целью прояснения микроскопической природы взаимодействия примесных молекул с туннельными системами и фононами. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- 1) Поиск новых люминесцирующих органических молекул из класса тетрапиррольных соединений, для которых возможна регистрация бесфононных спектральных линий при криогенных температурах на уровне одиночных излучателей.
- 2) Экспериментальное исследование спектральной динамики бесфононных линий одиночных молекул в широком (до сотен см^{-1}) спектральном диапазоне.
- 3) Сопоставление полученных данных по широкодиапазонной спектральной динамике бесфононных линий одиночных молекул с предсказаниями стандартной модели двухуровневых туннелирующих систем в стеклах.

- 4) Экспериментальное исследование уширения бесфононных спектральных линий одиночных молекул в широком диапазоне криогенных температур (достижение максимально возможных температур регистрации БФЛ).
- 5) Анализ измеренного температурного уширения бесфононных спектральных линий с применением общей динамической теории электрон-фононного взаимодействия в примесных средах.

Научная новизна

- 1) Впервые осуществлена регистрация бесфононных линий в спектрах возбуждения флуоресценции одиночной молекулы тетрапиррольного ряда (Mg-тетраазапорфирин) в полимерной матрице.
- 2) Впервые осуществлена регистрация фононного крыла в спектре возбуждения флуоресценции одиночной молекулы в полимерной матрице.
- 3) Обнаружена широкодиапазонная (до 32 см^{-1}) спектральная диффузия во временной динамике бесфононной линии от одиночных молекул Mg-тетраазапорфирина в матрице полиизобутилена.
- 4) Впервые обнаружена широкодиапазонная (до 9 см^{-1}) спектральная диффузия во временной динамике бесфононной линии от одиночных молекул тетра-трет-бутилтеррилена в матрице полиизобутилена.
- 5) Показано, что широкодиапазонная ($\sim 9 \text{ см}^{-1}$) спектральная диффузия бесфононных линий от одиночных молекул тетра-трет-бутилтеррилена в матрице полиизобутилена не может быть удовлетворительно объяснена в рамках общепринятой модели диполь-дипольного взаимодействия примесных молекул с двухуровневыми туннелирующими системами, существующими в стеклах.
- 6) Впервые осуществлена регистрация бесфононных спектральных линий в спектрах возбуждения флуоресценции одиночных молекул в полимерной матрице температурном диапазоне от 40 до 67 К.

- 7) Впервые на основе общей теории электрон-фононного взаимодействия Осадько показано, что общепринятое приближение слабой электрон-фононной связи неприменимо для описания температурного уширения бесфононных линий молекул тетра-трет-бутилтеррилена в матрице полиизобутилена.
- 8) Впервые продемонстрирован расчет структуры фононного крыла в спектре примесной молекулы на основе плотности колебательных состояний резонансных мод.

Практическая значимость проведенного диссертационного исследования заключается в применении результатов при разработке новых устройств нанофотоники (источники одиночных фотонов, оптические переключатели, квантовая память). Интерес с точки зрения материаловедения и создания новых перспективных наноструктур представляют разработанные методики изучения локальной туннельной и колебательной динамики твердых тел. Развитые подходы к описанию процессов электрон-фононного взаимодействия так же представляют для совершенствования техники нанотермометрии.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) Обнаруженная при криогенных температурах широкодиапазонная ($\sim 133 \text{ см}^{-1}$) спектральная диффузия во временной динамике бесфононных линий одиночных молекул Mg-тетраазапорфирина в полимерной матрице является результатом взаимодействия с двухуровневыми туннелирующими системами комплекса Mg-тетраазапорфирина с экстралигандами.
- 2) Измерения электронно-колебательного спектра одиночной молекулы Mg-тетраазапорфирина в полимерной матрице при температуре 6 К позволяют осуществить прямую регистрацию фононного крыла и, таким образом, определить параметры (энергию, время жизни) квазилокализованной колебательной моды полимера.

- 3) Измеренное в широком диапазоне криогенных температур (15 – 67 K) температурно-зависимое уширение бесфононных спектральных линий одиночных молекул тетра-трет-бутилтеррилена в матрице полиизобутилена является результатом электрон-фононного взаимодействия примесных молекул с резонансными колебательными модами, которые возникают в следствие гибридизации собственных колебаний самих примесных молекул в матрице с нормальными модами полимера.

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечена проведением экспериментальных измерений на современном научном оборудовании с высокой точностью и воспроизводимостью результатов, соответствием экспериментальных результатов предсказаниям теоретических моделей, причем как известных из литературных данных, так и развитых диссертантом.

Апробация работы

Результаты диссертации докладывались на следующих международных и всероссийских конференциях:

- 1) IV Российско-Германско-Французский симпозиум по лазерной физике, Казань, Россия, 2018
- 2) Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света "Комбинационное рассеяние -90 лет исследований", Новосибирск, Россия, 2018
- 3) The 13th International Scientific Conference HBSM-2018 "Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications", Суздаль, Россия, 2018
- 4) Юбилейная международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 50-летию Первой летней школы по люминесценции в Иркутске (LLPh-2019), Иркутск, Россия, 2019

- 5) XIII Международные чтения по квантовой оптике (IWQO – 2019), Владимир, Россия, 2019
- 6) XXVI Всероссийской конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, Россия, 2020
- 7) Всероссийская научная конференция с международным участием "Енисейская фотоника-2020", Красноярск, Россия, 2020
- 8) IX Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, Туапсе, Россия, 2020
- 9) XVIII молодежная конференция с международным участием по люминесценции и лазерной физике (LLPh-2021), Иркутск, Россия, 2021
- 10) XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS-2022), Moscow, Russia, 2022.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертации результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в постановке задач, внес определяющий вклад в подготовку результатов к публикации.

Экспериментальные измерения, рассмотренные в Главе 3, проводились автором совместно с И. Ю. Еремчевым и А. А. Горшелевым (ИСАН). Экспериментальные измерения, обсуждаемые в Главе 4, проводились совместно с И. Ю. Еремчевым. Теоретические результаты, приведенные в разделах 4.3 и 4.5, получены совместно с Т.В. Плахотником (Университет Квинсленда).

Публикации по теме диссертации

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 16 печатных работах, 5 из которых – в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения и двух приложений. Полный объем диссертации составляет 144 страниц, включая 44 рисунка и одну таблицу. Список литературы содержит 173 наименований.

Глава 1. Спектроскопия одиночных молекул как метод исследования низкотемпературной колебательной и туннельной динамики твердых тел (обзор)

1.1 Методы селективной лазерной спектроскопии примесных молекул

Электронные и электронно-колебательные (вибронные спектры) органических молекул, внедренных в твердотельные матрицы в качестве примеси, несут в себе важную информацию, как о внутримолекулярных процессах, так и межмолекулярном взаимодействии примесной молекулы со своим ближайшим (локальным) окружением. Тем не менее, в отличие, например, от атомных спектров, вибронные спектры поглощения и люминесценции сложных органических молекул, как правило, носят бесструктурный характер. Такие спектры представляют из себя широкие ($\sim 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$) полосы, которые содержат крайне мало информации о внутри- и межмолекулярных процессах и потому подходят лишь для решения ограниченного числа фундаментальных и прикладных задач.

Важнейшей вехой в развитии молекулярной спектроскопии стало обнаружение в 1952 г. (т.е. почти за 10 лет до создания лазера) Шпольским и сотрудниками принципиальной возможности детектировать линейчатые тонкоструктурные спектры (ширина отдельных линий от $\sim 2 - 3$ до 10 см^{-1}) многоатомных молекул ароматических углеводородов, замороженных в специально подобранных растворах короткоцепочечных n-алканов (впоследствии получивших название "матриц Шпольского") [51,52]. Примечательно, что в детектируемых спектрах структура полос была отчетливо разрешена уже при температурах кипения жидкого азота (77 К), а возбуждение флуоресценции осуществлялось путем облучения молекул отдельными спектральными линиями ртутной лампы. В дальнейшем было установлено,

что узкие линии, наблюдаемые в таких спектрах, соответствуют бесфононным переходам оптического диапазона, а сам эффект возникновения таких линий (названный в честь Э.В. Шпольского), по существу, полностью аналогичен хорошо известному эффекту Мессбауэра [32].

Обнаруженный феномен довольно скоро получил признание в лабораториях СССР и всего мира. В ближайшие годы были получены спектры, содержащие бесфононные линии (БФЛ), для большого числа молекул, относящихся к классу ароматических углеводородов. Как оказалось, очень важную роль для получения четких высококонтрастных спектров для каждой конкретной молекулы играл подбор соответствующего растворителя из класса *n*-алканов, а также подбор концентрации примесных молекул в растворе и процедура заморозки [53]. Впоследствии было обнаружено значительное число молекул, демонстрирующих тонкоструктурные спектры в матрицах Шпольского.

Следующая веха в развитии техники детектирования тонкоструктурных спектров была связана с применением источников монохроматического когерентного излучения – лазеров. Так, в 1972 г. Р.И. Персоновым и коллегами были продемонстрированы измеренные при температуре 4.2 К тонкоструктурные спектры молекул перилена, внедренных в матрицу аморфного этанола и возбуждаемых излучением кадмиевого лазера, длина волны которого (441.56 нм) приблизительно соответствовала расчетной энергии электронного перехода для данных молекул (см. Рисунок 1.1) [54].

Полученные результаты привели к новому этапу развитию спектроскопии примесного центра. Было наглядно продемонстрировано, что при использовании монохроматического лазерного возбуждения на длине волны близкой к значению величины 0-0 перехода для исследуемых молекул, фактическое поглощение излучения осуществляется лишь сравнительно небольшим числом примесных центров, электронный переход которых находится в резонансе с частотой лазерного излучения. Тем самым получила свое подтверждение гипотеза о том, что природа форми-

рования широких бесструктурных спектров связана с наличием сильного неоднородного уширения, обусловленного существованием для примесных молекул достаточно широкого распределения по энергиям электронного перехода.

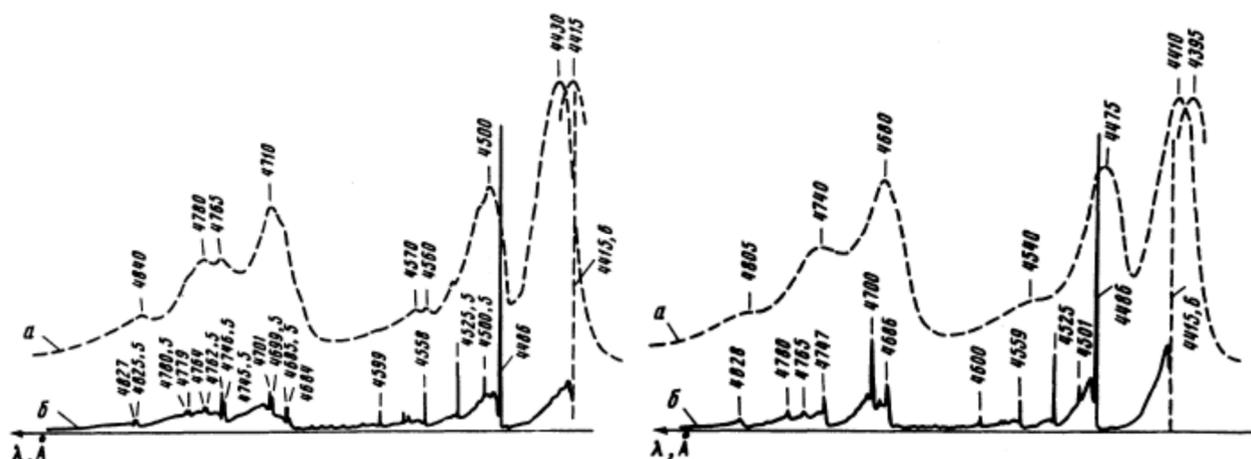


Рисунок 1.1 – Спектры флуоресценции перилена в матрице Шпольского (н-ундекане) (слева) и стеклообразном этаноле (справа) при 4.2 К. Спектры сверху получены при возбуждении линией ртутной лампы ($\lambda = 365$ нм); спектры снизу – при возбуждении кадмиевым лазером ($\lambda = 441.56$ нм). Взято из [54].

Дальнейшие исследования позволили получить тонкоструктурные спектры для большого числа органических молекул и привели к значительному прогрессу в изучении вибронных (т.е. внутримолекулярных) взаимодействий. Помимо ароматических углеводородов активно исследовались тетрапиррольные соединения, цепочечные молекулы полиенов, фуллерены. В качестве матриц применялись уже упомянутые н-алканы, органические стекла и полимеры, кристаллы инертных газов, молекулярные кристаллы (см. [34] и ссылки там).

Анализ низкотемпературных спектров, полученных при помощи техники селективной флуоресцентной спектроскопии, несмотря на очевидные преимущества метода, вместе с тем имел так же и определенные ограничения, связанные с его экспериментальной реализацией. Во-первых, частота БФЛ 0-0 перехода в спектре поглощения находится очень близко к положению БФЛ в спектре флуоресценции,

что делает одновременное возбуждение через 0-0 переход и детектирование соответствующей ему же БФЛ крайне затруднительно. Во-вторых, нельзя не отметить ограничения в измерении ширины спектральных линий, обусловленные спектральным разрешением используемых монохроматоров (как правило, $\sim 0.7 - 2 \text{ см}^{-1}$).

Измерение однородного уширения БФЛ можно с высокой точностью осуществить при помощи другой замечательной экспериментальной техники: метода выжигания спектральных провалов (ВП). Данный метод основан на фотофизической или фотохимической трансформации примесных молекул под длительным воздействием резонансного лазерного излучения, которая, в свою очередь, приводит к тому, что молекула перестает поглощать свет на изначальной длине волны возбуждения, и в контуре поглощения образуется т.н. «спектральный провал». Уже в пионерских экспериментах по ВП было продемонстрировано возникновение узких провалов ($\sim 0.2 - 0.7 \text{ см}^{-1}$) в контурах поглощения примесных молекул [55,56]. Как было показано позднее, ширина спектральных провалов для некоторых молекул порфиринов в матрицах n-алканов при температурах $< 2 \text{ К}$ сопоставима с обратным временем жизни их возбужденных состояний, что позволило сделать вывод о том, что наблюдаемые провалы не испытывают на себе влияния неоднородного уширения [57]. Основных причин возникновения спектральных провалов было установлено несколько. К фотохимическим механизмам принято относить фотоиндуцированные переносы протона или электрона, фотоионизацию или фотодиссоциацию молекул. Для фотоустойчивых молекул преобладают главным образом фотофизические процессы, обусловленные, например, взаимодействием с туннелирующими двухуровневыми системами (ДУС), существующими в стеклах.

Возможность измерения однородной ширины БФЛ при помощи ВП привела к тому, что данный метод, начиная с 1980-х годов стал активно применяться для исследований низкотемпературной динамики стекол [58–61]. В тоже время, методу ВП характерны и определенные недостатки. Так, например, ширина выжигаемых провалов зависит от условий эксперимента: влияют мощность лазерного излуче-

ния, время выжигания провала [57]. Более того, уже выжженные провалы продолжают уширяться с течением времени [62]. Является дискуссионным вопрос и о степени влияния воздействия самого процесса выжигания на туннельную динамику матрицы, тем более, когда сам процесс образования провала напрямую вызван фотоиндуцированными переходами в ДУС.

Еще одним экспериментальным методом, позволяющим получать информацию об однородной ширине БФЛ, является фотонное эхо (ФЭ) [63,64]. В отличие от других методов селективной спектроскопии, в которых уширение БФЛ вычисляется напрямую из спектроскопических данных, принцип действия ФЭ основан на обратимости распада светоиндуцированной поляризации излучения, испускаемого ансамблем молекул. Можно показать [33], что если облучить ансамбль примесных молекул последовательно двумя короткими ($\sim 10^{-9}$ с) или ультракороткими ($\sim 10^{-12} - 10^{-15}$ с) лазерными импульсами, то через некоторый временной интервал возможно детектирование импульса когерентного света, который носит название «сигнала фотонного эха». Сигнал фотонного эха не чувствителен к энергетической релаксации возбужденных уровней молекулы и распаду когерентности, связанным с разбросом резонансных частот молекул (т.н. неоднородная дефазировка – аналог неоднородного уширения). В то же время, интенсивность сигнала ФЭ определяется временем между возбуждающими импульсами, и именно эта зависимость, определяемая релаксационными процессами в среде, и позволяет получить информацию об однородном уширении БФЛ, вызванном взаимодействием с ДУС или фононами [65]. Такая зависимость называется «кривой спада», а ее скорость убывания характеризуется временем обратной оптической дефазировки T_2 , однозначно связанным с величиной однородного уширения БФЛ [33]. Существуют также разновидности ФЭ, позволяющие помимо однородного уширения зондировать и процессы спектральной диффузии (СД), возникающие в результате воздействия на электронные оболочки примесных молекул туннельных переходов в ДУС. К таким разновидностям относятся трех-импульсное ФЭ, в котором СД исследуется посредством изме-

рения зависимости кривой спада от задержки между вторым и третьим импульсами, а также некогерентное ФЭ, экспериментальная реализация которого основана на применении широкополосных импульсных лазеров с малыми временами когерентности [66].

1.2 Спектроскопия одиночных молекул: история развития и основные принципы

Несмотря на значительные успехи методов селективной лазерной спектроскопии в изучении внутри- и межмолекулярных взаимодействий в примесных средах, все они обладали принципиальным недостатком: получаемые экспериментальные данные были усреднены по большому числу излучающих центров. Это недостаток становится особенно существенным при исследовании элементарных возбуждений в неупорядоченных материалах, которые характеризуется заметной пространственной неоднородностью. Естественное решение данной проблемы заключается в понижении концентрации примесных молекул в матрице до того уровня, когда их БФЛ могут быть спектрально разделены при сканировании частоты перестраиваемого лазера. По существу, принципиальная возможность реализации спектроскопии одиночных молекул (СОМ) в конденсированных средах ограничена, фактически, лишь эффективностью сбора и детектирования слабых световых сигналов. По мере совершенствования детекторов излучения (ФЭУ, лавинных фотодиодов, ПЗС-камер) СОМ стала технически реализуемой, что было продемонстрировано сначала Мернером (W.E. Moerner) и Кадором (L. Kador), зарегистрировавшим в 1989 г. спектр поглощения одиночной молекулы пентацена в молекулярном кристалле п-терфенила [67], и несколько позднее Орритом (M. Orrit) и Бернардом (J. Bernard), представившим спектр возбуждения флуоресценции для того же примесного кристалла [68] (см. Рисунок 1.2). Необходимо отметить, что в дальнейшем

распространение получили эксперименты именно второго типа: измерить интегральную интенсивность вибронной полосы от одиночной молекулы (ОМ) с приемлемым уровнем сигнал/шум гораздо проще, чем выделить слабое поглощение одного примесного центра на фоне достаточно яркого лазерного излучения.

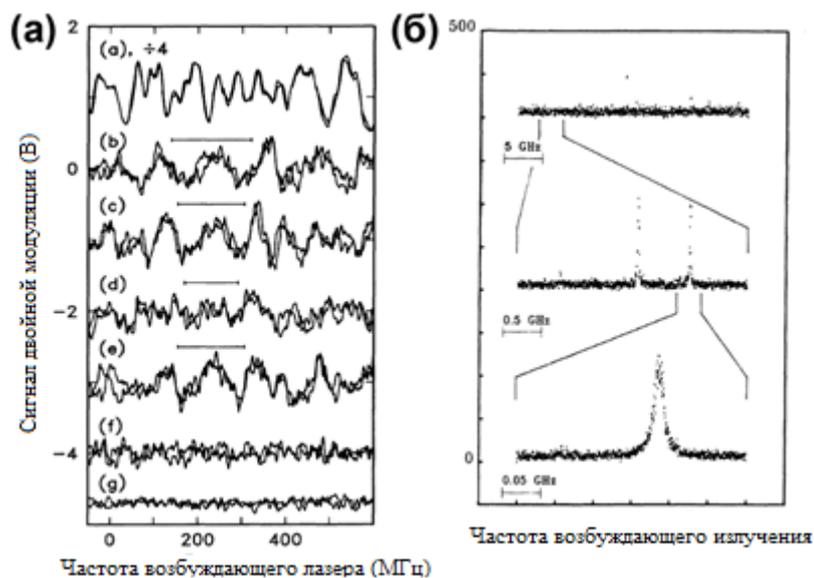


Рисунок 1.2 – Спектры поглощения (а) и возбуждения флуоресценции (б) ОМ пентацена в кристалле п-терфенила, измеренные в пионерских работах [67] и [68].

Уже первые эксперименты по СОМ продемонстрировали наличие значительного разброса по ширинам и частотам БФЛ для одиночных примесных молекул [69], а также СД с характерными временами порядка секунд [70,71]. Такую достаточно медленную спектральную динамику можно наглядно визуализировать при помощи спектральных траекторий – серии из последовательно записанных спектров возбуждения флуоресценции (см. Рисунок 1.3). Принципиально важно, что СД невозможно визуализировать при помощи классических методов селективной спектроскопии, подразумевающих ансамблевое усреднение.

Исследования спектральных траекторий ОМ позволило обнаружить ряд интересных явлений и эффектов даже в хорошо изученных системах примесный центр/матрица. Так, например, было установлено, что СД проявляется не только в неупорядоченных матрицах [24,69,70,72], но и в молекулярных кристаллах [73], и

даже матрицах Шпольского [74,75]. Более того, в отдельных случаях СД может носить светоиндуцированный характер [74]. При анализе спектров и спектральных траекторий ОМ были обнаружены значительные отклонения от предсказаний т.н. стандартной модели ДУС (см. раздел 1.5), было показано, что в отдельных случаях ДУС могут принадлежать и самой молекуле-хромофору [75].

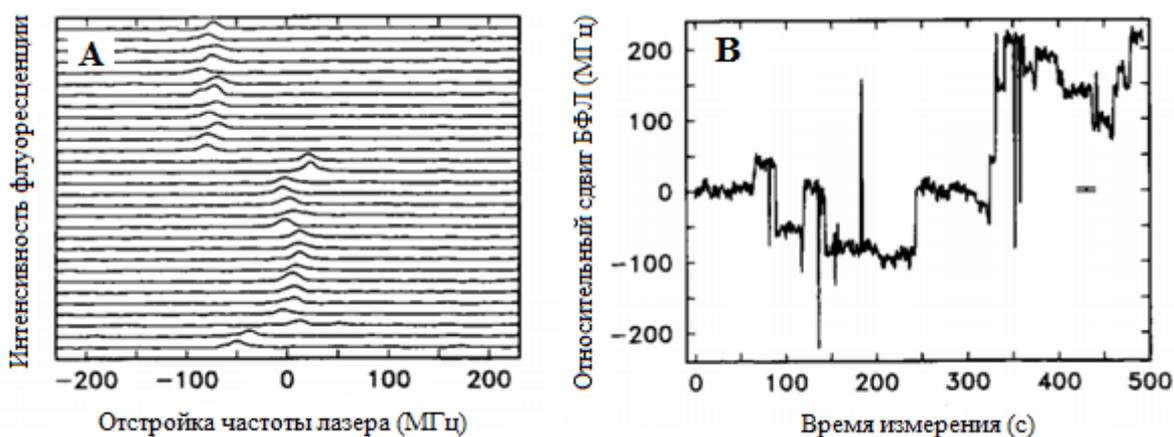


Рисунок 1.3 – Спектральная диффузия молекулы пентацена в кристалле п-терфенила, визуализированная посредством записанных спектральных траекторий. Взято с изменениями из [73].

Возможности СОМ как инструмента исследования твердотельных сред значительно возрастают при одновременном детектировании большого числа излучающих центров [76,77] и реализации люминесцентной микроскопии дальнего поля [28,29], что стало возможно благодаря росту эффективности многоканальных источников излучения – ПЗС камер. Такой подход, в частности, позволил осуществить реконструкцию пространственной структуры твердотельных образцов с нанометровым разрешением [78], прояснить микроскопическую природу неоднородного уширения спектров примесных молекул [79].

В то же время, отмечая все достоинства СОМ, необходимо отметить, что количество экспериментальных исследований, где был реализован этот экспериментальный метод, – относительно невелико. По большому счету, достаточно подробно были исследованы лишь соединения класса риленов в различных матрицах,

причем при температурах, редко превышающих 10 – 20 К. Многочисленные молекулы других классов, например, биологически важные тетрапиррольные соединения, практически не исследованы при помощи СОР.

1.3 Теоретические основы селективной спектроскопии примесного центра

Модель примесного центра подразумевает рассмотрение атомов либо молекул, внедренных в кристалл в очень малой концентрации [32]. Впоследствии данный формализм был обобщен и на случай неупорядоченных сред [33]. Малая концентрация примесей подразумевает отсутствие их взаимодействия между собой. Также считается, что значения энергии основного и первого возбужденного уровней примесного центра не принадлежат разрешенным энергетическим зонам кристалла. Гамильтониан примесного кристалла имеет следующий вид [32]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{\Delta_n}{M_n} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.1)$$

Здесь m – масса электрона, M_n – масса n -го ядра, Δ_i – оператор Лапласа, $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ – потенциальная энергия взаимодействия электронов и ядер, векторы \mathbf{r} и \mathbf{R} относятся, соответственно, к электронам и ядрам. Нахождение собственных функций гамильтониана ведется в адиабатическом приближении, т.е. зависимость движения электронов от ядерных координат носит параметрический характер. Тогда собственную функцию $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ гамильтониана (1.1) можно представить следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_{l,i}(\mathbf{R}), \quad (1.2)$$

где l – обозначает электронное состояние, а i – колебательное. При таком выборе $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ уравнение Шредингера для гамильтониана вида (1.1) можно представить в виде системы из двух уравнений, одно из которых, интересующее нас, содержит лишь члены, содержащие ядерные координаты:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{\Delta_n}{M_n} \varphi_{l,i}(\mathbf{R}) + U_l(\mathbf{R}) \varphi_{l,i}(\mathbf{R}) = E_{l,i} \varphi_{l,i}(\mathbf{R}). \quad (1.3)$$

Адиабатический потенциал $U_l(\mathbf{R})$ представляет из себя N -мерную потенциальную поверхность, называемую франк-кондоновской, и рассматривается в гармоническом приближении:

$$U_l(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (R_n + a_n^l) U_{n,m}^l (R_m + a_m^l), \quad (1.4)$$

где a_n соответствуют положениям равновесия ядер, а R_n – их отклонениям. Для основного и возбужденного электронного состояний (индексы «0» и «1», соответственно) примесного центра можно записать гамильтонианы следующего вида, называемые адиабатическими:

$$\begin{aligned} \hat{H}^0(\mathbf{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{\Delta_n}{M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} (a_n^0 + R_n) U_{n,m}^0 (a_m^0 + R_m), \\ \hat{H}^1(\mathbf{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{\Delta_n}{M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} (a_n^1 + R_n) U_{n,m}^1 (a_m^1 + R_m). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Отсюда, положив $a^0 = 0$, $a^1 = a$, и $W = U^1 - U^0$, можно получить, что

$$\hat{H}^1(\mathbf{R}) - \hat{H}^0(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} a_n U_{n,m}^1 a_m + \hat{\Lambda}(\mathbf{R}), \quad (1.6)$$

где $\hat{\Lambda}(\mathbf{R})$ есть оператор ЭФ взаимодействия, содержащий слагаемые, линейно и квадратично зависящие от ядерных координат:

$$\hat{\Lambda}(\mathbf{R}) = \sum_{n,m} a_n U_{n,m}^1 R_m + \frac{1}{2} \sum_{n,m} R_n W_{n,m} R_m. \quad (1.7)$$

Коэффициенты a_n в линейном по координатам слагаемом (линейное ЭФ взаимодействие) здесь связаны с изменением положения равновесия ядер атомов или молекул кристалла вследствие электронного перехода в примесном центре. Квадратичные коэффициенты $W_{n,m}$ (квадратичное ЭФ взаимодействие), в свою очередь, определяют изменения силовых констант при смене электронного состояния. При рассмотрении задачи о колебаниях в кристаллах полностью оправданным является

переход от ядерных координат к нормальным координатам q_i , описывающим колебания i -ого нормального осциллятора. Ядерные координаты в этом случае выражаются через линейные комбинации нормальных координат.

Вероятности вибронных переходов, определяющих форму спектра, в модели примесного центра вычисляются согласно принципу Франка-Кондона в рамках теории возмущений первого порядка. При таком подходе вероятность электрон-колебательного перехода зависит главным образом от квадрата модуля оператора дипольного момента. В рамках приближения Кондона, позволяющего считать электронные волновые функции $\Phi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ не зависящими от ядерных координат, такие вероятности имеют следующий вид [32]:

$$P_{l,i;m,f} = |D_{m,l}^0|^2 \left| \int \varphi_{mf}(\mathbf{R}) \varphi_{li}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \right|^2. \quad (1.8)$$

Здесь индексы l и m соответствуют электронным состояниям, i и f – колебательным. Матричные элементы $D_{m,l}^0$ соответствуют первому члену разложения по ядерным координатам $D_{m,l} \equiv \int \Phi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) D_3(\mathbf{r}) \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, где $D_3(\mathbf{r})$ – оператор дипольного момента для электронов.

В реальном твердом теле число возможных нормальных осцилляторов или т.н. нормальных мод – порядка $3N$, где N – число атомов. Такие моды носят межмолекулярный характер, а один квант такого колебания называется фононом. Фононы в кристаллах формируют непрерывный спектр с частотами от нуля и, как правило, до сотен см^{-1} . В то же время, в примесном центре присутствуют и собственные, внутримолекулярные колебания. Реальные оптические спектры состоят из одной чисто электронной БФЛ и, как правило, из нескольких вибронных повторений, соответствующих переходам на электронно-колебательные уровни самого примесного центра. И чисто электронные, и вибронные БФЛ, в спектрах сопровождаются широкой полосой, т.н. фононным крылом (ФК), формируемым фотопереходами с изменением колебательного состояния кристалла. Соотношения взаимных интенсивностей БФЛ и ФК следуют из принципа Франка-Кондона (Рисунок 1.4).

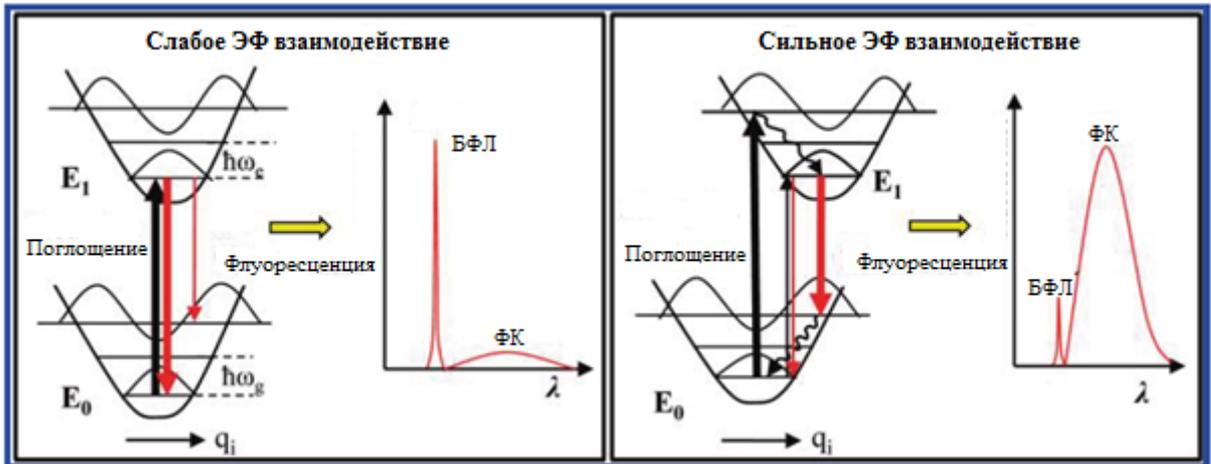


Рисунок 1.4 – Принцип Франка-Кондона. Слева – слабое линейное ЭФ взаимодействие. Высокая степень перекрытия ядерных волновых функций с одинаковым колебательным квантовым числом приводит в высокой вероятности чисто электронного перехода. Справа – сильное линейное взаимодействие. Существенное смещение положений равновесия осцилляторов при смене электронного состояния приводит к значительному перекрытию волновых функций с разными колебательными числами и возрастанию вероятности электрон-колебательных переходов. Взято с изменениями из [80].

Общий вид для формы спектральных полос был получен Кривоглазом [81] и позднее в более общем виде Осадько [82]. Форма оптической полосы $I(\omega)$, содержащая БФЛ и ФК, записывается в общем случае при помощи следующих уравнений [82]:

$$I(\omega) = \Psi_{\text{БФЛ}}(\omega, T) + \Psi_{\text{ФК}}(\omega, T), \quad (1.9)$$

$$\Psi_{\text{БФЛ}}(\omega, T) = \frac{1}{\pi} \frac{e^{-f(0, T)} \gamma_{\text{БФЛ}}(T)}{[\omega - \delta_{\text{БФЛ}}(T)]^2 + \gamma_{\text{БФЛ}}^2(T)}, \quad (1.10)$$

$$\Psi_{\text{ФК}}(\omega, T) = \sum_m \Psi_m^{\text{ФК}}(\omega, T), \quad (1.11)$$

$$\Psi_m^{\text{ФК}}(\omega, T) = \frac{1}{m!} \int dv_1 \int dv_2 \dots \int dv_m f(v_1, T) \dots f(v_m, T) \times \quad (1.12)$$

$$\times \Psi_{\text{БФЛ}}(\omega - \delta + v_1 + \dots + v_m, T),$$

$$f(v, T) = f(v)(n(v) + 1) + f(-v)n(-v), \quad (1.13)$$

$$f(v) = \frac{1}{2} \sum_q a_q^2 \delta(v - v_q), \quad (1.14)$$

$$n(v) = \frac{1}{\exp(\hbar v/kT) - 1}. \quad (1.15)$$

Здесь $\Psi_{\text{БФЛ}}(\omega, T)$ описывает контур БФЛ, $\Psi_{\text{ФК}}(\omega, T)$ – контур ФК, образованный функциями $\Psi_m^{\text{ФК}}(\omega, T)$, относящимися к переходам с изменением колебательного числа на m , или, как принято говорить, переходам с рождением или уничтожением m фононов. Как следует из (1.10), БФЛ имеет лоренцеву форму, ее ширина $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$ и сдвиг $\delta_{\text{БФЛ}}(T)$ – функции температуры. Для оценки относительных интегральных интенсивностей БФЛ и ФК в спектр по аналогии с нейтронным рассеянием используется фактор Дебая-Валлера $\alpha(T)$:

$$\alpha(T) = \frac{I_{\text{БФЛ}}}{I_{\text{БФЛ}} + I_{\text{ФК}}} = \exp \left[- \int f(v) (2n(v) + 1) dv \right]. \quad (1.16)$$

Величина фактора Дебая-Валлера определяется коэффициентами линейного электрон-фононного (ЭФ) взаимодействия a_q а потому может служить его количественной характеристикой. Чем сильнее линейное ЭФ взаимодействие, тем меньше интенсивность БФЛ и больше интенсивность ФК. Имеет место и явная температурная зависимость формы спектральных линий – с ростом температуры происходит "перекачка" интенсивности из БФЛ в ФК.

Уравнение (1.10) хотя и дает общее представление о форме БФЛ, но, тем не менее, не конкретизирует механизмы, которые обуславливают ее однородное уширение. Последнее, однако, является чрезвычайно важным, так как именно температурная зависимость уширения БФЛ $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$ несет в себе информацию о динамических процессах, происходящих в ближайшем окружении примесной молекулы-хромофора.

Процессы, приводящие к формированию некоторой конечной ширины БФЛ, можно разделить на несколько типов [83]. Первый тип процессов связан с распадом возбужденного уровня (т.н. энергетическая релаксация) и определяется константой $1/T_1$, соответствующей времени жизни возбужденного T_1 . Второй тип включает в

себя процессы фазовой релаксации или по-другому – дефазировки. Эти процессы характеризуются константой ($1/T_2'$), т.н. временем «чистой оптической дефазировки», которое учитывает уширение вследствие квадратичного ЭФ взаимодействия. С точки зрения полуклассического подхода оптическая дефазировка может быть представлена как модуляция энергии электронного (либо вибронного) перехода в примесном центре близлежащими колебательными модами кристалла. Здесь, однако, необходимо отметить, что теоретическое описание процессов дефазировки может быть корректно лишь для процессов с характерными временами много меньше времени чистой оптической дефазировки.

Отдельно от дефазировки следует рассматривать уширение БФЛ, связанное с взаимодействием примесного центра с ДУС, которое особенно актуально, когда в качестве матрицы используются стекла. Такое уширение следует относить к СД, а не к дефазировке. Спектральная диффузия по сути является результатом поляризации внешних электронных оболочек хромофора в результате энергетического перехода в ДУС. Эксперименты по ФЭ примесных молекул в стеклах показали, что СД не влияет на кривые спада двухимпульсного ФЭ (временное разрешение \sim фс-пкс) и отчетливо проявляется в экспериментах по некогерентному ФЭ. Этот факт, позволил определить минимальные характерные времена СД порядка наносекунд. В экспериментах по СОМ при взаимодействии примесного центра с одной ДУС, СД проявляется как квази-стохастическое блуждание спектрального положения БФЛ. Учитывая тот факт, что число ДУС, взаимодействующих с молекулой-хромофором, – огромно, БФЛ за время одного эксперимента может занимать бесконечное число спектральных положений. Так как энергетические переходы в ДУС являются термически активируемыми [33], экспериментально измеряемые БФЛ уширяются с ростом температуры. Таким образом, температурное уширение БФЛ примесного центра $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$ может быть представлено следующим образом [84]:

$$\gamma_{\text{БФЛ}}(T) = \frac{1}{\pi T_2} = \gamma_0 + \gamma_{\text{ЭФ}}(T) + \gamma_{\text{СД}}(T), \quad (1.17)$$

где $\gamma_0 = 1/\pi T_1$, $\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = 1/\pi T_2'$, T_2 – т.н. полное время оптической дефазировки.

Процессы уширения, рассмотренные выше, принято относить к однородному уширению, хотя СД, очевидно, не может в полной мере соответствовать этому определению. В то же время, когда речь идет не об одном примесном центре, а о целом ансамбле, то принято говорить об уширении неоднородном. Оно возникает в силу того, что внешние электронные оболочки хромофорных молекул обладают высокой чувствительностью к различию в своем локальном окружении. Различные параметры взаимодействия с фононами и ДУС ведут к различиям в спектральном положении оптических полос. В случае, когда число примесных центров достаточно велико, то вибронные полосы отдельных молекул накладываются друг на друга, что и приводит к формированию неоднородно уширенных спектров (Рисунок 1.5).

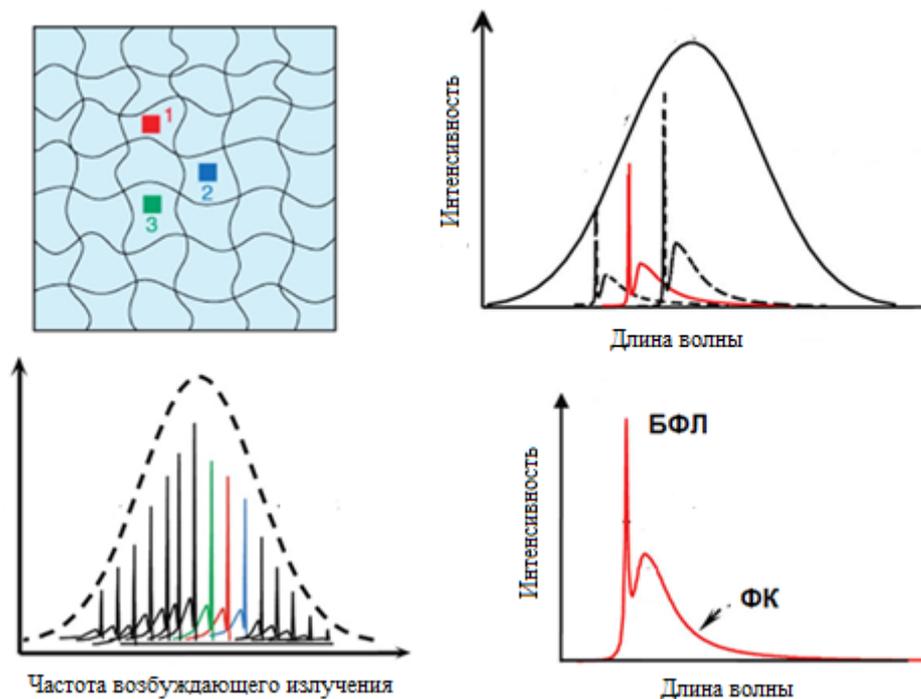


Рисунок 1.5 – Принципы формирования неоднородно уширенных спектров. Слева вверху: пример трех молекул, взаимодействующих с различным локальным окружением. Слева внизу: формирование неоднородно уширенного спектра поглощения за счет одновременного возбуждения большого количества молекул, имеющих разные частоты электронного перехода. Справа внизу – спектр флуоресценции ОМ, состоящий из БФЛ и ФК. Справа вверху – формирование неоднородно уширенного спектра флуоресценции (аналогично спектру поглощения). Взято с изменениями из [80].

1.4 Влияние электрон-фононного взаимодействия на спектры примесных молекул

Подходы к описанию влияния квадратичного ЭФ взаимодействия на оптическую дефазировку и уширение БФЛ активно разрабатываются на протяжении уже более полувека. Наибольшую известность получил подход, рассматривающий ЭФ взаимодействие в рамках теории возмущений. В рамках такого подхода Маккамбер и Стёрдж (D.E. McCumber и M.D. Sturge) получили выражение для уширения БФЛ $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ в результате взаимодействия с акустическими фононами, ставшее впоследствии классическим [85]:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = \gamma_{\text{ЭФ}}(0) + \alpha \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \int_0^{T_D/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.18)$$

где α – константа, T_D – температура Дебая. При $T \rightarrow 0$ выражение (1.18) сводится к зависимости $\gamma_{\text{ЭФ}}(T) \sim T^7$, а для случая, когда $T > T_D$, имеет место зависимость $\gamma_{\text{ЭФ}}(T) \sim T^2$. Несколько позже аналогично образом было получено и выражение для случая взаимодействия примесного центра с квазилокализованным фононом [39]:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = B \frac{\exp(\hbar\bar{\omega}/kT)}{[1 - \exp(\hbar\bar{\omega}/kT)]^2}, \quad (1.19)$$

где $\bar{\omega}$ – частота квазилокализованного фонона, а $B(\omega)$ – константа ЭФ взаимодействия.

Несмотря на успех выражения (1.19) в описании ряда экспериментальных данных [86–88], существуют и несколько отличные от него выражения, используемые для описания взаимодействия с НЧМ. Так, например, в работах [89,90] экспоненциальная ($\sim \exp(\hbar\bar{\omega}/kT)$) зависимость ширины спектральных провалов от температуры также трактовалась как результат взаимодействия с квазилокализованным колебанием, тогда как в [91,92] речь идет уже о куда более плавном нарастании уширения провала: $\sim [\exp(\hbar\bar{\omega}/kT) - 1]^{-1}$.

Более общий подход к квадратичному ЭФ взаимодействию в примесных средах был развит И.С. Осадько (см. [33], [40] и ссылки там), а также несколько позднее Скиннером и Хсу (J.L. Skinner, D. Hsu) [41,93–95], предложившими несколько иной способ вычисления сумм бесконечных рядов, возникающих, если не учитывать малость ЭФ взаимодействия.

Основное уравнение общей теории ЭФ взаимодействия Осадько записывается следующим образом [40,41]:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln[1 + 4n(\omega)(n(\omega) + 1)W^2\Gamma_1(\omega)\Gamma_0(\omega)]d\omega, \quad (1.20)$$

где W – константа квадратичной ЭФ связи, $n(\omega)$ – Бозе-фактор, $\Gamma_{0,1}(\omega)$ – спектральные фоновые функции, соответствующие основному и возбужденному состоянию примесного центра и имеющие физический смысл взвешенного квадрата амплитуды колебания с частотой ω . Выражение (1.20) подходит для описания температурного уширения БФЛ примесной молекулы при взаимодействии с акустическими, оптическими и квазилокализованными фононами. Для первого случая форма $\Gamma_0(\omega)$ следует из приближения Дебая. Если же оптический переход хромофора взаимодействует с оптическим или квазилокализованным колебанием, то $\Gamma_0(\omega)$ имеет форму близкую к лоренцевой. В предельных случаях, когда $W \rightarrow 0$, уравнение (1.20) сводится, как принято считать, соответственно, к уравнениям (1.18) и (1.19).

Хотя теория Осадько обладает значительными возможностями для описания оптической дефазировки в широком диапазоне температур (за исключением разве что самых низких [96]), она не получила широкого распространения при описании результатов эксперимента (работы [97–99] – скорее исключение), в частности, никогда не применялась для интерпретации данных, полученных с помощью СМ. В то же время ее применение носит весьма актуальный характер. Причем, необходимо также отметить, температурное поведение БФЛ отличается от общепринятых

моделей, это свойственно не только органическим молекулам. Так, в недавней работе по спектроскопии одиночных примесных центров в пленках нитрида алюминия было продемонстрировано, что ряд излучателей демонстрирует экспоненциальную зависимость температурного уширения БФЛ, в то время как другие – кубическую [100]. Подобные явления могут указывать на необходимость более тщательного рассмотрения колебательной динамики примесных сред, в том числе с учетом специфической колебательной динамики в окрестности отдельных излучателей. Такое рассмотрение невозможно осуществить при помощи выражений (1.18) и (1.19), в то время как теория Осадько (1.20) позволяет это сделать.

Отдельный интерес с точки зрения понимания процессов ЭФ взаимодействия представляет анализ формы ФК. Его основы в разные годы создавались и совершенствовались рядом теоретиков [33,101–103]. Если рассматривать примесные центры, характеризующиеся высокими значениями фактора Дебая-Валлера, при температурах несколько К, то ФК в спектрах будут иметь выраженную структуру: хорошо различимый низкочастотный максимум и, как правило, протяженный высокочастотный «хвост» (Рисунок 1.6). Такая форма ФК обычно объясняется формой приведенной плотности колебательных состояний (ПКС) [104–106]: истинной ПКС, умноженной на квадрат частотно-зависимого коэффициента линейной ЭФ связи. В литературе, однако встречаются и несколько другие трактовки, которые, однако, можно рассматривать как частные случаи этого более общего подхода. Так в работах [88,97] форму ФК связывают с одиночной модой квазилокализованного типа, в работе [107] выделяют низкочастотное колебание оптического типа, в работе [108] отмечают схожесть форм извлеченной из ФК ПКС с формой приведенного бозонного пика в полимерах (см. пункт 1.6).

На настоящий момент не существует единого мнения на предмет того, одни и те же колебания проявляются в уширении БФЛ и формируют ФК, или – разные. Известны эксперименты подтверждающие разные точки зрения [88,97,106,107]. Здесь отдельно необходимо отметить недавние работы, в которых БФЛ от излучающих центров в монослоях гексагонального нитрида бора вообще не испытывали

никакого температурного уширения, хотя ФК в их спектрах отчетливо проявлялись [109,110]. Этот результат пока не имеет исчерпывающего теоретического обоснования [111], однако видится чрезвычайно интригующим с точки зрения развития спектроскопии примесного центра.

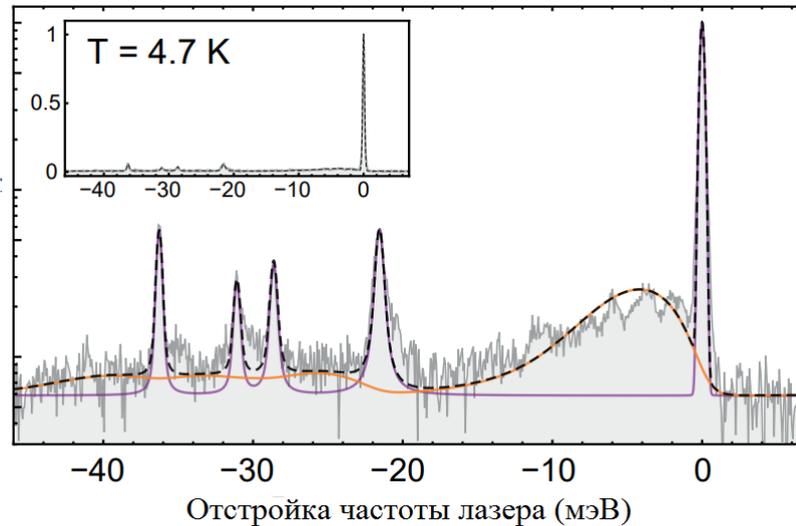


Рисунок 1.6 – Тонкоструктурный спектр флуоресценции ОМ дибензотеррилена в кристалле антрацена, содержащий хорошо выраженное ФК. Взято с изменениями из [106].

1.5 Стандартная модель взаимодействия примесных молекул с туннелирующими двухуровневыми системами

Помимо ЭФ-взаимодействия, существенное влияние на спектры примесных молекул оказывают также туннелирующие системы. Появление элементарных возбуждений такого типа обусловлено сложной формой потенциальных кривых многоатомных молекул, имеющих несколько минимумов. Переходы между этими минимумами могут осуществляться как классическим образом, т.е. над барьером, так и при помощи туннелирования.

Модель ДУС, принятая в спектроскопии примесного центра (т.н. «стандартная модель ДУС»), берет свое начало с работ Андерсона, Халперина и Вармы (P.W. Anderson, V.I. Halperin, S.M. Varma) [112] и Филлипса (W. Phillips) [113], объяснивших аномальные низкотемпературные свойства стекол в рамках предположения о существовании в них туннельных степеней свободы, динамика которых может быть описана при помощи простых двухямных потенциалов, или по-другому – ДУС (Рисунок 1.7). Энергетические переходы в ДУС являются следствием их взаимодействия с фононами, модулирующими высоту барьера и делающими квантовые состояния ДУС нестационарными [33].

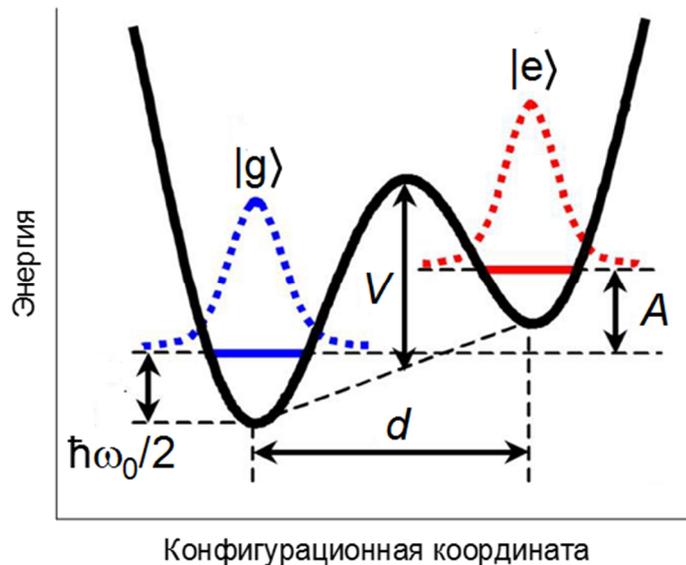


Рисунок 1.7 – Представление туннелирующей системы в виде асимметричного двухямного потенциала. Взято с изменениями из [114].

Гамильтониан ДУС может быть записан в следующем виде [115]:

$$H_{\text{ДУС}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} A & -J \\ -J & -A \end{pmatrix}, \quad (1.21)$$

где A – параметр асимметрии ДУС (см. Рисунок 1.7), а J – туннельный матричный элемент, выражающийся следующим образом:

$$J = \hbar\omega_0 e^{-\lambda}, \quad (1.22)$$

$$\lambda = \frac{d}{\hbar} \sqrt{2mV}, \quad (1.23)$$

где m – эффективная масса ДУС, V – высота потенциального барьера.

Стандартная модель ДУС подразумевает существование непрерывных распределений $P(A)$ и $P(J)$ в пределах некоторых интервалов [115]:

$$P(A) = \frac{1 + \mu}{A_{max}^{1+\mu}} \begin{cases} A^\mu, & 0 \leq A \leq A_{max} \\ 0, & \text{во всех остальных случаях} \end{cases}, \quad (1.24)$$

$$P(J) = \frac{1}{\ln(J_{max}/J_{min})} \begin{cases} 1/J, & 0 \leq J \leq J_{max} \\ 0, & \text{во всех остальных случаях} \end{cases}, \quad (1.25)$$

где $\mu \approx 0.3$, а A_{max} , J_{max} и J_{min} выбираются удовлетворяющими следующим условиям:

$$A_{max} \gg kT, J_{max} \gg kT, J_{min} \ll \sqrt{2ckT\tau_{\text{эксп}}}. \quad (1.26)$$

Здесь c – константа взаимодействия ДУС с фононами, а $\tau_{\text{эксп}}$ – характерное время измерения.

Механизм взаимодействия ДУС с примесными центрами как правило рассматривается в рамках стохастического подхода, получившего название "модели случайных прыжков" (от англ. Sudden jump model) [116]. В рамках этой модели постулируются, что туннельные переходы в ДУС спонтанны и не коррелируют между собой. Каждый такой переход вызывает сдвиг частоты электронного перехода молекулы на некоторую величину ω_j , таким образом, спектральное положение БФЛ меняется со временем и может быть представлено следующим образом [115]:

$$\omega(t) = \omega_0 + \sum_j \zeta_j \omega_j, \quad (1.27)$$

где ζ_j принимает значения 0 или 1, а ω_0 – частота электронного перехода в примесной молекуле, при условии, что все ДУС находятся в основном состоянии.

Взаимодействие примесной молекулы с ДУС, как правило, рассматривается в качестве диполь-дипольного (речь идет об электрических либо упругих диполях), характеризуемого убыванием энергии взаимодействия пропорционально кубу рас-

стояния между диполями. В рамках стандартной модели ДУС было получено следующее выражение для спектральных прыжков положения БФЛ ω_j с учетом параметров взаимодействия ДУС-хромофор [115]:

$$\omega_j = 2\pi\Lambda \frac{A_j \varepsilon_j}{E_j r_j^3}, \quad (1.28)$$

где Λ – константа взаимодействия ДУС-хромофор, ε_j – ориентационный параметр, r_j – расстояние между ДУС и примесной молекулой, $E_j = \sqrt{A_j^2 + J_j^2}$.

Стохастическая теория ДУС подразумевает возможность взаимодействия примесного центра с большим количеством независимых туннелирующих систем. В зависимости от порядка характерных времен переходов в ДУС и расстояния между примесной молекулой и ДУС влияние этого взаимодействия на форму оптической линии будет различным. Исследования СД экспериментальными методами с разным временным разрешением (двухимпульсное ФЭ [65,117], некогерентное ФЭ [66], ВП [57]) продемонстрировали, что ее характерные времена находятся в очень широком диапазоне от наносекунд, до дней и даже месяцев. Отсюда следует, что характер влияния различных ДУС на спектральные параметры БФЛ может заметно различаться. Так, если говорить о спектрах ОМ, то близко расположенные "медленные" ДУС согласно (1.24) вызывают хорошо различимые спектральные прыжки БФЛ, а ДУС, расположенные в большом количестве (число ДУС растет с расстоянием r пропорционально r_j^2) на достаточном удалении от молекулы, будут давать вклад в уширение наблюдаемых БФЛ. Эффект уширения вследствие взаимодействия хромофор-ДУС впервые наблюдался в экспериментах по ВП (см. [57] и ссылки там) и, как было показано, достаточно точно описывается степенной зависимостью вида:

$$\gamma_{\text{ДУС}}(T) = bT^\alpha, \quad (1.29)$$

где параметр α принимает для большинства систем хромофор/матрица значения от 1.1 до 1.8 (в отдельных случаях до 2.5). Константа b , в свою очередь, чувствительна

к времени переходов в ДУС, что проявляется существовании в зависимости $\gamma_{\text{ДУС}}$ от времени эксперимента [118]:

$$\gamma_{\text{ДУС}}(t) \sim \ln(\tau_{\text{эксп}}). \quad (1.30)$$

Хотя стандартная теория ДУС была сформулирована для объяснения макроскопических свойств именно неупорядоченных материалов, эксперименты по СОМ показали, что СД проявляется и в спектрах молекул, внедренных в хорошо упорядоченные матрицы [73,75,119]. Как показано в [120], теоретическое описание СД в примесных кристаллах может быть основано на введении специфических распределений параметров ДУС.

1.6 Низкотемпературные свойства стекол

К стеклам принято относить твердотельные среды, не обладающие пространственным или ориентационным упорядочением в расположении атомов. В ряде источников стекла определяют как метастабильные аморфные среды, полученные в результате быстрой заморозки жидкости, с вязкостью $> 10^{13-14}$ Пуаз [121]. Полимеры, находящиеся при температурах ниже температуры стеклования, тоже относятся к стеклам.

Стекла обладают рядом универсальных низкотемпературных свойств, которые значительно отличаются от свойств кристаллов. К таким свойствам относят линейную зависимость теплоемкости и квадратичную зависимость теплопроводности от температуры, аномалии в поглощении звука и электромагнитных волн при $T < 1 - 2$ К [122]. При более высоких температурах для стекол наблюдается дополнительный к акустическим фононам и ДУС вклад в теплоемкость (единицы – десятки К), возникновение плато в температурной зависимости теплопроводности (~ 10 К) [123]. Данные особенности низкотемпературных свойств стекол были впоследствии успешно объяснены в рамках стандартной модели ДУС, а также с учетом

обнаруженного аномального поведения ПКС, которое проявляется в появлении ярко выраженного асимметричного низкочастотного максимума, получившего название "бозонный пик" (см. Рисунок 1.8). Бозонный пик (БП) в той или иной степени наблюдается для всех типов стекол, что указывает на то, что его появление не связано с химической структурой стекла, а определяется некоторыми универсальными особенностями самой структуры стекол. К настоящему времени сформировались многочисленные подходы к объяснению феномена возникновения БП (см. [124] и ссылки там), которые рассматривают колебания на частотах БП в качестве локализованных мод [125] или затухающих акустических мод [126], связывают его появление с разбросом значений силовых констант кристаллической решетки [127], рассматривают как аналог сингулярности Ван-Хова в кристаллах [128], объясняют его возникновение в рамках модели мягких потенциалов [129].

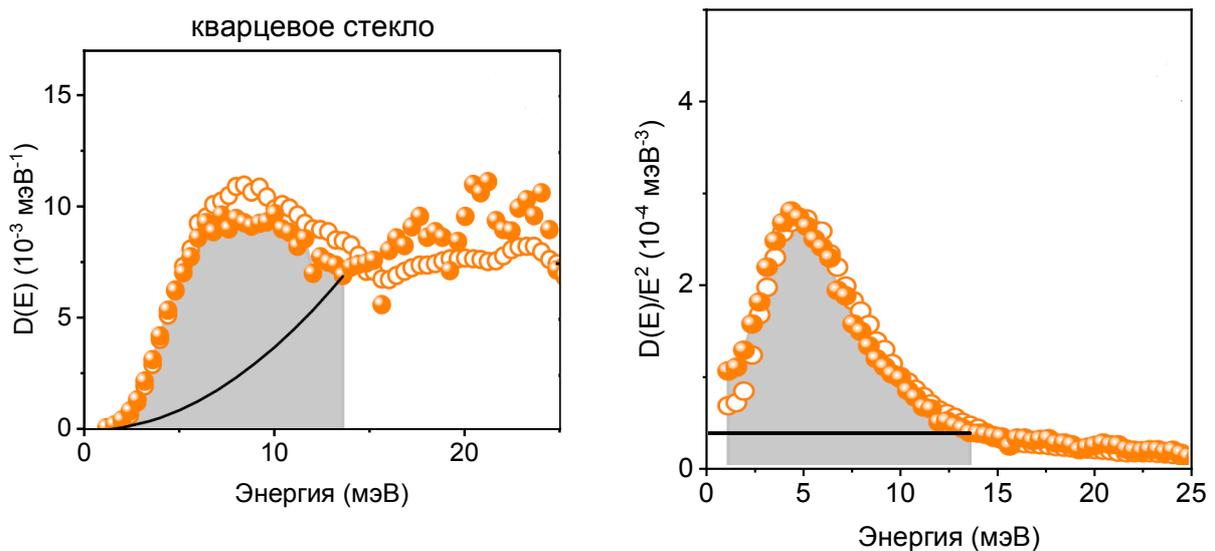


Рисунок 1.8 – Слева: ПКС для кварцевого стекла. Справа: Приведенная ПКС для кварцевого стекла, подчеркивающая положение бозонного пика. Сплошной линией показана ПКС акустических фононов в рамках модели Дебая. Взято с изменениями из [130].

Подтверждение или опровержение этих теорий в полной мере невозможно без применения экспериментального метода, который бы позволил исследовать

довать динамические процессы в стеклах с высоким (нанометровым) пространственным разрешением. Традиционные методики, применяемые для исследования колебательной динамики стекол: неупругое нейтронное рассеяние [131,132], комбинационное рассеяние света [124,133], терагерцовая спектроскопия поглощения [134], фотонное эхо [65,117,135] и выжигание спектральных провалов [57] – не позволяют этого добиться, усредняя данные по всему исследуемому макроскопическому объему образца. С этой точки зрения, перспективы применения метода СОМ для зондирования колебательных и туннельных свойств стекол представляет безусловный интерес.

1.7 Выводы по Главе 1

- 1) Кратко рассмотрена история развития методов селективной спектроскопии примесных молекул, в частности – спектроскопии одиночных молекул.
- 2) Рассмотрены теоретические основы спектроскопии примесного центра. Приведены соотношения, описывающие форму оптической линии примесного центра.
- 3) Рассмотрены распространенные в селективной спектроскопии примесных молекул подходы к описанию электрон-фононного взаимодействия.
- 4) Рассмотрена стандартная модель взаимодействия одиночных примесных молекул с туннелирующими двухуровневыми системами.
- 5) Кратко рассмотрены низкотемпературные свойства стекол, обусловленные существованием в них туннелирующих двухуровневых систем и наличием аномальной спектральной плотностью низкочастотных фононов (бозонный пик).

Глава 2. Экспериментальные методы и объекты исследования

2.1 Методика регистрации спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий одиночных молекул

В настоящем диссертационном исследовании были измерены спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории одиночных примесных молекул, внедренных в тонкие полимерные пленки. Используемый в работе экспериментальный подход заключается в детектировании при помощи ПЗС-камеры флуоресцентных изображений ОМ, находящихся в поле зрения криогенного эпи-люминесцентного микроскопа и резонансно возбуждаемых в процессе сканирования частоты перестраиваемого лазера. В дальнейшем, при помощи компьютерной обработки последовательности записанных флуоресцентных изображений воссоздавались спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории ОМ, а также с нанометровой точностью определялись их пространственные координаты. Преимущества такого подхода обусловлены возможностью получения спектров с высоким спектральным и временным разрешением и высоким соотношением сигнал/шум, причем такие спектры с высокой степенью достоверности можно соотнести с конкретными ОМ, которым эти спектры и принадлежат [114,136]. Спектральное разрешение в такого рода экспериментах не лимитируется характеристиками спектральных приборов и зависит, главным образом, от ширины линии возбуждающего лазера. Временное разрешение метода ограничено временем накопления сигнала флуоресценции на ПЗС-камере и находится на уровне $10^{-2} - 10^0$ с.

С точки зрения параметров эксперимента принципиальная новизна данной работы состоит в возбуждении ОМ излучением широкополосного лазера (~ 8.3 ГГц

или $\sim 0.28 \text{ см}^{-1}$ при длине волны 585 нм) на красителе, что позволяет добиться гораздо большего диапазона перестройки частоты (на два порядка величины большего, чем у узкополосных лазеров на красителе, традиционно применяемых в экспериментах по СОМ). Именно широкий диапазон перестройки лазера (достигающий в обсуждаемых экспериментах 4 ТГц или $\sim 133 \text{ см}^{-1}$) позволяет детектировать в спектрах возбуждения флуоресценции и спектральных траекториях ОМ физические эффекты и явления, ранее не обнаруженные методами СОМ: спектральную диффузию в диапазоне единиц – десятков см^{-1} (см. Глава 3), однородно уширенные (до $\sim 10 \text{ см}^{-1}$) БФЛ, фононные крылья (см. Главы 3 и 4). Использование широкополосного лазера также хорошо подходит и для обнаружения молекул, не отличающихся высокой фотостабильностью. Характерное время непрерывного облучения возбуждаемой молекулы при регистрации спектров и спектральных траекторий при $T \sim 6 \text{ К}$ составляет сотни мс, в то время как для записи спектра при помощи узкополосного лазера с шириной линии $\sim 2 \text{ МГц}$ необходимо непрерывно облучать молекулу уже на протяжении $\sim 10^1 - 10^3 \text{ с}$. Для ряда не слишком фотоустойчивых молекул непрерывного облучения на протяжении такого промежутка времени достаточно, чтобы хромофор перешел в безызлучательное состояние [137]. Последнее может привести как к искажениям формы спектров, так и сделать регистрацию спектральных траекторий вовсе неосуществимой.

2.2 Исследуемые образцы

В настоящей работе исследовались замороженные тонкие пленки аморфного полиизобутилена (ПИБ) с молярной массой 420 000 г/моль (Sigma-Aldrich), допированные молекулами тетра-трет-бутилтеррилена (ТБТ) и Mg-тетраазапорфирина (Mg-ТАП) (см. Рисунок 2.1) в сверхмалых концентрациях. Молекулы ТБТ были синтезированы в Центре исследования полимеров института физики Общества

Макса Планка (Германия) и предоставлены для экспериментов проф. Т. Баше (Th. Basché.). Mg-ТАП был синтезирован в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси и предоставлен проф. А.С. Старухиным.

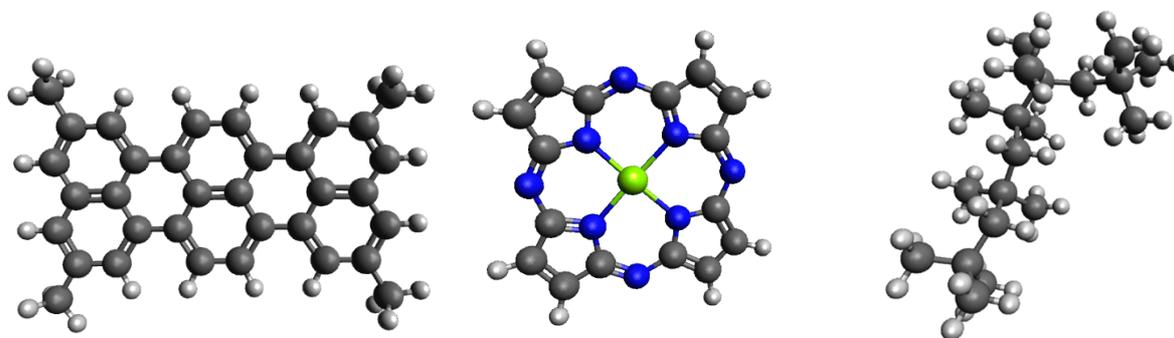


Рисунок 2.1 – Структурные 3D-формулы (слева направо) ТБТ, Mg-ТАПа и макромолекулы ПИБа, состоящей из четырех мономеров.

Для приготовления полимерных пленок ПИБа с примесными молекулами использовалась методика центрифугирования смеси полимер/хромофорные молекулы/растворитель на стеклянную подложку. Полимер предварительно размещался в толуоле в концентрации $\sim 30 - 50$ мг/мл, после чего выдерживался в течение двух-трех суток до полного растворения. Молекулы ТБТ и Mg-ТАПа растворялись, соответственно, в толуоле и 2-метилтетрагидрофуране (2-мТГФ) в концентрациях $\sim 10^{-6}$ моль/л. Получившиеся растворы смешивались в пропорции 10:1, после чего небольшая капля смеси ($\sim 3-4$ мкл) наносилась с помощью дозатора на вращающуюся со скоростью $\sim 1700 - 1800$ об/мин стеклянную подложку. Полученные образцы дополнительно высушивались в вакуумной печи при давлении ~ 0.8 кПа и комнатной температуре в течение нескольких часов для удаления остатков растворителя. Примерные толщины получаемых пленок составляют $\sim 200 - 500$ нм [114].

Концентрация молекул, необходимая для детектирования отдельных излучателей в каждом случае подбиралась уже непосредственно во время эксперимента. Как правило, имело место последовательное разбавление исходной смеси раствором полимера в растворителе до тех пор, пока в получающихся пленках не оставалось небольшое число (в пределах нескольких десятков) флуоресцирующих молекул на весь диапазон перестройки возбуждающего лазера.

2.3 Принципиальная схема экспериментальной установки

Экспериментальная работа по СОМ осуществлялась на уникальном многофункциональном люминесцентном наноскопе, созданном в Лаборатории электронных спектров молекул Института спектроскопии РАН (подробное описание его функционала приведено в [136]). Принципиальная схема входящего в него криогенного эпи-люминесцентного микроскопа-спектрометра представлена на Рисунке 2.2:

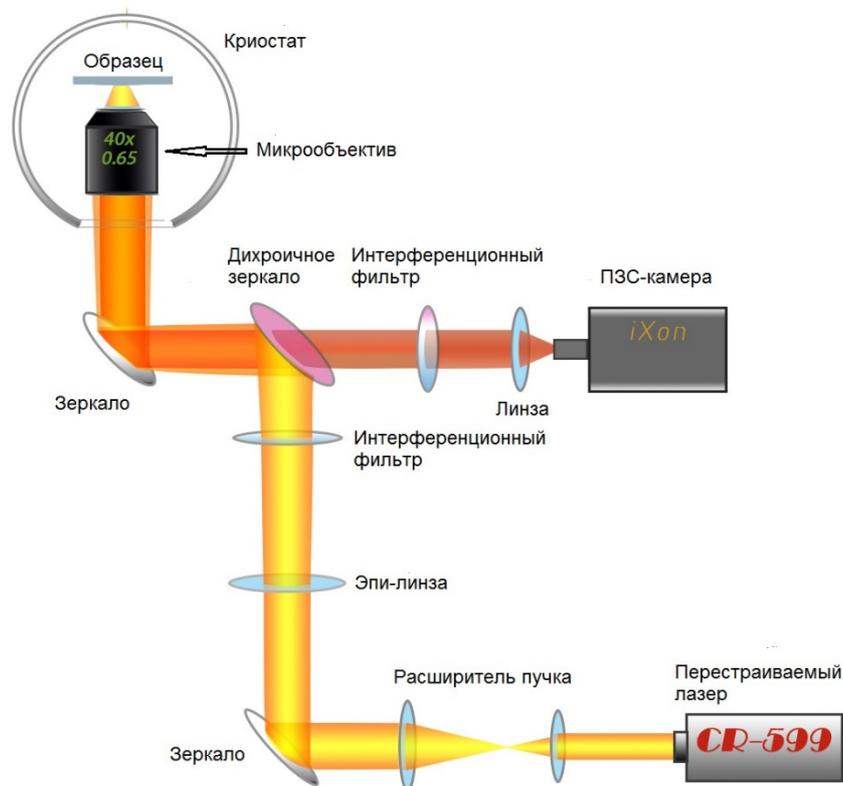


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема экспериментальной установки, позволяющей детектировать спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории ОМ в твердотельных матрицах в широком диапазоне температур.

Данная экспериментальная установка позволяет осуществлять параллельную регистрацию флуоресцентных изображений одновременно от всех излучателей в

поле зрения ($\sim 30 \times 30$ мкм) эпи-люминесцентного микроскопа, получать для каждого отдельного излучателя спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории.

В процессе измерений исследуемый образец размещался на специально изготовленном штоке в фокальной плоскости криогенного светосильного микрообъектива (Melles Griot, 40x, 0.65 N.A.), который помещался непосредственно в шахту заливного терморегулируемого криостата (RTI). Шток был снабжен специальным механическим модулем, позволяющим с высокой точностью перемещать микрообъектив относительно образца, тем самым осуществляя фокусировку. Во время измерений образец охлаждался потоком газообразного гелия, а температура внутри шахты с образцом регулировалась при помощи электромагнитного игольчатого клапана, расположенного в отдельном маностате и управляемого посредством ПИД-регуляции. Измерения температуры проводились при помощи кремниевого диода, подключенного к термоконтроллеру (Lakeshore 93C). Точность установки температуры при T порядка нескольких К была обусловлена характеристиками термоконтроллера и составляла ± 0.05 К. При температурах в десятки К основную ошибку вносила инерционность работы игольчатого клапана, приводящая к колебаниям температуры в пределах 0.1 – 0.2 К.

Флуоресценция исследуемых молекул возбуждалась при помощи перестраиваемого лазера на красителе (Родамин-6Ж) Coherent CR 599 с шириной линии ~ 8.3 ГГц (при длине волны 585 нм). В качестве накачки использовался твердотельный лазер Coherent Verdi V6, излучающий на длине волны 532 нм. Перестройка частоты возбуждающего лазера осуществлялась в пределах ~ 4 нм (в отдельных экспериментах в пределах ~ 2 нм) при помощи двулучепреломляющего фильтра, автоматизированного посредством установки шагового двигателя, управляемого контроллером на Arduino. Один шаг перестройки частоты при сканировании соответствовал 5 ГГц. Спектральный диапазон, где проводилось сканирование определялся исходя из известных спектров поглощения (Рисунок 2.3). Длина волны излучения контролировалась при помощи портативного эшелле-спектрометра (МОРС). Мощность

лазерного излучения во всех экспериментах находилась в пределах $10 - 20 \text{ Вт/см}^2$ и контролировалась измерителем мощности (Thorlabs PM30-120).

Флуоресцентные изображения были получены при помощи охлаждаемой ПЗС-камеры (Andor iXon Ultra) с внутренним размножением электронов. В экспериментах детектировалась интегральная интенсивность стоксовой компоненты флуоресценции исследуемых ОМ в диапазоне $612 - 644 \text{ нм}$. Данный диапазон выделялся при помощи дихроичного зеркала (Thorlabs DMLP605) и пары интерференционных светофильтров (Thorlabs FELH 0600 и Semrock SR628/32). Применение именно полосового светофильтра объясняется обнаружением достаточно интенсивной паразитной люминесценции от ряда используемых подложек на длинах волн $\geq 600 - 610 \text{ нм}$.

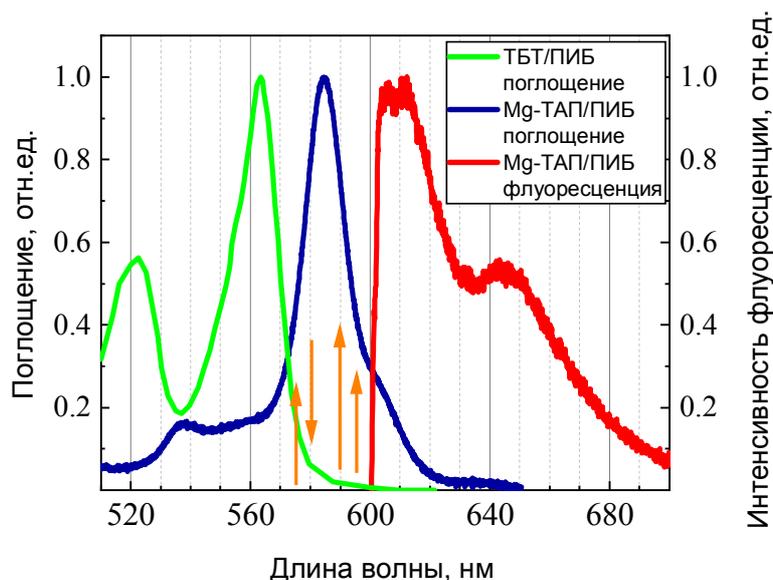


Рисунок 2.3 – Спектры поглощения ТБТ в ПИБе [138] (зеленая линия) и Mg-ТАПа в ПИБе (синяя линия), спектр флуоресценции Mg-ТАПа в ПИБе (красная линия)². Стрелками показаны длины волн возбуждающего лазера, используемые в экспериментах по СОМ. Заштрихованная полоса соответствует области пропускания интерференционного фильтра.

² Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Specord M400, спектры флуоресценции при помощи IMAGING-спектрометра SOL Instruments MS520.

2.4 Обработка флуоресцентных изображений и идентификация спектров одиночных молекул

Для получения спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий ОМ использовалось последовательно-параллельное детектирование люминесцентных изображений ОМ в широком поле засветки при помощи высокочувствительной ПЗС-камеры, делающей снимки синхронно со сканированием длины волны перестраиваемого лазера. Записанная таким образом последовательность кадров сохранялась на ПЗУ персонального компьютера, после чего обрабатывалась при помощи программного пакета, разработанного Наумовым А.В.

Принцип работы этого пакета – следующий. В те моменты времени, когда ОМ, находящаяся в засвеченной области, поглощает кванты лазерного излучения и затем флуоресцирует, на нескольких пикселях ПЗС-матрицы наблюдается возрастание сигнала. Программа анализирует уровень сигнала на одних и тех же пикселях в последовательности записанных кадров и формирует парциальный спектр возбуждения флуоресценции. На следующем этапе близкорасположенные пиксели объединяются в группы, соответствующие флуоресцентному изображению ОМ. Спектр ОМ рассчитывается как сумма парциальных спектров соответствующих пикселей (Рисунок 2.4). Пространственные координаты x_c и y_c каждой ОМ вычисляются путем аппроксимации ее флуоресцентного изображения при помощи двумерной функции Гаусса [85]:

$$f(x, y) = f_0 + \frac{A}{\Gamma} \exp\left(-\frac{(x - x_c)^2}{\Gamma^2}\right) \exp\left(-\frac{(y - y_c)^2}{\Gamma^2}\right), \quad (2.1)$$

где f_0 – вклад в сигнал шумов различного происхождения, A – амплитуда полезного сигнала, Γ – ширина аппаратной функции точечного излучателя.

Как ранее было показано ранее [28], такая процедура позволяет определять пространственные координаты ОМ с высокой точностью, ограниченной не дифракционным пределом, а только соотношением сигнал/шум детектируемой флуоресценции и паразитными вибрациями экспериментальной установки.

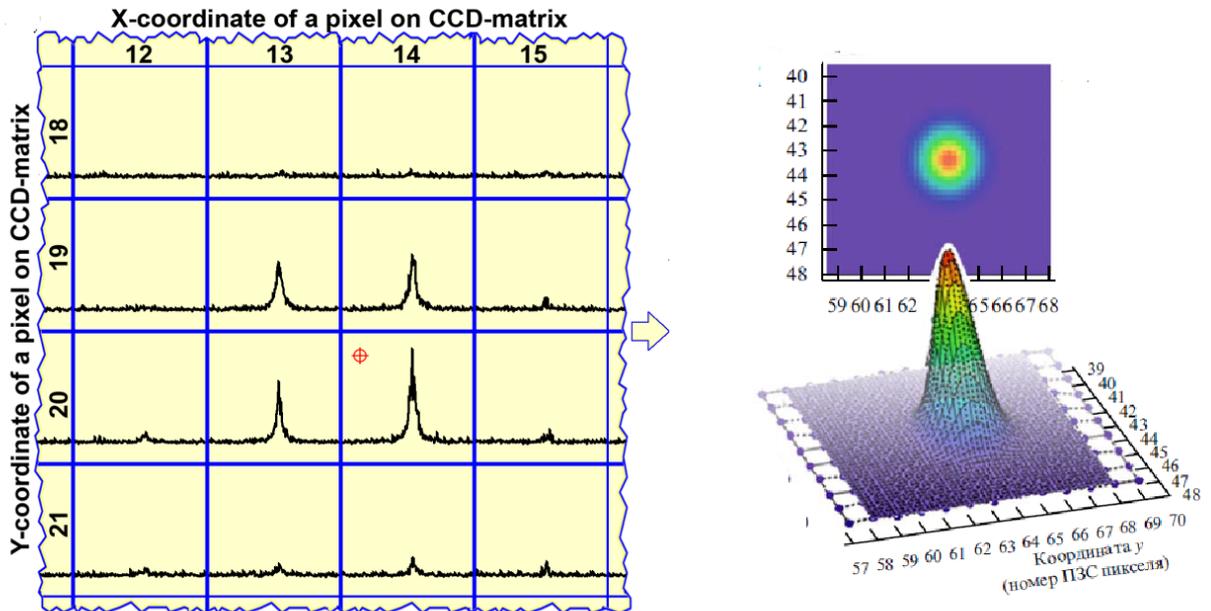


Рисунок 2.4 – Иллюстрация к процессам формирования спектра ОМ и вычисления ее пространственной координаты. Парциальный спектр каждого пикселя (слева) соответствует полному диапазону перестройки лазера. Пространственная координата ОМ определяется путем аппроксимации флуоресцентных изображений двухмерной функцией Гаусса. Взято с изменениями из [114].

Ниже, на Рисунке 2.5 приведено распределение случайных погрешностей при определении пространственных координат 12 ОМ Mg-TAПа в пленке ПИБа в ходе регистрации их спектральных траекторий. В большинстве случаев ошибка в определении координаты находится в пределах 40 нм, лишь в отдельных случаях достигая 50 – 110 нм. Падение точности здесь вызвано уменьшением соотношения сигнал/шум детектируемой флуоресценции вследствие СД или, например, переходом молекулы в неизлучающее триплетное состояние. Для распространенных в СОМ

молекул риленов (например, того же ТБТ), отличающихся крайне высокой фотостабильностью, при необходимости может быть достигнута еще более высокая точность за счет увеличения мощности возбуждающего лазера.

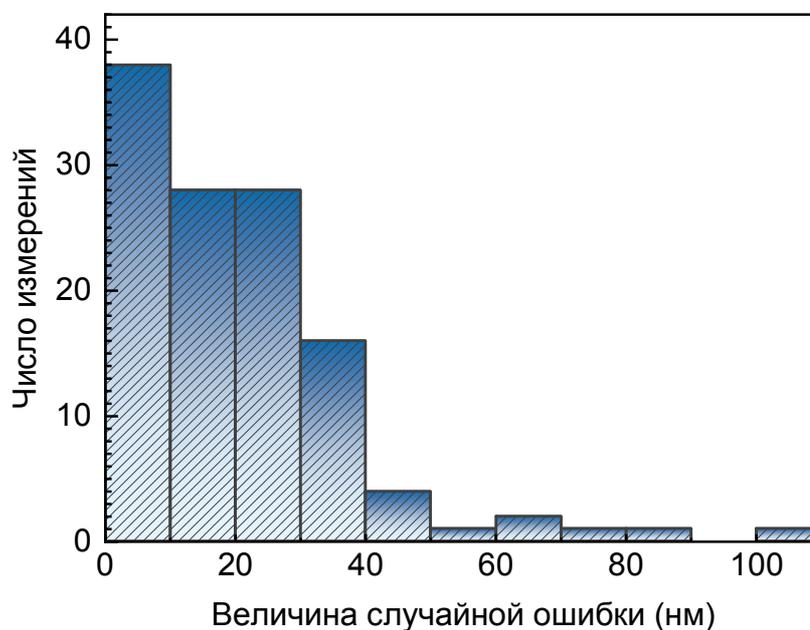


Рисунок 2.5 – Распределение величин случайных ошибок при определении пространственных координат 12 одиночных молекул Mg-TAПа в матрице ПИБа при температуре 6 К.

Для изучения динамических процессов, происходящих в твердотельных средах на характерных временах порядка секунд, минут или даже часов как нельзя лучше подходит техника регистрации спектральных траекторий, представляющих из себя серию последовательно записанных спектров возбуждения флуоресценции. Для представления спектральных траекторий в настоящей работе использовались двумерные изображения (2D-plot), в которых интенсивность закрашки (градации серого) каждой точки спектра поставлена в соответствие с интенсивностью спектра возбуждения флуоресценции на данной частоте (см. Рисунок 2.6).

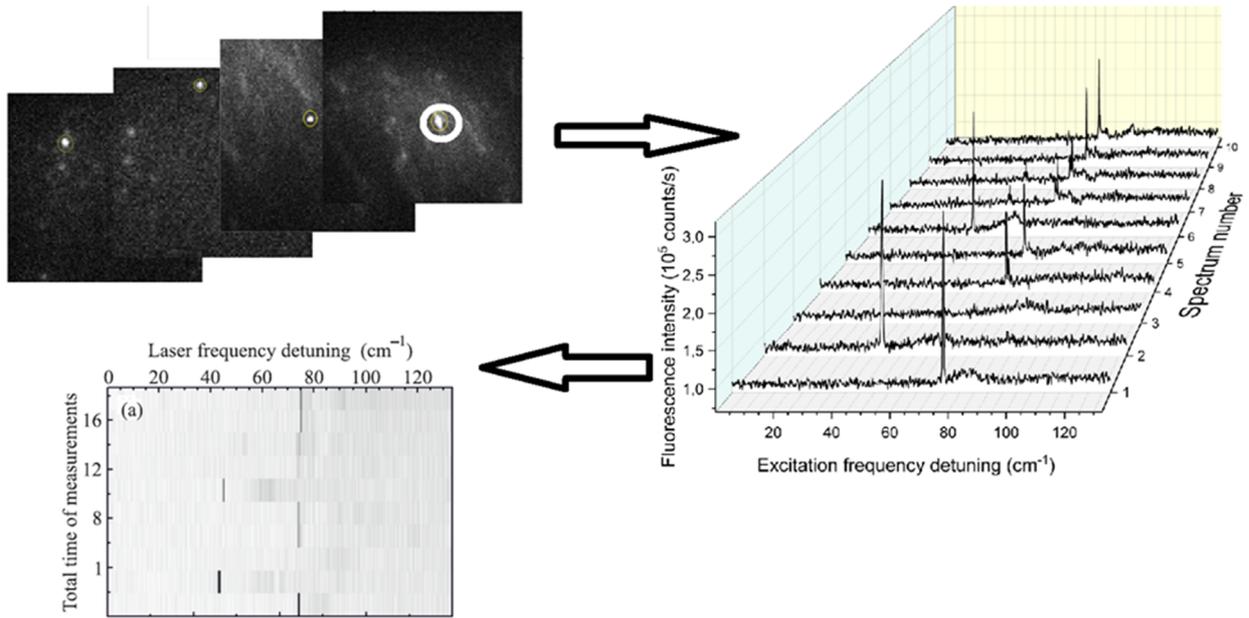


Рисунок 2.6 – Иллюстрация формирования спектра возбуждения флуоресценции про помощи последовательности флуоресцентных изображений и дальнейшее отображение последовательности спектров в виде спектральной траектории.

2.5 Вычисление истинной ширины бесфононных линий одиночных молекул при их возбуждении перестраиваемым широкополосным лазером

Так как в настоящем диссертационном исследовании возбуждение флуоресценции ОМ осуществляется при помощи широкополосного лазера, ширина линии которого в ряде экспериментов больше или сопоставима с однородной шириной БФЛ исследуемых молекул, то возникает вопрос о том, насколько точно последнюю можно определить из измеренных спектров. Для решения этой задачи была предложена следующая процедура. Так как истинная форма однородно уширенной БФЛ соответствует профилю Фойгта, то контур измеряемой в эксперименте спектральной линии $I(\omega, T)$ сначала моделировался как свертка Гауссового профиля лазерной линии и Лоренцева контура однородно уширенной БФЛ, где интегрирование для упрощения вычислений заменялось на суммирование:

$$I(\omega, T) = \sum_{\omega} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi\sqrt{\pi}\gamma_{\text{лаз}}} \exp \left[4\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_{\text{лаз}}}{\gamma_{\text{лаз}}} \right)^2 \right] \left[\frac{\gamma_{\text{БФЛ}}(T)/2}{(\omega - \omega_{\text{БФЛ}})^2 + (\gamma_{\text{БФЛ}}(T)/2)^2} \right] \quad (2.2)$$

Здесь $\omega_{\text{лаз}}$ соответствует частоте лазера, дискретно изменяющейся с шагом в 5 ГГц, $\gamma_{\text{лаз}}$ – ширина лазерной линии (8.3 ГГц), $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$ – однородная ширина БФЛ (см. Ур. (1.17)), $\omega_{\text{БФЛ}}$ – ее положение в спектре. Величина $\omega_{\text{БФЛ}}$ определялась при помощи аппроксимации измеренной БФЛ профилем Лоренца. Моделируемый при помощи уравнения (2.2) спектр также аппроксимировался профилем Лоренца. Значение $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$, при котором ширины двух Лоренцевых профилей, соответствующих реально измеренному и модельному спектрам, совпадали, бралось за искомое.

Если рассматривать БФЛ, уширенную исключительно однородно, то при возбуждении ОМ даже широкополосным лазером, ее ширина при бесконечном большом соотношении сигнал/шум будет определяться с чрезвычайно высокой точностью. Данный факт проиллюстрирован на Рисунке 2.7(а), на котором показана БФЛ, смоделированная согласно Ур. 2.2 с $\gamma_{\text{БФЛ}}(T) = 1$ ГГц и $\gamma_{\text{лаз}} = 8.3$ ГГц в пакете Wolfram Mathematica. В таблице на вставке показан результат аппроксимации такого спектра профилем Фойгта в пакете OriginPro. Как видно из таблицы, истинная ширина БФЛ определяется с очень высокой точностью.

Ситуация, впрочем, меняется при добавлении на модельные спектры пуассоновского шума. На Рисунке 2.7(б) показан такой «зашумленный» спектр с $\gamma_{\text{БФЛ}}(T) = 40$ ГГц и $\gamma_{\text{лаз}} = 8.3$ ГГц. Амплитуда добавленного шума подбиралась таким образом, чтобы соответствовать значениям, наблюдаемым в реальных экспериментах. Попытка аппроксимировать такой модельный спектр профилем Фойгта приводит к неправильным значениям $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$ и $\gamma_{\text{лаз}}$, а потому применение описанной выше процедуры для определения однородной ширины БФЛ является полностью оправданной.

Необходимо, однако, отметить, что подобный метод является полностью корректным лишь при отсутствии влияния СД на измеряемые спектры. Он сравнительно хорошо подходит для высокотемпературных экспериментов, при условии, что характерные амплитуды спектральных прыжков значительно меньше ширины БФЛ и со значительными оговорками применим для анализа низкотемпературных (~единиц К) данных, когда детектируются многокомпонентные спектры, состоящие из некоторого числа достаточно узких (~1 ГГц), спектрально неразрешенных БФЛ.

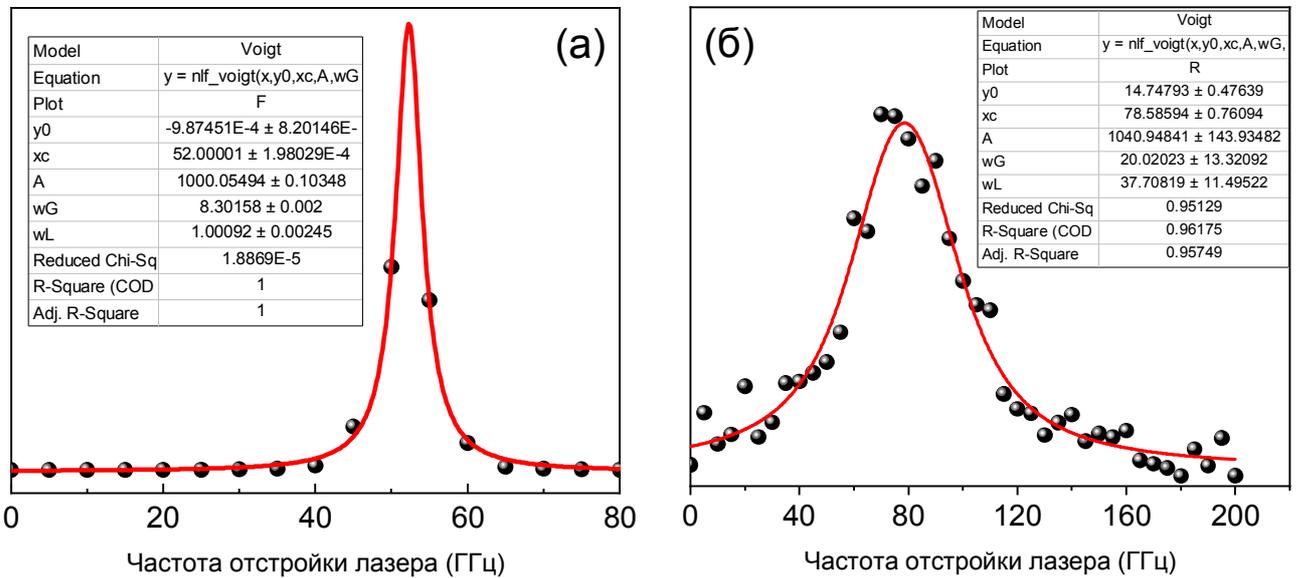


Рисунок 2.7 – (а) – Модельный спектр, рассчитанный согласно Ур. (2.2) с $\gamma_{\text{БФЛ}}(T) = 1$ ГГц и $\gamma_{\text{лаз}} = 8.3$ ГГц. (б) – Модельный спектр, рассчитанный согласно Ур. 2.2 с $\gamma_{\text{БФЛ}}(T) = 40$ ГГц и $\gamma_{\text{лаз}} = 8.3$ ГГц и добавлением пуассоновского шума. В таблицах на вставках приведены результаты аппроксимации профилем Фойгта. wG здесь соответствует $\gamma_{\text{лаз}}$, а wL – $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$.

2.6 Выводы по Главе 2

- 1) Были рассмотрены основные принципы и преимущества детектирования спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий одиночных молекул в твердотельных матрицах.
- 2) Был обоснован выбор параметров эксперимента, которые наилучшим образом соответствуют поставленным в диссертационном исследовании целям и задачам.
- 3) Показана принципиальная схема криогенного эпи-люминесцентного микроскопа, используемого в настоящем диссертационном исследовании. Описаны его основные узлы, приведены основные характеристики.
- 4) Были описаны объекты исследования и процедура приготовления экспериментальных образцов: тонких (~сотен нм) полимерных пленок, содержащих примесные молекулы в требуемой концентрации.
- 5) Приведено описание используемых в работе принципов одновременного детектирования флуоресцентных изображений большого числа одиночных излучателей. Описаны основные принципы формирования спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий при помощи компьютерного анализа получаемых изображений.
- 6) Была описана развитая методика определения однородной ширины бесфононных линий при помощи компьютерного моделирования спектральных линий с учетом параметров эксперимента.

Глава 3. Исследование временной динамики бесфононной линии одиночных молекул порфиразинов и риленов в широком спектральном диапазоне

В настоящей Главе приводятся результаты исследований влияния СД на спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории ОМ ТБТ и Mg-ТАПа в пленках ПИБа. Основной упор сделан на результаты, связанные именно с молекулами Mg-ТАПа: БФЛ в спектрах одиночных соединений такого типа в полимерной матрице были зарегистрированы впервые. Проведенный анализ измеренных спектров и спектральных траекторий позволил выявить нетривиальную временную динамику БФЛ, причем как для молекул Mg-ТАПа, так и для хорошо изученных молекул ТБТ. Еще один важный результат – обнаружение фононного крыла в спектрах молекул Mg-ТАПа, что создает дополнительные инструменты для анализа ЭФ взаимодействия в примесных средах.

3.1 Перспективы изучения молекул Mg-ТАПа методом СОМ

Порфирины, а также их ближайшие структурные родственники: порфиразины (к которым и относится Mg-ТАП), фталоцианины, порфицены и др. фактически не были ранее исследованы при помощи СОМ, а потому, учитывая важную роль этих соединений в биологических системах, а также в многочисленных практических применениях, можно заключить, что детектирование БФЛ для молекул данного класса является актуальной задачей. В то же время, именно Mg-ТАП видится крайне перспективным кандидатом для исследования методом СОМ. Возможность детектирования свечения от ОМ Mg-ТАПа обуславливается уникальными структурными, спектральными и фотофизическими особенностями этой молекулы. Вследствие сравнительно небольшой массы иона Mg она не испытывает

существенного спин-орбитального взаимодействия (т.н. эффект «внутреннего тяжелого атома») [139]. обладает достаточно высоким по меркам тетрапиррольных соединений квантовым выходом (~ 0.56 в растворе ТГФ при 295 К [50], данные при гелиевых температурах отсутствуют), низкой вероятностью синглет-триплетных переходов, сравнимой с молекулами риленового ряда [50], повышенной жесткостью тетрапиррольного цикла по сравнению с порфиринами вследствие аза-замещения атомов углерода, большим коэффициентом экстинкции [140]. Кроме того, немаловажную роль в выборе именно этих молекул на роль примесного центра сыграл факт успешного детектирования БФЛ от одиночных молекул Mg-TAPa в матрице замороженного ксенона, которое было осуществлено в 2002 г группой У. Вилда (U. Wild) [50].

3.2 Спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории одиночных молекул Mg-TAPa в матрице ПИБа

Ниже, на Рисунке 3.1 приведены измеренные при $T = 6$ К флуоресцентные изображения, спектральные траектории и интегральные спектры флуоресценции (сумма всех спектров в спектральных траекториях) для четырех разных молекул Mg-TAPa в ПИБе, БФЛ которых демонстрируют различную спектральную динамику. Первая ОМ (Рисунок 3.1(a)) демонстрирует квазистабильную БФЛ без видимых спектральных прыжков. Подобный вид спектральной траектории тем не менее не означает полное отсутствие СД. Необходимо учитывать, что ожидаемая ширина БФЛ при данной температуре должна быть значительно меньше ширины лазерной линии, составляющей ~ 8.3 ГГц [135], а значит СД может быть замаскирована контуром измеряемой в эксперименте спектральной линии $I(\omega)$ (см. уравнение (2.2)). Хотя анализ однородного уширения БФЛ, измеренной в данном эксперименте, не представляется возможным в силу недостаточного спектрального разрешения,

оценка ширины спектральной линии $\gamma_{\text{БФЛ}}$, так же как и ее эволюция от спектра к спектру, могут представлять значительный интерес. Так, например, определение минимальной $\gamma_{\text{БФЛ}}$ при помощи аппроксимации профилем Лоренца для БФЛ на Рисунке 3.1(а) дает значения 11.3 ± 1.6 ГГц, тогда как ширина линии в интегральном спектре составляет уже 16.0 ± 0.7 ГГц. Подобный результат может свидетельствовать о том, что БФЛ исследуемой ОМ претерпевает быстрые (в сравнении с временем экспозиции равным 100 мс) спектральные прыжки на расстояния сотен МГц – единиц ГГц.

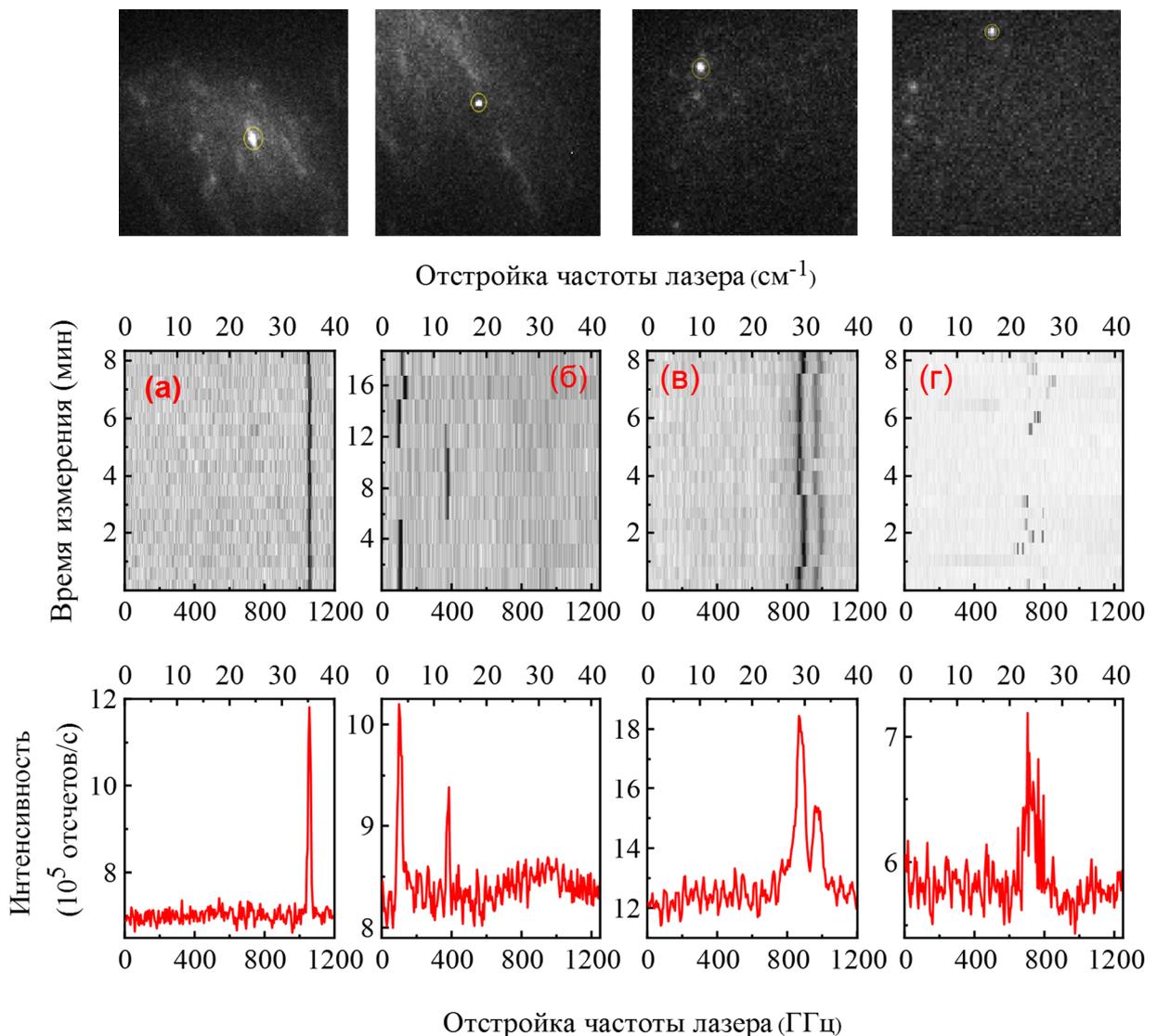


Рисунок 3.1 – Сверху вниз: флуоресцентные изображения, спектральные траектории и интегральные спектры флуоресценции для четырех (а-г) одиночных молекул Mg-TAPc в ПИБе при $T = 6$ К, демонстрирующих различную спектральную динамику БФЛ. Время накопления на один кадр – 100 мс.

Более явно выраженная СД приведена на Рисунке 3.1(б). Здесь БФЛ молекулы демонстрирует спектральный прыжок с амплитудой $\omega_j \sim 350$ ГГц. Столь широкий диапазон СД для примесных ОМ, внедренных в ПИБ, ранее не наблюдался, хотя последнее скорее всего связано с ограниченным диапазоном перестройки используемых лазеров. Время нахождения ДУС в обоих энергетических состояниях значительно превосходит время регистрации БФЛ в спектре и достигает нескольких минут. Из спектральной траектории также следует, что приблизительно через 15 мин после начала эксперимента произошел еще один спектральный прыжок с $\omega_j \sim 37$ ГГц. Примечательно, что на следующем этапе сканирования спектральная линия переместилась уже в третье положение, смещенное относительно изначального приблизительно на 11 ГГц. Такая спектральная динамика указывает на то, что имеет место взаимодействие уже не с двух-, а с трехуровневой туннелирующей системой, в которой атомы или молекулы совершают туннельные переходы между тремя локальными энергетическими минимумами. Хотя трехуровневые системы никак не учитываются в стандартной модели ДУС, эксперименты по СОМ демонстрируют, что в высокомолекулярном ПИБе число связанных с ними «аномальных» спектральных траекторий может достигать 30% [43].

Достаточно интересную спектральную динамику демонстрирует третья ОМ (Рисунок 3.1(в)). Суммарно она занимает 4 разных спектральных положения, что свидетельствует в пользу ее взаимодействия с двумя ДУС. Первая ДУС демонстрирует отсутствие энергетических переходов на протяжении $\sim 2 - 4$ минут, тогда как взаимодействие со второй вызывает столь быструю смену положения БФЛ, что на спектре это воспринимается как расщепление линии. Альтернативным объяснением такого расщепления может служить предположение, что имеет место детектирование спектров сразу для двух разных молекул, однако, как ранее было показано в многочисленных экспериментах, вероятность обнаружить разные молекулы, демонстрирующие полностью идентичную временную динамику БФЛ, чрезвычайно мала [66].

Ряд детектируемых ОМ продемонстрировал невоспроизводимую временную динамику БФЛ, не поддающуюся анализу в рамках стандартной модели ДУС (Рисунок 3.1(г)). Такая хаотическая СД свойственна либо низкомолекулярным органическим стеклам и олигомерам [72], либо молекулам, находящимся в приповерхностных слоях полимера или ультратонких (порядка единиц – десятков нм) пленках [46,141]. Учитывая то, что в работе использовались пленки высокомолекулярного ПИБа толщиной порядка сотен нм, скорее всего здесь имеет место детектирование излучения от ОМ, находящейся близко к свободной поверхности полимера.

Примечательно, что помимо спектров, содержащих исключительно БФЛ, для ряда молекул Mg-ТАПа также наблюдалось и спектры, содержащие хорошо различимые ФК. На Рисунке 3.2 показано ФК, обнаруженное в последовательно записанных спектрах возбуждения флуоресценции для одной и той же ОМ Mg-ТАПа. Форма ФК явно видоизменяется от спектра к спектру, однако исходя из того, что БФЛ наблюдаемой ОМ демонстрирует хорошо разрешенную быструю СД, невозможно однозначно утверждать, является ли наблюдаемый эффект следствием изменения истинной формы ФК или обусловлен многократной сменой спектрального положения ФК за время регистрации одного спектра (80 с).

Вообще говоря, флуктуации параметров линейного ЭФ взаимодействия, по видимому, является отличительной чертой тетрапиррольных соединений. Известны работы по спектроскопии одиночных светозахватывающих комплексов LH2, в которых также наблюдались схожий разброс фактора Дебая-Валлера для разных комплексов [142]. Эффект возрастания интенсивности ФК в спектрах для ансамблей молекул ранее был обнаружен и для структурного родственника Mg-ТАПа – Mg-порфирина [143,144]. Эксперименты по детектированию тонкоструктурных спектров флуоресценции и квантово-химические вычисления показали, что Mg-порфирин образует в присутствии молекул тетрагидрофурана комплексы с экстралигандами. Формирование таких комплексов приводит к нарушению планарности порфиринового цикла: симметрия молекулы понижается с D_{4h} до C_{4v} ,

возникает постоянный дипольный момент, изменяются частоты нормальных колебаний [143]. Очень вероятно, что аналогичный процесс, когда часть молекул образовала комплексы с оставшимися в полимере молекулами растворителя 2-мТГФ, проявляется и в спектрах Mg-ТАПа.

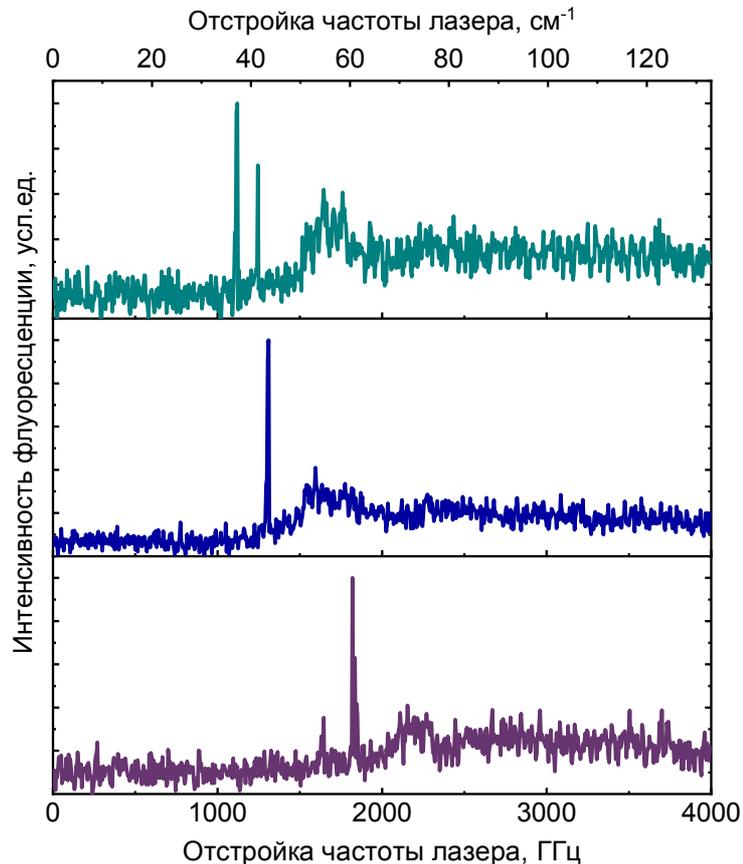


Рисунок 3.2 – Последовательно записанные спектры возбуждения флуоресценции для одной и той же одиночной молекулы Mg-ТАПа в матрице ПИБа, содержащие ФК. Температура – 6 К.

3.3 Анализ уширения спектральных линий одиночных молекул Mg-ТАПа в ПИБе

Ниже на Рисунке 3.3 приведено распределение ширин спектральных линий для 28 ОМ Mg-ТАПа. Показанные величины являются средними значениями по всем спектрам, измеренным для каждой ОМ. Усреднение здесь проведено с целью нивелировать вклад от возможных спектральных прыжков, которые в зависимости

от характерных времен жизни энергетических уровней в ДУС в отдельных случаях могут привести к получению как завышенных, так и заниженных значений $\gamma_{\text{БФЛ}}$.

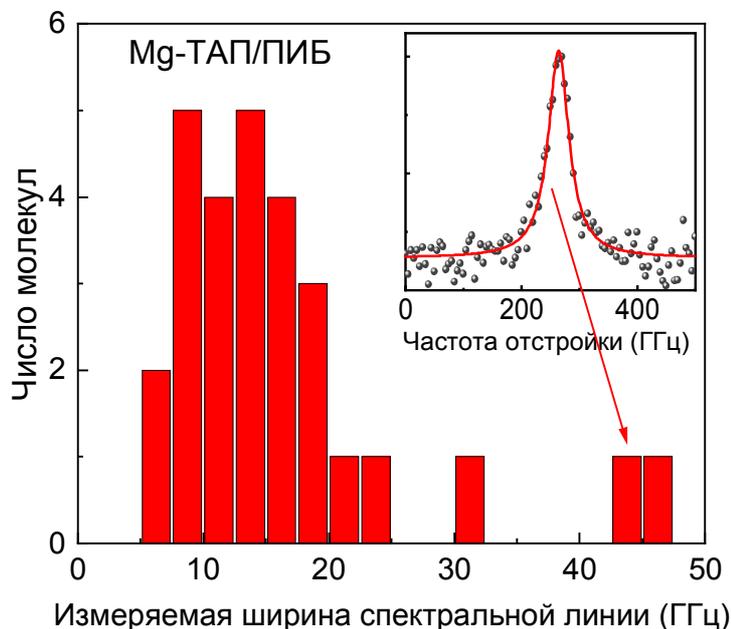


Рисунок 3.3 – Распределение средних значений ширин спектральных линий для 28 ОМ Mg-ТАПа в ПИБе при $T=6$ К. На вставке – БФЛ с шириной 43.3 ± 5.2 ГГц.

Приведенные результаты выглядят несколько неожиданно. Хотя данные по ширине спектральных провалов и времени оптической дефазировки для молекул Mg-ТАПа в ПИБе отсутствуют в литературе, сравнение результатов по ФЭ структурно родственных комплексов Zn-тетрафенилпорфина в матрице полиметилметакрилата с результатами для ТБТ в той же матрице, показывает, что ожидаемые ширины БФЛ для этих молекул сопоставимы [135]. Исходя из этого сравнения, можно предположить, что однородная ширина БФЛ $\gamma_{\text{БФЛ}}$ для молекул Mg-ТАПа при температуре 6 К не должна превышать 2 – 3 ГГц, а ширина экспериментально измеряемой линии, определяемая согласно описанной в Главе 2 процедуре, должна находиться в пределах 10 ГГц. Однако, как видно из Рисунка 3.3, только 7 из 28 исследованных молекул удовлетворяют этому условию. Для остальных молекул ширина линии существенно больше, а для двух и вовсе достигает впечатляющих 43.3 ± 5.2 и 45.6 ± 6.4 ГГц, соответственно.

Причин, приводящих к столь радикальному уширению наблюдаемых спектральных линий, может быть несколько. К ним можно отнести быструю СД, влияние квадратичного ЭФ взаимодействия, возбуждение электронно-колебательного уровня примесной молекулы, спектральная ширина которого обусловлена, главным образом, его естественным временем жизни.

Влияние ЭФ взаимодействия видится наименее вероятным вариантом в силу того, что, хотя процессы фонон-индуцированной дефазировки проявляются как в кривых спадах ФЭ, так и в уширении спектральных провалов, однородные ширины БФЛ $\sim 20 - 50$ ГГц, насколько известно автору, никогда не наблюдались для тетрапиррольных соединений (да и для каких-либо других органических молекул) в твердых матрицах при столь низких температурах (см. [34,145]).

Ранее на примере молекул террилена в кристаллах нафталина было показано, что однородная ширина вибронных линий, соответствующих электрон-колебательным переходам в органических молекулах, имеет величину $\sim 1 - 1.5 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 30 - 45$ ГГц) [146]. Основываясь на таких оценках, можно предположить, что обнаруженные линии с шириной более 40 ГГц действительно являются вибронными. Возбуждение электрон-колебательного уровня для ОМ Mg-ТАПа гипотетически может быть осуществимым: для обеих ОМ спектры были записаны в диапазоне длин волн 575 – 573 нм, что соответствует поглощению чисто электронного перехода на длине волны ~ 620 нм, если основываться на положении оптически активного подуровня в ансамблевых спектрах (см. Рисунок 2.3). Если такая гипотеза верна, то значит речь идет об образовании некоторой третьей конформации Mg-ТАПа, что можно допустить, если провести аналогию с исследованиями Mg-порфирина [143,144]. В то же время, природу спектральных линий с детектируемой шириной $\sim 10 - 25$ ГГц объяснить таким образом затруднительно.

Для того, чтобы прояснить зависимость наблюдаемого эффекта от типа хромофорных молекул, аналогичные измерения были проведены и для ОМ ТБТ в матрице того же ПИБа. Распределение величин спектральных прыжков для 143 ОМ ТБТ приведено на Рисунке 3.4. Полученное распределение демонстрирует ярко-

выраженный максимум в районе 11 – 13 ГГц, а диапазон разброса ширин измеренных спектральных линий гораздо уже чем для Mg-TAPa и заканчивается приблизительно на 20 ГГц.

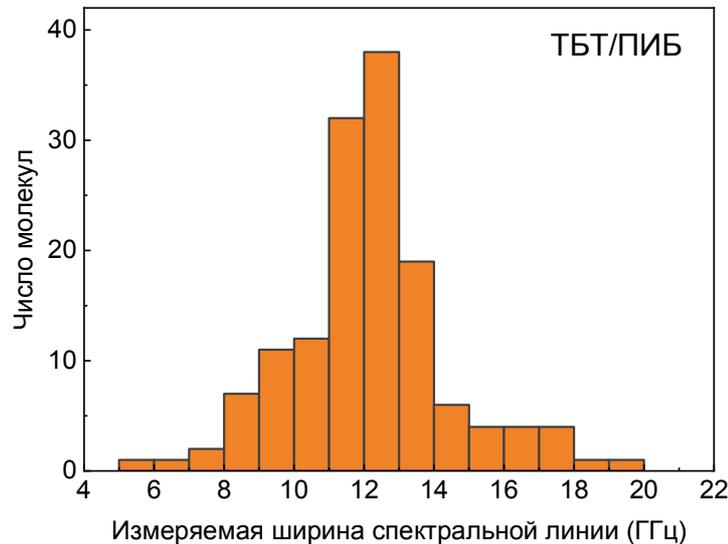


Рисунок 3.4 – Распределение средних значений ширин спектральных линий для 143 OM TBT в ПИБе при $T = 6$ К.

Для того, чтобы оценить ширины спектральных линий, соответствующие как однородно уширенным БФЛ, так и спектрально неразрешимым дублетам, было проведено численное моделирование. В нем использовалось максимальное однородная ширина БФЛ 2 ГГц [147], ширина лазерной линии – 8.3 ГГц, ее шаг – 5 ГГц. Положение БФЛ в спектре и расстояние между линиями дублета варьировались. Было установлено, что для отдельной БФЛ измеряемые в эксперименте спектры при аппроксимации контуром Лоренца будут иметь ширину 7.4 – 8.7 ГГц. Данный разброс связан с тем, что БФЛ в спектре может занимать различные положения относительно положения лазерной линии. Для дублета такая зависимость гораздо более явная, причем максимальная ширина спектрально неразрешенной линии будет наблюдаться тогда, когда частота возбуждающего лазера при перестройке попадает точно в максимум обеих БФЛ. Такой случай показан на Рисунке 3.5, где на одном

спектре смоделированы как однородно уширенная БФЛ, так и отстоящий от нее на расстояние ~ 80 ГГц дублет.

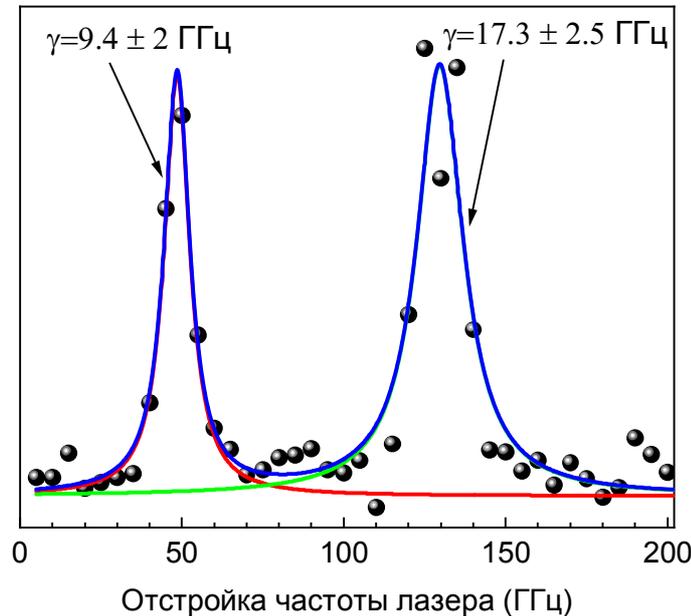


Рисунок 3.5 – Смоделированный спектр возбуждения флуоресценции. Линия слева соответствует БФЛ с однородной шириной 2 ГГц. Линия справа соответствует дублету, состоящему из двух точно таких же БФЛ с максимумами на 130 и 140 ГГц по относительной шкале частот. Ширина лазерной линии – 8.3 ГГц, шаг перестройки частоты – 5 ГГц. Некоторое дополнительное уширение обеих спектральных линий есть результат их близкого расположения друг к другу.

Таким образом, можно сделать вывод, что при $T = 6$ К для значительной части исследуемых ОМ, а именно для $\sim 70\%$ молекул Mg-ТАПа и $\sim 75\%$ молекул ТБТ, детектируемые спектры искажены СД с характерными временами меньше времени накопления сигнала на один шаг перестройки лазера (100 мс). Примечательно, что если для ТБТ наблюдаемые спектральные прыжки в большинстве случаев объясняются взаимодействием лишь с одной ДУС, то для молекул Mg-ТАПа наблюдаемое уширение спектральных линий в отдельных случаях обусловлено взаимодействием либо с несколькими ДУС, либо трехуровневыми системами.

Анализируя литературные данные, необходимо отметить, что зависимость скорости переходов в ДУС от типа примесных молекул никогда не была объектом

отдельных исследований. В то же время, уже в одной из первых работ по детектированию спектров от ОМ в полимерных пленках было показано [148], что в ряде случаев их БФЛ не может считаться уширенной исключительно однородно даже при 1.7 К, по-видимому, как раз из-за быстрой, спектрально неразрешимой СД. Еще более интересный случай был обнаружен в [119], где энергетические переходы в огромном количестве ДУС при 1.5 К настолько быстрые, что за время измерения спектра успевают сформировать практически однородную линию шириной ~ 15 ГГц.

Объяснение подобных эффектов невозможно в рамках рассмотрения стандартной модели взаимодействия ОМ с ДУС. Вероятно, что ответ кроется в учете в взаимодействия ДУС с фононами. Так, в монографии [33] показано, что существует связь между локальной ПКС $D(\omega)$ и вероятностью туннелирования в ДУС, причем последняя значительно возрастает, если максимум в ПКС совпадает с величиной асимметрии A . Остается открытым лишь вопрос как именно примесные молекулы могут влиять на вид $D(\omega)$. Этот вопрос далее будет обсуждаться в Главе 4 при рассмотрении квадратичного ЭФ взаимодействия.

3.4 Широкодиапазонная спектральная диффузия в спектральных траекториях одиночных молекул Mg-ТАПа и ТБТ

Спектральная диффузия, проявляющаяся в спектрах и спектральных траекториях ОМ, несет важную информацию о туннелирующих системах, существующих в твердых телах. С точки зрения получения этой информации интерес представляют как эксперименты с новыми, ранее не изученными примесными молекулами, так и внесение изменений в условия самих экспериментов. Как было показано в разделе 3.1, использование широкого диапазона перестройки лазера позво-

лило обнаружить в спектральных траекториях Mg-TAPa в ПИБе широкодиапазонную СД с величинами прыжков ν_j порядка сотен ГГц. Для того, чтобы убедиться, что такие прыжки обусловлены взаимодействием с собственными ДУС ПИБа, аналогичные эксперименты были и для молекул ТБТ. Ниже на Рисунке 3.6 приведены распределения величин спектральных прыжков для Mg-TAPa и ТБТ в матрице ПИБа при температуре 6 К.

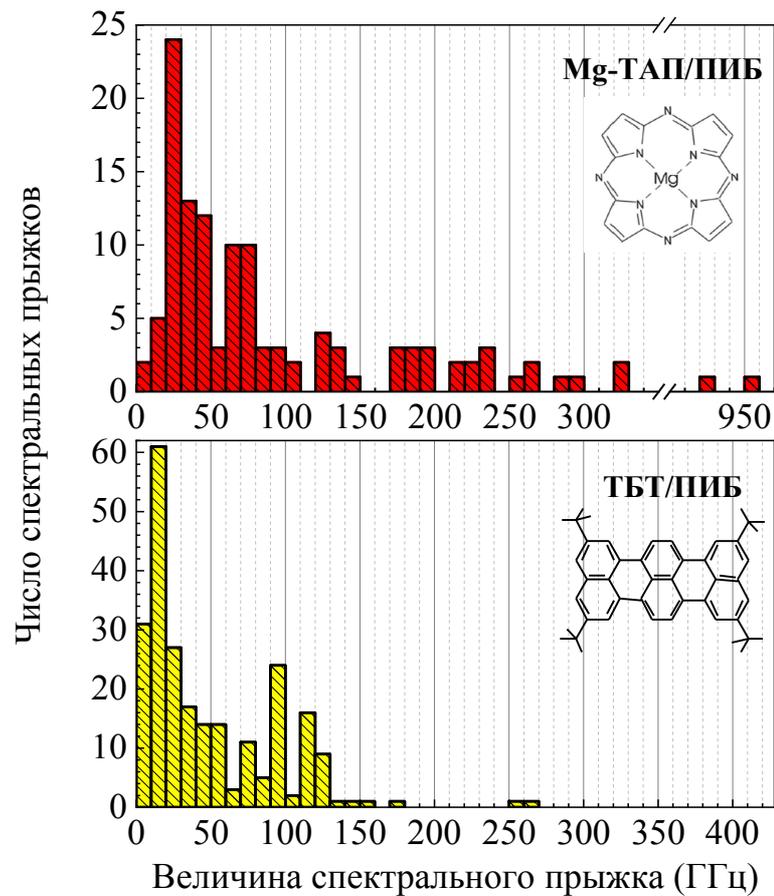


Рисунок 3.6 – Распределение величин 120 спектральных прыжков БФЛ одиночных молекул Mg-TAPa в матрице ПИБа при температуре 6 К и аналогичное распределение для 240 прыжков БФЛ молекул ТБТ при тех же экспериментальных условиях.

Как следует из Рисунка 3.6, спектральные прыжки на сотни ГГц свойственны также и молекулам ТБТ. Отсюда следует, что они не обусловлены исключительно какими-то быстрыми структурными перестройками молекул Mg-TAPa (например, как для димеров перилена-диимида в [149]), и скорее всего в своем большинстве вызваны взаимодействием ОМ с ДУС самого ПИБа. Подобная широкодиапазонная

СД для ТБТ в ПИБе ранее не наблюдалась, а потому ее анализ с точки зрения стандартной теории взаимодействия с ДУС представляет интерес. Такой анализ осуществлен ниже.

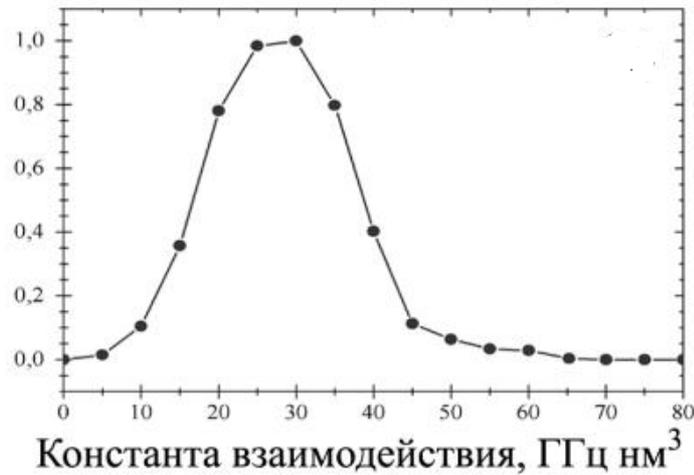
В рамках стохастического подхода к описанию проблемы взаимодействия примесных центров с ДУС как правило рассматривается диполь-дипольный характер взаимодействия (уравнение (1.28)) [115]:

$$\omega_j = 2\pi\Lambda \frac{A_j \varepsilon_j}{E_j r_j^3}.$$

Стандартная модель изначально включала в себя распределения параметров асимметрии ДУС A_j и их полной энергии $E_j = \sqrt{A_j^2 + J_j^2}$ согласно уравнениям 1.24 – 1.25, ориентационный параметр выбирался равным своему максимальному значению, т.е. $-\pm 1$, константа взаимодействия Λ считалась фиксированной для всех ОМ [115]. В дальнейшем более тщательный анализ формы БФЛ в спектрах ОМ и кривых спада сигнала ФЭ показал, что примесные молекулы могут располагаться, вообще говоря, не сколь угодно близко к ДУС, и существует некоторое значение r_{min} , определенное для ТБТ в ПИБе как 2.5 ± 1.0 нм [114]. Отсюда очевидным образом следуют и ограничения на возможный диапазон значений ω_j . Кроме того, в [114] было обосновано и существование распределения величин Λ , достаточного близкого к нормальному распределению.

Для того, чтобы оценить значения r_j , исходя из измеренных величин ω_j , были выбраны следующие верхние пределы для параметров ДУС. Значение ориентационного параметра ε_j было взято равным единице, $A_{max} = J_{max} = 10kT$ [115]. Так как согласно (1.24) и (1.25) наиболее вероятное значение A соответствует A_{max} , а наиболее вероятное J – наименьшему $J_{min} \ll A_{max}$, то, учитывая что $E_j = \sqrt{A_j^2 + J_j^2}$, можно получить двойное неравенство $0.5 < A_j/E_j < 1$, причем наиболее вероятное

значение A_j/E_j – единица. Константа взаимодействия хромофор-ДУС Λ для системы ТБТ/ПИБ выбиралась в пределах распределения, показанного на Рисунке 3.7 [114]. Значения Λ для Mg-ТАПа в ПИБе оценивались исходя из распределения величин спектральных прыжков на Рисунке 3.6.



Рисунке 3.7 – Распределение значений константы взаимодействия хромофор-ДУС Λ для молекул ТБТ в матрице ПИБа. Взято из [114].

Максимальное измеренное значение ω_j для ОМ ТБТ составляет ≈ 261 ГГц. Для Λ_{max} , оцененной как 60 ГГц·нм³, $r \approx 1.13$ нм, что меньше $r_{min} = 2.5 \pm 1.0$ нм даже с учетом погрешности. Вообще говоря, поперечные размеры молекул ТБТ можно оценить как несколько большие чем ~ 3.5 Å [150], вычисленные для структурно родственной молекулы перилена. Отсюда следует, что даже с учетом некоторых конечных размеров ДУС (вероятно – тоже порядка единиц Å), минимальное расстояние между ОМ и ДУС может быть меньшим, чем 2.5 нм. С другой стороны, значение r_{min} вытекает не из пространственных соображений, а из анализа большого числа измеренных спектров, причем для точности их описания ключевым параметром является также и общее число ДУС. Так как при равномерном распределении ДУС в полимере их число пропорционально r^2 , то при уменьшении r_{min} до 1.13 нм суммарное количество ДУС вырастет практически в 5 раз, что очевидным образом сделает всю модель полностью нерабочей.

Вообще говоря, есть серьезные основания полагать, что диполь-дипольное приближение в общем случае не может считаться до конца корректным, тем более для ситуаций, когда характерные размеры самих диполей имеют тот же порядок величины, что и расстояние между ними. Крайне интересны результаты, полученные в работе [151] (см. также обзор [152]). В них было показано, что показатель степени в Ур. 1.29, описывающем температурное уширение БФЛ вследствие взаимодействия с ДУС, имеет явную зависимость от типа взаимодействия хромофора с ДУС: при диполь-дипольном взаимодействии будет иметь место зависимость $\gamma_{\text{ДУС}}(T) \sim T$, при диполь-квадрупольном – $\sim T^{1.33}$, при квадруполь-квадрупольном – $\sim T^{1.67}$. Анализируя литературные данные по выжиганию спектральных провалов, можно прийти к выводу, что именно зависимость близкая к $T^{1.3}$ наиболее распространена для органических молекул в стеклах (см. [57] и ссылки там). В то же время в работах по НФЭ для молекул в разных матрицах наблюдалась зависимость близкая к $T^{1.1}$ [38,135], что можно трактовать как вовлечение в процесс оптической дефазировки как взаимодействий диполь-дипольного, так и диполь-квадрупольного типа. Последние выводы имеют и строгое теоретическое обоснование: в работе [153] при помощи анализа временного поведения спектральных провалов молекул тетрафенилпорфина в матрице полиметилметакрилата было показано, что 99.6% ДУС в этой матрице обладают именно квадрупольным распределением плотности заряда. Таким образом, на основе вышеприведенных литературных данных можно сделать вывод, что и взаимодействие значительной доли молекул ТБТ с ДУС в ПИБе должно носить диполь-квадрупольный характер. Для диполь-квадрупольного взаимодействия имеет место более сильная зависимость величины спектральных прыжков от расстояния $\nu_j \sim r_j^{-4}$ [33], а значит при рассмотрении такого типа взаимодействия пространственное распределение ДУС будет уже явным образом отличаться от такового в случае диполь-дипольного взаимодействия.

Приведенные выше рассуждения относились к ТБТ, для молекул же Mg-TAПа ситуация является несколько более запутанной из-за одновременного суще-

ствования нескольких пространственных конформаций. Исходя из Рисунка 3.6 константу связи можно оценить, как в среднем $\sim 1.2 - 1.5$ раз большую, чем для ТБГ. Здесь, однако, выделяется БФЛ одной ОМ, последовательно совершившая спектральные прыжки на расстояния ~ 950 ГГц (~ 1 нм в данном спектральном диапазоне), соответственно (Рисунок 3.8).

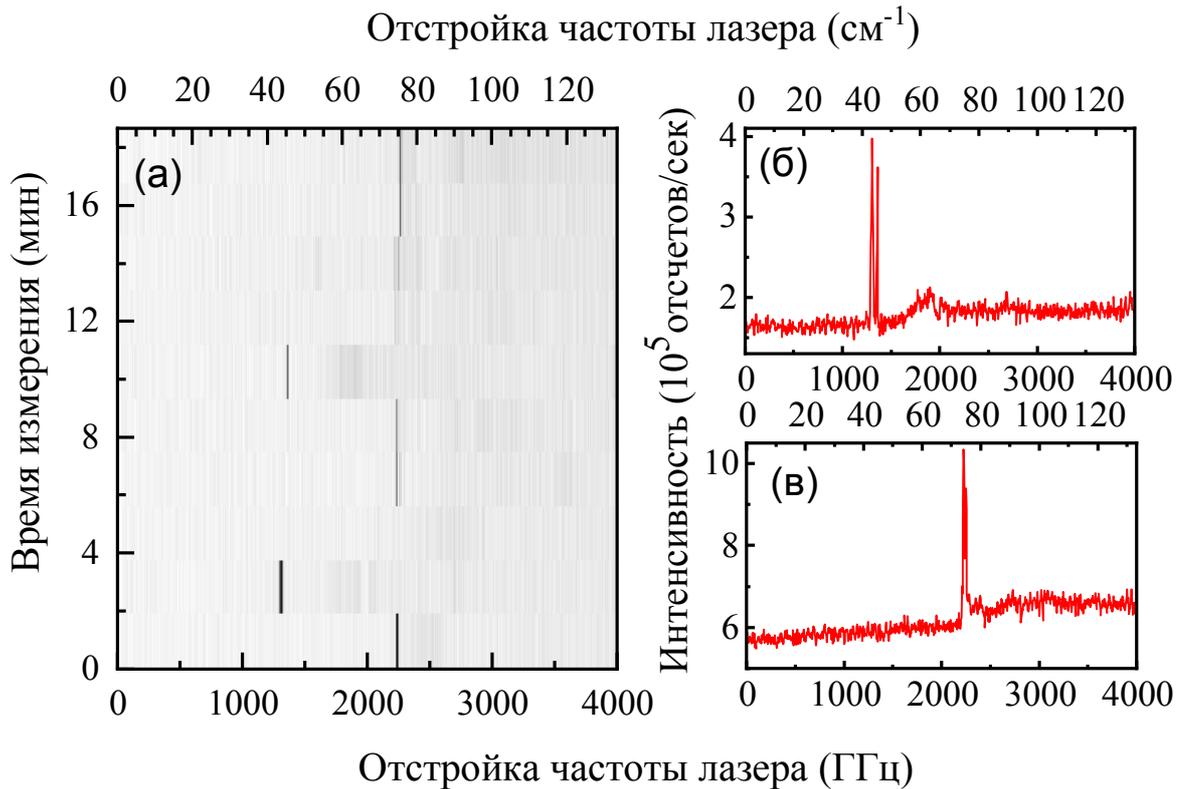


Рисунок 3.8 – (а) – Спектральная траектория ОМ Mg-TAPa в ПИБе из 10 последовательно записанных спектров, демонстрирующая anomalously большие прыжки положения БФЛ (до 950 ГГц). Справа – интегральные спектры возбуждения флуоресценции для двух положений БФЛ ((б), (в)).

Приведенная на Рисунке 3.8 спектральная динамика не вписывается в рамки стандартного взаимодействия ОМ-ДУС. Во-первых, из анализа спектров и спектральных траекторий не до конца понятно с каким именно числом ДУС происходит взаимодействие. На Рисунке 3.8(б) разность двух положений БФЛ составляет около 50 ГГц, что гипотетически позволяло бы сделать предположение о взаимодействии ОМ со второй ДУС, однако, на Рисунке 3.8(в) линии в дублете разделяют

уже лишь 25 ГГц, что скорее говорит в пользу существования некоторых флуктуаций величины константы взаимодействия. Кроме того, интенсивность БФЛ претерпевает достаточно сильные изменения от спектра к спектру. Такая временная динамика не была свойственна другим исследованным молекулам Mg-ТАПа, поэтому можно предположить, что в данном конкретном случае изменения интенсивности БФЛ связаны скорее не с безызлучательными переходами, а обусловлены СД за пределы диапазона перестройки возбуждающего лазера.

На спектрах на Рисунке 3.8 обнаруживается также еще одна важная особенность: наличие ФК, положение которого меняется синхронно с спектральными прыжками БФЛ. Данный факт свидетельствует о том, что зарегистрированный спектр принадлежит комплексу с экстралигандами. Наблюдаемую величину спектральных прыжков можно объяснить следующим образом. Запишем выражение для константы диполь-дипольного взаимодействия Λ , которое имеет следующий вид [150]:

$$\Lambda = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} L_c \Delta\mu_{\text{ДУС}} \Delta\mu_{\text{ОМ}}, \quad (3.1)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость, $L_c = (\epsilon + 2)/3$ – Лоренцев фактор для локального поля, $\Delta\mu_{\text{ДУС}}$ – дипольный момент перехода в ДУС, $\Delta\mu_{\text{ОМ}}$ – дипольный момент электронного перехода в хромофорной молекуле. Из вычислений, проведенных в работе [115] следует, что внедрение ОМ в полярные матрицы приводит к возрастанию среднего значения Λ в 10 – 30 раз. Так как соотношение L_c/ϵ для используемых в данной работе полимеров варьируется в пределах 20% (оценка согласно данным из [154]), то основной вклад в увеличение Λ вносит произведение $\Delta\mu_{\text{ДУС}} \Delta\mu_{\text{ОМ}}$, причем наличие постоянного дипольного момента молекул матрицы приводит к возрастанию индуцированного дипольного момента хромофорных молекул. Для случая, когда Mg-ТАПа образует комплекс с одним полярным экстралигандом (см. Рисунок 3.9), будет иметь место аналогичный эффект возрастания константы связи Λ в результате появления постоянного дипольного момента у примесной молекулы.

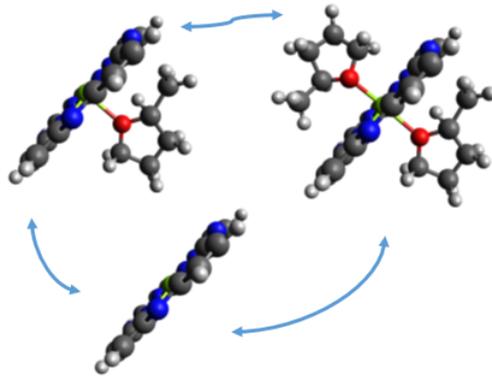


Рисунок 3.9 – Возможные конформеры Mg-TAPa в полимерной пленке, включающие планарную молекулу без экстралигандов, а также комплексы с одним и двумя экстралигандами. Эффект нарушения планарности молекулы не показан.

3.5 Выводы по Главе 3.

- 1) Были проведены эксперименты, в которых были впервые зарегистрированы бесфононные линии в спектрах возбуждения флуоресценции и спектральных траекториях одиночных молекул тетрапиррольного ряда (Mg-TAP) в полимерной матрице (ПИБ).
- 2) Впервые было обнаружено фононное крыло в спектре возбуждения одиночной молекулы в полимерной матрице (Mg-TAP в ПИБе).
- 3) В спектральных траекториях одиночных молекул Mg-TAPa в матрице ПИБа при $T = 6$ К была обнаружена спектральная диффузия в диапазоне до 950 ГГц (~ 31.7 см⁻¹). Для молекул ТБТ в ПИБе обнаружена спектральная диффузия в пределах ~ 260 ГГц (~ 8.7 см⁻¹) при тех же экспериментальных условиях.
- 4) Было показано, что наблюдаемая для одиночных молекул ТБТ спектральная диффузия не может быть корректно объяснена в рамках диполь-дипольного взаимодействия с ДУС.

- 5) Обнаруженный спектральный прыжок на расстояние ~ 950 ГГц для одиночной молекулы Mg-TAPa в ПИБе был объяснен как результат возрастания величины константы взаимодействия хромофор-ДУС вследствие образования комплекса Mg-TAPa с экстралигандами.
- 6) Был обнаружен значительный вклад быстрой спектральной диффузии (характерные времена < 100 мс) в уширение детектируемых спектральных линий одиночных молекул ТБТ и Mg-TAPa в матрице ПИБа при температуре 6 К.

Глава 4. Влияние квадратичного электрон-фононного взаимодействия на спектры одиночных молекул в полимерной матрице в широком диапазоне криогенных температур

Как показали многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, квадратичное ЭФ взаимодействие дает основной вклад в уширение БФЛ органических молекул при температурах выше нескольких К [40,57,65,87,90,92,97,135]. Достаточно простое соотношение, полученное в рамках теории возмущений (уравнение (1.19)), оказалось применимо для описания температурной зависимости обратного времени оптической дефазировки, измеренной при помощи ФЭ для разнообразных примесных молекул, внедренных в различные стекла. Аналогичный результат был обнаружен и в экспериментах по выжиганию спектральных провалов, а несколько позднее, в цикле работ, проведенных исследователями из Института спектроскопии РАН совместно с коллегами из Байройтского университета, было показано, что выражение (1.19) хорошо подходит и для описания $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$, полученного из спектров ОМ [26,37,155].

В настоящей Главе проводится анализ измеренного температурного уширения $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ БФЛ одиночных молекул ТБТ в матрице аморфного ПИБа. Принципиальное отличие поставленного эксперимента от ранних исследований [26,37] заключается в использовании широкого спектрального диапазона перестройки частоты возбуждающего лазера, что позволило сместить диапазон исследуемых температур в область десятков К, где вклад ЭФ взаимодействия в уширение БФЛ намного превосходит вклад от взаимодействия с ДУС [38]. Описание полученных экспериментальных результатов проведено как при помощи приближения слабой связи (уравнение (1.19)), так и с помощью общей теории ЭФ взаимодействия Осадько [40]. В Главе подробно разбирается применение теории Осадько для случая взаимодействия хромофорной молекулы с низкочастотной квазилокализованной модой (НЧМ), приводится теоретический вывод выражения (1.19) из основного

уравнения этой теории. Предлагается микроскопическая модель, способная объяснить экспериментально измеренные зависимости температурного уширения БФЛ примесных молекул ТБТ в матрице ПИБа. Также в главе проводится теоретический анализ структуры фононных крыльев, обнаруженных в спектрах одиночных молекул Mg-ТАПа.

4.1 Общая динамическая теория уширения бесфононных линий вследствие квадратичного электрон-фононного взаимодействия

Общая динамическая теория электрон-фононного взаимодействия, развитая И.С. Осадько [33,40], а позднее еще раз обоснованная в рамках несколько отличного теоретического подхода и расширенная Скиннером и Хсу [41,93–95], как уже упоминалось в Главе 1, позволяет осуществить микроскопическое рассмотрение ЭФ взаимодействия произвольной силы. Не вдаваясь непосредственно в сам вывод уравнения (1.20), коротко рассмотрим ключевые аспекты данного подхода, необходимые для понимания основных принципов ЭФ взаимодействия в примесных средах.

Теория Осадько разработана в рамках адиабатического, кондоновского и гармонического приближений. В ней гамильтонианы системы матрица+примесный центр для основного (S_0) и возбужденного (S_1) состояний примесного хромофора имеют вид согласно Ур. (1.5), которое сокращенно можно записать как:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hat{T} + \hat{U}_0, \\ \hat{H}_1 &= \hat{T} + \hat{U}_1,\end{aligned}\tag{4.1}$$

где \hat{T} – оператор кинетической энергии, а индексы «0» и «1» соответствуют электронным состояниям S_0 и S_1 примесного хромофора. Опустив электронные индексы для упрощения записи, такой гамильтониан можно представить относительно ядерных координат \mathbf{R} в следующей форме:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(\sum_{n,i} P_{n,i}^2 + \sum_{n,i,m,j} R_{n,i} U_{n,i,m,j} R_{m,j} \right), \quad (4.2)$$

где $P_{n,i}$ – импульс, $U_{n,i,m,j}$ – силовая матрица, индексы n, m относятся к атому/молекуле, i, j обозначают трансляционные и ориентационные степени свободы. Переходя от рассмотрения в ядерных координатах и импульсах к координатам и импульсам, соответственно, нормальных мод R_q и P_q , имеем, что

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_q (P_q^2 + R_q^2 \omega_q^2), \quad (4.3)$$

причем

$$\begin{aligned} R_{n,i} &= \sum_q u(ni, q) R_q, \\ P_{n,i} &= \sum_q u(ni, q) P_q. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Адиабатический гамильтониан может быть записан и в терминах операторов рождения/уничтожения фононов b_q^+ / b_q^- :

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_q \hbar \omega_q \left(b_q^- b_q^+ + \frac{1}{2} \right), \quad (4.5)$$

где

$$b_q^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{dQ_q} + Q_q \right), \quad b_q^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{dQ_q} + Q_q \right). \quad (4.6)$$

Здесь Q_q – безразмерный координаты, связанные с R_q как

$$Q_q = \sqrt{\frac{\omega_q}{\hbar}} R_q. \quad (4.7)$$

Ядерные координаты $R_{n,i}$, в свою очередь, выражаются через операторы b_q^- и b_q^+ как

$$R_n = \sum_q u(n, q) \sqrt{\frac{\hbar \omega_q}{2}} (b_q^- + b_q^+). \quad (4.8)$$

Температурное уширение БФЛ является следствием квадратичного ЭФ взаимодействия \widehat{W} , которое имеет следующий вид:

$$\widehat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i,m,j} R_{0,i} (U_{0,i,m,j}^1 - U_{0,i,m,j}^0) R_{m,j} = \frac{1}{2} \sum_{0,i,m,j} R_{0,i} W_{0,i,m,j} R_{m,j}, \quad (4.9)$$

где нижний нулевой индекс относится к исследуемой хромофорной молекуле, а верхние индексы «0» и «1» соответствуют ее электронным состояниям.

Вообще говоря, при точном решении задачи о взаимодействии примесного центра с локальным окружением вид $W_{n,i,m,j}$ должен конкретизироваться в зависимости от типа колебаний, с которыми примесный центр взаимодействует, а также от структуры кристаллической решетки, если речь идет об упорядоченной среде. В то же время, в неупорядоченных матриц расположение атомов не может быть заранее известно, а потому имеет смысл начать с рассмотрения взаимодействия с ближайшими «соседями», считая, что:

$$W_{0,i,m,j} = \begin{cases} W, & \text{для всех } i, j \text{ если } m = 1, \\ 0, & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \quad (4.10)$$

Основное уравнение теории Осадько, позволяющее описать температурное уширение БФЛ примесного центра $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$, имеет следующий вид (уравнение (1.20)) [40,41]:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln[1 + 4n(\omega)[n(\omega) + 1]W^2\Gamma_1(\omega)\Gamma_0(\omega)]d\omega,$$

где $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$, спектральные фононные функции $\Gamma_{0,1}(\omega)$ относятся к S_0 и S_1 состояниям примесного центра, соответственно. Эти функции имеют смысл среднеквадратичного смещения относительного положения примесного центра и близлежащего атома или молекулы:

$$\Gamma_{0,1}(\omega) = \sum_q \frac{\hbar}{2M\omega_q} [u_{n=0}^{0,1}(q) - u_{m=1}^{0,1}(q)]^2. \quad (4.11)$$

Здесь в правой части уравнения верхние индексы относятся к электронным состояниям, кроме того, положено, что атомы/молекулы в рассматриваемой системе, в том числе и примесный центр, обладают одинаковой массой M . Подобное упрощение на первый взгляд не является бесспорным, однако, как было показано в работах по теоретическим исследованиям точечных дефектов в кристаллических решетках, изменения как в массе дефекта, так и в силовых константах, приводят к качественно идентичному преобразованию нормальных мод [156], а значит разницу в массе можно включить в W .

Рассмотренные выше функции $\Gamma_{0,1}(\omega)$ удовлетворяют следующему условию нормировки:

$$\int_0^{\infty} \omega \Gamma_{0,1}(\omega) d\omega = \pi. \quad (4.12)$$

Связь между $\Gamma_1(\omega)$ и $\Gamma_0(\omega)$ записывается как

$$\Gamma_1(\omega) = \frac{\Gamma_0(\omega)}{[1 - W\Omega_0(\omega)]^2 + [W\Gamma_0(\omega)]^2}, \quad (4.13)$$

где интеграл

$$\Omega_0(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu \Gamma_0(\nu)}{\omega^2 - \nu^2} d\nu \quad (4.14)$$

вычисляется в смысле главного значения.

4.2 Электрон-фононное взаимодействие примесного центра с единичной квазилокализованной модой

Низкочастотные квазилокализованные моды принято считать основной причиной оптической дефазировки в стеклах, а в отдельных случаях – также и в некоторых кристаллических средах. Как правило, под НЧМ понимается колебание определенной частоты ω_0 имеющее конечное время жизни τ_0 . Функция $\Gamma_0(\omega)$ для

НЧМ должна иметь форму близкую к Лоренцеву профилю, центрированному относительно ω_0 и с шириной на полувысоте равной $\gamma_0 = 1/\tau_0$ [94].

Рассматривая вопрос о взаимодействии примесного центра с НЧМ, необходимо выбрать такую форму $\Gamma_0(\omega)$, которая была бы нормируема в исследуемом диапазоне ω , а кроме того, не вызывала бы расходимости интеграла при $\omega \rightarrow 0$. С учетом этих требований разумным является выбор $\Gamma_0(\omega)$ в виде разности двух профилей Лоренца [157]:

$$\Gamma_0(\omega) = \frac{\gamma_0}{2\omega_0} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_0/2)^2} - \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + (\gamma_0/2)^2} \right]. \quad (4.15)$$

Спектральная функция, описываемая таким выражением, незначительно отличается от Лоренцева контура при любых $\omega_0 \gtrsim \gamma_0$ (см. Рисунок 4.1), причем эти параметры имеют такой же смысл, как и в случае обычного лоренциана: ω_0 соответствует положению максимума пика, а γ_0 определяет его полную ширину на полувысоте. Немаловажным также является тот факт, что вид фононной функции (4.15) позволяет аналитически вычислить $\Omega_0(\omega)$:

$$\Omega_0(\omega) = \frac{1}{\omega_0} \left[\frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_0/2)^2} - \frac{\omega + \omega_0}{(\omega + \omega_0)^2 + (\gamma_0/2)^2} \right]. \quad (4.16)$$

При помощи уравнения (4.13) несложно получить $\Gamma_1(\omega)$:

$$\Gamma_1(\omega) = \frac{\gamma_0}{2\omega_1} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_1)^2 + (\gamma_0/2)^2} - \frac{1}{(\omega + \omega_1)^2 + (\gamma_0/2)^2} \right]. \quad (4.17)$$

где ω_1 определяется через ω_0 и константу квадратичного ЭФ взаимодействия W :

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 + 2W}. \quad (4.18)$$

Константа W здесь может принимать как положительные, так и отрицательные значения, при условии, что последние удовлетворяют тривиальному условию $\omega_1 > 0$. Как следует из уравнения (4.17), функция $\Gamma_1(\omega)$ по форме идентична $\Gamma_0(\omega)$, однако сдвинута относительно нее на некоторую частоту. Такое поведение $\Gamma_1(\omega)$ отражает основные принципы модели НЧМ: фактически рассматривается одиночная квази-

монохроматическая мода, конечная спектральная ширина γ_0 которой вводится феноменологически как результат конечного времени жизни такого колебания. Переход $\Gamma_0(\omega) \rightarrow \Gamma_1(\omega)$ можно рассматривать по аналогии с простейшей моделью гармонического осциллятора: изменение силовой константы просто приводит к изменению частоты его единственной нормальной моды. С учетом (4.15) и (4.17) температурно-зависимое уширение БФЛ $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ приобретает следующий окончательный вид:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \ln [1 + 4n(\omega)[n(\omega) + 1] \frac{4W^2\gamma_0^2\omega^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_0/2)^2} \times \frac{1}{\{(\omega + \omega_0)^2 + (\gamma_0/2)^2\}\{(\omega - \omega_1)^2 + (\gamma_0/2)^2\}\{(\omega + \omega_1)^2 + (\gamma_0/2)^2\}}] \quad (4.19)$$

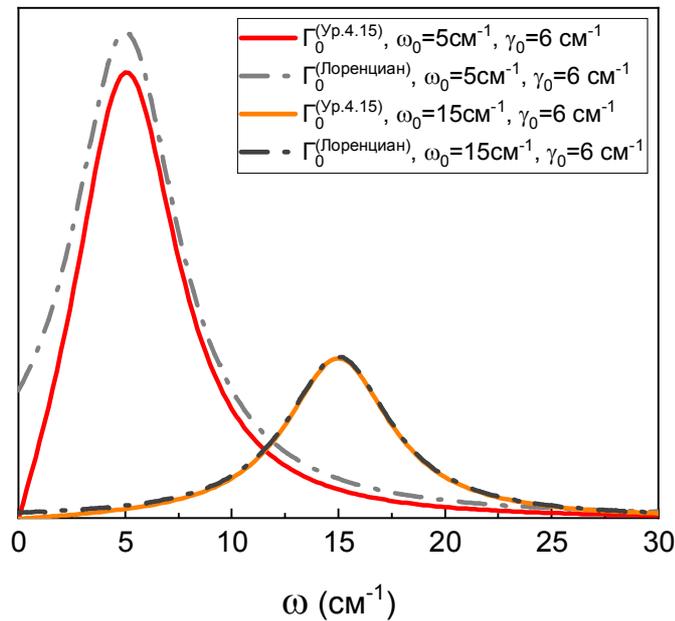


Рисунок 4.1 – Сравнение Лоренцева контура (штрихпунктирные линии) и функции $\Gamma_0(\omega)$, соответствующей уравнению (4.15) (сплошные линии), для случаев, когда $\omega_0 > \gamma_0$ и когда $\omega_0 \lesssim \gamma_0$.

4.3 Вывод приближения слабой связи из общей теории электрон-фононного взаимодействия

Уравнение (1.19)

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = B \frac{\exp(-\hbar\bar{\omega}/kT)}{[1 - \exp(-\hbar\bar{\omega}/kT)]^2},$$

которое первоначально было выведено в рамках теории возмущений [39], можно получить и из теории Осадько. Принято полагать [33], что переход от уравнения общей теории (1.20) с $\Gamma_{0,1}(\omega)$ лоренцевой формы к приближению слабой связи (1.19) справедлив, если $\omega_0 \approx \omega_1 \approx \bar{\omega}$ и выполняется условие

$$\frac{W}{\omega_0\gamma_0} \ll 1. \quad (4.20)$$

В последнем, однако, содержится некоторое противоречие: оно выполняется тем точнее, чем больше величина γ_0 , однако для больших γ_0 значения $n(\omega)$ в диапазоне от $n(\omega_0 - \gamma_0)$ до $n(\omega_0 + \gamma_0)$ будут существенно различаться, следовательно, вынесение логарифма из-под знака интеграла в формуле (1.19) уже может оказаться некорректным.

Рассмотрим вывод приближения слабой связи (1.19) из основного уравнения общей теории Осадько (1.20) более подробно. Необходимо, чтобы два условия были выполнены: во-первых, должно выполняться условие $\ln(1+x) \approx x$, что подразумевает малость x . Во-вторых, произведение $n(\omega)[n(\omega)+1]$ должно быть медленно меняющейся функцией в окрестности некоторой $\bar{\omega}$, где аргумент логарифмической функции в явном виде отличен от 1. Рассмотрим общий вид $\Gamma_{0,1}(\omega)$ как некоторые пики конечной ширины, не обязательно строго соответствующие Лоренцеву профилю. Потребуем, чтобы максимумы этих пиков ω_0 и ω_1 совпадали с некоторой точностью:

$$\omega_0 \approx \omega_1 \approx \bar{\omega} \approx \frac{\omega_0 + \omega_1}{2}. \quad (4.21)$$

Далее, введем $\Delta\omega$ как эффективную ширину $\Gamma_{0,1}(\omega)$ так, что

$$\Gamma_{0,1}(\bar{\omega} \pm \Delta\omega) \ll \Gamma_{0,1}(\bar{\omega}). \quad (4.22)$$

Очевидно, что так как в выражение (1.20) входит произведение $\Gamma_0(\omega)\Gamma_1(\omega)$, то с учетом (4.21) имеет смысл рассматривать лишь $\omega_{0,1}$, удовлетворяющие следующему условию:

$$|\omega_1 - \omega_0| \ll \Delta\omega. \quad (4.23)$$

Переходя от интегрирования к суммированию в (4.12) получаем, что $\int_0^\infty \omega \Gamma_{0,1}(\omega) d\omega \approx \bar{\omega} \Gamma_{0,1}(\bar{\omega}) \Delta\omega = \pi$. Так как условие разложения логарифмической функции в (1.20) в ряд выглядит как

$$4n(\omega)[n(\omega) + 1]W^2\Gamma_0(\omega)\Gamma_1(\omega) \ll 1, \quad (4.24)$$

то, учитывая, что $\Gamma_{0,1}(\omega) \lesssim \Gamma_{0,1}(\bar{\omega})$, можно прийти к следующему неравенству относительно параметров $\bar{\omega}$, $\Delta\omega$ и W :

$$\frac{4\pi^2 W^2}{\bar{\omega}^2 (\Delta\omega)^2} n(\omega)[n(\omega) + 1] \ll 1. \quad (4.25)$$

В левой части неравенства (4.25) в явном виде зависит от частоты фонона ω лишь произведение $n(\omega)[n(\omega) + 1]$. Его можно вынести его из-под знака интеграла, если предположить, что его изменение $\Delta\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}$ сравнительно невелико для всех ω , где произведение $\Gamma_0(\omega)\Gamma_1(\omega)$ существенно отлично от нуля: $\Delta\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\} \ll n(\omega)[n(\omega) + 1]$. Величину $\Delta\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}$ можно оценить, раскладывая функцию $n(\omega)[n(\omega) + 1]$ в ряд в точке $\omega = \bar{\omega}$. Можно показать (см. Приложение А), что, ограничившись вычислением производных второго порядка, возможно дать следующую оценку $\Delta\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}$:

$$\begin{aligned} & \Delta\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\} \approx \\ & \approx n(\bar{\omega})[n(\bar{\omega}) + 1] \left[1 + \left(\frac{\omega - \bar{\omega}}{\bar{\omega}} \right) \sqrt{4 + \frac{\bar{\omega}^2}{T^2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\omega - \bar{\omega}}{\bar{\omega}} \right)^2 \left(4 + \frac{\bar{\omega}^2}{T^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.26)$$

где для удобства записи положено, что $\hbar = k = 1$. Если считать произведение $\Gamma_0(\omega)\Gamma_1(\omega)$ симметричным относительно $\bar{\omega}$, что справедливо с учетом сделанных выше предположений, то второе слагаемое в (4.26), линейное относительно ω , не будет давать вклад в значение интеграла. Отсюда следует, что

$$\frac{\Delta\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}}{n(\omega)[n(\omega) + 1]} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\omega - \bar{\omega}}{\bar{\omega}} \right)^2 \left(4 + \frac{\bar{\omega}^2}{T^2} \right) \ll 1. \quad (4.27)$$

Максимальное значение величины $|\omega - \bar{\omega}|$ исходя из смысла $\Delta\omega$ приблизительно равняется сумме $\Delta\omega + |\omega_1 - \omega_0|$. Таким образом, неравенство (4.27) можно переписать как

$$\frac{(\Delta\omega)^2}{2\bar{\omega}^2} \left(4 + \frac{\bar{\omega}^2}{T^2} \right) \ll 1. \quad (4.28)$$

Если критерии (4.23), (4.25) и (4.28) выполнены, то выражение (1.20) переходит в приближение слабой связи:

$$\gamma_{\text{эф}}(T) \approx \frac{\pi W^2}{\bar{\omega}^2 \Delta\omega} n(\omega)[n(\omega) + 1]. \quad (4.29)$$

При $\Delta\omega = \pi\gamma_0/2$ и

$$B = \frac{\pi W^2}{\bar{\omega}^2 \Delta\omega} = \frac{2W^2}{\bar{\omega}^2 \gamma_0} \quad (4.30)$$

выражение (4.29) точно соответствует выражению (1.19).

С учетом (4.29) неравенство (4.25) можно переписать относительно $\gamma_{\text{эф}}(T)$:

$$\frac{4\pi\gamma_{\text{эф}}(T)}{\Delta\omega} \ll 1. \quad (4.31)$$

Такая запись является более удобной для оценки применимости приближения слабой связи на основе экспериментально измеренных данных. Выведенные нами критерии применимости для модели взаимодействия с НЧМ частоты $\bar{\omega}$ и ширины пика на полувысоте γ_0 выглядят следующим образом:

$$\frac{2W^2}{\pi\bar{\omega}^2\gamma_0^2} = \frac{B}{\pi\gamma_0} \ll 1, \quad (4.32)$$

$$\left(\frac{\gamma_0}{\bar{\omega}} \right)^2 \left(4 + \frac{\bar{\omega}^2}{T^2} \right) \ll 1, \quad (4.33)$$

$$\frac{8\gamma_{\text{эф}}(T)}{\gamma_0} \ll 1. \quad (4.34)$$

Полученные неравенства (4.32) – (4.34) являются куда более требовательными к параметрам $\bar{\omega}$, γ_0 и W чем критерий (4.20). Положив, например, что $\gamma_0 = \omega_0 = 50$ см⁻¹, а $W = 25$ см⁻², легко можно убедиться, что неравенство (4.20) выполняется, в то время как критерий (4.33) – нет.

Нельзя не отметить и определенную противоречивость критериев (4.32) – (4.34). Так, (4.32) и (4.34) точнее выполняются для больших значений γ_0 , однако, в этом случае встает вопрос о выполнимости неравенства (4.33). Вообще говоря, дать полностью корректную оценку величины γ_0 затруднительно. В исследованиях, посвященных изучению времен жизни фононов в кристаллах τ_0 , последние находятся в диапазоне от пико- до наносекунд, причем меньшие времена жизни (а значит – большие γ_0) характерны именно для высокочастотных колебаний оптического типа [158–160] и, как считается, убывают с частотой фонона как $\sim \omega^{-5}$ [161]. Еще одним методом определения γ_0 является анализ ширин пиков в ФК. Так, в работе [90] для кристаллической матрицы *n*-декана было обнаружено $\gamma_0 = 1.5$ см⁻¹, в работе [162] $\gamma_0 = 2.2$ см⁻¹ для бензойной кислоты, в [97] – $\gamma_0 = 4.6$ см⁻¹ для *n*-октана. Во всех этих случаях значения τ_0 составляют единицы пкс.

Как следует из неравенства (4.34), значения γ_0 порядка единиц см⁻¹ делают приближение слабой ЭФ связи формально неприменимым для полноценного анализа температурного уширения БФЛ большого числа примесных молекул, введенных в распространенные в спектроскопии примесного центра неупорядоченные матрицы. Так, например, в работе [135] исследование оптической дефазировки для 7 различных систем хромофор/матрица показало, что значение однородной ширины БФЛ достигает 0.3 см⁻¹ уже при $T \sim 10 - 12$ К, тем самым ставя под сомнение выполнение (4.34) даже при сравнительно низких температурах. Для полученных в той же работе значений $B \sim 0.7 - 9$ см⁻¹ выполнение критерия (4.32) также не выглядит бесспорным. Принимая во внимание значения $\bar{\omega}$ в диапазоне 7 – 30 см⁻¹, аналогичный вывод можно сделать и относительно выполнимости неравенства (4.33), особенно при температурах в пределах уже упомянутых 10 – 12 К.

4.4 Особенности анализа температурно-зависимых спектров одиночных примесных молекул

В Главе 2 настоящей диссертации была описана методика определения ширины БФЛ $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$. Однако, приведенные там рассуждения касались БФЛ, уширенных исключительно однородно. Как было показано в Главе 3, для примесных ОМ в матрице ПИБа характерна СД в диапазоне вплоть до десятков см^{-1} . В рамках стандартной модели ДУС, для ПКС согласно модели Дебая, температурная зависимость вероятностей переходов в ДУС описывается следующими выражениями [163]:

$$k_{12} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right), \quad (4.35)$$

$$k_{21} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{V-A}{kT}\right). \quad (4.36)$$

Здесь k_{12} – вероятность перехода ДУС из «нижнего» состояния $|g\rangle$ в «верхнее» состояние $|e\rangle$, k_{21} – вероятность перехода из $|e\rangle$ в $|g\rangle$ (см. Рисунок 1.7), A – асимметрия ДУС, V – высота потенциального барьера, τ_0 – характерное время релаксации ДУС.

Температурное поведение констант скоростей переходов k_{12} и k_{21} показано на Рисунке 4.2. При расчетах было положено, что $V/K = 100$ К, соотношение A/K принимает значения 25, 50 и 75 К, соответственно. Рисунок 4.2 наглядно демонстрирует причины возникновения асимметрии в спектрах ОМ. Скорость переходов в ДУС из состояния $|e\rangle$ в состояние $|g\rangle$ будет всегда выше скорости обратных переходов в силу того, что в этом случае энергетический переход в ДУС будет приводить к возникновению новых, неравновесных фононов, тогда как в обратном процессе должны быть задействованы именно равновесные фононы, распределенные по энергиям согласно статистике Бозе-Эйнштейна. Экспериментально темпе-

ратурные зависимости k_{12} и k_{21} были исследованы в работе [164], причем наблюдавшиеся в данной работе отклонения от предсказаний уравнений (4.35) и (4.36) можно объяснить отличием ПКС в полимере от дебаевской модели.

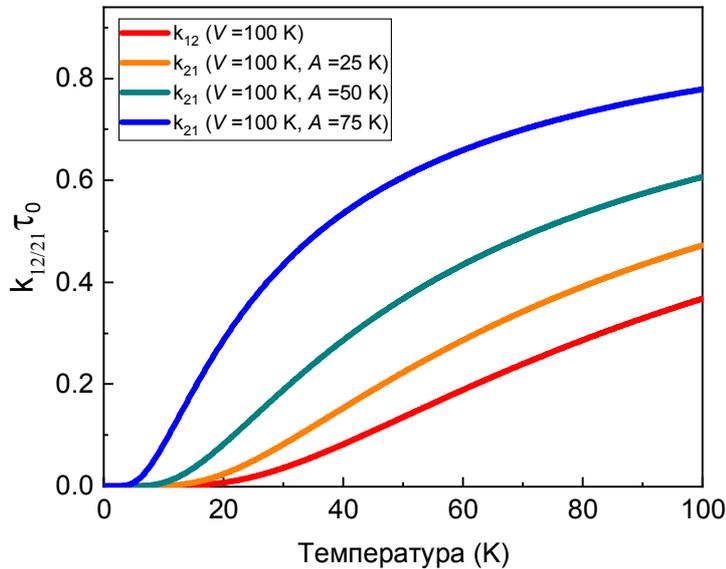


Рисунок 4.2 – Температурное поведение приведенных вероятностей переходов в ДУС из состояния $|g\rangle$ в состояние $|e\rangle$ (k_{12}) и из $|e\rangle$ в $|g\rangle$ (k_{21}). Значения высоты потенциального барьера V и асимметрии ДУС A приведены в градусах кельвина.

Рост скорости СД с возрастанием температуры ставит очень серьезную задачу при анализе спектров: необходимо отобрать именно те ОМ, БФЛ которых с высокой достоверностью можно считать уширенными исключительно однородно. В связи с этим, акцент в анализе экспериментальных результатов сместился от статистического анализа большого массива данных [114] в сторону более тщательной выборки спектров ОМ. Для этого были отобраны спектры, которые удовлетворяли следующим условиям:

- 1) Наличие БФЛ в спектрах при температурах как минимум до 40 К.
- 2) Монотонно возрастающие значения $\gamma_{ЭФ}(T)$ во всем температурном диапазоне.
- 3) Отсутствие двух и более близкорасположенных БФЛ в одном спектре.

- 4) Отсутствие «расщепленных» БФЛ. Исключения составляли температуры >40 К, при условии значительной разницы в интенсивности пиков, когда в спектрах начинают проявляться ФК.
- 5) Отсутствие несимметричных «зауженных» пиков.
- 6) Стабильность пространственных координат исследуемых ОМ.

Всего было измерено 138 температурных зависимостей спектров, удовлетворяющих первому критерию, однако, как оказалось, большая часть из них не удовлетворяет приведенному выше критерию (2). Именно плавное возрастание ширины БФЛ с ростом температуры, что, согласно уравнению (1.19) является прямым следствием температурного поведения $n(\omega)$, можно считать главным условием того, что исследуемые спектры свободны от влияния широкодиапазонной СД. Невыполнение этого условия всегда сопровождается проявлением в спектрах отличительных особенностей, приведенных на Рисунке 4.3. Так, на вкладке (а) – спектр, состоящий из нескольких БФЛ, подверженных эффекту «спектрального сужения». Этот эффект заключается в переходе ОМ в неизлучающее состояние в процессе ее возбуждения. Наиболее вероятное объяснение – изменение самой частоты резонансного поглощения вследствие СД. Более отчетливо этот эффект различим на вкладке (в). Достаточно показательный случай приведен на вкладках (ж) и (з): две близко расположенные БФЛ при повышении температуры уширяются и становятся спектрально неразрешимыми.

На вкладках (б), (г), (д) и (е) спектры достаточно сложной формы, которую затруднительно однозначно разложить на сумму пиков. Причину возникновения контуров несимметричной ломаной формы и связанную с ними ошибку в определении ширины БФЛ можно качественно проиллюстрировать, если предположить, что число фотонов, поглощаемых ОМ в единицу времени не строго постоянно, а претерпевает некоторые флуктуации. Такой феномен имеет место, когда примесная взаимодействует с неравновесными ДУС [33], время жизни состояний которых по порядку величины приближается к времени накопления сигнала ПЗС-камерой.

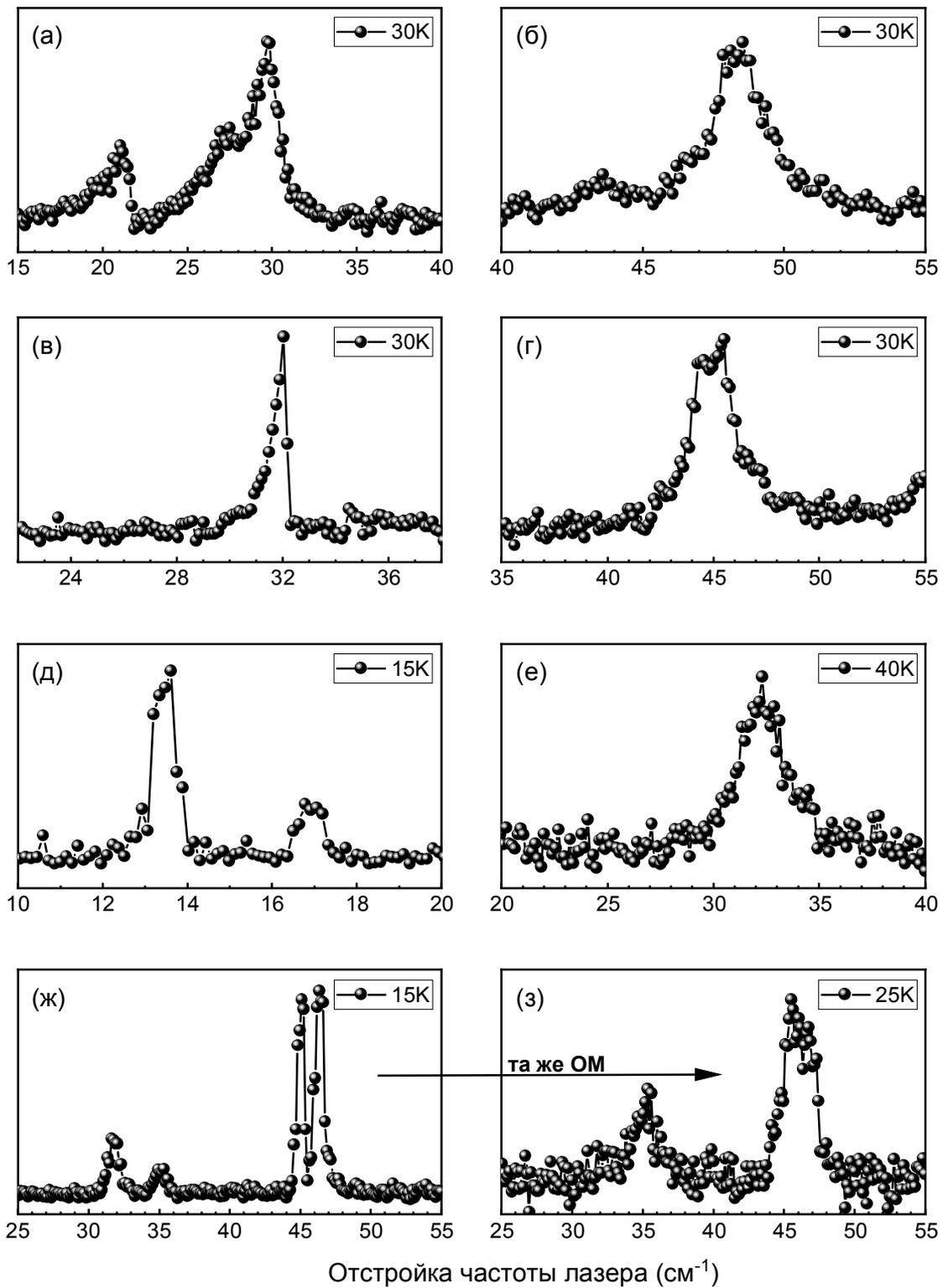


Рисунок 4.3 – Примеры спектров одиночных молекул, искаженных спектральной диффузией.

Результаты моделирования спектров, состоящих из двух БФЛ, показаны на Рисунке 4.4. Здесь флуктуации времен жизни ДУС реализуются через введение флуктуирующего коэффициента поглощения ОМ, принимающего несколько различные псевдослучайные значения согласно нормальному распределению на каждом шаге перестройки возбуждающего лазера. Амплитуда таких флуктуаций при моделировании задавалась отношением среднеквадратичного отклонения σ к величине математического ожидания μ .

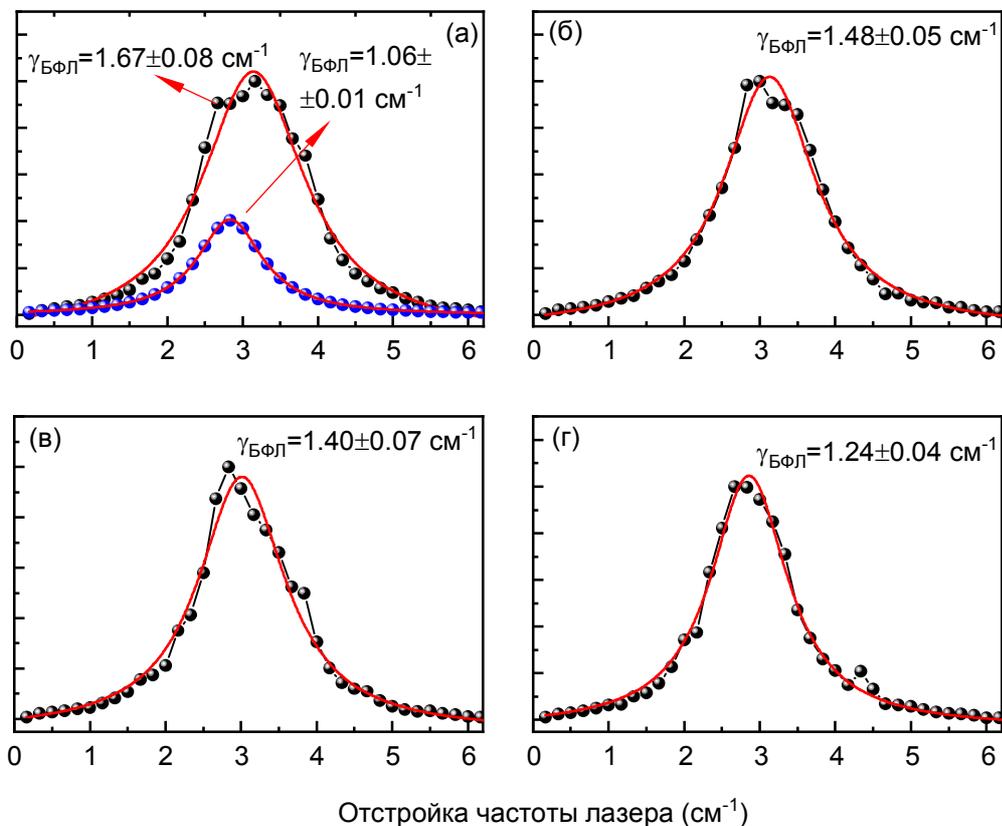


Рисунок 4.4 – Модельные спектры возбуждения флуоресценции ОМ, взаимодействующей с неравновесной ДУС. Однородная ширина БФЛ здесь составляет 30 ГГц ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$), величина спектральной диффузии – 20 ГГц ($\sim 0.67 \text{ см}^{-1}$). Флуктуации времени жизни состояний ДУС задаются отношением параметров нормального распределения $\sigma/\mu = 0.2$. На вкладке (а) – соотношение средних интенсивностей БФЛ равно 1, на (б) – 1.43, на (в) – 2.5, на (г) – 5. Сплошные красные линии – результат аппроксимации спектров контуром Лоренца.

Спектры на Рисунке 4.4 состоят из двух БФЛ с однородной шириной 30 ГГц ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$), отстоящих друг от друга на 20 ГГц ($\sim 0.67 \text{ см}^{-1}$). Соотношение σ/μ здесь

бралось равным 0.2 для ДУС в состоянии, соответствующему «левому» положению БФЛ. Вероятности обнаружить БФЛ в «правом» положении вычислялись исходя из тривиального соображения, что суммарная вероятность обнаружить БФЛ в одном из положений равна единице. Отношение интенсивностей «левой» БФЛ к «правой» на разных вкладках Рисунках 4.4 различное и составляет 1 для (а), 1.43 для (б), 2.5 для (в), 5 для (г), что с физической точки зрения соответствует различным соотношениям k_{21}/k_{12} (см. Рисунок 4.2). Пуассоновский шум на спектры для наглядности не накладывался. Примечательно, что во всех смоделированных спектрах визуально невозможно выделить два отдельных пика, и, хотя формально все 4 спектра аппроксимируются одиночным профилем Лоренца (сплошная красная линия) с достаточной высокой точностью, по мере роста относительной интенсивности «правого» пика ошибка в измерении однородной ширины БФЛ ожидаемо нарастает.

Что интересно, присутствие изломов в измеряемых спектрах не обязательно говорит о существенном вкладе СД в измеряемую ширину БФЛ. Такой пример приведен на Рисунке 4.5:

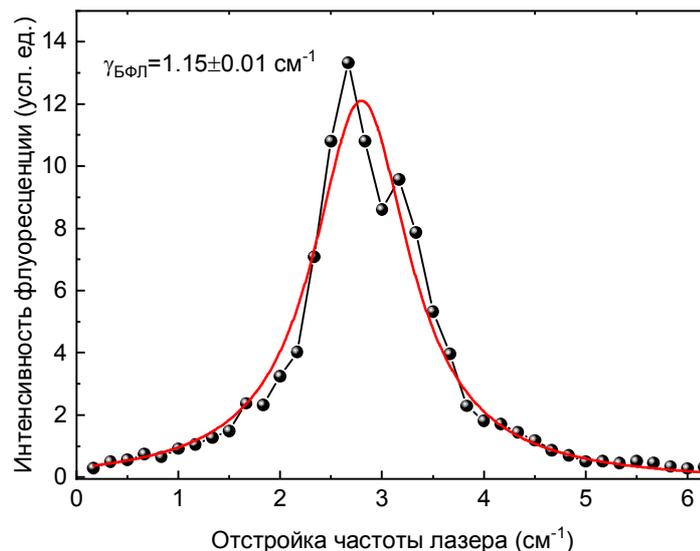


Рисунок 4.5 – Модельный спектр, состоящий из двух БФЛ одинаковой ширины 30 ГГц ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$). Расстояние между БФЛ – 10 ГГц, соотношение их интенсивностей – 5, $\sigma/\mu = 0.5$. Красная сплошная линия – аппроксимация профилем Лоренца.

Здесь приведен модельный спектр, где БФЛ такой же ширины как на Рисунке 4.4 демонстрирует спектрально неразрешимый прыжок с $\nu = 10$ ГГц (~ 0.33 см⁻¹). Соотношение интенсивностей БФЛ здесь равно 5, амплитуда флуктуаций времени жизни состояний ДУС увеличена и соответствует $\sigma/\mu = 0.5$.

При взгляде на Рисунок 4.5 может создаться впечатление, что спектр состоит из двух спектральных линий несколько различной интенсивности, однако такой вывод будет неверен. Подобная форма спектра преимущественно именно сильными флуктуациями коэффициента поглощения. Вычисление ширины БФЛ $\gamma_{\text{БФЛ}}$ при помощи аппроксимации профилем Лоренца, здесь приводит лишь к сравнительно небольшой относительной ошибке ($\sim 8.5\%$) относительно $\gamma_{\text{БФЛ}}$ для однородной БФЛ (см. Рисунок 4.2(a)).

4.5 Анализ температурного уширения бесфононных линий молекул ТБТ в ПИБе в рамках взаимодействия с НЧМ

В настоящем параграфе проводится детальный анализ температурного уширения молекул ТБТ в матрице ПИБа с применением как общей теории ЭФ взаимодействия Осадько, так и приближения слабой связи. Рассмотренные молекулы удовлетворяют всем описанным выше требованиям к спектрам, демонстрируют высокое соотношение сигнал/шум и покрывают температурный диапазон от 15 до 67 К. В настоящем параграфе и далее эти молекулы будут для удобства обозначаться литерами «А», «Б» и «В». Дополнительно будет рассмотрена еще одна молекула (обозначенная как «Г»), спектры которой были измерены ранее Наумовым А.В. и коллегами на экспериментальной установке с узкополосным (~ 2 МГц) возбуждением [155]. Цель анализа результатов более ранних экспериментов здесь состоит в том, чтобы как рассмотреть температурный диапазон в пределах 9 – 25 К, так и убе-

даться в независимости делаемых в Главе выводов от характеристик экспериментальной установки. Для всех рассмотренных молекул сначала вычислялась однородная ширина БФЛ $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$ согласно процедуре, описанной в Главе 2. Далее из $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$ вычитался вклад от взаимодействия с ДУС, рассчитанный как $\gamma_{\text{ДУС}}(T) = bT^a$, $b = 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ и $a = 1.1$ [38].

Молекула А.

Спектры возбуждения флуоресценции для молекулы А представлены на Рисунке 4.6:

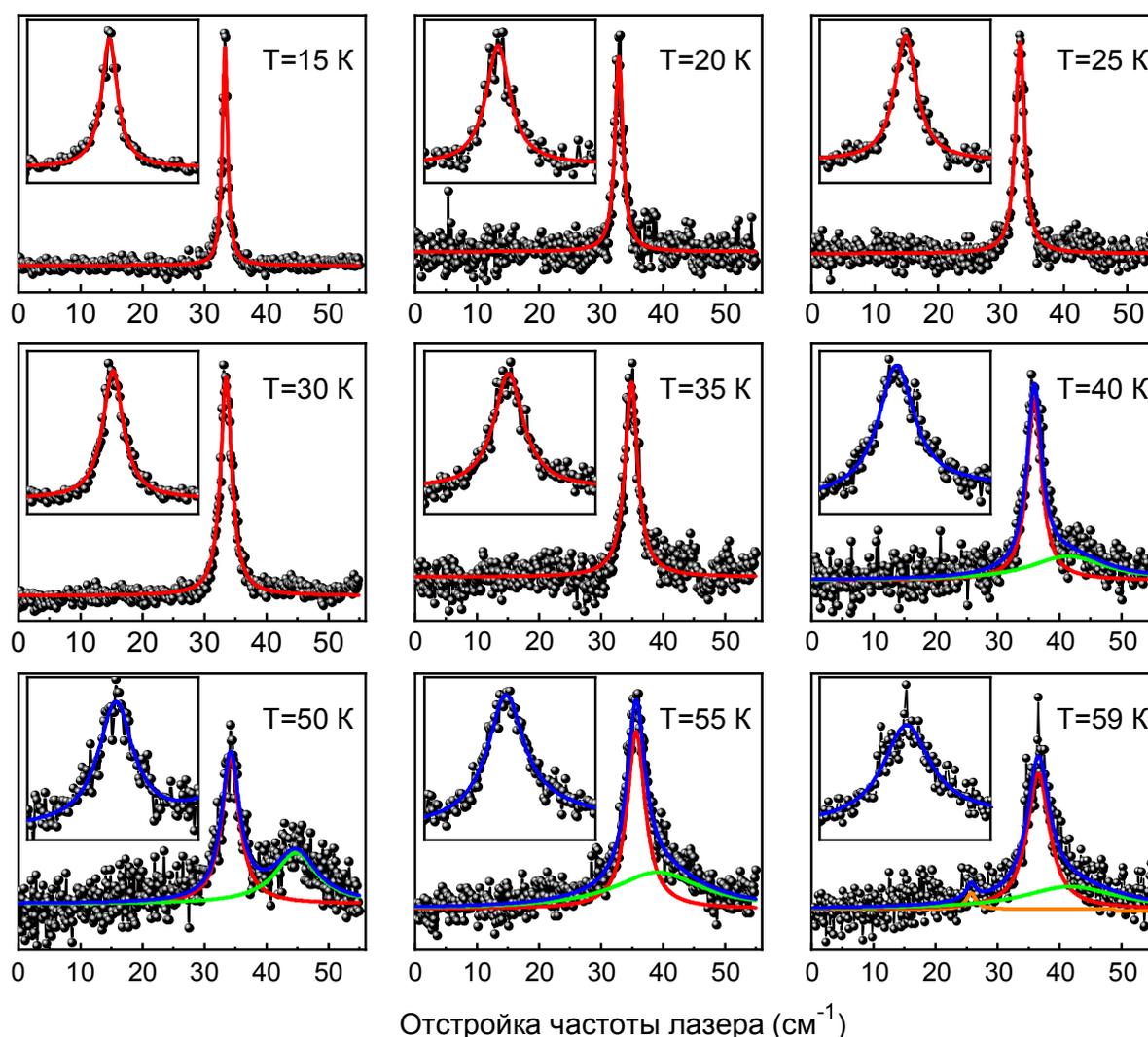


Рисунок 4.6 – Спектры возбуждения флуоресценции молекулы А при различных температурах. Сплошные линии – результат аппроксимации профилем Лоренца, либо суммой двух профилей (синяя линия). На вставках показаны БФЛ в увеличенном масштабе.

Температурный диапазон для измерений был выбран от 15 К, чтобы минимизировать влияние ряда погрешностей, обусловленных параметрами эксперимента. Такие погрешности могут быть вызваны существованием зависимости ширины лазерной линии $\gamma_{\text{лаз}}$ от длины волны возбуждения, возможным наличием СД в диапазоне единиц – десятков ГГц, возможной ошибкой вычисления $\gamma_{\text{дус}}(T)$ вследствие использования усредненных по ансамблю данных.

Показанные на Рисунке 4.6 спектры аппроксимировались контуром Лоренца до температуры 35 К включительно и суммой двух Лоренцианов при температурах от 40 К и выше. Необходимость использования суммы Лоренцианов обусловлена возникновением явной асимметрии в спектре, что, по-видимому, вызвано присутствием в спектре ФК. Наблюдаемое здесь ФК практически лишено какой-либо структуры из-за того, что его форма является результатом свертки с достаточной широкой БФЛ, кроме того, она усложнена из-за вклада многофононных процессов, уже проявляющих себя при температурах в десятки К. Принято считать, что такое ФК должно иметь форму близкую к Гауссовой [82], а с учетом его невысокой интенсивности и хорошего совпадения результата аппроксимации с экспериментальными данными, замена Лоренцева профиля на Гауссов в данном случае не приводит к возникновению существенной ошибки при определении $\gamma_{\text{БФЛ}}(T)$.

Вклад ЭФ взаимодействия $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ в однородное уширение БФЛ молекулы *A* показан на Рисунке 4.7. Зависимость $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ для этой молекулы практически во всем исследуемом температурном диапазоне близка к $T^{0.9}$, а потому не может быть успешна аппроксимирована приближением слабой связи (Ур. (1.12)). В тоже время общая теория Осадько позволяет ее успешно описать в рамках рассмотрения взаимодействия с НЧМ (Ур. 4.19). Значения параметров W , γ_0 , $\omega_{0,1}$ здесь получены фактически в результате подгонки, без привлечения регрессионного анализа. Незначительные изменения значений одновременно всех трех параметров, не приводящие к существенному изменению вычисляемой кривой, здесь возможны. В то же время применение уравнения (4.19) представляет интерес именно с позиции изучения ка-

чественной картины температурного уширения БФЛ, и о решении обратной спектроскопической задачи с целью получения точных значений параметров речь здесь пока не идет. Приближение слабой связи при тех же параметрах предсказывает куда большие величины $\gamma_{ЭФ}(T)$, что не удивительно, так как формальные критерии применимости уравнения (1.19), выведенные в 4.3, здесь не выполняются.

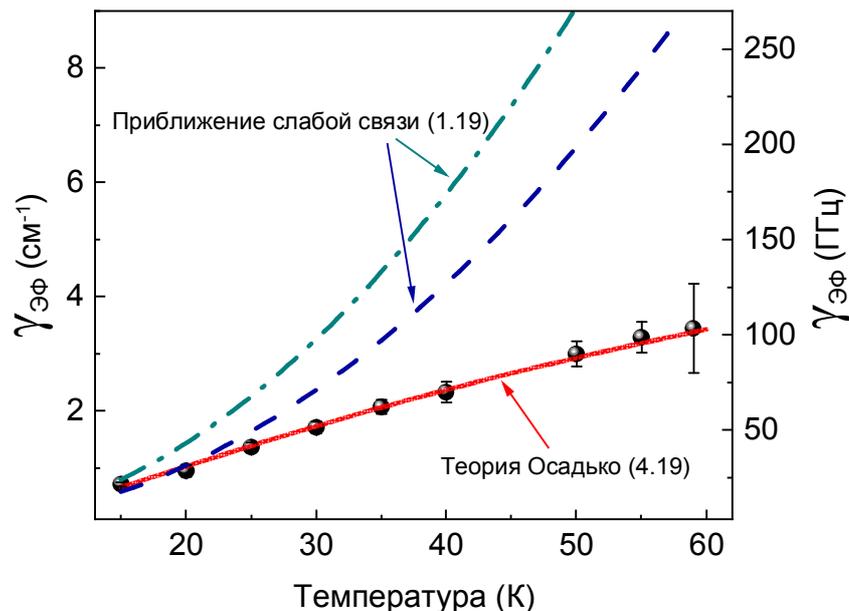


Рисунок 4.7 – Вклад ЭФ взаимодействия с НЧМ в уширение БФЛ молекулы А. Черные точки – экспериментальные значения. Сплошная линия – теоретическая кривая, вычисленная согласно Ур. (4.19) со следующими значениями параметров: $\omega_0 = 5.16 \text{ cm}^{-1}$, $W = 5 \text{ cm}^{-2}$ and $\gamma_0 = 6.8 \text{ cm}^{-1}$. Штриховая линия – теоретическая зависимость, вычисленная согласно Ур. (1.19) с $B = 0.2 \text{ cm}^{-1}$ и $\bar{\omega} = \omega_1 = 6.05 \text{ cm}^{-1}$. Штрихпунктирная линия – аналогичная зависимость с $B = 0.2 \text{ cm}^{-1}$ и $\bar{\omega} = \omega_0 = 5.16 \text{ cm}^{-1}$.

Молекулы Б и В.

Куда более распространенный среди молекул ТБТ в ПИБе вид зависимости $\gamma_{ЭФ}(T)$ [37,135,155] был обнаружен для молекул Б и В. Первая молекула примечательна детектированием БФЛ при рекордных температурах вплоть до 67 К. Для второй молекулы удалось зарегистрировать спектры лишь до 40 К, но с несколько более плавной зависимостью $\gamma_{ЭФ}(T)$. Спектры возбуждения флуоресценции для молекулы Б представлены на Рисунке 4.8:

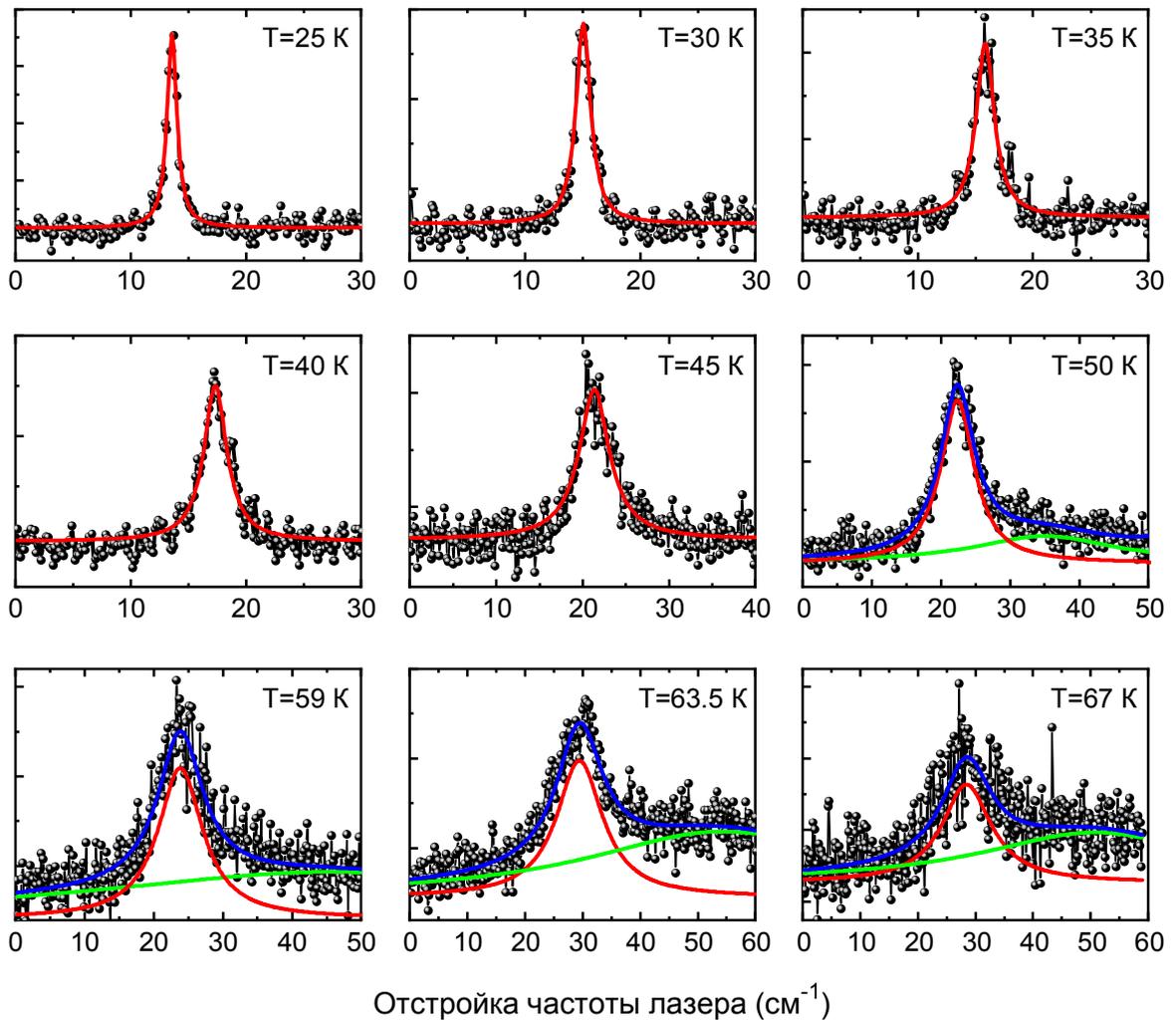


Рисунок 4.8 – Спектры возбуждения флуоресценции молекулы *B* при различных температурах. Сплошные линии – результат аппроксимации профилем Лоренца, либо суммой двух профилей (синяя линия). Бесфононные линии для данной молекулы при температурах < 25 K обнаружены не были.

Для обеих молекул $\gamma_{\text{эф}}(T)$ хорошо описывается приближением слабой связи. Для молекулы *B* (см. Рисунок 4.9) при аппроксимации уравнением (1.19) (сплошная линия) были получены следующие значения параметров: $\bar{\omega} = 49.9 \pm 7.6$ см^{-1} и $B = 12.4 \pm 4.7$ см^{-1} . Однако, выводы о том, что для данной молекулы имеет место слабое взаимодействие с одиночной НЧМ, не подтверждаются теорией Осадько. Штрихпунктирные линии на Рисунке 4.9 демонстрирует расчет при помощи Ур. (4.19) с $\omega_0 = \bar{\omega} = 49.9$ см^{-1} , γ_0 равными 2, 5, 20 см^{-1} и соответствующими $W =$

$\pm\sqrt{B\gamma_0\bar{\omega}^2/2}$. Хотя, при фиксированном $\bar{\omega}$ одному и тому же B могут соответствовать бесконечное число пар значений W и γ_0 , их вариация все равно не позволяет добиться хоть сколько-нибудь приемлемого согласия с экспериментальными данными. Значения $\gamma_{ЭФ}(T)$, предсказываемые уравнением (4.19), возрастают по мере роста γ_0 , но вместе с γ_0 растет по модулю и константа связи W . Последнее приводит к появлению серьезных отличий в значениях частоты НЧМ для основного и возбужденного состояний хромофорной молекулы (см. уравнение (4.18)), что не удовлетворяет условию (4.21) и, более того, принципиально противоречит главному выводу вытекающему из приближения слабой связи: в рассматриваемом случае примесная ОМ явно оказывает влияние на колебательную динамику матрицы.

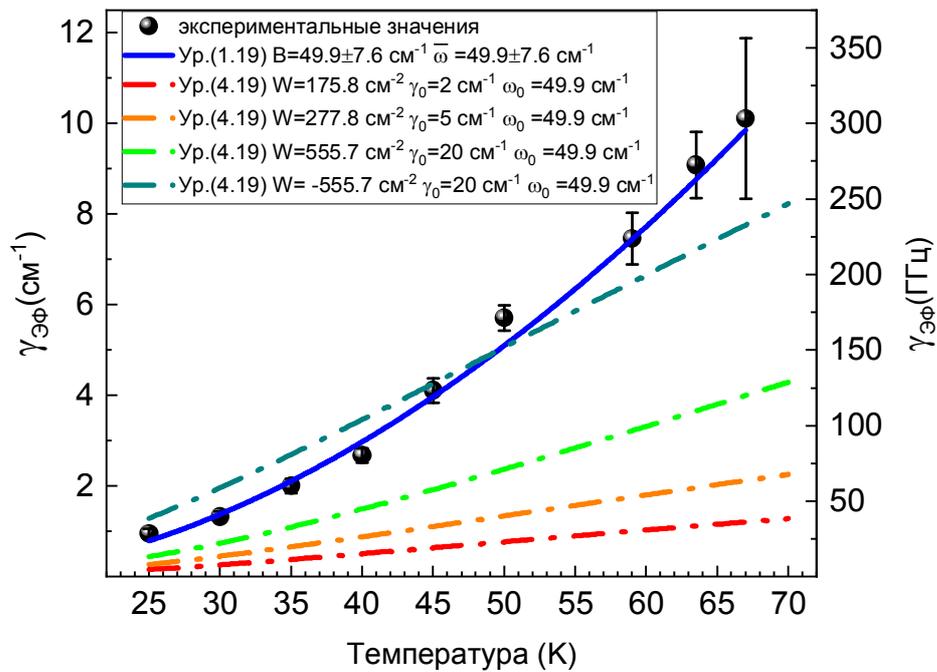


Рисунок 4.9 – Вклад ЭФ взаимодействия в уширение БФЛ молекулы *B*. Черные точки – экспериментальные значения. Сплошная линия – результат аппроксимации приближением слабой связи (1.19) с $\bar{\omega} = 49.9 \pm 7.6 \text{ cm}^{-1}$ и $B = 12.4 \pm 4.7 \text{ cm}^{-1}$. Штрихпунктирные линии вычислены в рамках теории Осадко (уравнение (4.19)) с $\omega_0 = 49.9 \text{ cm}^{-1}$ и несколькими значениями W и γ_0 , соответствующими $B = 12.4 \text{ cm}^{-1}$.

Аналогичные выводы справедливы и для молекулы *B* (см. Рисунок 4.10): ее температурно-зависимые спектры претерпевают уширение согласно Ур. (1.19) с $\bar{\omega}$

$= 41.8 \pm 2.4 \text{ см}^{-1}$ и $B = 3.9 \pm 1.6 \text{ см}^{-1}$. Попытка обнаружить здесь слабую ЭФ связь с НЧМ также не имеет успеха. Определенное согласие с экспериментом может быть достигнуто, если положить $\gamma_0 = 10 \text{ см}^{-1}$ и $W = -186 \text{ см}^{-2}$, что вызвано, по-видимому, меньшим в сравнении с молекулой *B* исследуемым температурным диапазоном.

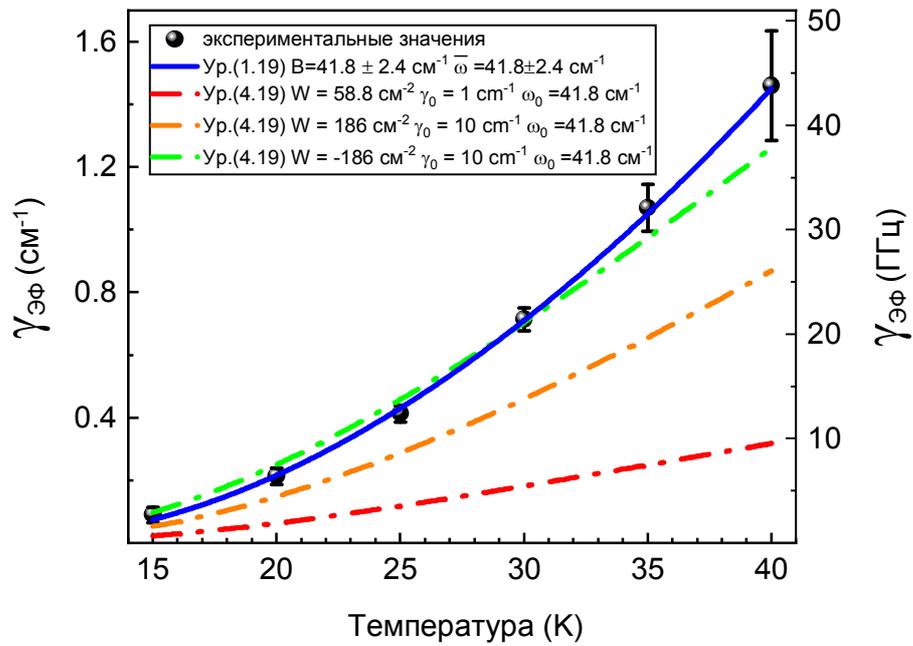


Рисунок 4.10 – Вклад ЭФ взаимодействия в температурное уширение БФЛ молекулы *B*. Черные точки – экспериментальные значения. Сплошная линия – результат аппроксимации уравнением (1.19) с $\bar{\omega} = 41.8 \pm 2.4 \text{ см}^{-1}$ и $B = 3.9 \pm 1.6 \text{ см}^{-1}$. Штрихпунктирные линии вычислены при помощи уравнения (4.19) с $\omega_0 = 41.8 \text{ см}^{-1}$ и разными W и γ_0 , соответствующими $B = 3.9 \text{ см}^{-1}$.

Расхождения в предсказаниях теории Осадько и приближения слабой связи не должны удивлять, если брать во внимание критерии применимости уравнения (1.19), полученные в разделе 4.3. Температурная зависимость левых частей неравенств (4.33) и (4.34), обозначенных, соответственно, как $\alpha(T) = 8\gamma_{ЭФ}(T)/\gamma_0$ и $\beta(T) = (\gamma_0/\bar{\omega})^2(4 + \bar{\omega}^2/T^2)$ показана на Рисунке 4.11 для соответствующих молекуле *B* параметров НЧМ: $B = 12.4 \text{ см}^{-1}$, $\bar{\omega} = 49.9 \text{ см}^{-1}$ и трех различных γ_0 . Как следует из Рисунка 4.11, кривые $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ одновременно принимают значения много меньше единицы лишь для $\gamma_0 = 1 \text{ см}^{-1}$, причем при достаточно низких тем-

пературах порядка нескольких К. Однако, рассмотрение значений γ_0 порядка единиц см^{-1} для данного значения B фактически лишено смысла из-за невыполнимости неравенства (4.32).

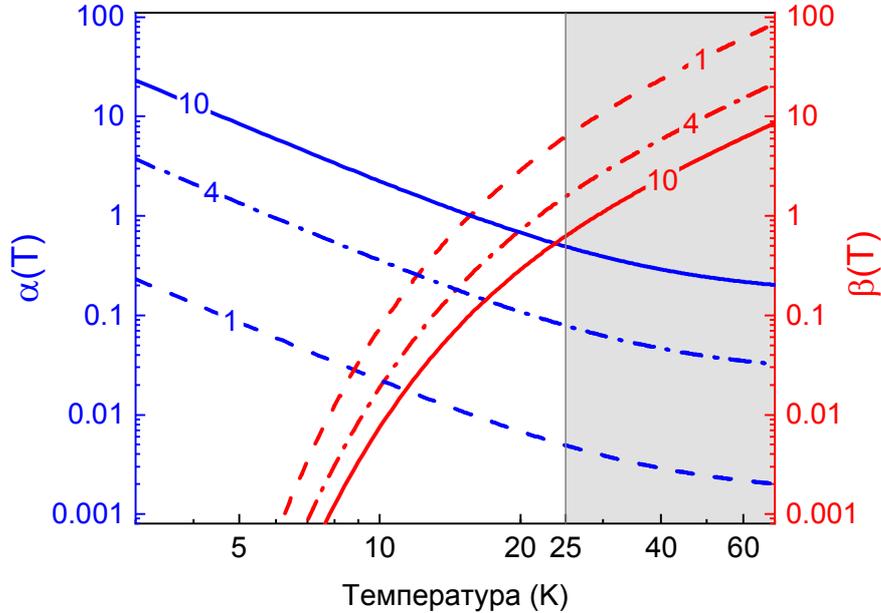


Рисунок 4.11 – Температурное поведение критериев $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ для $B = 12.4 \text{ см}^{-1}$, $\bar{\omega} = 49.9 \text{ см}^{-1}$ и трех значений γ_0 (указаны цифрами на графиках). Затемненная область соответствует исследуемому в эксперименте температурному диапазону.

Исходя из приведенных выше рассуждений может возникнуть вопрос о том, существует ли вообще такой температурный диапазон, где предсказания теории Осадько и приближения слабой связи совпадают. Для ответа на него на Рисунке 4.12 приводится температурная зависимость соотношения $\varepsilon(T) = \gamma_{\text{ЭФ}}^{(1.19)}(T) / \gamma_{\text{ЭФ}}^{(4.19)}(T)$. Здесь верхние индексы «(1.19)» и «(4.19)» относятся к соответствующим уравнениям. В обоих рассмотренных примерах использовались фиксированные значения B и $\bar{\omega} \approx (\omega_0 + \omega_1)/2$, тогда как значения γ_0 варьировались, а константа ЭФ взаимодействия вычислялась как $W = \bar{\omega}(B\gamma_0/2)^{1/2}$. Подобный подход несколько точнее, чем тот, что был ранее использован при расчете кривых на Рисунке 4.9 и Рисунке 4.10, так как с увеличением W значения ω_0 и ω_1 здесь расходятся в разные стороны по шкале частот относительно среднего значения $\bar{\omega}$.

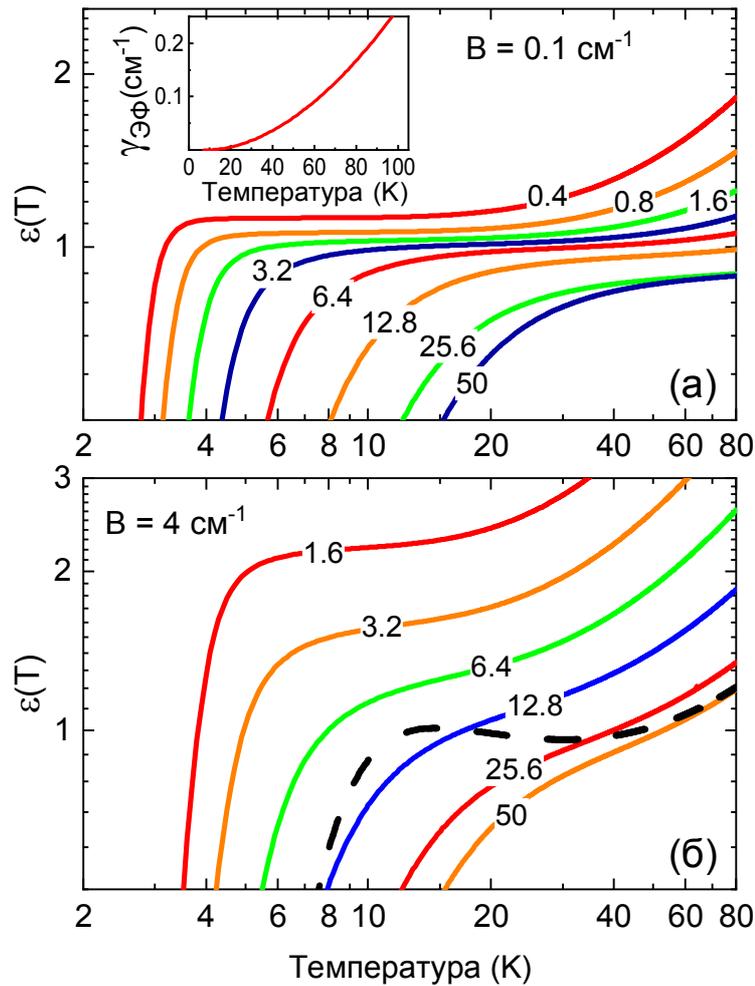


Рисунок 4.12 – Соотношение $\varepsilon(T) = \gamma_{3\Phi}^{(1.19)}(T)/\gamma_{3\Phi}^{(4.19)}(T)$. Для всех сплошных линий $\bar{\omega} = 42 \text{ cm}^{-1}$ and $W = \bar{\omega}\sqrt{B\gamma_0/2}$. Значения γ_0 варьируются, их значения в cm^{-1} указаны на соответствующих кривых. Для вкладки (а) $B = 0.1 \text{ cm}^{-1}$. На вставке показаны расчетные значения $\gamma_{3\Phi}(T)$, вычисленные при помощи выражения (4.19). Для вкладки (б) $B = 4 \text{ cm}^{-1}$. Пунктирная кривая получена при помощи (4.19) с $W = 4700 \text{ cm}^{-2}$, $\omega_0 = 48 \text{ cm}^{-1}$, and $\gamma_0 = 6.2 \text{ cm}^{-1}$.

Рисунок 4.11(б) получен для $\bar{\omega} = 42 \text{ cm}^{-1}$ и достаточно малого $B = 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Такая величина B на порядок меньше тех констант связи, что ранее были обнаружены в экспериментах по СОМ ТБТ в ПИБе при взаимодействии с НЧМ аналогичной частоты [155]. Приведенная на вставке расчётная зависимость $\gamma_{3\Phi}(T)$ наглядно иллюстрирует этот факт: значения температурного уширения БФЛ на ней гораздо меньше тех, что наблюдаются в реальном эксперименте. В данном примере отчет-

ливо проявляется и роль критерия (4.32). Достаточно хорошее совпадение в широком температурном диапазоне достигается для γ_0 в пределах $1.6 - 6.4 \text{ см}^{-1}$, когда достаточно точно выполняется неравенство $B \ll \pi\gamma_0$. С увеличением T и для больших γ_0 расхождения нарастают в силу увеличения $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ и невыполнения условия (4.34). Резкое расхождение при малых T связано с невыполнением (4.33).

На Рисунке 4.12(б) рассмотрен случай, уже полностью соответствующий молекуле B ($\bar{\omega} = 42 \text{ см}^{-1}$, $B = 4 \text{ см}^{-1}$). Здесь значения $\varepsilon(T)$ значительно отличаются от единицы для всех рассмотренных γ_0 практически при любой температуре. Неплохое совпадение в ограниченном диапазоне температур может быть достигнуто при независимом подборе всех трех параметров γ_0 , ω_0 , и W (штриховая линия). Однако используемые здесь значения $\omega_0 = 48.4 \text{ см}^{-1}$, $W = 4700 \text{ см}^{-2}$, $\gamma_0 = 6.2 \text{ см}^{-1}$ не соответствуют представлениям о слабой ЭФ связи: при столь большом W частота НЧМ с возбужденном состоянии хромофора составит 97.2 см^{-1} .

Молекула Г.

Приведенные выше результаты высокотемпературных экспериментов все же оставляют открытым вопрос, насколько измеренные спектры являются свободными от СД в диапазоне порядка единиц см^{-1} . Такая СД гипотетически способна вносить вклад в измеренные величины $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$, особенно при температурах выше $30 - 40 \text{ К}$. Для того, чтобы ответить на данный вопрос было дополнительно проанализировано температурное уширение спектров большого числа ОМ, свечение которых зарегистрировано в работе [155]. Было обнаружено, что сделанные выводы не зависят от параметров эксперимента. Пример молекулы, спектр которой был измерен в температурном диапазоне $9 - 23 \text{ К}$ при возбуждении узкополосным лазером (ширина лазерной линии – 2 МГц), показан на Рисунке 4.12. Примечательно, что ее БФЛ уширяется с температурой даже несколько быстрее, чем предсказывает уравнение (1.19). Все основные заключения настоящего параграфа здесь остаются в силе, с поправкой лишь на температурный диапазон. Как и для предыдущих молекул отрицательные константы W здесь приводят к значительному возрастанию $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ во всем температурном диапазоне в сравнении с равными по модулю, но

положительными W . Подобный эффект обусловлен двумя факторами, возникающими в силу того, что для отрицательных констант связи $\omega_1 < \omega_0$. Первый фактор является следствием увеличения $n(\omega)$ при уменьшении ω . Второй связан с тем, что фононные функции $\Gamma_{0,1}(\omega)$ для НЧМ пропорциональны $1/\omega_{0,1}$ (см. уравнение (4.15)).

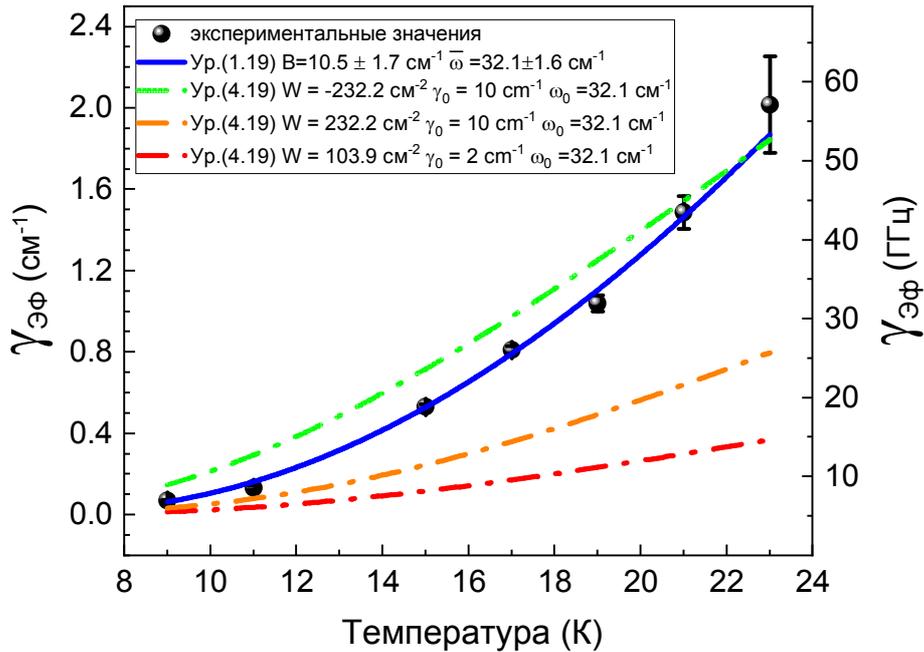


Рисунок 4.13 – Вклад ЭФ взаимодействия в уширение БФЛ молекулы G . Черные точки – экспериментальные значения. Сплошная линия – результат аппроксимации уравнением (1.19) с $\bar{\omega} = 32.1 \pm 1.6 \text{ см}^{-1}$ и $B = 10.5 \pm 1.7 \text{ см}^{-1}$. Штрихпунктирные линии вычислены при помощи уравнения (4.19) с $\omega_0 = 32.1 \text{ см}^{-1}$ и несколькими W и γ_0 , для которых $B = 10.5 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, проведенные исследования температурного уширения БФЛ одиночных молекул ТБТ в матрице ПИБа привели к неожиданным выводам: тот факт, что наблюдаемый характер уширения соответствует предсказаниям приближения слабой связи не может считаться доказательством наличия слабого ЭФ взаимодействия примесной молекулы с одиночной НЧМ. Такое совпадение необходимо признать случайным, что делает поиск новых моделей, способных объяснить наблюдаемые зависимости $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$, крайне актуальным.

4.6 Микроскопическая модель электрон-фононного взаимодействия, учитывающая влияние примесных молекул на колебательную динамику матрицы

Вопрос о том, оказывает ли примесная молекула влияние на колебательную динамику матрицы – один из центральных вопросов спектроскопии примесного центра. Приведенные в этой Главе теоретические и экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу того, что т.н. слабое ЭФ взаимодействие, при котором хромофор не оказывает видимого влияния на нормальные моды матрицы, для примесных молекул ТБТ в матрице аморфного ПИБа не имеет места. Подобные выводы могут быть расширены на большое число систем хромофор/неупорядоченная матрица в силу того, что БФЛ для ТБТ в ПИБе – одни из самых узких среди аналогичных систем [135,145]. Узкие БФЛ согласно (1.19) соответствует сравнительно небольшим значениям B , а как было показано в разделе 4.3 – именно величина B имеет решающее значение для корректности выполнения приближения слабой связи, причем – независимо от температуры.

Как следует из уравнений (1.20) и (4.13) – квадратичное ЭФ взаимодействие обязательно сопровождается некоторым влиянием электронного перехода в примесной молекуле на нормальные моды матрицы. Этот факт можно интерпретировать и в терминах диполь-дипольного взаимодействия (дисперсионного, либо индукционного). Приобретаемый молекулой при электронном переходе «дополнительный» дипольный момент $\Delta\mu_{OM}$ приводит к изменению силы ее взаимодействия с ближайшим окружением, что и приводит к возмущению в нормальные моды матрицы. Ранее, в рассматриваемой модели взаимодействия с НЧМ, эти возмущения получали математическое описание в процессе вычисления фононной функции $\Gamma_1(\omega)$, отличной по форме от изначальной $\Gamma_0(\omega)$. Однако, в то время как приближение слабой связи подразумевает, что $\Gamma_1(\omega) \approx \Gamma_0(\omega)$ (в силу того, что константа связи в теории возмущений выступает в роли малого параметра), приведенные в

разделе 4.5 результаты показывают, что для успешного описания уширения БФЛ порядка единиц см^{-1} , необходим иной подход к проблеме ЭФ взаимодействия. Вопросы вызывает также и сама физическая природа селективного механизма взаимодействия исключительно с модами конкретной частоты.

Вообще говоря, наиболее наглядное представление ЭФ взаимодействия в примесных средах осуществляется не в терминах нормальных мод или операторов рождения/уничтожения фононов, а на языке ядерных смещений. Такой вывод следует из определения фононных функций $\Gamma_{0,1}(\omega)$ (4.11). Выражение (4.11) подразумевает рассмотрение ЭФ взаимодействия как результата модуляции электронного перехода хромофорной молекулой быстрым колебательным движением ядер. Статистическое описание такого движения содержится в функции локальной ПКС, другими словами, в энергетическом спектре колебаний атома, взаимодействующего с примесным центром. Логично предположить, что примесная молекула, внедренная в матрицу отличную от нее и строением, и химическим составом, может рассматриваться как некоторый аналог точечного дефекта кристаллической решетки [165], а значит – аналогичным образом вносить возмущения в колебательную динамику своего локального окружения.

Решение задачи о влиянии точечного дефекта на нормальные моды кристалла уже содержится в теории Осадько. Оно заключается в вычислении $\Gamma_1(\omega)$ из известной $\Gamma_0(\omega)$. Формулы (4.13) и (4.14) являются решением задачи о колебательных модах атома с дефектом связи, внедренном в кубическую решетку атомов одинаковой массы [33]. Внедрение примеси в кристаллическую решетку приводит к возникновению ПКС специфического вида, зависящего от параметров замещающего атома. Если примесный атом легче атомов среды или он связан с окружением силовыми константами большей величины, то его локальная ПКС будет иметь вид острых высокочастотных пиков – локализованных мод [165]. Другая форма ПКС будет иметь место, если примесный атом тяжелее своего окружения или слабо связан с ним. В этом случае будут формироваться т.н. «резонансные» моды (РМ) [166]. Такие моды впервые были обнаружены в спектрах ИК-поглощения кристаллов с

тяжелыми примесями в виде дополнительного пика в области низких частот [167]. Хотя за колебанием такого типа впоследствии прочно закрепились термины «псевдо-» и «квазилокализованного», достаточно острые низкочастотные пики являются частным случаем семейства РМ. Можно сформулировать общие свойства РМ: их частоты принадлежат непрерывному континууму акустических фононов, а сами моды проявляются в возрастании амплитуды колебаний на определенных частотах. Такие «резонансные» амплитуды достигают своего максимального значения на примесном атоме и достаточно быстро убывает при удалении от него. Фактически, речь идет о гибридизации собственных колебаний примесного центра с нормальными модами кристалла. В пионерских теоретических работах было показано, что отличия в массе между примесью и атомами кристаллической решетки и различия в силовых константах оказывают идентичное влияние на спектр РМ [156,168].

Рассматриваемые в данной Главе НЧМ можно рассматривать как частный случай РМ, хотя и нельзя не отметить некоторые различия в моделях. Так, например, в модели РМ форма ПКС есть спектральная огибающая, полученная в результате аналитического решения, пусть и с учетом многочисленных допущений. В модели НЧМ постулируется же существование именно единичной моды (δ -функция в ПКС), для которой феноменологически вводится некоторое конечное время жизни. Необходимо отметить, что влияние РМ как на оптическую дефазировку, так и на форму ФК ранее уже рассматривалось [98,169], однако какие-либо принципиальные преимущества данной модели с точки зрения описания температурного уширения БФЛ отмечены не были.

Ниже приводится практическая реализация применения модели резонансных мод для описания температурного уширения БФЛ примесных молекул ТБТ в матрице ПИБа. Ее применимость к неупорядоченным средам основана на локальном характере квадратичного ЭФ взаимодействия, следующем из уравнения (4.11). Основная роль здесь отводится взаимодействию примесного центра именно с сосед-

ними атомами/молекулами матрицы, в то время как наличие или отсутствие дальнего порядка не играет принципиальной роли. Модель РМ может быть сравнительно легко адаптирована для вычисления температурного уширения БФЛ примесных молекул путем небольшой модификации уравнения (1.19), однако требует знания ПКС для материала, из которого изготовлена матрица. В настоящем диссертационном исследовании для вычисления температурного уширения БФЛ впервые проведен расчет спектра РМ на основе ПКС для конкретного материала. В данном случае использовалась ПКС чистого, беспримесного ПИБа $D_{\text{ПИБ}}(\omega)$ (Рисунок 4.14), определенная из независимых экспериментов по нейтронному рассеянию [170], однако подобный подход может быть применен для любого твердого тела с известной ПКС. В этом состоит отличие от работы [98], где используется исключительно дебаевская плотность состояний.

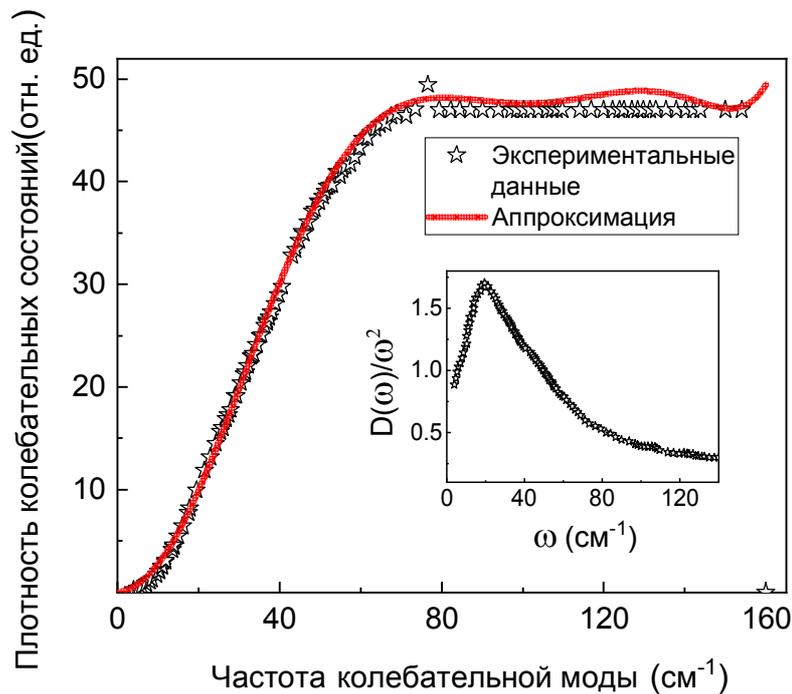


Рисунок 4.14 – Плотность колебательных состояний ПИБа $D_{\text{ПИБ}}(\omega)$, полученная из независимых экспериментов по нейтронному рассеянию [170]. На вставке – приведенная ПКС в виде $D(\omega)/\omega^2$, подчеркивающая положение бозонного пика ($\sim 22 \text{ cm}^{-1}$).

При анализе ПКС интерес представляли сравнительно низкочастотные межцепные колебания, в которых может принимать участие примесная молекула. Аналогично тому, как ранее в работе определялась максимальная частота межмолекулярных колебаний *n*-алканов и полиэтилена [171], максимальная частота $\omega_{\text{макс}}$ таких колебаний в ПИБе была определена как 160 см^{-1} . Для получения функции $D_{\text{ПИБ}}(\omega)$ в аналитическом виде экспериментальные данные из работы [170] были аппроксимированы при помощи полинома вида $\sum_{i=1}^7 a_i \omega^i$ с коэффициентами a_i , представленными в таблице 1. Вычисленная таким образом ПКС $D_{\text{ПИБ}}(\omega)$ позволяет легко получить нормированную фононную функцию $\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega)$ при помощи следующего соотношения (см. Приложение Б):

$$\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega) = \frac{\pi \omega D_{\text{ПИБ}}(\omega)}{\int_0^{\infty} \omega^2 D_{\text{ПИБ}}(\omega) d\omega}. \quad (4.37)$$

Такая формулировка условия нормировки следует из предположения, что нормальные моды ПИБа характеризуются линейным законом дисперсии $\omega = v|\mathbf{k}|$, где v – скорость звука в среде, а \mathbf{k} – волновой вектор. Линейный закон дисперсии фононов ранее был обнаружен в стеклах [172], что подтверждает правомерность его рассмотрение в качестве первого приближения и для нормальных мод ПИБа.

Таблица 1 – Значения коэффициентов a_i .

a_1	0.050 ± 0.006
a_2	0.0196 ± 0.0063
a_3	$(4.63218 \pm 2.40073) * 10^{-4}$
a_4	$(-2.12802 \pm 0.44432) * 10^{-5}$
a_5	$(2.60189 \pm 0.43521) * 10^{-7}$
a_6	$(-1.34892 \pm 0.20253) * 10^{-9}$
a_7	$(2.5841 \pm 0.3789) * 10^{-12}$

Следующим шагом является вычисление фононных функций $\Gamma_{0,1}(\omega)$, соответствующих основному и возбужденному состоянию хромофора. Их форму получить дважды применяя преобразование аналогичное (4.13) к $\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega)$:

$$\Gamma_{0,1}(\omega) = \frac{\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega)}{[1 - U_{0,1}\Omega_{\text{ПИБ}}(\omega)]^2 + [U_{0,1}\Gamma_{0,1}(\omega)]^2}, \quad (4.38)$$

где $\Omega_{\text{ПИБ}}(\omega)$ вычисляется следующим образом:

$$\Omega_{\text{ПИБ}}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu \Gamma_{\text{ПИБ}}(\nu)}{\omega^2 - \nu^2} d\nu. \quad (4.39)$$

Здесь $U_{0,1}$ – коэффициенты квадратичного (по ядерным координатам) взаимодействия, определяющие спектр РМ, соответственно, для основного и возбужденного состояния примесной молекулы. Коэффициенты $U_{0,1}$ включают в себя и разность масс примесного центра и атомов/молекул окружения. Константа квадратичного ЭФ взаимодействия выражается через U_0 и U_1 как $W = U_1 - U_0$ (см. определение оператора ЭФ связи (4.9)).

Возникновение резонансных колебаний в ПИБе при различных значениях константа U_0 показано на Рисунке 4.15:

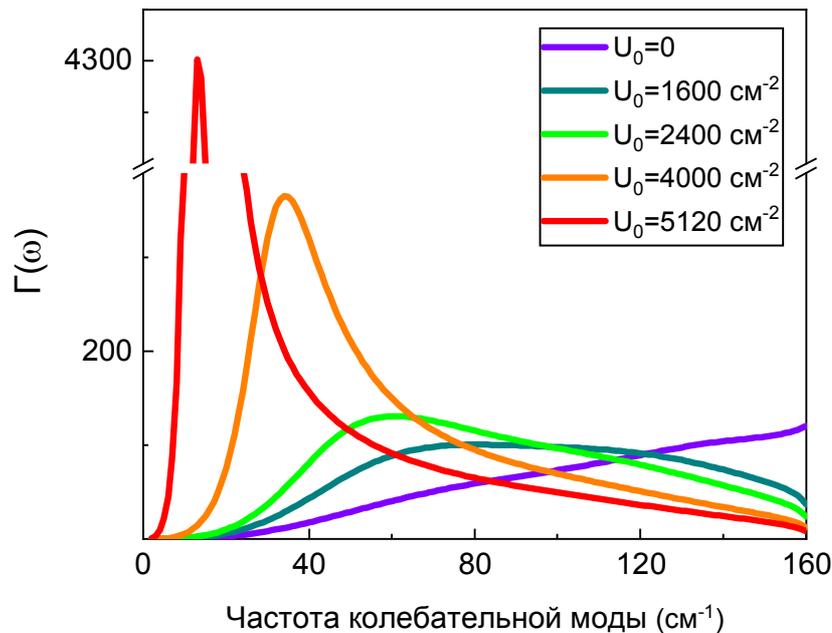


Рисунок 4.15 – Спектральная фононная функция для резонансных мод при разных значениях параметра U_0 .

При $U_0 = 0$ спектр колебаний соответствует нормальным колебательным модам чистого ПИБа. Отрицательные значения U_0 соответствуют перераспределению амплитуд колебаний в пользу мод с более низкими энергиями, что обусловлено ослаблением связей между примесным центром и молекулами ПИБа. Предельные же значения $|U_{0,1}|$ для ПИБа определены как $\approx 5350 \text{ см}^{-2}$, что соответствует ситуации, когда спектр РМ представляет из себя δ -функцию с центром в $\omega = 0$, а величина силовой константы становится чисто мнимой. Решения с положительными U_0 также существуют и соответствуют возникновению локализованных колебаний с частотами большими $\omega_{\text{макс}}$. Вероятность выделить влияние на спектры столь высокочастотных фононов в исследованном температурном крайне мала, кроме того, в [82] постулируется, что локализованные моды не вносят существенного вклада в уширение БФЛ.

Хотя резонансные моды, возникающие в ПИБе и показанные на Рисунке 4.15, качественно схожи с аналогичными модами, вычисленными для дебаевской модели [98], их форма, вообще говоря, зависит от исходного вида $\Gamma(\omega)$ (и соответственно – $D(\omega)$). В общем случае справедливо правило, что более высокий показатель степени n для $D(\omega)$ вида $D(\omega) \sim \omega^n$ приводит к формированию в спектре резонансных мод с более широкими пиками.

С учетом уравнений (4.38) и (4.39), выражение для температурного уширения БФЛ вследствие взаимодействия с резонансными колебательными модами можно записать следующим образом:

$$\gamma_{\text{эф}}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln[1 + 4n(\omega)(n(\omega) + 1)(U_1 - U_0)^2 \Gamma_1(\omega)\Gamma_0(\omega)] d\omega. \quad (4.40)$$

Функции $\Gamma_0(\omega)$ и $\Gamma_1(\omega)$ здесь вычисляются из известного $\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega)$ согласно уравнениям (4.38) и (4.39), а $\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega)$ может получена из ПКС ПИБа при помощи уравнения (4.37). Как уже отмечалось, подобный подход может применен для ПКС любого материала, причем наиболее удобная описания функция – полином произвольной степени, что обуславливается видом интеграла (4.39).

Результат описания температурного уширения БФЛ четырех рассматриваемых в данной главе молекул представлен на Рисунке 4.16. На вставке показаны фоновые функции, используемые для вычислений.

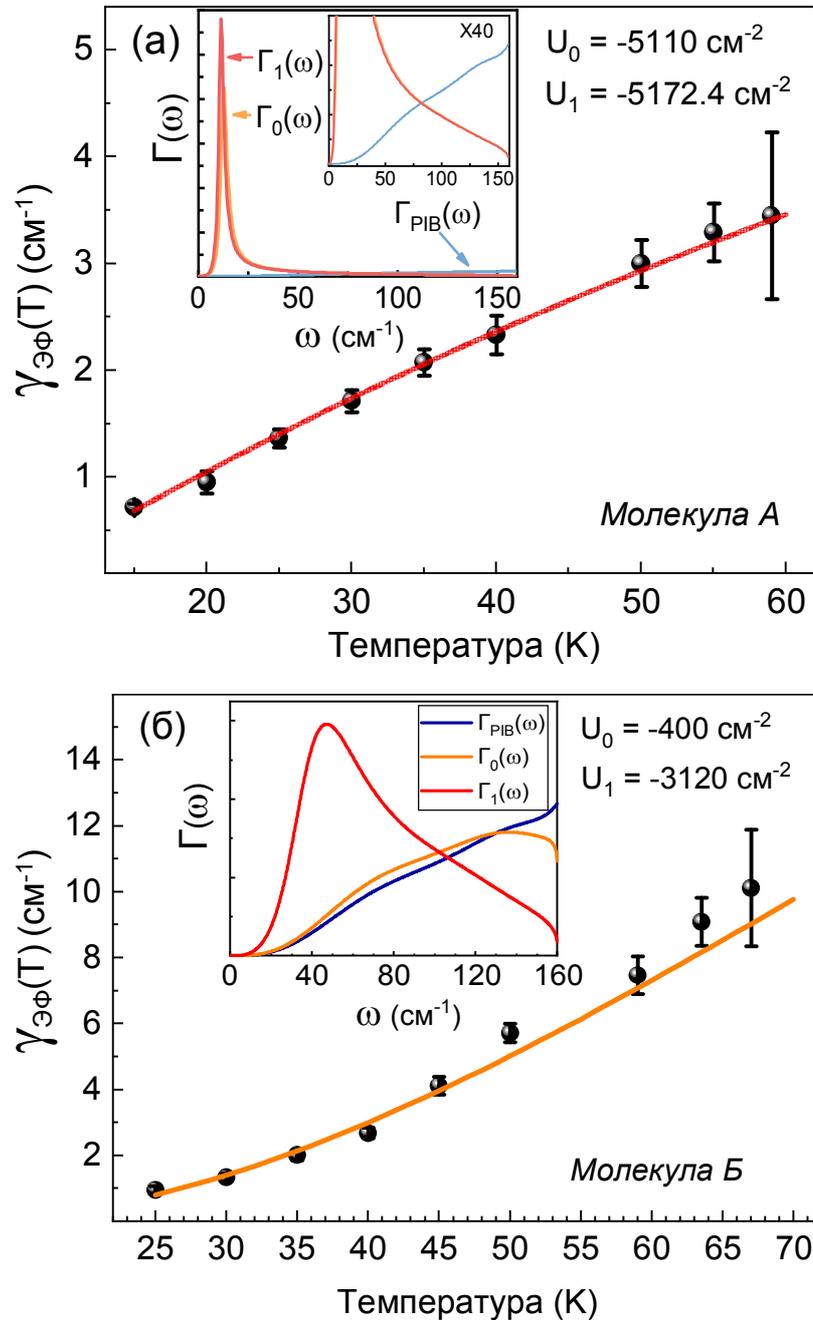


Рисунок 4.16, лист 1 – Температурное уширение БФЛ четырех одиночных молекул ТБТ в ПИБе, объясненное в рамках модели резонансных мод. На вставках – фоновые функции $\Gamma(\omega)$, использованные при вычислениях.

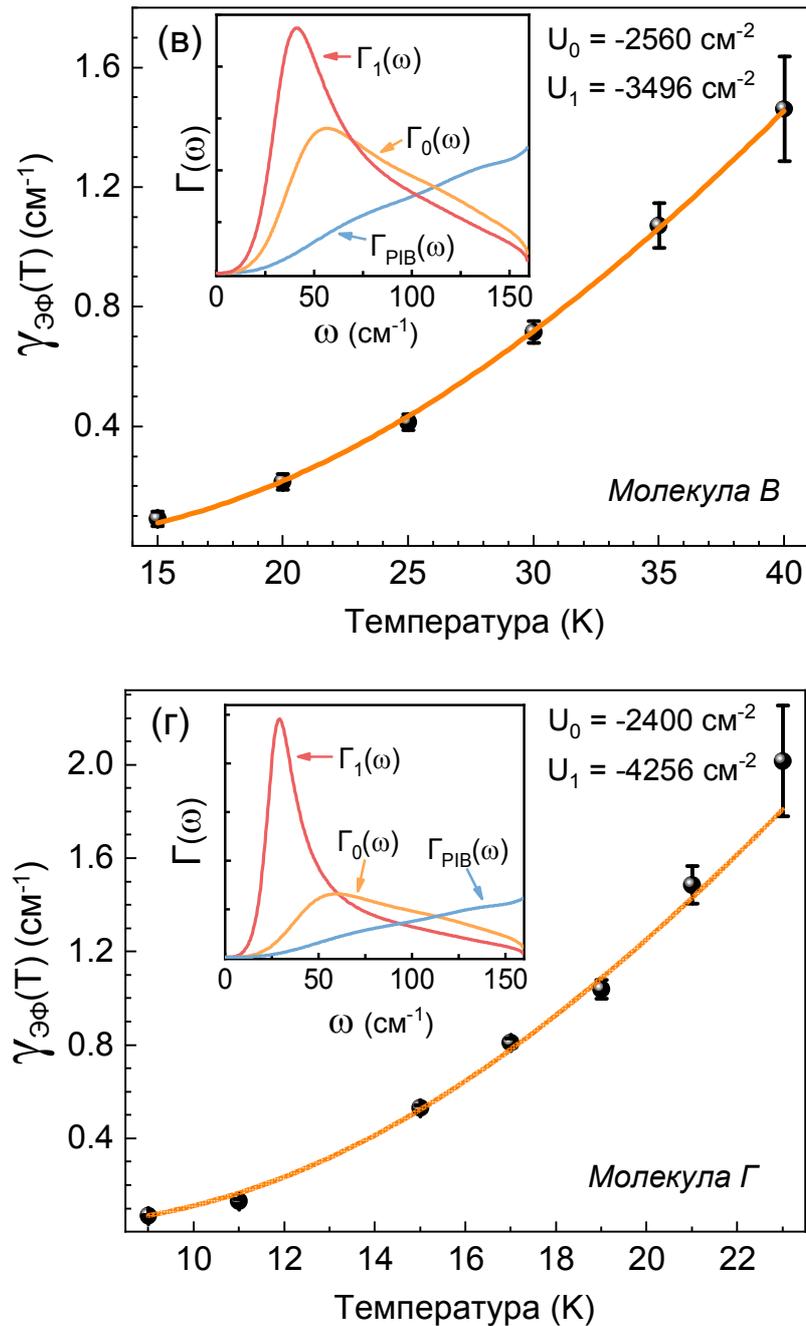


Рисунок 4.16, лист 2 – Температурное уширение БФЛ четырех одиночных молекул ТБТ в ПИБе, объясненное в рамках модели резонансных мод. На вставках – фоновые функции $\Gamma(\omega)$, использованные при вычислениях.

Как видно из Рисунка 4.16, предложенный подход позволяет добиться хорошего согласия между экспериментальными данными и предсказаниями теории. Молекулы *В* и *Г* демонстрируют схожий вид спектра резонансных мод, однако

большая величина ЭФ-взаимодействия приводит к большей ширине БФЛ при равных T . Фононные функции $\Gamma_{0,1}(\omega)$ имеют достаточно интенсивные высокочастотные «хвосты» вплоть до 160 см^{-1} , которые и обеспечивают наблюдаемое квазиэкспоненциальное нарастание при температурах в десятки кельвин.

Куда большее возмущение в колебательную динамику матрицы вносит молекула A . Ее можно как рассматривать как некий квази-независимый осциллятор, колеблющийся со своей собственной частотой и слабо откликающийся на остальные частоты фононного спектра. Столь острый пик в ПКС наиболее здесь наиболее близок к определению «квазилокализованной моды».

Другой предельный случай РМ описывает $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ молекулы B . Одна из фононных функций, допустим, что $\Gamma_0(\omega)$, достаточно слабо отличается от исходной $\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega)$, в то время как $\Gamma_1(\omega)$ уже демонстрирует явный максимум на частоте $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Такой вид $\Gamma_{0,1}(\omega)$ достаточно точно соответствует интерпретации температурного уширения БФЛ как взаимодействия ОМ с резервуаром акустических фононов, спектр которого заметно модифицируется в силу наличия ЭФ взаимодействия значительной силы [93].

4.7 Анализ структуры фононных крыльев в спектрах одиночных молекул Mg-ТАПа

Фононные крылья, обнаруженные в спектрах возбуждения флуоресценции одиночных молекул Mg-ТАПа в матрице ПИБа, представляют безусловный интерес с точки зрения изучения процессов ЭФ взаимодействия в примесных средах. Что примечательно, хотя именно квадратичное ЭФ взаимодействие, вызывающее температурное уширение БФЛ, определяет также и форму ФК, фононы, принимающие участие в этих двух процессах, могут быть различны. Данный факт является

следствие того, что уширение БФЛ обязательно сопровождается участием примесной молекулы в тех колебаниях, что и вызывают дефазировку. Для колебаний, проявляющих себя в ФК, такого требования нет, а значит в ФК могут наблюдаться и невозмущенные моды матрицы.

Как было показано в Главе 3, комплексы Mg-ТАПа с экстралигандами характеризуются достаточной силой линейного ЭФ взаимодействия, чтобы в спектрах наблюдались ФК. Пример одного ФК, обнаруженного в спектре ОМ Mg-ТАПа, приведен на Рисунке 4.17:

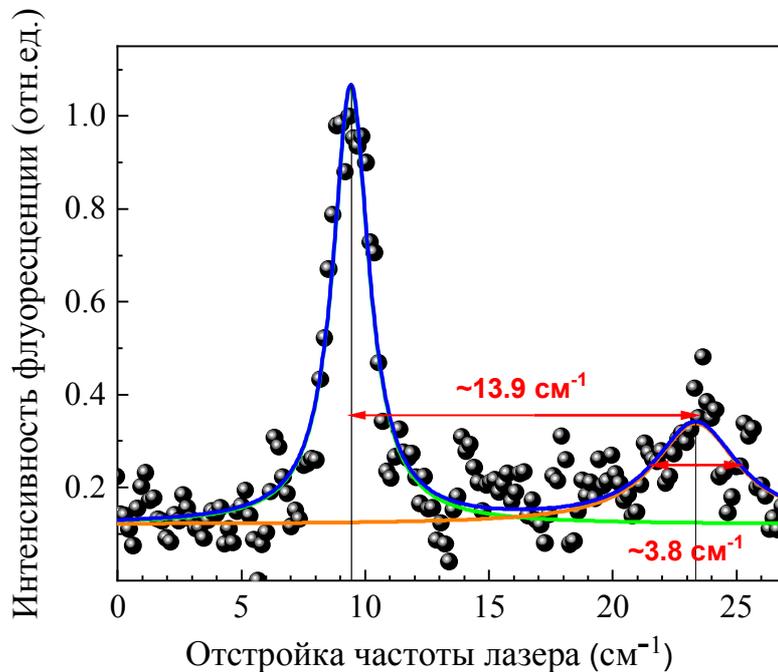


Рисунок 4.17 – Спектр возбуждения флуоресценции одиночной ОМ Mg-ТАПа в ПИБе, состоящий из БФЛ и ФК. Сплошные линии – результат аппроксимации спектра двумя контурами Лоренца. Частота низкочастотной колебательной моды $\omega_0 = 13.9 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$, ширина ее пика на полувысоте – $\gamma_0 = 2.4 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$.

Данное ФК представляет из себя достаточно широкий пик, сдвинутый относительно БФЛ в область больших энергий на расстояния $13.9 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ и совершающий с ней синхронные спектральные прыжки. Ширина БФЛ была определена как

$1.4 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемое ФК было успешно аппроксимировано профилем Лоренца с шириной $3.8 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$. Здесь, однако, необходимо учитывать, что детектируемое в спектре ФК является результатом свертки истинного контура ФК с БФЛ. Отсюда можно определить ширину истинную ширину пика как $2.4 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$, что соответствует времени жизни НЧМ равному $\tau_0 \approx 4.5 \pm 1.1 \text{ пс}$.

Лоренцева форма данного ФК позволяет связать его с собственной низкочастотной колебательной модой ПИБа, тем более, что его энергия хорошо ложится на спектр бозонного пика для ПИБа (см. вставку на Рисунке 4.14). Попытка описать структуру данного ФК в рамках модели РМ не увенчались успехом. Такая попытка была осуществлена в рамках несколько упрощенной модели (в сравнении с моделью, рассматриваемой в Главе 1), которая включает в себя только однофононные переходы. В рамках такого подхода спектр возбуждения флуоресценции будет иметь следующую форму $I(\omega)$ [82]:

$$I(\omega) = I_{\text{БФЛ}}(\omega) + I_{\text{ФК}}(\omega) = I_{\text{БФЛ}}(\omega) + \omega\Phi(\omega), \quad (4.41)$$

где $I_{\text{БФЛ}}(\omega)$ описывает форму БФЛ, $I_{\text{ФК}}(\omega)$ – форму ФК, ω – частота фотона, поглощенного примесной молекулой, $\Phi(\omega)$ – вероятность однофононного перехода. Взяв положение БФЛ за точку отсчета, можно перейти к фононным частотам ν . Тогда искомым контур $I_{\text{ФК}}(\nu)$ для случая, когда шириной БФЛ можно пренебречь, вычисляется как [82]:

$$I_{\text{ФК}}(\nu) = A(\nu)\xi(\nu)[n(\nu) + 1]\nu\Gamma(\nu)\exp\left\{-\int_0^\infty \nu\Gamma(\nu)[2n(\nu) + 1]d\nu\right\}. \quad (4.42)$$

Здесь $A(\nu)$ вводится для учета зависимости формы спектра от энергии фотона, а $\xi(\nu)$ имеет смысл частотно-зависимой константы линейной ЭФ связи, причем зачастую выполняющей роль подгоночного параметра [103]. В случае рассмотрения модели РМ необходимость явного подбора $\xi(\nu)$ сложной формы не была обнаружена, а потому последняя рассматривалась как нормировочная константа.

Вычислив фононную функцию для резонансных мод по известному из эксперимента максимуму интенсивности ФК, соотнесенному с максимумом функции $\nu\Gamma(\nu)$, при помощи уравнения (4.42) был получен контур ФК $I_{\text{ФК}}(\nu)$ (Рисунок 4.18).

Хорошо выраженный пик в структуре ФК на рисунке (4.1), принимая во внимание недостаточный уровень соотношения сигнал/шум в конкретном эксперименте, гипотетически может быть принят за НЧМ, однако оценка ширины пика на полувысоте здесь дает значение $\sim 5.2 \text{ см}^{-1}$, что более чем в два раза превосходит определенную из эксперимента величину γ_0 . Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемое ФК порождено не резонансными модами, индуцированными примесной молекулой, а обусловлено собственной низкочастотной модой полимера.

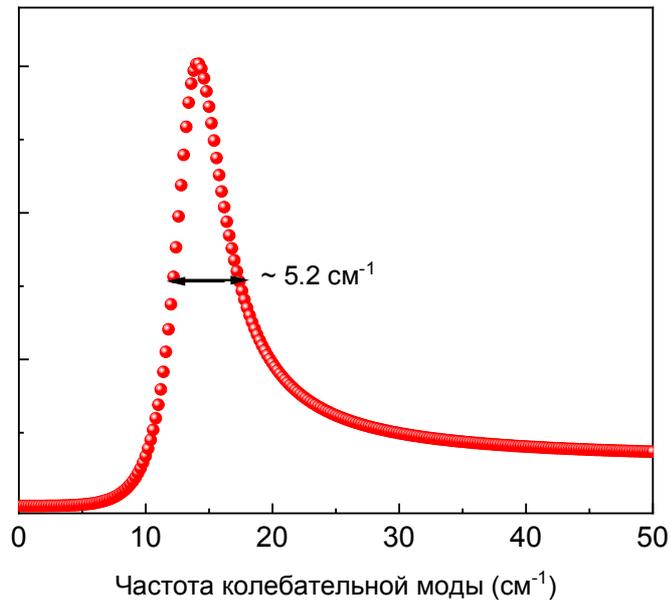


Рисунок 4.18 – Теоретический расчет формы фонованного крыла $I_{\text{ФК}}(\nu)$ с максимумом на частоте 13.9 см^{-1} в рамках модели резонансных мод.

В Главе 3 было продемонстрировано, что фонованые крылья, обнаруженные в спектрах Mg-ТАПа, могут иметь и несколько отличную от Лоренцевой форму. Так, ФК, показанные на Рисунке 3.2, имеют достаточно протяженные высокочастотные компоненты. Пример расчета формы такого фонованного крыла приведен на Рисунке 4.19. Смоделированная кривая способна качественно отразить основные особенности спектра, полученного экспериментально. Различия наблюдаются главным образом в высокочастотной части ФК, однако доподлинно утверждать, являются ли эти различия следствием несовершенства рассматриваемой модели, либо

основную роль играют искажения экспериментального спектра вследствие быстрой СД, не представляется возможным. Можно также и предположить, что в данном ФК проявляются как собственные моды ПИБа, так и РМ. Такие ФК характерны, например, для GeV-центров в алмазах и содержат как квазилокализованные моды атомов германия, так и собственные акустические и оптические колебания кристаллической решетки алмаза [173].

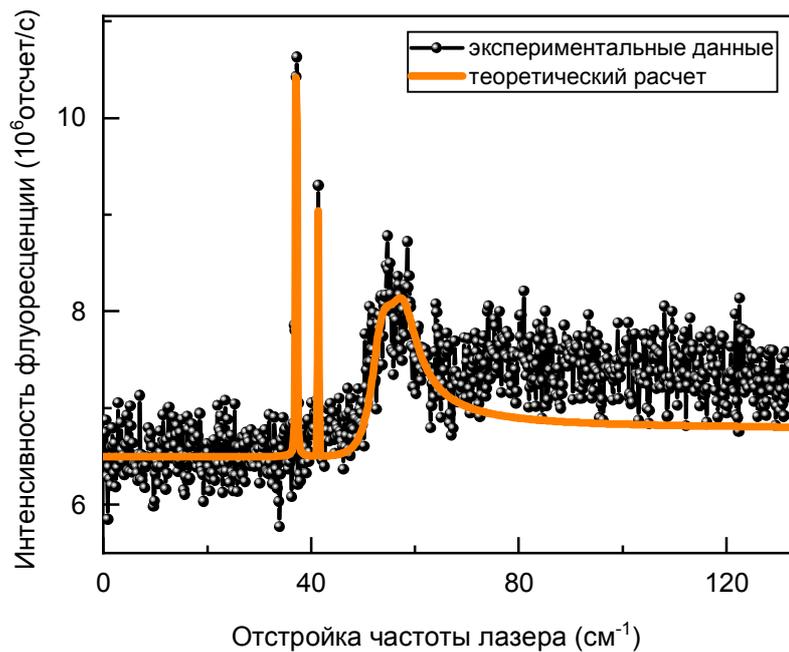


Рисунок 4.19 – Спектр возбуждения флуоресценции одиночной молекулы Mg-TAPa в пленке ПИБа, содержащий фонное крыло. Сплошная линия – его теоретический расчет в рамках модели резонансных мод.

4.8 Выводы по Главе 4

- 1) Теоретически было рассмотрено электрон-фононное взаимодействие примесных молекул с низкочастотными колебательными модами: показан вывод приближения слабой связи из общей теории электрон-фононного взаимодействия Осадько. Определены критерии, при которых применение приближения слабой связи полностью корректно.

- 2) Были проведены измерения спектров возбуждения флуоресценции одиночных молекул ТБТ в тонких пленках ПИБа в широком температурном диапазоне от 15 до 67 К.
- 3) Было проведено численное моделирование спектров одиночных молекул, уширенных как однородно, так и вследствие наличия спектральной диффузии.
- 4) Был осуществлен анализ температурного уширения экспериментально измеренных бесфононных линий, причем как в рамках приближения слабой электрон-фононной связи, так и рамках общей теории Осадько.
- 5) Было показано, что измеренное температурное уширение бесфононных линий одиночных молекул ТБТ в матрице ПИБа не может быть объяснено в рамках электрон-фононного взаимодействия с одиночными низкочастотными квазилокализованными модами.
- 6) Была предложена микроскопическая модель, рассматривающая электрон-фононное взаимодействие примесных молекул с резонансными колебательными модами (результат гибридизации собственных колебаний примесных молекул в матрице с нормальными модами полимера). Было продемонстрировано успешное объяснение измеренного температурного уширения линий одиночных молекул ТБТ в рамках данной модели.
- 7) Была проанализирована форма фононных крыльев, обнаруженных в спектрах возбуждения флуоресценции одиночной молекулы Mg-TAPa в матрице ПИБа при $T = 6$ К. Было обнаружено фононное крыло, в котором проявляется собственная колебательная мода ПИБа, были определены параметры этой моды: частота – 13.9 ± 0.2 см⁻¹, время жизни – 4.5 ± 1.1 пс. Также впервые был продемонстрирован расчет структуры фононного крыла в спектре примесной молекулы на основе плотности колебательных состояний резонансных мод.

Заключение

Исследования, выполненные в рамках данного диссертационного исследования, были направлены на прояснение фундаментальных основ взаимодействия примесных одиночных молекул с колебательными и туннельными возбуждениями, существующими в неупорядоченных твердых телах. К основным результатам можно отнести следующее:

- 1) Впервые осуществлена регистрация бесфононных линий в спектрах возбуждения флуоресценции молекулы тетрапиррольного ряда (Mg-тетраазапорфин), внедренной в полимерную матрицу.
- 2) Впервые в спектре возбуждения флуоресценции одиночной молекулы в полимерной матрице были обнаружены фононные крылья. Был осуществлен анализ колебательных мод, проявляющих себя в фононных крыльях, найдены параметры этих мод (частота, время жизни).
- 3) Обнаружена спектральная диффузия одиночных молекул Mg-тетраазапорфина в матрице полиизобутилена в аномальном широком спектральном диапазоне (вплоть до 950 ГГц) и тетра-трет-бутилтеррилена в той же матрице в диапазоне до 270 ГГц. Был проведен анализ обнаруженных спектральных прыжков в рамках стандартной модели взаимодействия примесных молекул с туннелирующими двухуровневыми системами. Было показано, что спектральная диффузия бесфононных линий молекул тетра-трет-бутилтеррилена не может быть объяснена диполь-дипольным взаимодействием с туннелирующими системами. Спектральная диффузия бесфононных линий Mg-тетраазапорфина была объяснена образованием данными молекулами комплексов с экстралигандами, и, как следствие, увеличением силы взаимодействия хромофор-ДУС.

- 4) Впервые была осуществлена регистрация бесфононных линий одиночных молекул (тетра-трет-бутилтеррилен) в полимерной матрице (полиизобутилен) при температурах до 67 К.
- 5) Было показан теоретический вывод из общей теории электрон-фононного взаимодействия Осадько хорошо известного приближения слабой связи, прогнозирующего температурное уширение бесфононных линий примесных молекул как $\sim \frac{\exp(\hbar\bar{\omega}/kT)}{[1-\exp(\hbar\bar{\omega}/kT)]^2}$, где $\bar{\omega}$ – частота квазилокализованной колебательной моды. Были сформулированы критерии относительно параметров электрон-фононного взаимодействия, при которых такой вывод является полностью корректным.
- 6) Был осуществлен анализ измеренного температурного уширения бесфононных линий одиночных молекул тетра-трет-бутилтеррилен в матрице ПИБа в рамках рассмотрения электрон-фононного взаимодействия с низкочастотными квазилокализованными колебательными модами. Было показано, что несмотря на то, что большинство температурных зависимостей уширения бесфононных линий успешно описывается в рамках приближения слабой связи, анализ, проведенный в рамках теории Осадько, опровергает вывод о том, что для данных молекул имеет место слабое электрон-фононное взаимодействие с отдельными квазилокализованными модами.
- 7) Было осуществлено успешное описание измеренного температурного уширения бесфононных линий молекул тетра-трет-бутилтеррилен в рамках рассмотрения электрон-фононного взаимодействия с т.н. резонансными модами, которые сами по себе являются результатом возмущений, вносимых примесными молекулами в колебательную динамику матрицы. Был продемонстрирован расчет спектра таких мод на основе плотности колебательных состояний беспримесного ПИБа, взятой из результатов независимых экспериментов по нейтронному рассеянию.

Список сокращений

БП	бозонный пик
БФЛ	бесфононная линия
ВП	выжигание провалов
ДУС	туннелирующая двухуровневая система
НЧМ	квазилокализованная низкочастотная колебательная мода
ОМ	одионочная молекула
ПЗС	прибор с зарядовой связью
ПИБ	полиизобутилен
ПКС	плотность колебательных состояний
СОМ	спектроскопия одионочных молекул
ТБТ	тетра-трет-бутилтеррилен
ФК	фононное крыло
ФЭ	фотонное эхо
Mg-ТАП	Mg-тетраазапорфирин

Благодарности

В заключение я хочу выразить огромную признательность всем тем людям, без помощи и участия которых выполнение данной работы было бы попросту невозможным. Хотел бы искренне поблагодарить Андрея Витальевича Наумова, познакомившего меня с удивительным миром оптической спектроскопии, за возможность работы под его руководством, за постановку интересных и увлекательных задач, за неоценимые советы и подсказки, за его безграничный научный энтузиазм, который способен вдохновлять даже в самую трудную минуту.

Не могу не поблагодарить моих замечательных коллег Ивана Юрьевича Еремчева и Алексея Алексеевича Горшелева за то, что обучили меня тонкостям криогенного оптического эксперимента, помогали ценными советами. Хочу поблагодарить своего молодого коллегу Аржанова Артема Игоревича, всегда готового помочь как делом, так и советом.

Не могу не вспомнить выдающегося ученого и замечательного человека Игоря Сергеевича Осадько, которого, к величайшему сожалению, с нами уже нет. Его взгляды оказали неоценимое влияние на формирование моих научных интересов и последующий выбор направления исследований.

Хочу выразить благодарность выдающимся ученым, с которыми мне посчастливилось в соавторстве написать статьи, за переданный опыт и ценные замечания и советы: Александру Степановичу Старухину и Тарасу Васильевичу Плахотнику.

Отдельно хочу поблагодарить Анатолия Викторовича Масалова, моего научного руководителя во время обучения в аспирантуре, за всестороннюю опеку во время обучения, неоценимую помощь в решении организационных вопросов и ценные советы.

Хочу так же поблагодарить своих коллег: Максима Геннадьевича Гладуша за конструктивные советы и замечания, а также Камиля Равкатовича Каримуллина за неоценимую организационную помощь при подготовке диссертации.

Автор искренне благодарен своим друзьям и коллегами из ФИАНа, Института спектроскопии РАН и ИФТИСа МПГУ за всестороннее содействие в работе и теплую атмосферу. Не могу не поблагодарить и профессорско-преподавательский состав, а также сотрудников отдела аспирантуры Физического института им. П.Н. Лебедева за переданные знания и замечательную атмосферу.

Публикации автора по теме диссертации

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 16 печатных работах, 5 из которых – в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ [A1] – [A5], 11 – в сборниках трудов конференций [B1] – [B11].

[A1]. **Савостьянов А.О.**, Ерёмчев И.Ю., Горшелев А.А., Наумов, А.В., Старухин, А.С. Широкодиапазонная спектральная диффузия одиночных молекул Mg-тетраазопорфирина в полимерной матрице при криогенных температурах. Письма в ЖЭТФ, 107(7), 426-433 (2018).

[переводная версия: **Savostianov A.O.**, Eremchev I.Y., Gorshchev A.A., Naumov A.V., Starukhin A.S. Wide-Range Spectral Diffusion in Single Mg-Tetraazaporphyrin Molecules in a Polymer Matrix at Cryogenic Temperatures. JETP Letters, 107, 406-411 (2018).]

[A2]. **Savostianov A.**, Eremchev I., Gorshchev A., Orlov S., Korotayev O., Naumov, A., Starukhin, A. (2018). Structural and time-domain peculiarities of the fluorescence excitation spectra of single Mg-TAP in a polymer at low temperatures. EPJ Web of Conferences, 190, 04019 (2018).

[A3]. **Савостьянов А.О.**, Ерёмчев И.Ю., Горшелев А.А., Орлов, С.В., Старухин А.С., Наумов, А.В. Прямое наблюдение квазилокализованной низкочастотной колебательной моды в спектре возбуждения флуоресценции одиночной примесной молекулы в полимерной матрице. Оптика и спектроскопия, 127(1), 53-57 (2019).

[переводная версия: **Savostianov A.O.**, Eremchev I.Y., Gorshchev A.A., Orlov S.V., Starukhin A.S., Naumov A.V. Direct observation of a quasilocalized low-frequency vibrational mode in the fluorescence excitation spectrum of a single impurity molecule in a polymer matrix. Optics and Spectroscopy, 126, 44-48 (2019).]

- [A4]. Старухин А.С., Романенко А.А., Ильин А.Ю., Шершень В.С., Павич Т.А., **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Наумов А.В. Влияние центрального иона металла на люминесцентные и фотофизические параметры фталоцианинов. Оптика и спектроскопия, 131(4), 518-528 (2023).
[переводная версия: Starukhin A.S., Ramanenka A.A., Ilin A.Yu., Shershan V.S., Pavich T.A., **Savostianov A.O.**, Eremchev I.Yu., Naumov A.V. Effect of the central ion of metals on the luminescent and photophysical parameters of metallophthalocyanines. Optics and Spectroscopy, 4, 485-494 (2023).]
- [A5]. **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Наумов А.В. Люминесцентная нанотермометрия с одиночными органическими молекулами: влияние электрон-фононного взаимодействия. Фотоника, 17(7), 1-6 (2023).
[переводная версия: **Savostianov A.O.**, Eremchev I.Yu., Naumov A.V. Luminescence thermometry using single organic molecules: manifestation of electron-phonon interaction. Photonics Russia, 4, 17(7), 1-6 (2023).]
- [B1]. **Savostianov A.**, Eremchev I., Gorshchev A., Orlov S., Korotayev O., Naumov A., Starukhin A. Structural peculiarities of the fluorescence excitation spectra and spectral diffusion of single Mg-tetraazaporphyrins in a polymer matrix at low temperatures. В книге: XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications. Book of abstracts. 2018. С. 179-180.
- [B2]. **Савостьянов А.О.**, Горшелев А.А., Еремчев И.Ю., Орлов С.В., Наумов А.В., Старухин А.С. Структура и временная динамика спектров возбуждения флуоресценции одиночных молекул Mg-тетраазпорфирина при криогенных температурах. В книге: XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 100-летию Иркутского государственного университета. Тезисы лекций и докладов. 2018. С. 129-130.
- [B3]. **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Горшелев А.А., Наумов А.В., Старухин

- А.С. Исследования тетрапиррольных соединений с помощью спектромикроскопии одиночных молекул. В книге: Материалы Юбилейной международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске. 2019. С. 81-82.
- [B4]. **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Горшелев А.А., Наумов А.В., Старухин А.С. Исследование локальной динамики аморфного полиизобутилена с помощью спектроскопии одиночных молекул металлопорфирина. В книге: Материалы Юбилейной международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске. 2019. С. 81-82.
- [B5]. **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Горшелев А.А., Старухин А.С., Наумов А.В. Исследования тетрапиррольных соединений, перспективных для приложений квантовой оптики с помощью спектромикроскопии одиночных молекул. В книге: XIII международные чтения по квантовой оптике (IWQO - 2019). Сборник тезисов. 2019. С. 367-368.
- [B6]. Коверга Н.А., **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Горшелев А.А., Старухин А.С., Наумов А.В. Криогенная спектромикроскопия одиночных молекул металлопорфирина в твердотельных матрицах. В книге: VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Сборник тезисов докладов конференции. Москва, 2020. С. 64.
- [B7]. **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Горшелев А.А., Старухин А.С., Наумов А.В. Тетрапиррольные соединения в оптической спектроскопии примесного центра. В книге: VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Сборник тезисов докладов конференции. Москва, 2020. С. 34.
- [B8]. **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Горшелев А.А., Наумов А.В., Старухин А.С. Исследование локальной динамики полиизобутилена с помощью крио-

- генной спектроскопии одиночных молекул. В книге: Структура и динамика молекулярных систем. Сборник тезисов докладов и сообщений XXVI Всероссийской конференции и 17-й Школы молодых ученых. 2020. С. 166-167.
- [B9]. **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Горшелев А.А., Наумов А.В., Старухин А.С. Проявление колебательной динамики стекол в спектрах возбуждения флуоресценции одиночных молекул. В книге: Енисейская Фотоника – 2020. Первая Всероссийская научная конференция с международным участием. Тезисы докладов. Красноярск, 2020. С. 134-135.
- [B10]. **Савостьянов А.О.**, Еремчев И.Ю., Kador L., Наумов А.В. Уширение бесфононных спектральных линий органических молекул в стеклообразных матрицах: влияние квадратичного электрон-фононного взаимодействия. В книге: Материалы XVIII молодежной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике. Иркутск, 2021. С. 116-117.
- [B11]. Starukhin A.S., Shershan V.S., Ilin A.Yu., Pavich T., **Savostianov A.O.**, Eremchev I.Yu., Naumov A.V. Influence of the central metal ion on the luminescent and photophysical parameters of metal phthalocyanines. В книге: XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. Book of abstracts. 2022. С. 106-108.

Список литературы

1. Moerner W.E., Orrit M. Illuminating single molecules in condensed matter // *Science*. 1999. Vol. 283, № 5408.
2. Plakhotnik T., Donley E.A., Wild U.P. Single-molecule spectroscopy // *Annu Rev Phys Chem*. 1997. Vol. 48, № 1.
3. Kozankiewicz B., Orrit M. Single-molecule photophysics, from cryogenic to ambient conditions // *Chem Soc Rev*. 2014. Vol. 43, № 4.
4. Наумов А.В. Спектроскопия органических молекул в твёрдых матрицах при низких температурах: от эффекта Шпольского к лазерной люминесцентной спектроскопии всех эффективно излучающих одиночных молекул // *УФН*. 2013. Vol. 183, № 6. P. 633–652.
5. Rezai M., Wrachtrup J., Gerhardt I. Coherence Properties of Molecular Single Photons for Quantum Networks // *Phys. Rev. X*. 2018. Vol. 8, № 3.
6. Schofield R.C. et al. Polymer-encapsulated organic nanocrystals for single photon emission // *Opt. Mater. Express*. 2020. Vol. 10, № 7. P. 1586–1596.
7. Lombardi P. et al. Triggered emission of indistinguishable photons from an organic dye molecule // *Appl. Phys. Lett*. 2021. Vol. 118, № 20.
8. Moerner W.E. Single-photon sources based on single molecules in solids // *New J Phys*. 2004. Vol. 6.
9. Hwang J. et al. A single-molecule optical transistor // *Nature*. 2009. Vol. 460, № 7251.
10. Maser A. et al. Few-photon coherent nonlinear optics with a single molecule // *Nat Photonics*. 2016. Vol. 10, № 7.
11. Arakawa Y., Holmes M.J. Progress in quantum-dot single photon sources for quantum information technologies: A broad spectrum overview // *Applied Physics Reviews*. 2020. Vol. 7, № 2.

12. Huber D. et al. Highly indistinguishable and strongly entangled photons from symmetric GaAs quantum dots // *Nat Commun.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 15506.
13. Davanco M. et al. Heterogeneous integration for on-chip quantum photonic circuits with single quantum dot devices // *Nat Commun.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 889.
14. Aharonovich I., Neu E. Diamond nanophotonics // *Adv Opt Mater.* 2014. Vol. 2, № 10.
15. Iwasaki T. et al. Tin-Vacancy Quantum Emitters in Diamond // *Phys Rev Lett.* 2017. Vol. 119, № 25.
16. Bhaskar M.K. et al. Quantum Nonlinear Optics with a Germanium-Vacancy Color Center in a Nanoscale Diamond Waveguide // *Phys Rev Lett.* 2017. Vol. 118, № 22.
17. Turunen M. et al. Quantum photonics with layered 2D materials // *Nature Reviews Physics.* 2022. Vol. 4, № 4.
18. Xu X. et al. Creating Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride Deterministically on Chip-Compatible Substrates // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21, № 19. P. 8182.
19. Proscia N. V. et al. Near-deterministic activation of room-temperature quantum emitters in hexagonal boron nitride // *Optica.* 2018. Vol. 5, № 9. P. 1128–1134.
20. Luo Y. et al. Deterministic coupling of site-controlled quantum emitters in monolayer WSe₂ to plasmonic nanocavities // *Nature Nanotechnology.* 2018. Vol. 13, № 12. P. 1137-1142.
21. He X. et al. Carbon nanotubes as emerging quantum-light sources // *Nat Mater.* 2018. Vol. 17, № 8.
22. Toninelli C. et al. Single organic molecules for photonic quantum technologies // *Nature Materials.* 2021. Vol. 20, № 12.
23. Ambrose W.P., Basché T., Moerner W.E. Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a p-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation // *J Chem Phys.* 1991. Vol. 95, № 10.
24. Zumbusch A. et al. Probing individual two-level systems in a polymer by correlation of single molecule fluorescence // *Phys Rev Lett.* 1993. Vol. 70, № 23.

25. Bach H., Renn A., Wild U.P. Excitation induced frequency shifts of single molecules // *Chem Phys Lett*. 1997. Vol. 266, № 3–4.
26. Vainer Y.G. et al. Experimental evidence of the local character of vibrations constituting the Boson peak in amorphous solids // *Phys Rev Lett*. 2006. Vol. 97, № 18.
27. Naumov A. V., Vainer Y.G., Kador L. Does the standard model of low-temperature glass dynamics describe a real glass? // *Phys Rev Lett*. 2007. Vol. 98, № 14.
28. Van Oijen A.M. et al. 3-Dimensional super-resolution by spectrally selective imaging // *Chem Phys Lett*. 1998. Vol. 292, № 1–2.
29. Pavani S.R.P. et al. Three-dimensional, single-molecule fluorescence imaging beyond the diffraction limit by using a double-helix point spread function // *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2009. Vol. 106, № 9.
30. Шпольский Э.В. Линейные спектры флуоресценции органических соединений и их применения // *УФН*. 1960. Vol. 71, № 6. P. 215–242.
31. 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*. 1972. Vol. 6, № 2.
32. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Москва: Наука, 1968.
33. Осадько И.С. Квантовая динамика молекул, взаимодействующих с фотонами, фононами и туннельными системами. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2017.
34. Shpol'skii Spectroscopy and Other Site-Selection Methods: Applications in Environmental Analysis, Bioanalytical Chemistry, and Chemical Physics / ed. Gooijer C., Ariese F., Hofstraat J.W. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2000.
35. Vacha M. et al. Inhomogeneous and single molecule line broadening of terrylene in a series of crystalline n-alkanes // *Journal of Chemical Physics*. 1997. Vol. 106, № 20.
36. Mais S. et al. Probing the spectral dynamics of single terrylenediimide molecules in low-temperature solids // *Chem Phys*. 1999. Vol. 247, № 1.

37. Vainer Y.G. et al. Dispersion of the local parameters of quasilocalized low-frequency vibrational modes in a low-temperature glass: Direct observation via single-molecule spectroscopy // *J Chem Phys*. 2005. Vol. 122, № 24. P. 244705.
38. Vainer Y.G. et al. Quasi-localized low-frequency vibrational modes of disordered solids: I. Study by photon echo // *Phys Status Solidi B Basic Res*. 2004. Vol. 241, № 15.
39. Small G.J. Comment on frequency shift and transverse relaxation of optical transitions in organic solids // *Chem Phys Lett*. 1978. Vol. 57, № 4.
40. Osad'ko I.S. Optical dephasing and homogeneous optical bands in crystals and amorphous solids: Dynamic and stochastic approaches // *Phys Rep*. 1991. Vol. 206, № 2. P. 43–97.
41. Hsu D., Skinner J.L. On the thermal broadening of zero-phonon impurity lines in absorption and fluorescence spectra // *J Chem Phys*. 1984. Vol. 81, № 4. P. 1604.
42. Fleury L. et al. Spectral diffusion and individual two-level systems probed by fluorescence of single terrylene molecules in a polyethylene matrix // *J Lumin*. 1993. Vol. 56, № 1–6. P. 15–28.
43. Boiron A.-M. et al. Are the spectral trails of single molecules consistent with the standard two-level system model of glasses at low temperatures? // *Chem Phys*. 1999. Vol. 247, № 1. P. 119–132.
44. Kettner R. et al. Optical Spectroscopy and Spectral Diffusion of Single Dye Molecules in Amorphous Spin-Coated Polymer Films // *J Phys Chem*. 1994. Vol. 98, № 27. P. 6671–6674.
45. Naumov A. V. et al. Dynamics of a doped polymer at temperatures where the two-level system model of glasses fails: Study by single-molecule spectroscopy // *Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 119, № 12.
46. Sobolev Y.I. et al. Low temperature spectral dynamics of single molecules in ultrathin polymer films // *Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 140, № 20.

47. Orlov S. V. et al. Spectrally resolved analysis of fluorescence blinking of single dye molecules in polymers at low temperatures // *J Chem Phys*. 2012. Vol. 137, № 19. P. 194903.
48. Sigl A. et al. 2-methylterrylene in hexadecane: Do we see single rotational quantum jumps of methyl groups? // *J Chem Phys*. 2008. Vol. 128, № 4. P. 044508.
49. Kadish K., Smith K., Guillard R. Handbook of porphyrin science // World Scientific: Singapore. 2010. Vol. 11, № January 2016.
50. Starukhin A. et al. Single molecule spectroscopy of Mg-tetrazaporphyrin in xenon matrix. // *Chem Phys*. 2002. Vol. 285, № 1. P. 121–126.
51. Шпольский Э.В., Ильина А.А., Климова Л.А. Спектр флуоресценции коронера в замороженных растворах // Докл. АН СССР. 1952. Vol. 87. P. 935–938.
52. Шпольский Э.В. Линейные спектры флуоресценции органических соединений и их применения // *УФН*. 1960. Vol. 71, № 6. P. 215–242.
53. Шпольский Э.В. Новые данные о природе квазилинейчатых спектров органических соединений // *УФН*. 1963. Vol. 80. P. 255–279.
54. 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*. 1972. Vol. 6, № 2. P. 169–173.
55. Гороховский А.А., Каарли Р.К., Ребане Л.А. Выжигание провала в контуре чисто электронной линии в системах Шпольского // Письма в ЖЭТФ. 1974. Vol. 20, № 7. P. 474–479.
56. 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*. 1974. Vol. 12, № 2. P. 191–193.
57. Völker S. Hole-Burning Spectroscopy // *Annu Rev Phys Chem*. 1989. Vol. 40, № 1. P. 499–530.
58. Friedrich J., Haarer D. Photochemical Hole Burning: A Spectroscopic Study of Relaxation Processes in Polymers and Glasses // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1984. Vol. 23, № 2. P. 113–140.

59. Schulte G. et al. Photochemical hole burning of phthalocyanine in polymer glasses: Thermal cycling and spectral diffusion // *J Chem Phys.* 1988. Vol. 88, № 2. P. 679–686.
60. Müller K.-P., Haarer D. Spectral diffusion of optical transitions in doped polymer glasses below 1 K // *Phys Rev Lett.* 1991. Vol. 66, № 18. P. 2344–2347.
61. Renge I. Spectral hole burning study of electron–phonon coupling in polymers // *J Chem Phys.* 1997. Vol. 106, № 14. P. 5835–5849.
62. Hannig G. et al. Interacting Tunneling States: A Hole-Burning Study of Spectral Diffusion // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 1996. Vol. 291, № 1. P. 11–16.
63. Kurnit N.A., Abella I.D., Hartmann S.R. Observation of a Photon Echo // *Phys Rev Lett.* 1964. Vol. 13, № 19. P. 567–568.
64. Samartsev V. V. Photon echo as a method for the spectroscopy of crystals (review) // *J Appl Spectrosc.* 1979. Vol. 30, № 4. P. 401–426.
65. Berg M. et al. Dynamics in low temperature glasses: Theory and experiments on optical dephasing, spectral diffusion, and hydrogen tunneling // *J Chem Phys.* 1988. Vol. 88, № 3. P. 1564–1587.
66. Вайнер Ю.Г. Динамика неупорядоченных молекулярных твердотельных сред: исследования методами фотонного эха и спектроскопии одиночных молекул, диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. Троицк: Институт спектроскопии РАН, 2005.
67. Moerner W.E., Kador L. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid // *Phys Rev Lett.* 1989. Vol. 62, № 21. P. 2535–2538.
68. Orrit M., Bernard J. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a *p*-terphenyl crystal // *Phys Rev Lett.* 1990. Vol. 65, № 21. P. 2716–2719.
69. Fleury L. et al. Spectral diffusion and individual two-level systems probed by fluorescence of single terrylene molecules in a polyethylene matrix // *J Lumin.* 1993. Vol. 56, № 1–6. P. 15–28.

70. Kettner R. et al. Optical Spectroscopy and Spectral Diffusion of Single Dye Molecules in Amorphous Spin-Coated Polymer Films // *J Phys Chem*. 1994. Vol. 98, № 27. P. 6671–6674.
71. Basché Th., Ambrose W.P., Moerner W.E. Optical spectra and kinetics of single impurity molecules in a polymer: spectral diffusion and persistent spectral hole burning // *Journal of the Optical Society of America B*. 1992. Vol. 9, № 5. P. 829.
72. Eremchev I.Yu. et al. Low-temperature dynamics in amorphous polymers and low-molecular-weight glasses—what is the difference? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, № 5. P. 1843–1848.
73. Ambrose W.P., Moerner W.E. Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal // *Nature*. 1991. Vol. 349, № 6306. P. 225–227.
74. Moerner W.E. et al. Optical Probing of Single Molecules of Terrylene in a Shpol’kii Matrix: A Two-State Single-Molecule Switch // *J Phys Chem*. 1994. Vol. 98, № 30. P. 7382–7389.
75. Vacha M. et al. Inhomogeneous and single molecule line broadening of terrylene in a series of crystalline n-alkanes // *J Chem Phys*. 1997. Vol. 106, № 20. P. 8324–8331.
76. Güttler F. et al. Fluorescence microscopy of single molecules // *Chem Phys Lett*. 1994. Vol. 217, № 4. P. 393–397.
77. Jasny J. et al. Fluorescence microscopy in superfluid helium: Single molecule imaging // *Review of Scientific Instruments*. 1996. Vol. 67, № 4. P. 1425–1430.
78. Naumov A.V. et al. Far-Field Nanodiagnostics of Solids with Visible Light by Spectrally Selective Imaging // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. Vol. 48, № 51. P. 9747–9750.
79. Naumov A. V. et al. Impurity spectroscopy at its ultimate limit: relation between bulk spectrum, inhomogeneous broadening, and local disorder by spectroscopy of (nearly) all individual dopant molecules in solids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, № 5. P. 1734–1742.

80. Jankowiak R. et al. Site Selective and Single Complex Laser-Based Spectroscopies: A Window on Excited State Electronic Structure, Excitation Energy Transfer, and Electron–Phonon Coupling of Selected Photosynthetic Complexes // *Chem Rev.* 2011. Vol. 111, № 8. P. 4546–4598.
81. Кривоглаз М.А. Теория уширения бесфононных линий в эффекте Мессбауера и оптических спектрах // *Физика твердого тела.* 1964. Vol. 5. P. 1707.
82. Осадько И.С. Исследование электронно-колебательного взаимодействия по структурным оптическим спектрам примесных центров // *УФН.* 1979. Vol. 128. P. 31–67.
83. Allen L., Eberly J.H. Optical resonance and two-level atoms. Courier Corporation, 1987. Vol. 28.
84. 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 // *Journal of Physical Chemistry.* 1993. Vol. 97, № 40.
85. McCumber D.E., Sturge M.D. Linewidth and Temperature Shift of the *R* Lines in Ruby // *J Appl Phys.* 1963. Vol. 34, № 6. P. 1682–1684.
86. Schulte G. et al. Photochemical hole burning of phthalocyanine in polymer glasses: Thermal cycling and spectral diffusion // *J Chem Phys.* 1988. Vol. 88, № 2. P. 679–686.
87. Elschner A., Narasimhan L.R., Fayer M.D. High temperature optical dephasing mechanism for dye molecules in PMMA glass // *Chem Phys Lett.* 1990. Vol. 171, № 1–2. P. 19–24.
88. van der Laan H. et al. Permanent hole burning with a diode laser: excited-state dynamics of bacteriochlorophyll in glasses and micelles // *Journal of the Optical Society of America B.* 1992. Vol. 9, № 6. P. 931.
89. Voelker S., MacFarlane R.M., van der Waals J.H. Frequency shift and dephasing of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of free-base porphin in an n-octane crystal as a function of temperature // *Chem Phys Lett.* 1978. Vol. 53, № 1. P. 8–13.

90. Dicker A.I.M., Dobkowski J., Völker S. Optical dephasing of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of free-base porphyrin in an n-decane host studied by photochemical hole-burning: a case of slow exchange // *Chem Phys Lett*. 1981. Vol. 84, № 3. P. 415–420.
91. Jackson B., Silbey R. Theoretical description of photochemical hole burning in soft glasses // *Chem Phys Lett*. 1983. Vol. 99, № 4. P. 331–334.
92. Reinot T., Hayes J.M., Small G.J. Electronic dephasing and electron–phonon coupling of aluminum phthalocyanine tetrasulphonate in hyperquenched and annealed glassy films of ethanol and methanol over a broad temperature range // *J Chem Phys*. 1997. Vol. 106, № 2. P. 457–466.
93. Hsu D., Skinner J.L. Nonperturbative theory of temperature-dependent optical dephasing in crystals. I. Acoustic or optical phonons // *J Chem Phys*. 1984. Vol. 81, № 12.
94. Hsu D., Skinner J.L. Nonperturbative theory of temperature-dependent optical dephasing in crystals. II. Pseudolocal phonons // *J Chem Phys*. 1985. Vol. 83, № 5. P. 2097–2106.
95. Hsu D., Skinner J.L. General quantum mechanical theory of pure dephasing // *J Lumin*. 1987. Vol. 37, № 6. P. 331–337.
96. Reichman D., Silbey R.J., Suárez A. On the nonperturbative theory of pure dephasing in condensed phases at low temperatures // *J Chem Phys*. 1996. Vol. 105, № 23. P. 10500–10506.
97. Korotaev O.N., Kaliteevskii M.Yu. Adiabatic mechanism of broadening of zero-phonon lines in impurity-crystal spectra // *Sov. Phys. JETP*. 1980. Vol. 52, № 2. P. 22–.
98. Hsu D., Skinner J.L. Nonperturbative theory of temperature-dependent optical dephasing in crystals. IV. Microscopic model for pseudolocal phonons // *J Chem Phys*. 1987. Vol. 87, № 1. P. 54–59.
99. Gladenkova S.N., Osad'ko I.S. Optical dephasing over a wide temperature range in Eu^{3+} -doped silicate glass // *Chem Phys Lett*. 1991. Vol. 187, № 6. P. 628–632.

100. Xue Y. et al. Single-Photon Emission from Point Defects in Aluminum Nitride Films // *J Phys Chem Lett*. 2020. Vol. 11, № 7. P. 2689–2694.
101. Peкар S.I. О влиянии деформации решёток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов // *УФН*. 1953. Vol. 50, № 6. P. 197–252.
102. Jang S., Cao J., Silbey R.J. On the Temperature Dependence of Molecular Line Shapes Due to Linearly Coupled Phonon Bands // *J Phys Chem B*. 2002. Vol. 106, № 33. P. 8313–8317.
103. Roos C. et al. The temperature dependence of vibronic lineshapes: Linear electron-phonon coupling // *Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 141, № 15.
104. Альшиц Е.И. Исследование тонкой структуры электронных спектров органических молекул в твердых растворах. диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук Москва: Институт спектроскопии Академии наук СССР, 1975.
105. Verdal N., Kelley A.M. Temperature dependence of phonon sidebands in line-narrowed fluorescence spectra of chromophores in glasses // *J Chem Phys*. 2003. Vol. 118, № 17. P. 7985–7992.
106. Clear C. et al. Phonon-Induced Optical Dephasing in Single Organic Molecules // *Phys Rev Lett*. 2020. Vol. 124, № 15. P. 153602.
107. Hesselink W.H., Wiersma D.A. Optical dephasing and vibronic relaxation in molecular mixed crystals: A picosecond photon echo and optical study of pentacene in naphthalene and *p*-terphenyl // *J Chem Phys*. 1980. Vol. 73, № 2. P. 648–663.
108. Kanematsu Y., Ahn J.S., Kushida T. Site-selective fluorescence spectroscopy in dye-doped polymers. II. Determination of the weighted density of states of the vibrational modes // *Phys Rev B*. 1993. Vol. 48, № 12. P. 9066–9070.
109. Dietrich A. et al. Solid-state single photon source with Fourier transform limited lines at room temperature // *Phys Rev B*. 2020. Vol. 101, № 8. P. 081401.
110. Hoese M. et al. Mechanical decoupling of quantum emitters in hexagonal boron nitride from low-energy phonon modes // *Sci Adv*. 2020. Vol. 6, № 40. P. eaba6038.

111. Sharman K. et al. A DFT study of electron–phonon interactions for the C2CN and VNNB defects in hexagonal boron nitride: investigating the role of the transition dipole direction // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2023. Vol. 35, № 38. P. 385701.
112. Anderson P. W., Halperin B.I., Varma c. M. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses // *Philosophical Magazine*. 1972. Vol. 25, № 1. P. 1–9.
113. Phillips W.A. Tunneling states in amorphous solids // *J Low Temp Phys*. 1972. Vol. 7, № 3–4. P. 351–360.
114. Наумов А.В. Спектроскопия одиночных молекул как метод исследования низкотемпературной динамики неупорядоченных твердотельных сред. Диссертация на соискание уч. степени доктора физ.-мат. наук. Троицк: Институт спектроскопии РАН, 2009.
115. Geva E., Skinner J.L. Theory of Single-Molecule Optical Line-Shape Distributions in Low-Temperature Glasses // *J Phys Chem B*. 1997. Vol. 101, № 44. P. 8920–8932.
116. Klauder J.R., Anderson P.W. Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments // *Physical Review*. 1962. Vol. 125, № 3. P. 912–932.
117. Zilker S.J. et al. Fast Dephasing in Glasses Induced by Tunneling States and Local Modes // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1998. Vol. 314, № 1. P. 143–148.
118. Maier H., Kharlamov B.M., Haarer D. Two-Level System Dynamics in the Long-Time Limit: A Power-Law Time Dependence // *Phys Rev Lett*. 1996. Vol. 76, № 12. P. 2085–2088.
119. Tian Y. et al. Spectral Diffusion of Single Dibenzoterrylene Molecules in 2,3-Dimethylantracene // *ChemPhysChem*. 2012. Vol. 13, № 15. P. 3510–3515.
120. Reilly P.D., Skinner J.L. Spectral diffusion of single molecule fluorescence: A probe of low-frequency localized excitations in disordered crystals // *Phys Rev Lett*. 1993. Vol. 71, № 25. P. 4257–4260.

121. S.R.Elliott. *Physics of Amorphous Materials*. 2nd-ed ed. Essex: Longman, 1990.
122. Esquinazi P. *Tunneling systems in amorphous and crystalline solids*. Berlin: Springer, 1998. 600 p.
123. Pohl R.O., Liu X., Thompson E. Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids // *Rev Mod Phys*. 2002. Vol. 74, № 4. P. 991–1013.
124. Суровцев Н.В. Релаксационная и колебательная динамика стекол в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света. Диссертация на соискание уч. степени доктора физ.-мат. наук. Новосибирск: Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 2004.
125. Elliott S.R. A Unified Model for the Low-Energy Vibrational Behaviour of Amorphous Solids // *Europhysics Letters (EPL)*. 1992. Vol. 19, № 3. P. 201–206.
126. Martin A.J., Brenig W. Model for Brillouin Scattering in Amorphous Solids // *physica status solidi (b)*. 1974. Vol. 64, № 1. P. 163–172.
127. Schirmacher W., Diezemann G., Ganter C. Harmonic Vibrational Excitations in Disordered Solids and the “Boson Peak” // *Phys Rev Lett*. 1998. Vol. 81, № 1. P. 136–139.
128. Chumakov A.I. et al. Equivalence of the Boson Peak in Glasses to the Transverse Acoustic van Hove Singularity in Crystals // *Phys Rev Lett*. 2011. Vol. 106, № 22. P. 225501.
129. Карпов В.Г., Клингер М.И., Игнатъев Ф.Н. Теория низкотемпературных аномалий тепловых свойств аморфных структур // *ЖЭТФ*. 1983. Vol. 84, № 2. P. 760–775.
130. Chumakov A.I. et al. Role of Disorder in the Thermodynamics and Atomic Dynamics of Glasses // *Phys Rev Lett*. 2014. Vol. 112, № 2. P. 025502.
131. Buchenau U. et al. Low-frequency modes in vitreous silica // *Phys Rev B*. 1986. Vol. 34, № 8. P. 5665–5673.
132. Inoue K. et al. Low-energy excitations in amorphous polymers // *J Chem Phys*. 1991. Vol. 95, № 7. P. 5332–5340.

133. Malinovsky V.K., Sokolov A.P. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses // *Solid State Commun.* 1986. Vol. 57, № 9. P. 757–761.
134. Naftaly M., Miles R.E. Terahertz time-domain spectroscopy: A new tool for the study of glasses in the far infrared // *J Non Cryst Solids.* 2005. Vol. 351, № 40–42. P. 3341–3346.
135. Vainer Y.G. et al. Photon echoes in doped organic amorphous systems over a wide (0.35-50 K) temperature range // *J Lumin.* 2000. Vol. 86, № 3.
136. Eremchev I.Yu., Eremchev M.Yu., Naumov A. V. Multifunctional far-field luminescence nanoscope for studying single molecules and quantum dots // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2019. Vol. 189, № 03. P. 312–322.
137. Zondervan R. et al. Photoblinking of Rhodamine 6G in Poly(vinyl alcohol): Radical Dark State Formed through the Triplet // *J Phys Chem A.* 2003. Vol. 107, № 35. P. 6770–6776.
138. Tittel J. et al. Spectral diffusion in an amorphous polymer probed by single molecule spectroscopy // *J Lumin.* 1995. Vol. 64, № 1–6. P. 1–11.
139. Solov'ev K.N., Borisevich E.A. Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2005. Vol. 175, № 3. P. 247.
140. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Хромофорные системы макроциклов и линейных молекул. Москва: URSS, 2013.
141. Vainer Y.G. et al. Fluorescence microscopy and spectroscopy of subsurface layer dynamics of polymers with nanometer resolution in the axial direction // *Faraday Discuss.* 2015. Vol. 184.
142. Kunz R. et al. Fluctuations in the Electron–Phonon Coupling of a Single Chromoprotein // *Angewandte Chemie International Edition.* 2013. Vol. 52, № 33. P. 8726–8730.
143. Starukhin A.S., Shul'ga A.M. Fine-Structure Spectra of Metal Complexes of Porphin in Tetrahydrofuran at Low Temperatures: Manifestation of Nonplanarity Effects // *Opt Spectrosc.* 2005. Vol. 98, № 5. P. 780.

144. Старухин А.С., Горский А.В., Кияк М.З. Спектральные проявления искаженных форм металлопорфиринов при низких температурах. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Vol. 82, № 12. P. 1722–1727.
145. Karimullin K.R., Naumov A.V. Dyes characterization for multi-color nanodiagnos-
tics by phonon-less optical reconstruction single-molecule spectromicroscopy // J
Lumin. 2014. Vol. 152. P. 15–22.
146. Plakhotnik T., Nonn T., Palm V. Saturation spectroscopy of vibronic transitions in
single molecules // Chem Phys Lett. 2002. Vol. 357, № 5–6. P. 397–402.
147. Knyazev M., Karimullin K., Naumov A. Revisiting the combined photon echo and
single-molecule studies of low-temperature dynamics in a dye-doped polymer //
physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters. 2017. Vol. 11, № 3. P.
1600414.
148. Kozankiewicz B., Bernard J., Orrit M. Single molecule lines and spectral hole burn-
ing of terrylene in different matrices // J Chem Phys. 1994. Vol. 101, № 11. P. 9377–
9383.
149. Krause S. et al. Freezing single molecule dynamics on interfaces and in polymers //
Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13, № 5. P. 1754–1761.
150. Donley E.A. et al. Coupling Strength Distributions for Dynamic Interactions Expe-
rienced by Probe Molecules in a Polymer Host // J Phys Chem A. 1999. Vol. 103,
№ 14. P. 2282–2289.
151. Krivoglaz M.A. Theory of homogeneous broadening of zero-phonon lines in the
impurity spectra of amorphous materials and solutions // Sov. Phys. JETP. 1985.
Vol. 61. P. 1284.
152. Сапожников М.Н. 50 лет селективной лазерной спектроскопии твёрдого тела:
история, общие принципы и применения // УФН. 2018. Vol. 188. P. 409–435.
153. Osad'ko I.S., Yershova L.B. Spectral diffusion in low temperature polymers: Devi-
ation from logarithmic temporal hole broadening // J Chem Phys. 1999. Vol. 111,
№ 16. P. 7652–7656.
154. Wypych G. Handbook of Polymers. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.

155. Naumov A. V., Vainer Y.G., Kador L. Frequency dependence of the quadratic electron-phonon coupling constant in a polymer glass: Direct measurement by single-molecule spectroscopy // *Phys Rev B*. 2009. Vol. 79, № 13. P. 132201.
156. Mannheim P.D. Influence of Force-Constant Changes on the Lattice Dynamics of Cubic Crystals with Point Defects // *Physical Review*. 1968. Vol. 165, № 3. P. 1011–1018.
157. Osad'ko I.S., Zhdanov S.A. Effect of low-frequency modes on temperature broadening of optical lines of impurity centres in glasses // *Opt Commun*. 1982. Vol. 42, № 3. P. 185–188.
158. Pohl D., Kaiser W. Time-Resolved Investigations of Stimulated Brillouin Scattering in Transparent and Absorbing Media: Determination of Phonon Lifetimes // *Phys Rev B*. 1970. Vol. 1, № 1. P. 31–43.
159. Togo A., Chaput L., Tanaka I. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones // *Phys Rev B*. 2015. Vol. 91, № 9. P. 094306.
160. Lory P.-F. et al. Direct measurement of individual phonon lifetimes in the clathrate compound $\text{Ba}_{7.81}\text{Ge}_{40.67}\text{Au}_{5.33}$ // *Nat Commun*. 2017. Vol. 8, № 1. P. 491.
161. Srivastava G.P. *The physics of phonons*. Bristol: Adam Hilger, 1990.
162. Molenkamp L.W., Wiersma D.A. Optical dephasing by uncorrelated phonon scattering to librations. An optical and picosecond photon echo study of a photosite of pentacene in benzoic acid // *J Chem Phys*. 1984. Vol. 80, № 7. P. 3054–3063.
163. Skinner J.L., Trommsdorff H.P. Proton transfer in benzoic acid crystals: A chemical spin–boson problem. Theoretical analysis of nuclear magnetic resonance, neutron scattering, and optical experiments // *J Chem Phys*. 1988. Vol. 89, № 2. P. 897–907.
164. Bauer M. et al. Thermal activation of two-level systems in a polymer glass as studied with single-molecule spectroscopy // *J Chem Phys*. 2003. Vol. 119, № 7. P. 3836–3839.
165. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Москва: МИР, 1968.

166. Barker A.S., Sievers A.J. Optical studies of the vibrational properties of disordered solids // *Rev Mod Phys*. 1975. Vol. 47, № S2.
167. Sievers A.J. Far-Infrared Resonance States in Silver-Activated Potassium Halide Crystals // *Phys Rev Lett*. 1964. Vol. 13, № 9. P. 310–312.
168. Dawber P.G., Elliot R.J. The vibrations of an atom of different mass in a cubic crystal // *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*. 1963. Vol. 273, № 1353. P. 222–236.
169. Small G.J. Multiplet and Phonon Structure in Mixed Crystal Spectra: Anthracene in p-Terphenyl // *J Chem Phys*. 1970. Vol. 52, № 2. P. 656–673.
170. Frick B., Richter D., Trevino S. Inelastic fast relaxation in a weakly fragile polymer glass near T_g // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1993. Vol. 201, № 1–3.
171. Parker S.F. Inelastic neutron scattering spectra of polyethylene // *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*. 1996. Vol. 92, № 11.
172. Rothenfusser M., Dietsche W., Kinder H. Linear dispersion of transverse high-frequency phonons in vitreous silica // *Phys Rev B*. 1983. Vol. 27, № 8. P. 5196–5198.
173. Krivobok V.S. et al. Observation of a 1.979-eV spectral line of a germanium-related color center in microdiamonds and nanodiamonds // *Phys Rev B*. 2020. Vol. 101, № 14. P. 144103.

Приложение А. Вывод соотношения (4.26)

Величину $\Delta\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}$ можно оценить, раскладывая функцию $n(\omega)[n(\omega) + 1]$ в ряд в точке $\omega = \bar{\omega}$, ограничившись при этом вычислением двух первых производных. Выражение для первой производной следующее:

$$\begin{aligned} \frac{d\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}}{d\omega} &= \frac{1 \exp(\omega/T)[\exp(\omega/T) - 1] - 2\exp(2\omega/T)}{T [\exp(\omega/T) - 1]^3} \\ &\approx \frac{n(\omega)[n(\omega) + 1] \exp(\omega/T) + 1}{T \exp(\omega/T) - 1}. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

С относительной погрешностью в пределах 10% (см. Рисунок А1) это соотношение может быть оценено как:

$$\frac{d\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}}{d\omega} \approx n(\omega)[n(\omega) + 1] \sqrt{\left(\frac{4}{\omega^2} + \frac{1}{T^2}\right)}. \quad (\text{A.2})$$

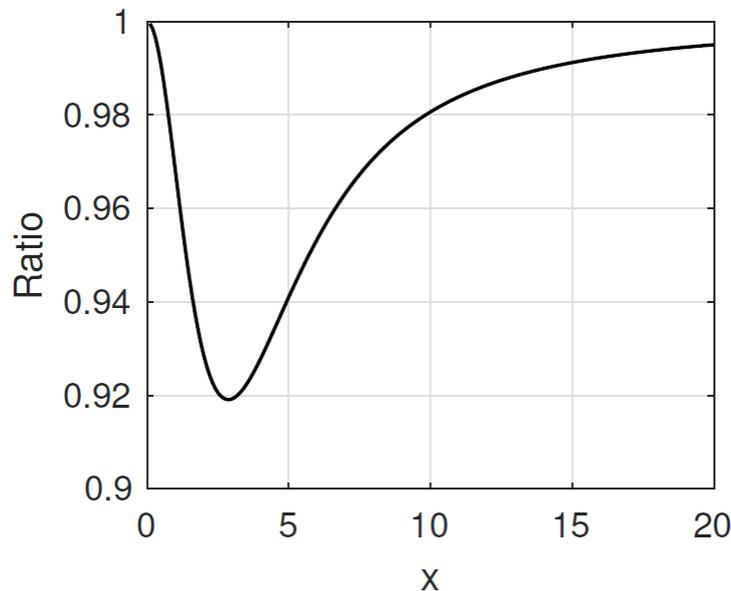


Рисунок А.1 – График зависимости функции $\frac{\exp(x)+1}{\exp(x)-1} \frac{x}{\sqrt{4+x^2}}$ от x , где $x = \omega/T$.

Вторая производная имеет следующий вид:

$$\frac{d^2\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}}{d\omega^2} = \frac{\exp(\omega/T)[\exp(2\omega/T) + 4\exp(\omega/T) + 1]}{T^2[\exp(\omega/T) - 1]^4} \approx$$

$$\approx \frac{\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}^2}{T^2} [\exp(\omega/T) + 4]. \quad (\text{A.3})$$

С относительной погрешностью в пределах 30% (см. Рисунок А2) ее можно оценить как:

$$\frac{d^2\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}}{d\omega^2} \approx n(\omega)[n(\omega) + 1] \left(\frac{4}{\omega^2} + \frac{1}{T^2} \right). \quad (\text{A.4})$$

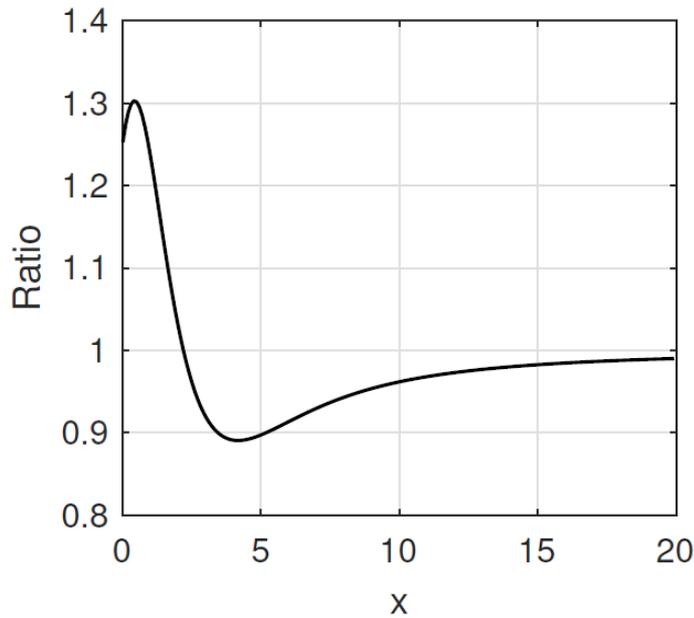


Рисунок А.2 – График зависимости функции $\frac{x^2 \exp(x)[\exp(x)+4]}{(x^2+4)[\exp(x)-1]^2}$ от x , где $x = \omega/T$.

Записав разложение $\Delta\{n(\omega)[n(\omega) + 1]\}$ в ряд в точке $\omega = \bar{\omega}$, с учетом (А.2) и (А.4) приходим к выражению (4.26).

Приложение Б. Вывод соотношения (4.37)

Оператор квадратичного ЭФ взаимодействия (4.9) может записан в терминах операторов рождения/уничтожения фононов b_q^+/b_q^- следующим образом:

$$\widehat{W} = \left[\frac{1}{2} W \sum_q h_q (b_q^+ + b_q^-) \right]^2, \quad (\text{Б.1})$$

где

$$h_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_q}} [u_0(q) - u_1(q)]^2. \quad (\text{Б.2})$$

Здесь, как и в (4.11) индексы «0» и «1» соответствуют примесному центру и ближайшему атому/молекуле матрицы, соответственно. Электронные индексы для упрощения записи опущены. Исходя из (4.11) и (Б.2), спектральные фононные функции $\Gamma(\omega)$ могут быть записаны как

$$\Gamma(\omega) = \pi \sum_q h_q^2 \delta(\omega - \omega_q). \quad (\text{Б.3})$$

Плотность колебательных состояний $D(\omega)$ определяется как

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \sum_q \delta(\omega - \omega_q), \quad (\text{Б.4})$$

где N – общее число состояний. Условие нормировки для $D(\omega)$ следующее:

$$\int_0^{\infty} D(\omega) d\omega = N. \quad (\text{Б.5})$$

Из (Б.3) и (Б.4) следует, что

$$\Gamma(\omega) = \pi [h(\omega)]^2 D(\omega). \quad (\text{Б.6})$$

Для линейного закона дисперсии $\omega = v|\mathbf{k}|$, где v – скорость звука в среде, а \mathbf{k} – волновой вектор, справедливо следующее выражение для $h(\omega)$ [93]:

$$[h(\omega)]^2 = A\omega, \quad (\text{Б.7})$$

где A – константа. С учетом условия нормировки (4.12) для $\Gamma(\omega)$, получаем выражение, позволяющее вычислить нормированную фононную функцию $\Gamma(\omega)$ через ненормированную $D(\omega)$ (уравнение (4.37)):

$$\Gamma(\omega) = \frac{\pi\omega D(\omega)}{\int_0^{\infty} \omega^2 D(\omega) d\omega}.$$