

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

На правах рукописи

Савостьянов Александр Олегович

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

Специальность 1.3.6 – Оптика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

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

Официальные
оппоненты: **Глушков Владимир Витальевич**,
доктор физико-математических наук, заместитель директора
по научно-организационной работе ФГБУН Федеральный
исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М.
Прохорова Российской академии наук»,

Слюсарева Евгения Алексеевна,
доктор физико-математических наук, профессор базовой ка-
федры фотоники и лазерных технологий, заместитель дирек-
тора по научной работе Института инженерной радиоэлек-
тронике ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный универси-
тет».

Ведущая
организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматизики и электрометрии Сибирского отделен-
ия Российской академии наук.

Защита состоится 15 апреля 2024 года в 10:00 на заседании диссертационного со-
вета 24.1.262.01 на базе Физического института им. П. Н. Лебедева Российской ака-
демии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН, а также на сайте инсти-
тута www.lebedev.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.262.01,
доктор физико-математических наук

А. С. Золотко

Общая характеристика работы

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 [1,2]. 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 [3–6], оптических транзисторов [7], нелинейных преобразователей света [8] и др. Отдельный и немаловажный интерес связан с применением ОМ в качестве нанозондов для изучения динамических процессов, происходящих в твердых телах [9–11]. 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 [12].

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. При определенном подборе материала матрицы и типа примесных хромофорных молекул спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции последних при криогенных температурах имеют выраженную линейчатую структуру [13]. Такие спектры представляют совокупность как узких пиков – бесфононных линий (БФЛ), соответствующих чисто электронным и электрон-колебательным (вибронным) переходам, так и широких полос – фононных крыльев (ФК), которые соответствуют электрон-фононным переходам [14]. На сегодняшний день установлено, что взаимодействие примесных молекул с фононами и туннельными двухуровневыми системами (ДУС) оказывает значительное влияние на спектры: уменьшается интенсивность БФЛ, возрастает ее ширина,

претерпевает изменения ее спектральное положение [15]. Изучение закономерностей и свойств таких взаимодействий несет в себе очевидную ценность.

Отдельный интерес представляет применение в качестве матриц неупорядоченных твердых сред: стекол, главным образом полимеров в стеклообразном состоянии. Стекла демонстрируют незаурядную туннельную и колебательную динамику, проявляющуюся в их макросвойствах при температурах в единицы – десятки К [16]. С точки зрения исследования фундаментальных свойств стекол СОМ позволяет получать с нанометровым пространственным разрешением уникальную информацию о существующих в них динамических процессах и возбуждениях. С точки зрения разработки устройств нанофотоники на основе ОМ влияние электрон-фононного (ЭФ) взаимодействия и взаимодействия ОМ с ДУС на характеристики БФЛ является нежелательным, а потому изучение свойств таких взаимодействий важно для разработки более эффективных устройств.

В то же время, нельзя не отметить, что число работ, посвященных исследованиям взаимодействия ОМ с фононами и ДУС в стеклах, сравнительно невелико: достаточно подробно исследованы лишь спектры молекул риленового ряда при температурах до 20 – 30 К в спектральном диапазоне 1 – 2 см⁻¹. Безусловный интерес представляет расширение как температурного, так и спектрального диапазонов экспериментальных исследований. Это позволяет надеяться на обнаружение в спектрах ОМ новых проявлений ЭФ взаимодействия и спектральной диффузии (СД) – стохастических прыжков спектрального положения БФЛ в результате взаимодействия ОМ с ДУС.

Немаловажно и совершенствование теоретических методов и подходов к описанию экспериментальных результатов. Так, нельзя не отметить, что результаты экспериментов по температурному уширению БФЛ ОМ до настоящего момента интерпретировались лишь в рамках рассмотрения априори слабого ЭФ взаимодействия [17]. В то же время, существует и более общий подход, не накладывающий никаких ограничений на величину ЭФ взаимодействия [18].

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 В₁₂ и др.) и имеют бесконечное множество самых разных приложений: от генерации синглетного кислорода в фотодинамической терапии до

применений в задачах фотовольтаики и оптоэлектроники (см. тематические тома [19] и ссылки там). Тетрапиррольные соединения были достаточно подробно исследованы на уровне ансамблей молекул, однако детектирование БФЛ от ОМ этого класса было осуществлено в единственной работе [20].

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 бесфононных линий от одиночных молекул Mg-тетраазапорфирина в матрице полиизобутилена.
- 4) Впервые обнаружена широкодиапазонная (до 9 см^{-1}) спектральная диффузия во временной динамике бесфононных линий 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 в 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-тетраазпорфирина в полимерной матрице является результатом взаимодействия с двухуровневыми туннелирующими системами комплекса Mg-тетраазпорфирина с экстралигандами.
- 2) Измерения электронно-колебательного спектра одиночной молекулы Mg-тетраазпорфирина 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 К) 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, которые как известны из литературных данных, так и развиты 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.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследования взаимодействия одиночных примесных молекул с фононами и ДУС в неупорядоченных матрицах. Сформулированы цели и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. Представлены выносимые на защиту положения.

В **первой главе** приводится литературный обзор по теме диссертационного исследования.

В **разделе 1.1** рассматриваются основные методы селективной спектроскопии примесных молекул. Кратко обсуждаются преимущества и недостатки отдельных экспериментальных методик.

В **разделе 1.2** приводится краткий исторический обзор развития спектроскопии одиночных примесных молекул, рассмотрены основные принципы данного метода. Упор сделан на рассмотрении преимуществ СОМ относительно традиционных методов спектроскопии примесного центра, имеющих дело с молекулярными ансамблями.

Раздел 1.3 посвящен рассмотрению теоретических основ примесного центра. Представлены основные принципы формирования электронно-колебательных спектров, приведены выражения, описывающие общий вид спектральных полос примесных молекул. Кратко обсуждаются как причины возникновения однородного уширения БФЛ отдельных примесных молекул, так и причины формирования неоднородно уширенных спектральных контуров от ансамблей примесных центров.

В разделе 1.4 рассматриваются вопросы интерпретации однородного температурного уширения БФЛ примесных молекул как результата ЭФ взаимодействия. Рассматривается также вопрос анализа формы фононного крыла с целью получения информации о колебательных состояниях матрицы.

Раздел 1.5 посвящен рассмотрению модели туннелирующих двухуровневых систем. Основной упор сделан на влияние ДУС на временную динамику БФЛ одиночных примесных молекул в неупорядоченных матрицах.

В разделе 1.6 кратко рассматриваются низкотемпературные свойства стекол, обусловленные существованием в них ДУС, а также особенностями в энергетическом спектре их колебательных состояний (т.н. – бозонный пик).

В разделе 1.7 приведены выводы по **первой главе**.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам и объектам исследования.

В разделе 2.1 приводятся основные принципы детектирования спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий ОМ при помощи экспериментальной установки на базе криогенного эпи-люминесцентного микроскопа и перестраиваемого лазера. Обозначены основные преимущества данного подхода: возможность детектирования спектров возбуждения флуоресценции с высоким спектральным ($\sim 10^{-5} - 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ в зависимости от характеристик возбуждающего лазера) и временным (до десятков – сотен мс) разрешением. Отмечается новизна настоящего исследования с точки зрения проводимого эксперимента: реализация исследований в широком спектральном диапазоне (до $\sim 130 \text{ см}^{-1}$). Последний позволил расширить и температурный диапазон исследований, так как стало принципиально возможным детектировать в спектрах БФЛ, уширенные до значений в единицы – десятки см^{-1} . Широкий спектральный диапазон измерений позволил также обнаружить в спектрах и спектральных траекториях ОМ физические эффекты и явления, ранее не зарегистрированные методами СОМ. Сюда следует отнести детектирование спектральной диффузии в диапазоне единиц – десятков см^{-1} , регистрацию в спектрах возбуждения флуоресценции фононных крыльев с отчетливой структурой.

В разделе 2.2 приведено описание исследуемых экспериментальных образцов: тонких пленок аморфного полиизобутилена (ПИБ), допированных примесными молекулами тетра-трет-бутилтеррилена (ТБТ) и Mg-тетраазапорфирина (Mg-

ТАП) в малой концентрации. Приводятся структурные формулы данных соединений (см. Рисунок 1). Описана процедура приготовления тонких (~сотен нм) полимерных пленок методом центрифугирования.

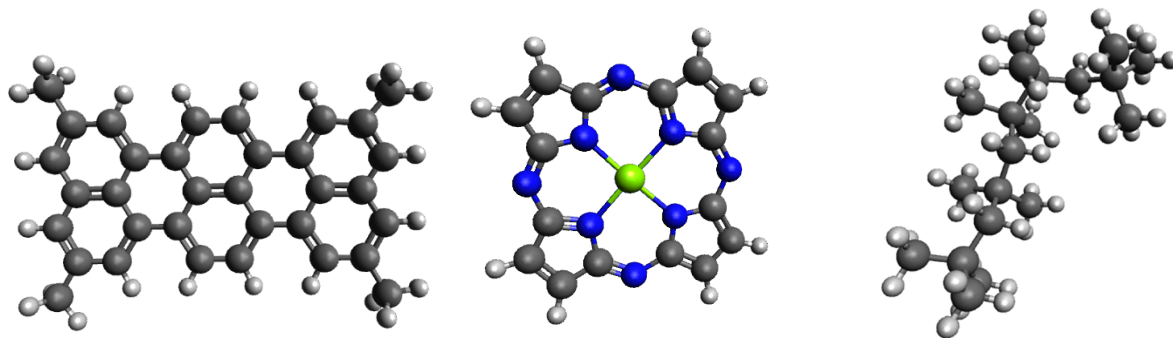


Рисунок 1 – Структурные 3D-формулы (слева направо) ТБТ, Mg-ТАПа и макромолекулы ПИБа, состоящей из четырех мономеров. Здесь атомы темно-серого цвета – С, светло-серого – Н, синего – N, зеленого – Mg.

В разделе 2.3 приводится принципиальная схема используемого в работе криогенного эпи-люминесцентного микроскопа, дается описание его основных узлов. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на Рисунке 2. Данная экспериментальная установка позволяет осуществлять при помощи ПЗС-камеры параллельную регистрацию флуоресцентных изображений одновременно от всех излучателей в поле зрения (~30*30 мкм) криогенного микробиъектива, получать для каждого отдельного излучателя спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории. Непосредственно в ходе эксперимента осуществляется детектирование интегрального сигнала люминесценции синхронно со сканированием частоты перестраиваемого лазера в области поглощения примесных ОМ.

В разделе 2.4. приводятся основы компьютерного анализа получаемых флуоресцентных изображений, процедура распознавания на них отдельных ОМ, построение спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий (серий последовательно записанных спектров, позволяющих отследить временную динамику БФЛ в диапазоне от секунд до минут и даже часов). Так же в разделе приводится гистограмма распределения случайных ошибок при определении пространственных координат ОМ Mg-ТАПа, исследуемых в настоящем диссертационном исследовании. Показано, что для наблюдаемых молекул ошибка не превышает 120 нм, а в подавляющем большинстве случаев находится в пределах 40 нм.

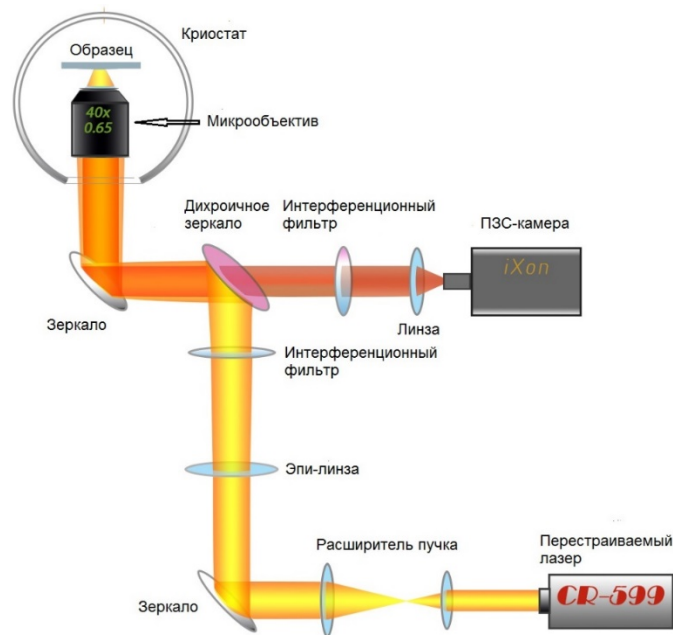


Рисунок 2 – Принципиальная схема экспериментальной установки, позволяющей детектировать спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории одиночных молекул в твердотельных матрицах в широком диапазоне температур.

Раздел 2.5 посвящен развитой методике определения однородной ширины БФЛ в экспериментально измеренных спектрах. Данный подход основан на построении модельных спектров, представляемых в виде профиля Фойгта: свертки Гауссового профиля лазерной линии и Лоренцева контура однородно уширенной БФЛ, где интегрирование для упрощения вычислений заменялось на суммирование:

$$I(\omega, T) = \sum_{\omega} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi\sqrt{\pi}\gamma_{\text{лаз}}} \exp \left[4\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_{\text{лаз}}}{\gamma_{\text{лаз}}} \right)^2 \right] \left[\frac{\gamma_{\text{БФЛ}}(T)/2}{(\omega - \omega_{\text{БФЛ}})^2 + (\gamma_{\text{БФЛ}}(T)/2)^2} \right]. \quad (1)$$

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, $\omega_{\text{БФЛ}}$ – ее положение в спектре. Величина $\omega_{\text{БФЛ}}$ определялась при помощи аппроксимации измеренной БФЛ профилем Лоренца. Сравнение результатов такой аппроксимации с аппроксимацией профилем Фойгта подтверждает высокую точность данной оценки. Моделируемый при помощи уравнения (1) 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.

В разделе 2.6 приведены основные выводы по Главе 2.

Третья глава посвящена исследованию временной динамики бесфононной линии одиночных молекул Mg-TAPa и TBT в матрице ПИБа в широком (до 4 ТГц или $\sim 133 \text{ см}^{-1}$) спектральном диапазоне. Основной упор сделан на результаты, связанные с молекулами Mg-TAPa: в полимерной матрице БФЛ в спектрах одиночных соединений такого типа были зарегистрированы впервые. Проведенный анализ измеренных спектров и спектральных траекторий позволил выявить нетривиальную временную динамику БФЛ, причем как для молекул Mg-TAPa, так и для хорошо изученных молекул TBT. Еще один важный результат – обнаружение фононного крыла в спектрах возбуждения флуоресценции ОМ Mg-TAPa, что создает дополнительный инструмент для анализа ЭФ взаимодействия в примесных средах.

Раздел 3.1 – вводный. Его цель – привести известные из литературы данные по строению и фотофизическим характеристикам Mg-TAPa, которые подтверждают перспективность исследования данных молекул методом СОМ.

Раздел 3.2 посвящен исследованиям спектров возбуждения флуоресценции и спектральных траекторий одиночных молекул Mg-TAPa в матрице ПИБа при $T = 6 \text{ К}$. Спектральные траектории для данных молекул продемонстрировали наличие разнообразной временной динамики БФЛ, которая не может быть в полной мере объяснена в рамках стандартной модели взаимодействия примесных молекул с ДУС. Были обнаружены БФЛ, претерпевающие стохастические спектральные прыжки между двумя, тремя и четырьмя спектральными положениями, а также невозпроизводимые перемещения между множеством спектральных положений (см. Рисунок 3). Первый и третий случаи были отнесены к взаимодействию примесных молекул с одной и двумя ДУС, соответственно. Прыжки между тремя положениями можно объяснить в рамках существования у туннелирующей системы трех энергетических состояний. Одиночные молекулы, в динамике БФЛ которых проявляется хаотическая спектральная динамика, отнесены к ОМ, находящимся в приповерхностных слоях полимера. Были обнаружены и относительно стабильные во времени спектральные линии, однако анализ их ширины в различных спектрах, принадлежащих одной спектральной траектории, показал, что такие линии не свободны от СД в диапазоне сотен МГц – единиц ГГц.

Также в данном разделе показаны спектры возбуждения флуоресценции ОМ Mg-TAPa, содержащие фононные крылья. На основе анализа литературных

данных был аргументирован тезис, что ФК проявляются в спектрах, принадлежащих комплексам молекул Mg-ТАПа с экстралигандами.

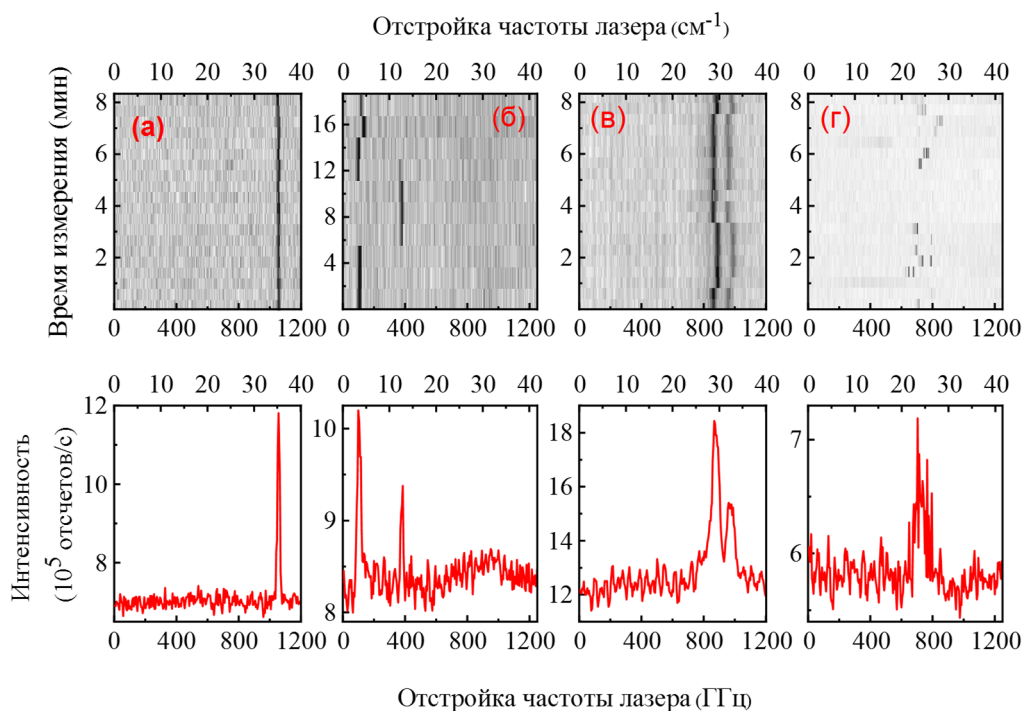


Рисунок 3 – Сверху вниз: спектральные траектории и интегральные спектры флуоресценции для четырех (а-г) одиночных молекул Mg-ТАПа в ПИБе при $T = 6$ К, демонстрирующих различную спектральную динамику БФЛ. Время накопления на один кадр – 100 мс.

Раздел 3.3 посвящен анализу уширения измеренных спектральных линий ОМ Mg-ТАПа и ТБТ в матрице ПИБа при $T = 6$ К. Было показано, что в эксперименте наблюдаются спектральные линии молекул Mg-ТАПа с шириной в пределах $\sim 5 - 47$ ГГц ($\sim 0.17 - 1.5$ см⁻¹) и ТБТ в пределах $\sim 5 - 20$ ГГц ($\sim 0.17 - 0.67$ ГГц). При помощи численного моделирования спектров было показано, что ширина измеряемых в эксперименте спектральных линий, уширенных исключительно однородно, при заданных параметрах эксперимента не должна превышать 9 – 10 ГГц для молекул обоих типов. Обнаруженный эффект уширения спектральных линий был связан с наличием быстрой (характерные времена жизни энергетических состояний ДУС < 100 мс) спектральной диффузии. Был сделан вывод, для $\sim 70\%$ молекул Mg-ТАПа и для $\sim 75\%$ молекул ТБТ детектируемые спектры искажены вкладом спектрально неразрешимой СД.

Раздел 3.4 посвящен изучению широкодиапазонной спектральной диффузии, проявляющейся в спектральных траекториях ОМ Mg-ТАПа и ТБТ в матрице ПИБа

при $T = 6$ К. Распределения измеренных величин спектральных прыжков приведены ниже на Рисунке 4.

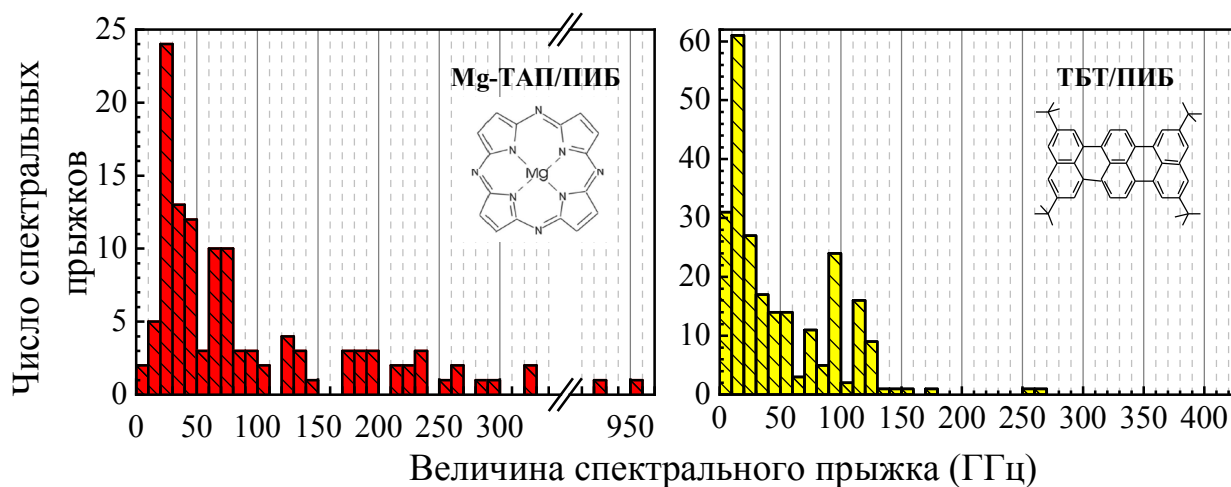


Рисунок 4 – Распределение величин 120 спектральных прыжков БФЛ одиночных молекул Mg-TAPa в матрице ПИБа при температуре 6 К и аналогичное распределение для 240 прыжков БФЛ молекул ТБТ при тех же экспериментальных условиях.

Был осуществлен анализ величин прыжков в рамках общепринятого диполь-дипольного рассмотрения взаимодействия примесных молекул с ДУС [21]:

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

Здесь ω_j – величина спектрального прыжка, Λ – константа взаимодействия ДУС-хромофор, ε_j – ориентационный параметр, r_j – расстояние между ДУС и примесной молекулой, A_j – параметр асимметрии ДУС, $E_j = \sqrt{A_j^2 + J_j^2}$, где J_j – туннельный матричный элемент. Значения параметров A_j и E_j оценивались исходя из их распределений в стандартной модели ДУС [21], ориентационный параметр принимался за единицу, распределение величин констант связи для ТБТ в ПИБе было взято в литературных данных [22]. Также учитывался тот факт, что r_j для ТБТ в ПИБе могут принимать значения от 2.5 ± 1.0 до ~ 30 нм [22]. Проведенный анализ показал, что наблюдаемая спектральная диффузия не может быть описана в рамках диполь-дипольного взаимодействия, так как такое рассмотрение приводит к минимальным значениям $r_j \approx 1.13$ нм, что идет вразрез со стандартной моделью ДУС. Наблюдаемое расхождение было объяснено в рамках предположения о

преимущественно диполь-квадрупольном характере взаимодействии примесных молекул с ДУС, приводящем к появлению более резкой зависимости $v_j \sim r_j^{-4}$.

Отдельно был рассмотрен спектральный прыжок БФЛ одиночной молекулы Mg-ТАПа на ~ 950 ГГц (Рисунок 5). Он был объяснен как результат возрастания величины константы взаимодействия хромофор-ДУС вследствие образования комплекса Mg-ТАПа с экстралигандами, который обладает постоянным дипольным моментом.

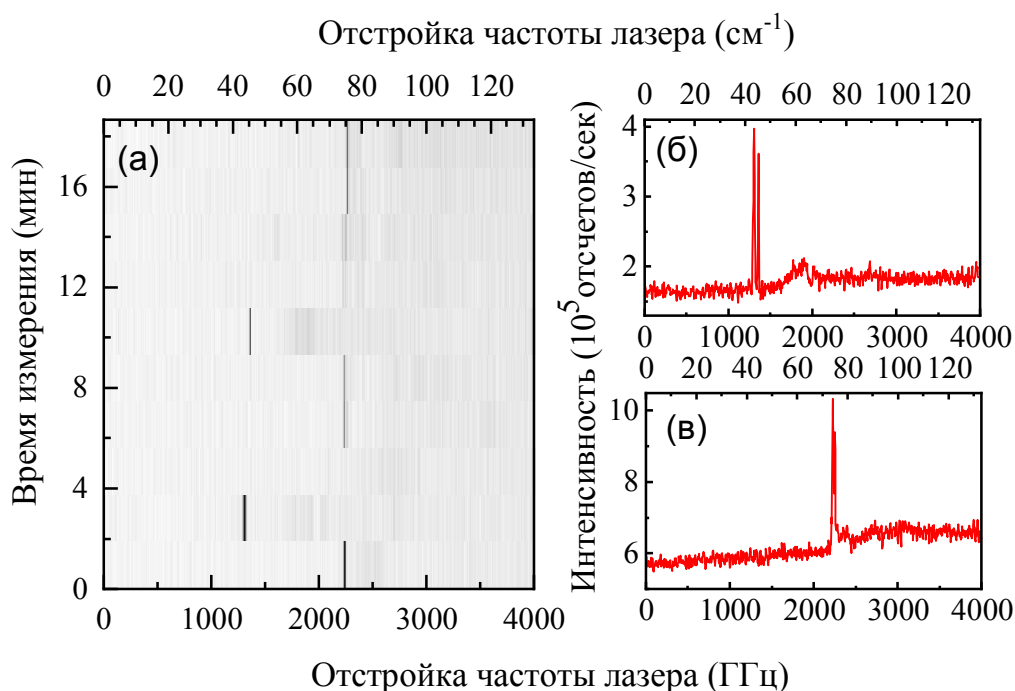


Рисунок 5 – (а) – Спектральная траектория ОМ Mg-ТАПа в ПИБе, состоящая из 10 последовательно записанных спектров и демонстрирующая anomalously большие прыжки положения БФЛ (до 950 ГГц). Справа – интегральные спектры возбуждения флуоресценции для двух положений БФЛ ((б), (в)).

В разделе 3.5 приведены основные выводы по Главе 3.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния электрон-фононного взаимодействия на спектры примесных молекул в широком диапазоне криогенных температур (15 – 67 К).

В разделе 4.1 приводится краткое введение в теорию электрон-фононного взаимодействия Осадько [18], необходимое для понимания основных принципов электрон-фононного взаимодействия в примесных средах. Основное уравнение

этой теории, описывающее температурное уширение БФЛ $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$, выглядит следующим образом [18]:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln[1 + 4n(\omega)(n(\omega) + 1)W^2\Gamma_1(\omega)\Gamma_0(\omega)]d\omega, \quad (3)$$

где W – константа квадратичной ЭФ связи, $n(\omega)$ – Бозе-фактор, $\Gamma_{0,1}(\omega)$ – спектральные фононные функции, соответствующие основному и возбужденному состоянию примесного центра и имеющие физический смысл взвешенного квадрата амплитуды колебания с частотой ω . Связь между $\Gamma_1(\omega)$ и $\Gamma_0(\omega)$ записывается как

$$\Gamma_1(\omega) = \frac{\Gamma_0(\omega)}{[1 - W\Omega_0(\omega)]^2 + [W\Gamma_0(\omega)]^2}, \quad (4)$$

где интеграл

$$\Omega_0(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu\Gamma_0(\nu)}{\omega^2 - \nu^2} d\nu \quad (5)$$

вычисляется в смысле главного значения.

Раздел 4.2 посвящен деталям описания электрон-фононного взаимодействия примесной молекулы с низкочастотной квазилокализованной модой (НЧМ) в рамках теории Осадько. Обоснован выбор спектральных фононных функций $\Gamma_{0,1}(\omega)$ в виде разности двух контуров Лоренца. Приведено выражение, используемое в дальнейшем для анализа экспериментально измеренных температурных зависимостей $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \ln [1 + 4n(\omega)[n(\omega) + 1] \frac{4W^2\gamma_0^2\omega^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_0/2)^2} \times \frac{1}{\{(\omega + \omega_0)^2 + (\gamma_0/2)^2\}\{(\omega - \omega_1)^2 + (\gamma_0/2)^2\}\{(\omega + \omega_1)^2 + (\gamma_0/2)^2\}}]. \quad (6)$$

Здесь $\omega_{0,1}$ – частоты НЧМ для основного и возбужденного состояний примесной молекулы, γ_0 – обратное время жизни НЧМ, которое в рассматриваемой модели не зависит от электронного состояния хромофора.

В **разделе 4.3** приводится теоретический вывод т.н. приближения слабой электрон-фононной связи [17]:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = B \frac{\exp(\hbar\bar{\omega}/kT)}{[1 - \exp(\hbar\bar{\omega}/kT)]^2}, \quad (7)$$

где $\bar{\omega}$ – частота НЧМ, не зависящая от электронного состояния хромофорной молекулы с силу малости ЭФ связи, B – константа. Показано, что для того, чтобы получить уравнение (7) из уравнения (6), необходимо удовлетворить следующим условиям:

$$\frac{2W^2}{\pi\bar{\omega}^2\gamma_0^2} = \frac{B}{\pi\gamma_0} \ll 1, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\gamma_0}{\bar{\omega}}\right)^2 \left(4 + \frac{\bar{\omega}^2}{T^2}\right) \ll 1, \quad (9)$$

$$\frac{8\gamma_{\text{ЭФ}}(T)}{\gamma_0} \ll 1. \quad (10)$$

Обсуждается перспектива выполнения данных критериев применительно к известным в спектроскопии примесных молекул системам хромофор/матрица.

В разделе 4.4 обсуждаются детали анализа спектров возбуждения флуоресценции примесных молекул в стеклах при температурах в десятки К. Обсуждается влияние СД на спектры, анализируются причины уменьшения характерных времен СД с ростом температуры. Проведены расчеты зависимости вероятностей туннельных переходов в ДУС от параметров самих ДУС. Обсуждаются основные критерии отбора измеряемых спектров, для которых возможен корректный анализ величины $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$. Рассматриваются основные артефакты, возникающие в спектрах при возбуждении широкополосным лазером при температурах порядка нескольких десятков К. При помощи численного моделирования показано влияние наличия флуктуаций времен жизни энергетических состояний ДУС на форму экспериментально детектируемых спектров.

В разделе 4.5 приведены результаты экспериментальных измерений спектров возбуждения флуоресценции ОМ ТБТ в матрице ПИБа в широком температурном диапазоне от 15 до 67 К. Пример спектров, зарегистрированных при различных T для одной ОМ ТБТ, приведен на Рисунке 6. Был проведен сравнительный анализ $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ при помощи уравнений (6) и (7). Показано, что хотя приближение слабой связи (уравнение (7)) способно успешно описать три из четырех рассмотренных зависимостей $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$, общая теория Осадько при тех же значениях параметров прогнозирует совершенно другой закон уширения (Рисунок 7).

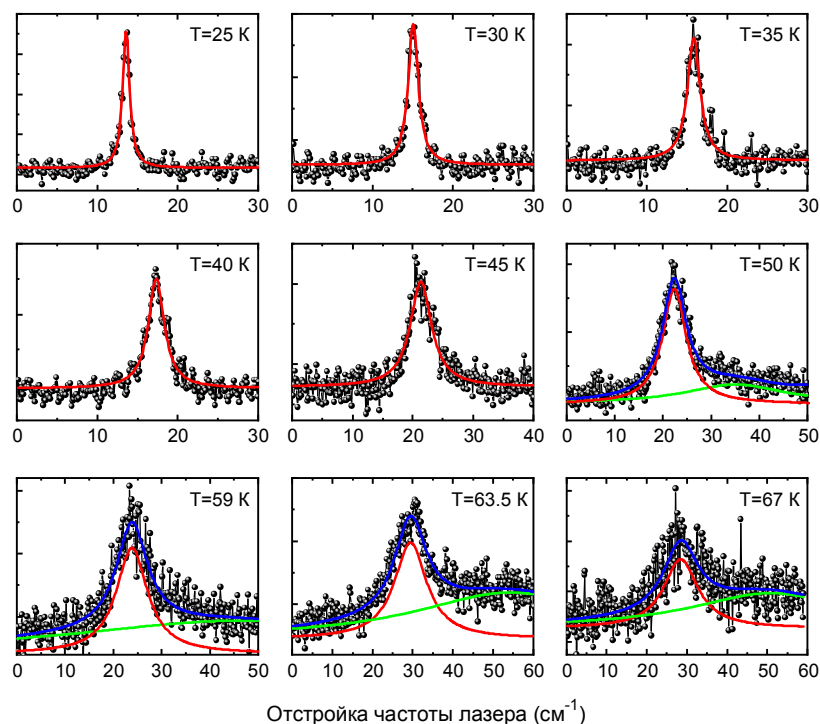


Рисунок 6 – Спектры возбуждения флуоресценции ОМ ТБТ в матрице ПИБа при различных температурах. Сплошные линии – результат аппроксимации профилем Лоренца, либо суммой двух профилей (синяя линия).

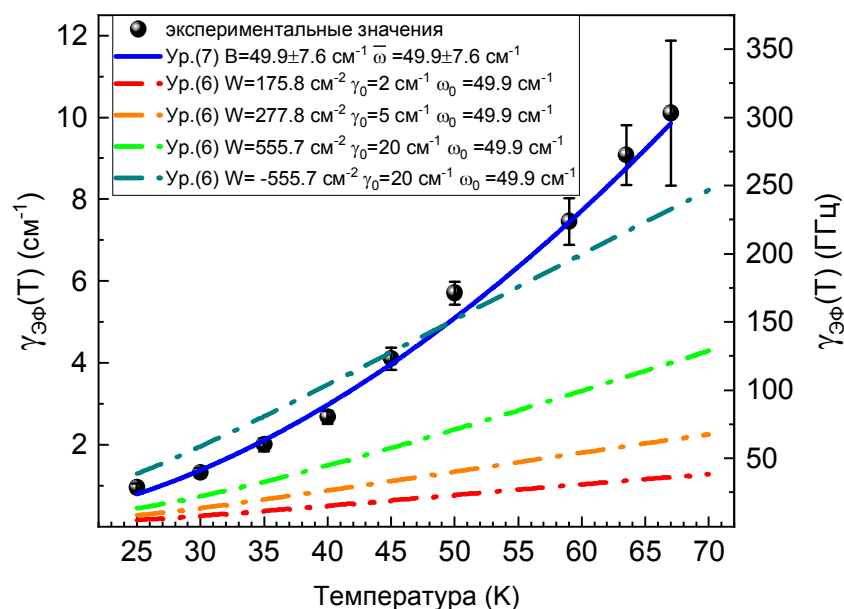


Рисунок 7 – Вклад ЭФ взаимодействия в уширение БФЛ одиночной молекулы ТБТ в матрице ПИБа. Черные точки – экспериментальные значения. Сплошная линия – результат аппроксимации приближением слабой связи (уравнение (7)) с $\bar{\omega} = 49.9 \pm 7.6 \text{ cm}^{-1}$ и $B = 12.4 \pm 4.7 \text{ cm}^{-1}$. Штрихпунктирные линии вычислены в рамках теории Осадько (уравнение (6)) с $\omega_0 = 49.9 \text{ cm}^{-1}$ и несколькими значениями W и γ_0 , соответствующими $B = 2W^2 / (\gamma_0 \omega_0^2) = 12.4 \text{ cm}^{-1}$.

Подробно рассмотрены причины этого расхождения: проведена проверка выполнимости критериев (8) – (10), кроме того, было проведено прямое сравнение значений $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$, предсказанных уравнениями (6) и (7) при одних и тех же параметрах в температурном диапазоне 2 – 80 К. Показано, что условия (8) – (10) для ОМ ТБТ в матрице ПИБа не выполняются, а уравнения (6) и (7) предсказывают разное уширение БФЛ практически при любых температурах. Сделан вывод, что приближение слабой связи неприменимо для описания температурного уширения БФЛ в системе ТБТ/ПИБ.

В разделе 4.6 приводится микроскопическая модель, предлагающая рассматривать обнаруженные зависимости $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ как результат электрон-фононного взаимодействия произвольной силы примесных молекул с т.н. резонансными модами (РМ), которые возникают вследствие возмущения нормальных мод полимера самой примесной молекулой аналогично влиянию точечного дефекта на нормальные моды кристаллов [23]. В рамках этой модели выражение для температурного уширения БФЛ можно записать следующим образом:

$$\gamma_{\text{ЭФ}}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln[1 + 4n(\omega)(n(\omega) + 1)(U_1 - U_0)^2 \Gamma_1(\omega)\Gamma_0(\omega)] d\omega. \quad (11)$$

Здесь фононные функции $\Gamma_{0,1}(\omega)$, соответствующие основному и возбужденному состоянию хромофора, определяются из известной плотности колебательных состояний (ПКС) беспримесного ПИБа $D_{\text{ПИБ}}(\omega)$ на основе следующих уравнений:

$$\Gamma_{0,1}(\omega) = \frac{\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega)}{[1 - U_{0,1}\Omega_{\text{ПИБ}}(\omega)]^2 + [U_{0,1}\Gamma_{0,1}(\omega)]^2}, \quad (12)$$

$$\Omega_{\text{ПИБ}}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu \Gamma_{\text{ПИБ}}(\nu)}{\omega^2 - \nu^2} d\nu, \quad (13)$$

$$\Gamma_{\text{ПИБ}}(\omega) = \frac{\pi \omega D_{\text{ПИБ}}(\omega)}{\int_0^{\infty} \omega^2 D_{\text{ПИБ}}(\omega) d\omega}, \quad (14)$$

где $U_{0,1}$ – коэффициенты квадратичного (по ядерным координатам) взаимодействия, определяющие спектр РМ, соответственно, для основного и возбужденного состояния примесной молекулы. Спектр резонансных мод для ПИБа при этом вычислялся из $D_{\text{ПИБ}}(\omega)$, полученной в независимых экспериментах по нейтронному рассеянию [24]. Измеренные в эксперименте $\gamma_{\text{ЭФ}}(T)$ были успешно описаны при помощи уравнения (11) (Рисунок 8).

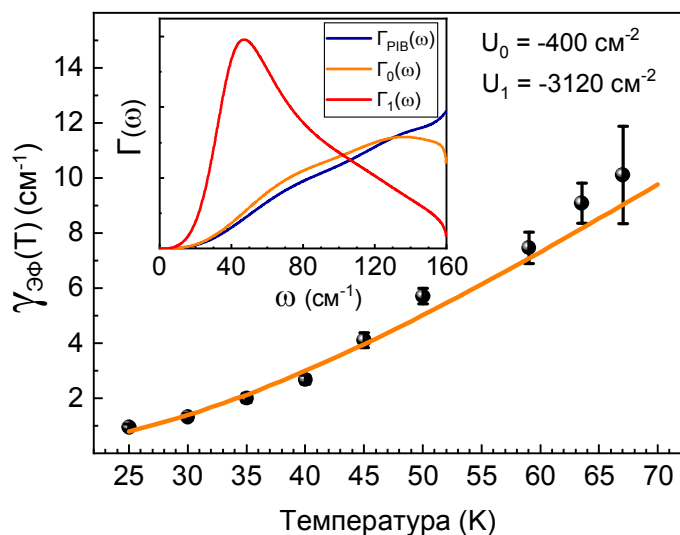


Рисунок 8 – Температурное уширение БФЛ одиночной молекулы ТБТ в ПИБе, объясненное в рамках модели резонансных мод. На вставках – фононные функции $\Gamma(\omega)$, использованные при вычислениях.

В разделе 4.7 приводится анализ структуры фононных крыльев, обнаруженных в спектрах возбуждения флуоресценции ОМ Mg-ТАПа в ПИБе. Показан пример ФК, в котором проявляется низкочастотная колебательная мода полимера (Рисунок 9). Определены параметры этой моды (частота, время жизни).

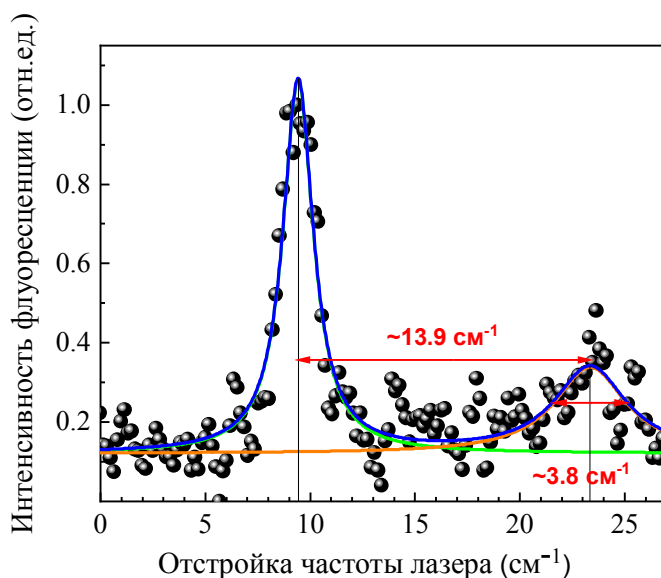


Рисунок 9 – Спектр возбуждения флуоресценции одиночной Mg-ТАПа в ПИБе, состоящий из БФЛ и ФК формы. Сплошные линии – результат аппроксимации спектра двумя контурами Лоренца. Частота низкочастотной колебательной моды $\omega_0 = 13.9 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, время жизни – $\tau_0 \approx 4.5 \pm 1.1 \text{ пкс}^{-1}$.

Осуществлен анализ структуры фононных крыльев в рамках модели РМ. Для этого использовался упрощенный подход, учитывающий вклад только однофононных процессов. В рамках такого подхода спектр возбуждения флуоресценции имеет следующую форму $I(\omega)$ [25]:

$$I(\omega) = I_{\text{БФЛ}}(\omega) + I_{\text{ФК}}(\omega) = I_{\text{БФЛ}}(\omega) + \omega\Phi(\omega), \quad (15)$$

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. Переходя к фононным частотам ν , можно получить искомый контур $I_{\text{ФК}}(\nu)$ [25]:

$$I_{\text{ФК}}(\nu) = A(\nu)\xi(\nu)[n(\nu) + 1]\nu\Gamma(\nu)\exp\left\{-\int_0^\infty \nu\Gamma(\nu)[2n(\nu) + 1]d\nu\right\}. \quad (16)$$

Здесь $A(\nu)$ вводится для учета зависимости формы спектра от энергии фотона, а $\xi(\nu)$ имеет смысл частотно-зависимой константы линейной ЭФ связи. В рамках данного рассмотрения показано, что ФК, приведенное на Рисунке 9, не вызвано резонансными модами, а следовательно, соответствует невозмущенной колебательной моде ПИБа. В то же время, ФК, обнаруженное в спектре другой ОМ Mg-ТАПа, с приемлемой точностью описано при помощи уравнения (16) в рамках модели РМ.

В разделе 4.9 приведены основные выводы по Главе 4.

В **заключении** приведены основные результаты работы.

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 бесфононных линий одиночных молекул Mg-тетраазапорфирина 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-тетраазапорфирина 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.

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 спектроскопии 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 криогенной спектромикроскопии 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. Rezai M., Wrachtrup J., Gerhardt I. Coherence Properties of Molecular Single Photons for Quantum Networks // *Phys. Rev. X*. 2018. Vol. 8, № 3.
4. Schofield R.C. et al. Polymer-encapsulated organic nanocrystals for single photon emission // *Opt. Mater. Express*. 2020. Vol. 10, № 7. P. 1586–1596.
5. Lombardi P. et al. Triggered emission of indistinguishable photons from an organic dye molecule // *Appl. Phys. Lett.* 2021. Vol. 118, № 20.
6. Moerner W.E. Single-photon sources based on single molecules in solids // *New J. Phys.* 2004. Vol. 6.
7. Hwang J. et al. A single-molecule optical transistor // *Nature*. 2009. Vol. 460, № 7251.
8. Maser A. et al. Few-photon coherent nonlinear optics with a single molecule // *Nat. Photonics*. 2016. Vol. 10, № 7.
9. 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.
10. Bach H., Renn A., Wild U.P. Excitation induced frequency shifts of single molecules // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 266, № 3–4.
11. 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.
12. Van Oijen A.M. et al. 3-Dimensional super-resolution by spectrally selective imaging // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 292, № 1–2.

13. 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.
14. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Москва: Наука, 1968.
15. Осадько И.С. Квантовая динамика молекул, взаимодействующих с фотонами, фононами и туннельными системами. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2017.
16. *Amorphous Solids* / ed. Phillips W.A. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981. Vol. 24.
17. Small G.J. Comment on frequency shift and transverse relaxation of optical transitions in organic solids // *Chem. Phys. Lett.* 1978. Vol. 57, № 4. P. 501–504.
18. 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.
19. Kadish K., Smith K., Guillard R. *Handbook of porphyrin science* // World Scientific: Singapore. 2010. Vol. 11, № January 2016.
20. Starukhin A. et al. Single molecule spectroscopy of Mg-tetrazaporphyrin in xenon matrix. // *Chem. Phys.* 2002. Vol. 285, № 1. P. 121–126.
21. 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.
22. 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.
23. Barker A.S., Sievers A.J. Optical studies of the vibrational properties of disordered solids // *Rev. Mod. Phys.* 1975. Vol. 47, № S2.
24. 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.
25. Осадько И.С. Исследование электронно-колебательного взаимодействия по структурным оптическим спектрам примесных центров // *УФН.* 1979. Vol. 128. P. 31–67.