

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

**Объединенная научная сессия
Отделения физических наук Российской академии наук
и Объединенного физического общества Российской Федерации
(к 35-летию Института спектроскопии РАН)**

(28 ноября 2003 г.)

28 ноября 2003 г. в конференц-зале Института спектроскопии РАН (г. Троицк, Московская область) состоялась Объединенная научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук и Объединенного физического общества Российской Федерации, посвященная 35-летию Института спектроскопии РАН (ИСАН). На сессии были заслушаны доклады:

1. **Виноградов Е.А.** (Институт спектроскопии РАН, Троицк). *Вступительное слово.*

2. **Мишин В.И.** (Институт спектроскопии РАН, Троицк). *Резонансно-ионизационный лазерный ионный источник короткоживущих изотопов.*

3. **Вайнер Ю.Г.** (Институт спектроскопии РАН, Троицк). *Спектроскопия одиночных молекул и динамика неупорядоченных твердых тел.*

4. **Агранович В.М.** (Институт спектроскопии РАН, Троицк). *Отрицательное преломление в оптическом диапазоне и нелинейное распространение волн.*

5. **Рябов Е.А.** (Институт спектроскопии РАН, Троицк). *Лазерное разделение изотопов на основе ИК многофотонной диссоциации молекул.*

6. **Кошелев К.Н.** (Институт спектроскопии РАН, Троицк). *Коротковолновое излучение плазмы при высоком токе.*

7. **Компанец О.Н.** (Институт спектроскопии РАН, Троицк). *Портативные оптические биосенсоры для определения биологически активных и токсичных соединений.*

Краткие содержания докладов 3, 4, 5, 7 публикуются ниже.

PACS numbers: 33.20. – t, 61.43. – j, 63.50. + x

**Спектроскопия
одиночных молекул и динамика
неупорядоченных твердых тел**

Ю.Г. Вайнер

За прошедшие годы было выполнено большое количество работ по исследованию свойств примесных неупорядоченных твердых тел с применением методов селективной спектроскопии. В частности, было проведено

большое количество исследований по одному из фундаментальных направлений физики конденсированного состояния — низкотемпературной динамике твердотельных сред с неупорядоченной микроструктурой. Тем не менее большинство принципиальных вопросов в нашем понимании динамических низкотемпературных явлений в таких средах остается открытым. Отсутствует микроскопическая теория низкотемпературной динамики неупорядоченных сред, неизвестна микроскопическая природа элементарных возбуждений, ответственных за эти явления, остаются неизвестными механизмы взаимодействия указанных возбуждений с примесным центром. Одной из основных причин этого обстоятельства является наличие у методов селективной спектроскопии существенного недостатка, а именно: эти методы дают информацию, усредненную по огромному ансамблю примесных центров, что приводит в случае неупорядоченных сред к потерям значительной части информации, содержащейся в индивидуальных спектрах.

В последние годы был разработан новый метод изучения твердотельных сред — спектроскопия одиночных молекул (СОМ) [1, 2], позволяющий регистрировать индивидуальные спектры одиночных хромофорных молекул (ОМ), используемых в качестве спектрального микрозонда. Новый метод полностью устраняет эффекты усреднения по большому количеству примесных центров, присущие традиционным методам, отражая информацию о среде на уровне отдельной примесной молекулы и ее микроокружения. Вскоре после открытия этого метода появились работы, в которых его применили для изучения низкотемпературной динамики примесных аморфных систем. Однако широкого применения для подобных исследований метод не получил. Основные причины немногочисленности таких работ связаны, по нашему мнению, с возникновением при использовании метода СОМ существенных трудностей в интерпретации детектируемых спектров. Для того чтобы лучше разобраться в этом обстоятельстве, остановимся несколько подробнее на основных представлениях о низкотемпературной динамике неупорядоченных тел и ее проявлениях в спектрах примесного центра.

Уже первые исследования свойств неупорядоченных твердотельных сред, связанных с внутренней динамикой

таких сред (зависимость теплоемкости и теплопроводности от температуры, поглощение ультразвука и др.), которые были проведены в начале 1970-х годов, обнаружили, что при температурах ниже 1–2 К все вещества с неупорядоченной микроструктурой обладают рядом универсальных свойств, которые принципиально отличаются от свойств упорядоченных материалов и практически не зависят от конкретной структуры изучаемого вещества. Стало ясно, что эти свойства обусловлены наличием локального беспорядка в расположении атомов или молекул в таких веществах. Таким образом, изучение аномальных свойств неупорядоченных твердых тел, проявляющихся в их низкотемпературной динамике и имеющих общий для таких тел характер, позволяет понять фундаментальные свойства твердых тел, связанные с наличием хаоса в пространственном расположении составляющих их атомов или молекул.

Согласно сложившимся к настоящему времени представлениям, динамика аморфных сред при $T < 8-10$ К обуславливается в основном следующими элементарными низкоэнергетическими возбуждениями:

а) двухуровневыми системами (ДУС), связанными с локальными туннельными переходами групп атомов или молекул между уровнями в двухъямных потенциалах, формирующихся на потенциальной поверхности неупорядоченных тел;

б) акустическими фононами с длиной волны, большей характерного расстояния между атомами, что делает их нечувствительными к хаотическому разбросу этих расстояний;

в) квазилокальными низкочастотными колебательными модами (НЧМ), которые можно условно рассматривать как остатки коротковолновых фононов, локализованных из-за нарушения трансляционной симметрии среды.

Взаимодействие примесных атомов или молекул с акустическими фононами и НЧМ приводит к уширению их спектральных линий, а взаимодействие этих частиц с ДУС приводит к смещению частоты линий. Если наводимые переходами в ДУС смещения частоты меньше ширины спектральной линии, то в совокупности они проявляются в эксперименте как ее уширение, если же величины этих смещений больше ширины линии, то они приводят к прыжкам частоты такой линии или ее расщеплению. Большие по частоте сдвиги могут давать только близко расположенные к данному центру ДУС и, как показывает эксперимент, их бывает немного (как правило, меньше 3–5). Если эффект расщепления спектра вызывается только одной ДУС, мы наблюдаем дублет, если количество таких ДУС равно n , наблюдается спектр, состоящий из 2^n компонент. Если ДУС совершает прыжки с частотой, большей вызываемого ею сдвига частоты, спектральная линия примесного центра не расщепляется, а уширяется. Поскольку характерные параметры ДУС (частота переходов, асимметрия уровней энергии) и их расположение относительно примесных центров изменяются в очень широких пределах, индивидуальные спектральные линии примесных центров в низкотемпературных стеклах могут состоять из разного количества пиков, число и параметры которых могут изменяться во времени, причем по-разному.

Сложный и во многом случайный характер спектров ОМ приводит к ряду серьезных проблем при их идентификации и анализе. Как определить по спектру, состоя-

щему из нескольких пиков, что это спектр именно одной молекулы, а не нескольких? Как адекватно характеризовать такие спектры? Очевидно, что понятие ширины линии в таком случае уже не дает сколько-нибудь полного их описания. Как извлекать информацию общего характера о свойствах изучаемой среды из спектров, отражающих в основном параметры случайного ближайшего окружения? Перечисленные проблемы и были, полагаем, основной причиной небольшого количества работ с применением метода СОМ для изучения низкотемпературной динамики стекол. Действительно, поскольку для получения из спектров ОМ информации о среде общего характера необходимо выполнять их усреднение, можно казалось бы, использовать ставшие уже традиционными обсуждаемые выше методы селективной спектроскопии примесного центра, которым такое усреднение присуще по самой их природе. Однако надо учитывать, что алгоритмы усреднения, возникающего при использовании перечисленных методов, определяются природой этих методов и не могут быть изменены. Это приводит к тому, что часть информации, содержащейся в спектрах, безвозвратно теряется. Так, например, при таком усреднении пропадает информация о форме и асимметрии индивидуальных спектральных линий, содержащая важные данные о взаимодействии примесного центра с элементарными возбуждениями среды.

В наших работах мы реализовали новый подход, позволяющий во многом исключить перечисленные проблемы использования метода СОМ при изучении динамики примесных систем. Основная идея этого подхода заключается в регистрации большого количества спектров ОМ и последующей их статистической обработке. Трудности с идентификацией наблюдаемых спектров устранялись путем многократной регистрации и последующего анализа временной эволюции таких спектров. Подробное описание методики измерений и процедуры обработки и анализа экспериментальных данных приведены в работах [3–5]. В данном сообщении мы ограничимся лишь кратким изложением основных моментов обсуждаемого подхода.

В наших экспериментах, так же как и в подавляющем большинстве работ по СОМ, спектры ОМ измерялись путем детектирования спектров возбуждения флуоресценции изучаемых молекул. Обычно для этого спектры измеряют путем медленной однократной перестройки частоты лазера в исследуемом диапазоне. Относительно большое время измерения (десятки секунд и более) выбирается для того, чтобы достичь приемлемого значения отношения сигнал/шум. В наших же экспериментах для того, чтобы иметь возможность наблюдения за временными изменениями спектров ОМ, их регистрация осуществлялась путем многократного (сотни раз) и быстрого (не более 2–8 с) сканирования частоты узкополосного лазера (ширина линии генерации $\sim 2-3$ МГц) в выбранном участке спектра. Детектируемые спектры представлялись в виде двумерного изображения (2D plot), где горизонтальная координата соответствует частоте лазера, вертикальная — номеру спектра (и, соответственно, времени с начала измерения), а степень насыщенности черным цветом точек на картинке — интенсивности регистрируемого спектра (которая пропорциональна величине сигнала флуоресценции). На рисунке 1а приведен пример такого представления дан-

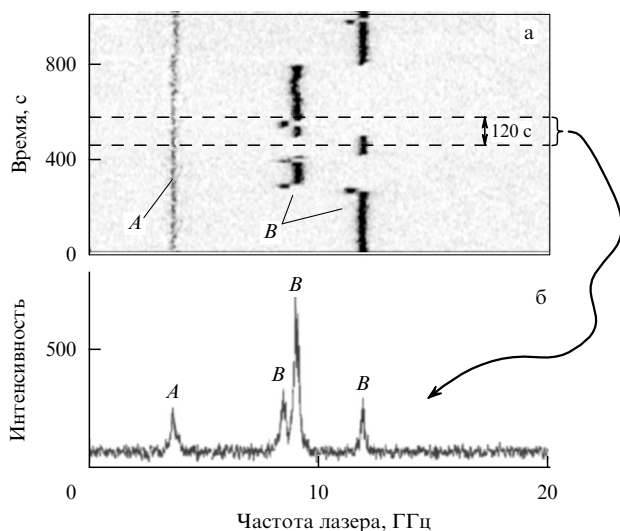


Рис. 1. (а) Пример представления регистрируемых спектров одиночных молекул в виде двумерной картинки; (б) суммарный спектр, полученный путем сложения спектров, измеренных за временной промежуток, отмеченный горизонтальными штриховыми линиями. Буквы в кружках показывают принадлежность спектральных пиков двум молекулам *A* и *B*.

ных, полученный при регистрации спектров одной из молекул. На рисунке 1б представлен суммарный спектр, полученный путем сложения спектров, зарегистрированных в течение временного интервала 120 с. Указанный интервал отмечен двумя горизонтальными штриховыми линиями. Суммирование осуществлялось для повышения отношения сигнал/шум. Мы рассматривали суммарные спектры как спектры, измеренные за время 120 с. Рассмотрение представленных рисунков показывает, что, анализируя суммарный спектр, состоящий из нескольких пиков, нельзя ответить на вопрос, скольким молекулам он соответствует. В то же время анализ временной эволюции спектров, составляющих данный спектр, позволяет легко это сделать. Это основывается на том простом обстоятельстве, что переход в одной из ДУС, достаточно сильно взаимодействующей с данной молекулой, проявляется в виде одновременного и одинакового прыжка во всех спектральных пиках, принадлежащих спектру этой молекулы. В то же время этот переход либо практически не проявляется в спектрах других молекул, поскольку они, как правило, далеко, либо проявляется в виде сдвигов, отличающихся от указанного по величине смещения (что встречается крайне редко).

Для количественного описания сложных по форме спектров ОМ мы использовали концепцию моментов распределения, часто применяемую при статистическом анализе сложных распределений. Кроме моментов мы использовали для описания исследуемых спектров концепцию кумулянтов, которые также применяются при статистическом анализе для описания распределений. Кумулянты выражаются через моменты, их использование для описания низкотемпературных спектров ОМ, как было показано в работе [6], дает ряд преимуществ.

Используя предложенный подход, мы исследовали спектры 244, 381 и 187 молекул тетра-tertбутилтеррилена, внедренных в аморфный полиизобутилен, и выполнили статистический анализ измеренных спек-

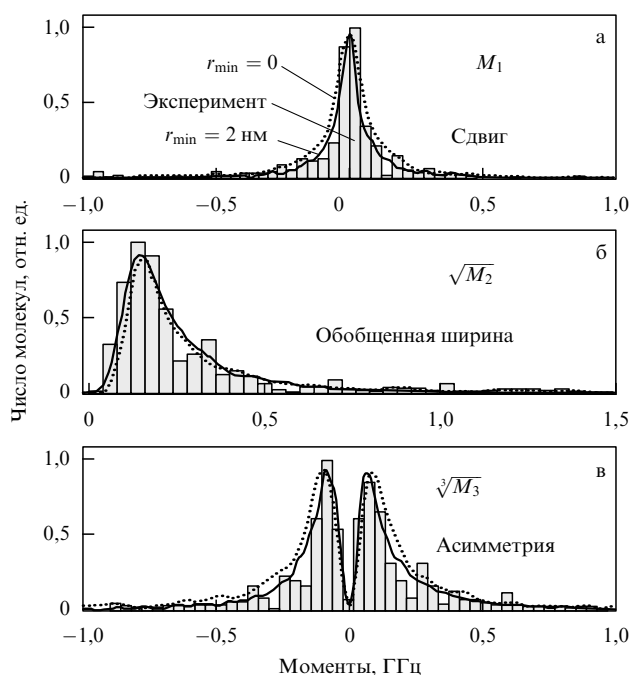


Рис. 2. Распределения трех первых моментов, полученные на основе измеренных (гистограммы) и смоделированных (сплошные и пунктирные кривые) спектров одиночных молекул.

ров. Измерения проводились при $T = 2, 4,5$ и 7 К, соответственно.

На рисунке 2 приведены гистограммы распределений первых трех моментов для спектров ОМ, измеренных при $T = 2$ К. Для сравнения полученных гистограмм с предсказаниями теории были проведены модельные расчеты спектров ОМ для изучаемой системы и подсчитаны распределения моментов этих спектров. Рассчитанные распределения приведены на рисунке в виде сплошных и пунктирных кривых. Первый момент (рис. 2а), который характеризует положение центра тяжести распределения, отражает в нашем случае положение и сдвиг эффективной частоты наблюдаемого спектра. Как видно из рисунка, распределение сдвигов изученных спектров симметричное и достаточно узкое. Второй момент (рис. 2б), который определяет значение среднеквадратичного отклонения распределенных величин, характеризует обобщенную ширину исследуемых спектров, учитывая как уширение, так и расщепление спектральных пиков. В данном случае расщепление спектров проявляется в виде наличия длинного хвоста в распределении. Третий момент (рис. 2в) определяет, как известно, асимметрию распределений. Полученный результат выглядит весьма интригующе: в центре распределения наблюдается глубокий провал. Наличие такого провала означает, что в изученной системе симметричные спектры ОМ практически отсутствуют. Этот результат, как представляется, носит общий характер. Он объясняется в рамках стандартной модели низкотемпературных стекол тем, что переходы в симметричных ДУС не вызывают смещений частоты спектральных линий примесных центров, тогда как переходы в асимметричных ДУС приводят к таким смещениям и, как следствие, к появлению асимметрии в наблюдаемых спектрах. Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных кривых достигалось при учете существования в изучае-

мой примесной системе минимального расстояния между хромофорной молекулой и ДУС, r_{\min} . Оценка дала величину $r_{\min} = 2$ нм, что выглядит весьма разумным, так как эта величина сравнима с размерами молекул тетра-tertбутилтеррилена (диаметр ~ 2 нм) и ожидаемым значением минимального размера ДУС, величина которого определяется, предположительно, минимальным размером входящих в состав ДУС молекул.

Важным вопросом в изучении спектров ОМ в неупорядоченных средах является вопрос о том, каковы статистические закономерности, которым подчиняются такие спектры. В теоретической работе [7] было показано, что при выполнении предположений стандартной модели низкотемпературных стекол и некоторых дополнительных предположений (в частности, предположения о диполь-дипольном характере взаимодействия между примесными молекулами и ДУС), сложные и во многом случайные по форме спектры ОМ в низкотемпературных аморфных матрицах могут быть описаны с помощью статистики Леви. Для этого надо характеризовать такие спектры кумулянтами. Статистика Леви используется при анализе распределений случайных величин, когда их отклонения от среднего значения не ограничиваются по величине. Ее можно рассматривать как обобщение статистики Гаусса [8].

На рисунке 3 приведены распределения первых и вторых кумулянтов, рассчитанных для спектров ОМ,

измеренных нами при $T = 2$ К (точки) [6, 9]. На этом же рисунке приведена аппроксимация этих распределений зависимостями Лоренца и Смирнова, которыми должны описываться распределения первого и второго кумулянта в рамках статистики Леви. Как видно из рисунка, экспериментальные распределения хорошо описываются указанными зависимостями. Это говорит о том, что предположения, сделанные в работе [7], хорошо выполняются в данном случае. В частности, можно констатировать, что предположение о диполь-дипольном характере взаимодействия ДУС–хромофорная молекула достаточно адекватно описывает свойства изучаемой примесной системы и имеет, по-видимому, общий для подобных систем характер.

Интересный результат был получен при сравнительном анализе спектров, измеренных при трех значениях температур: $T = 2, 4,5$ и 7 К [10, 11]. В этом случае мы стремились получить информацию о вкладе НЧМ в уширение линий примесных молекул в исследуемой системе. Для этого анализировались распределения ширин спектральных пиков в спектрах изучаемых ОМ, поскольку искомый вклад должен проявляться, в основном, именно в уширении пиков. Анализируемые пики характеризовались шириной на полувысоте.

Полученные распределения приведены на рис. 4 в виде гистограмм. Для сравнения с теорией были проведены модельные расчеты спектров ОМ для изучаемой системы и рассчитаны распределения ширин спектраль-

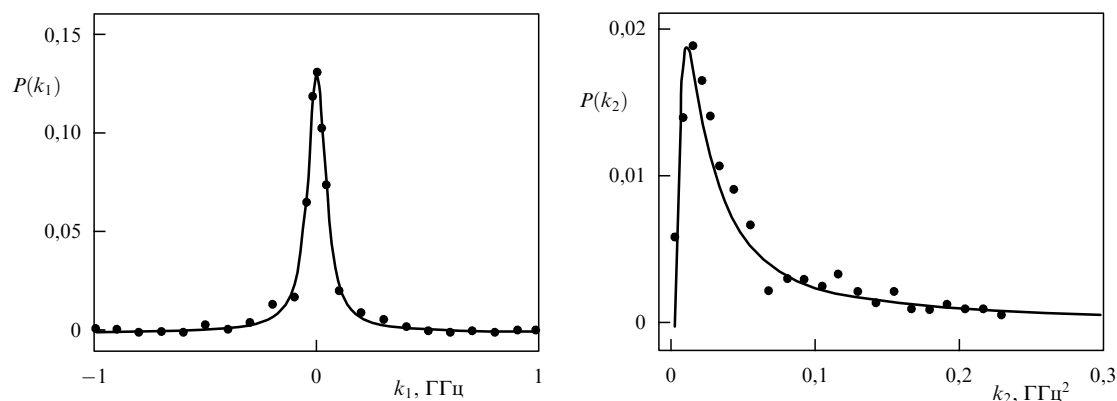


Рис. 3. Распределения первых и вторых кумулянтов, полученные на основе измеренных спектров одиночных молекул (точки) и их аппроксимация функциями Лоренца и Смирнова (сплошные кривые), предсказываемыми в рамках статистики Леви.

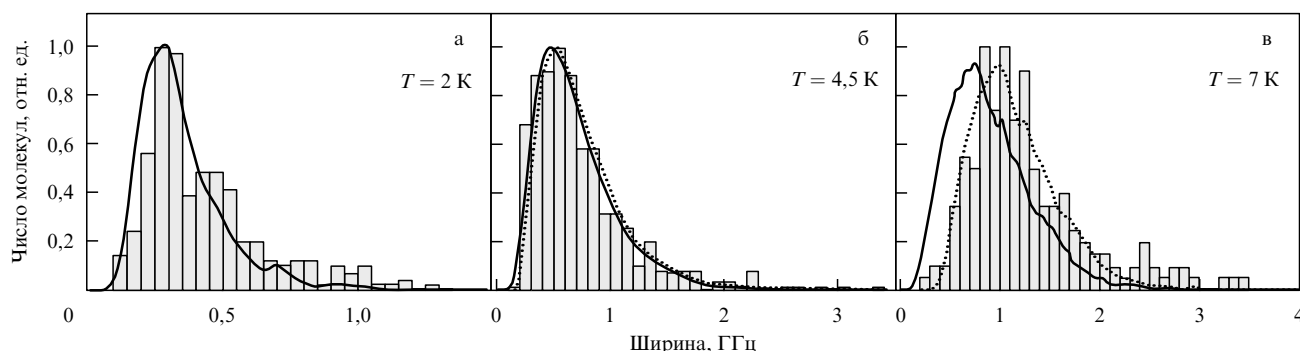


Рис. 4. Распределения ширин спектральных пиков в спектрах одиночных молекул тетра-tertбутилтеррилена, внедренных в аморфный полиизобутилен, полученные экспериментально (гистограммы) и путем модельных расчетов (сплошные кривые). Пунктирные линии показывают результаты модельных расчетов при введении в рассмотрение уширения, вызываемого низкочастотными колебательными модами матрицы.

ных пиков для них. Эти распределения приведены на рисунке в виде сплошных и пунктирных линий. Сплошные кривые рассчитаны в рамках стандартной модели низкотемпературных стекол, без учета вклада НЧМ. Пунктирные кривые представляют собой эти же распределения, но сдвинутые в сторону увеличения значений ширины так, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментальными данными. Предполагалось, что вклад НЧМ в уширение линий одинаков для всех спектров и что при $T = 2$ К этим вкладом можно пренебречь. Тогда значения введенного сдвига и будут определять величину вклада НЧМ в уширение линий при данной температуре. Оцененным таким образом величинами вклада НЧМ, $\Gamma_{\text{НЧМ}}$, составили: $\Gamma_{\text{НЧМ}} \cong 0,04$ ГГц при $T = 4,5$ К и $\Gamma_{\text{НЧМ}} \cong 0,24$ ГГц при $T = 7$ К.

Автор выражает благодарность А.В. Наумову, а также L. Kador, M. Bauer и E. Barkai, принимавшим участие в данной работе. Работа поддержана грантами фондов Volkswagen-Stiftung и Deutsche Forschungsgemeinschaft. Автор благодарит также Российский фонд фундаментальных исследований (гранты 01-02-16481 и 02-02-16739) за финансовую поддержку данной работы.

Список литературы

1. Moerner W E, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **62** 2535 (1989)
2. Orrit M, Bernard J *Phys. Rev. Lett.* **65** 2716 (1990)
3. Вайнер Ю Г и др. *Оптика и спектроскоп.* **94** 926 (2003)
4. Вайнер Ю Г и др. *Оптика и спектроскоп.* **94** 936 (2003)
5. Naumov A V et al. *Phys. Rev. B* **63** 212302 (2001)
6. Barkai E et al. *J. Lumin.* **107** 21 (2004)
7. Barkai E, Silbey R, Zumofen G *Phys. Rev. Lett.* **84** 5339 (2000)
8. Feller W *An Introduction to Probability Theory and Its Applications* Vol. 2 (New York: Wiley, 1970)
9. Barkai E et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 075502 (2003)
10. Naumov A V et al. *J. Chem. Phys.* **119** 6296 (2003)
11. Naumov A V et al. *J. Lumin.* **107** 287 (2004)

PACS numbers: 41.20.Jb, 42.65. – k

Отрицательное преломление в оптическом диапазоне и нелинейное распространение волн

В.М. Агранович

Более 30 лет назад В. Веселаго обратил внимание на то, что в изотропной среде, обладающей отрицательными значениями диэлектрической и магнитной проницаемостей $\epsilon < 0$, $\mu < 0$, распространение электромагнитных волн характеризуется весьма необычными свойствами. Поскольку в таких средах волновой вектор \mathbf{K} , электрическое поле \mathbf{E} и магнитное поле \mathbf{H} образуют в волне левую тройку векторов в противоположность правой тройке векторов, которая имеет место в обычных средах, такого рода материалы в англоязычной литературе часто называются *left-handed materials* (LHM) в отличие от обычных материалов, которые называются *right-handed materials* (RHM). Среди многих необычных свойств распространения волн в подобных средах интересным является тот факт, что в них направления волнового вектора \mathbf{K} и вектора Пойнтинга \mathbf{S} антипараллельны. Кроме того, на границе RHM/LHM преломленный луч оказывается расположенным по ту же сторону от нормали к поверхности, что и луч падающий (так называемое отрицатель-

ное преломление), так что часто LHM также называют материалами с отрицательной рефракцией (negative refraction materials, NRM).

Предсказание В. Веселаго в последние годы вызвало значительный теоретический интерес и стимулировало интенсивные экспериментальные исследования с целью создать такого рода новые LHM (или NRM) материалы [1–12]. Экспериментальный успех был достигнут для области микроволн [3, 6, 7]. В дальнейшем, однако, было замечено, что фотонные кристаллы также могут обладать отрицательной рефракцией. Аналогично блоховским волнам электронов в кристаллах, оптические волны в периодической решетке фотонных материалов могут иметь состояния, в которых направление волнового вектора и направление групповой скорости противоположны [8–12]. Отрицательное преломление света на поверхности фотонного кристалла было продемонстрировано во многих численных экспериментах [10–12].

Основное внимание при изучении LHM или NRM до настоящего времени было посвящено исследованию линейных оптических эффектов. В докладе мы обсуждаем нелинейные оптические процессы и показываем, что они также оказываются весьма необычными. Мы ограничиваемся рассмотрением однородных NRM и не рассматриваем фотонные материалы. Анализ нелинейных оптических процессов в таких материалах является более сложным, поскольку в этих материалах необходимо принимать во внимание наличие оптических процессов переброса (optical Umklapp processes).

Прежде чем начать обсуждение нелинейных оптических эффектов в NRM, следует отметить, что обычно используются два различных подхода при исследовании распространения волн.

В первом из них, который обычно применяется при обсуждении свойств электродинамики LHM, используются уравнения Максвелла для электрических и магнитных полей \mathbf{E} , \mathbf{H} и векторов индукции \mathbf{B} и \mathbf{D} (так называемая \mathbf{E} -, \mathbf{H} -, \mathbf{B} -, \mathbf{D} -картина). Известно, однако, что такой подход оправдан только для области микроволн, так как для области высоких частот плотность магнитной дипольной поляризации \mathbf{M} теряет свое обычное физическое значение [13]. В более общем подходе используется \mathbf{E} -, \mathbf{B} -, \mathbf{D} -картина, в которой $\mathbf{B} = \mathbf{H} \times \boldsymbol{\mu} = 1$ и $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$, где диэлектрическая проницаемость ϵ содержит в себе весь линейный отклик. При таком рассмотрении диэлектрический тензор $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ обладает не только частотной, но и пространственной дисперсией. Легко убедиться в том, что оба подхода для области микроволн, где введение магнитной проницаемости μ оправдано, приводит к тождественным результатам. Однако использование \mathbf{E} -, \mathbf{B} -, \mathbf{D} -картины [14] позволяет проследить возникновение LHM при учете не только магнитно-дипольной, но также и диэлектрической квадрупольной поляризации, и, кроме того, позволяет последовательно перейти в область волн оптического диапазона. При таком рассмотрении векторы \mathbf{E} , \mathbf{B} и \mathbf{K} образуют правую тройку векторов в любых средах, и единственным нетривиальным свойством так называемых LHM, постулированных в работах В. Веселаго, является отрицательная групповая скорость волн, так что отрицательная рефракция волны является естественным следствием ее отрицательной групповой скорости [15, 16]. Мы не обнаружили никаких принципиальных ограничений, которые препятствовали бы возникновению отрицатель-