

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Флуктуирующая флуоресценция одиночных молекул и полупроводниковых нанокристаллов

И.С. Осадько

Обсуждаются работы, в которых квантовая динамика индивидуальных молекул и полупроводниковых нанокристаллов изучается на основе их флуктуирующей флуоресценции. Представлены исходные положения теории испускания фотонов одиночной наночастицей, облучаемой непрерывным лазерным светом. Показано, что флуктуации флуоресценции, которые возникают только у одиночных наночастиц, открывают принципиально новые возможности для исследования квантовой динамики наночастиц. Продемонстрировано, каким образом с помощью теории можно анализировать флуктуации флуоресценции индивидуальной полимерной молекулы и полупроводникового нанокристалла и на основе такого анализа строить соответствующую микроскопическую модель.

PACS numbers: 33.50.-j, 33.70.-w, 78.67.-w

Содержание

1. Введение (23).
2. Основы экспериментальных методов спектроскопии одиночных наночастиц (25).
3. Различные способы счета фотонов флуоресценции (27).
4. Двухфотонный коррелятор "старт-стоп" (28).
5. Полный двухфотонный коррелятор (30).
6. Статистика фотонов флуоресценции одиночного атома (32).
7. Группировка фотонов флуоресценции. Молекула с триплетным уровнем (32).
 - 7.1. Распределение on- и off-интервалов. 7.2. Автокорреляционная функция флуоресценции.
8. Молекула во флуктуирующем окружении (35).
 - 8.1. Теория коэффициента поглощения, зависящего от времени.
 - 8.2. Роль ближних и дальних двухуровневых систем в формировании оптической полосы. 8.3. Несколько коэффициентов поглощения у одной молекулы.
9. Усреднение флуктуирующего коэффициента поглощения (39).
 - 9.1. Расчет флуктуирующего коэффициента поглощения.
 - 9.2. Усредненный коэффициент поглощения.
10. Временное уширение оптической полосы одиночной молекулы (41).
 - 10.1. Уширение полосы за счет слияния оптических линий.
 - 10.2. Временное уширение оптической линии, индуцированное светом. 10.3. Временное уширение оптической линии индивидуальной молекулы, обусловленное взаимодействием с далекими двухуровневыми системами.

11. Многообразие оптических полос индивидуальных примесных центров (45).
 12. Флуктуации флуоресценции одиночных полимерных молекул (47).
 - 12.1. Экспериментальные данные. 12.2. Теоретическая модель. 12.3. Автокорреляционная функция. 12.4. Распределение on- и off-интервалов.
 13. Мерцающая флуоресценция полупроводниковых нанокристаллов (52).
 - 13.1. Модель для мерцающей флуоресценции. 13.2. Физическая модель для on-интервалов. 13.3. Модель для off-интервалов.
 14. Заключение (56).
- Список литературы (56).

1. Введение

Изобретение и широкое использование микроскопов с атомным разрешением (сканирующие туннельные микроскопы, атомные силовые микроскопы) или с субатомным разрешением (микроскопы ближнего поля) способствовали резкому росту исследований индивидуальных наночастиц различной природы. Под наночастицей я буду понимать молекулу, полупроводниковый нанокристалл или наночастицу металла. Строго говоря, наночастицу полупроводника или металла, содержащую несколько сотен или тысяч взаимодействующих между собой атомов, можно уже рассматривать как квазимолекулу.

Наиболее эффективными при исследовании динамики одиночных наночастиц являются люминесцентные методы. Фотоны флуоресценции, излучаемые одиночной наночастицей, находящейся под действием непрерывного возбуждения лазерным светом или туннельным током сканирующего туннельного микроскопа, являются источником информации о локальной динамике наночастицы и ее локального окружения. Наиболее

И.С. Осадько. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация
Тел. (495) 132-68-34
E-mail: osadko@sci.lebedev.ru

Статья поступила 11 октября 2004 г.,
после доработки 4 апреля 2005 г.

богатый материал накопился к настоящему времени по спектроскопии одиночных молекул (СОМ).

Спектроскопия одиночных молекул может ассоциироваться со спектроскопией молекулы, не взаимодействующей с остальными, т.е. со спектроскопией сильно разреженного газа молекул. Такое представление ошибочно в корне, поскольку СОМ есть спектроскопия молекул, внедренных в твердую матрицу (полимер, стекло или кристалл), область собственного оптического поглощения которой отделена значительным энергетическим интервалом от области оптического поглощения примеси. Очевидно, что межмолекулярное взаимодействие существенно влияет на оптическую полосу примесной молекулы и именно это межмолекулярное взаимодействие является главным объектом изучения в СОМ, которая имеет два принципиальных преимущества перед спектроскопией молекулярных ансамблей.

Первое преимущество. В неупорядоченных матрицах, таких как полимер или стекло, локальное окружение у разных индивидуальных примесных молекул различно, что приводит к неоднородному уширению оптических полос и потере информации о локальных свойствах индивидуальных примесных центров, если мы детектируем фотоны, поглощенные или испущенные всеми молекулами ансамбля примесных центров. Если же мы регистрируем фотоны, поглощенные и излученные только одной молекулой, то такая последовательность фотонов является уже источником информации о данной индивидуальной молекуле и ее локальном окружении. Поэтому СОМ, снабжающая нас информацией о взаимодействии индивидуального примесного центра с его локальным окружением, обладает огромным преимуществом перед спектроскопией молекулярных ансамблей, в которой такая информация остается скрытой.

Второе преимущество. Спектроскопия одиночных молекул позволяет исследовать локальную динамику примесного центра, т.е. молекулы, взаимодействующей с ближайшим окружением. Эта динамика проявляется в зависимости коэффициента поглощения от времени измерения. Правда, извлечение такой временной зависимости из экспериментальных данных осложняется тем, что эти данные в СОМ имеют флуктуационный характер.

Исследование флуктуаций — основа СОМ. Любое событие в микромире является случайным, происходящим с определенной вероятностью. В ансамбле молекул случайные события, суммируясь, позволяют нам иметь дело с вероятностью события, которую, с другой стороны, мы можем рассчитать методами квантовой механики. Поэтому не возникает принципиальных проблем при сопоставлении результатов теории и эксперимента — вероятность измеренную можно сравнить с вероятностью рассчитанной. Напротив, каждое единичное измеряемое событие в СОМ есть флуктуация. Например, если в локальном окружении примесной молекулы при ее облучении происходит изменение, влияющее на ее частоту поглощения, то квантовый переход в окружении молекулы проявится в скачке резонансной частоты ее линии. Другими словами, произойдет флуктуация коэффициента поглощения именно данной индивидуальной молекулы. Принципиальной особенностью СОМ является флуктуационный характер экспериментальных данных. Поэтому в СОМ возникает проблема статистической обработки флуктуаций с

целью получения вероятности, которую можно было бы сравнить с вероятностью, рассчитанной в рамках теоретической модели.

Однако в теории СОМ появляется две новые проблемы: *проблема расчета коэффициента поглощения, зависящего от времени измерения, и проблема расчета флуктуаций.* Флуктуации рассчитанные и флуктуации измеренные тоже могут сравниваться друг с другом, правда, только на качественной основе. Вид флуктуаций сильно зависит от времени накопления сигнала, которое трудно изменять в эксперименте, но весьма просто варьировать в теории. Поэтому теория позволяет исследовать влияние времени накопления сигнала на характер флуктуаций в СОМ. Эта возможность теории чрезвычайно важна, так как позволяет облегчить "расшифровку" флуктуаций, измеряемых в эксперименте. Под "расшифровкой" флуктуаций понимается формулировка теоретической модели, способной воспроизводить флуктуации, подобные измеряемым в эксперименте. Примеры такой расшифровки флуктуаций будут даны в разделах 12 и 13. Особенности процедуры сравнения экспериментальных данных и теоретических расчетов в СОМ схематически представлены на рис. 1. Связи, показанные на рис. 1 наклонными стрелками, в которых проявляются специфические черты СОМ, будут подробно обсуждены в разделе 9.

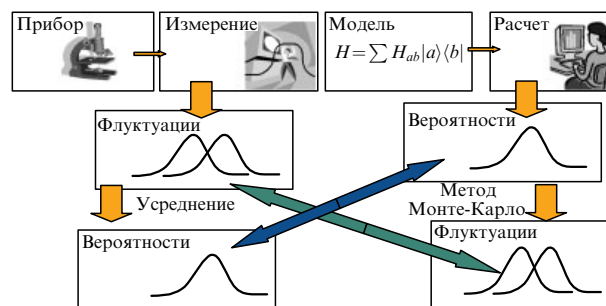


Рис. 1. Схема сравнения эксперимента и теории в спектроскопии одиночных нанобъектов.

Исследование одиночных наночастиц началось с изучения одиночных атомов в газовой фазе [1–3], которое предшествовало исследованию одиночных молекул в твердых матрицах. Достижения в этой области представлены в обзоре [4]. Спектроскопия одиночных молекул возникла только около пятнадцати лет назад [5, 6] и первые годы развивалась как низкотемпературная спектроскопия ограниченного класса одиночных примесных молекул, растворенных в кристалле паратерфенила или полимерах. Достижения первых лет отражены в обзорах [7–10] и книге [11].

Однако с середины 1990-х годов произошло резкое расширение класса молекул, изучаемых методами СОМ [12–22], и было положено начало исследованиям одиночных квантовых точек полупроводников [23–34]. В этих работах одиночные молекулы, а иногда и квантовые точки исследовались уже при комнатной температуре, что чрезвычайно важно с точки зрения практического использования результатов этих работ. Обсуждению экспериментальных данных, полученных за последние пять лет, и их теоретическому осмыслению и посвящен данный обзор.

2. Основы экспериментальных методов спектроскопии одиночных наночастиц

Метод измерения спектра возбуждения флуоресценции является основным методом исследования в СОМ. Действительно, при изучении одиночной молекулы метод поглощения света не эффективен, так как трудно заметить исчезновение одного фотона из огромного числа фотонов лазерного света, облучающего образец. Значительно выгоднее исследовать поглощение с помощью наблюдения флуоресценции. Поэтому измеряется интенсивность всей флуоресценции как функция частоты возбуждающего лазера. Последний метод эквивалентен измерению коэффициента поглощения и основан на том, что интенсивность свечения молекулы пропорциональна интенсивности поглощения ею света. Поскольку спектр флуоресценции всегда смещен в сторону длинных волн относительно спектра поглощения, то, помещая за образцом светофильтр, можно практически полностью отсеять фотоны возбуждающего света, и тогда сдвинутые относительно них по частоте фотоны флуоресценции заметить значительно легче. Кроме того, отношение сигнал/шум оказывается много больше, чем в методе поглощения света.

В краткой истории СОМ четко прослеживаются два этапа развития. На первом этапе, который длился примерно до середины 1990-х годов, в качестве одиночных молекул исследовались молекулы пентацена и несколько других молекул ароматического ряда. Эти молекулы объединяет то, что все они имеют большой коэффициент поглощения и большой квантовый выход флуоресценции. В качестве твердой матрицы выбирались кристаллы паратерфенила, в которых такие молекулы легко растворяются, не образуя агрегатов, или полимеры.

Низкотемпературные эксперименты. Известно, что оптическая полоса примесного центра состоит из бесфононной линии (БФЛ) и фононного крыла (ФК), отвечающего электрон-фононным переходам. Вследствие слабости электрон-фононного взаимодействия в органических матрицах основная интенсивность примесной полосы сосредоточена в БФЛ, ширина которой тем меньше, чем меньше температура. При температурах 4,2 К и ниже ширина БФЛ составляет несколько сотен мегагерц.

Поскольку пятно лазерного света может быть сфокусировано на область площадью не менее квадрата длины волны света, т.е. порядка $0,2-0,3 \text{ мк}^2$, то даже при концентрации 10^{-9} моль л^{-1} в лазерном пятне будет содержаться не один десяток примесных молекул. Однако, поскольку эти молекулы окажутся в разном локальном окружении, то частоты их бесфононных переходов в полимерной матрице будут разбросаны в интервале порядка ширины функции неоднородного распределения, составляющей в полимере $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ или 3×10^4 ГГц, т.е. в интервале, превышающем на много порядков ширину БФЛ. Поэтому, подбирая частоту лазерного возбуждения, равной частоте БФЛ какой-либо индивидуальной молекулы, мы возбудим флуоресценцию только этой одной молекулы. Другие молекулы, несмотря на облучение, не возбуждаются из-за несовпадения частот их БФЛ с частотой лазерного излучения.

Если бы мы хотели изучать с помощью фотонов флуоресценции зависимость от времени каких-либо физических характеристик молекулярного ансамбля, то совершенно очевидно, что нам пришлось бы прибегнуть к импульсному возбуждению образца, чтобы перевести ансамбль в нестационарное состояние. Спектроскопия одиночных молекул и здесь подготовила нам сюрприз — она позволяет изучать локальную динамику примесного центра, т.е. зависимость его характеристик от времени, с помощью непрерывного источника возбуждения. Более того, непрерывный источник возбуждения выгоднее импульсного, потому что дает возможность накопить за данный временной интервал больше фотонов флуоресценции.

Уже в первых экспериментах с одиночными молекулами выяснилось, что оптическая линия, отвечающая первому электронному переходу, может совершать прыжки в шкале частот [35, 36]. Прыжки линии, как удалось установить потом, связаны с влиянием изменений позиций атомов растворителя в окрестности примесной молекулы, т.е. с влиянием так называемых двухуровневых систем (ДУС) (two-level system, TLS). Более тридцати лет назад Андерсон и др. [37] и Филлипс [38] ввели представление о ДУС стекол, которым соответствуют спонтанные изменения положений равновесия атомов или групп атомов в стекле. Эти изменения были описаны в рамках модели ДУС. Энергии возбуждения ДУС занимают частотный интервал от нуля до $\approx 30 \text{ см}^{-1}$. Концепция ДУС была позднее распространена также на полимеры и другие неупорядоченные твердые тела. Спонтанное изменение положения равновесия атомов является квантовым скачком из одного состояния ДУС в другое. Локальное окружение примесной молекулы влияет на энергию ее электронного возбуждения, т.е. на положение спектральной линии молекулы. Поэтому квантовый скачок из одного состояния ДУС в другое приведет к скачку спектральной линии примесной молекулы в шкале частот.

Если проводится сканирование лазерной частоты возбуждающего света в спектральной области, охватывающей оптическую линию данной индивидуальной молекулы, то при разных лазерных сканированиях спектральная линия будет измеряться в различных спектральных позициях, т.е. будет совершать скачки. Длительность лазерного сканирования обычно составляет от одной до нескольких секунд [36, 39, 40]. Следовательно, прыжки спектральной линии происходят тоже в шкале секунд. Поскольку прыжки линии обусловлены прыжками атома, входящего в локальное окружение, то такие редкие прыжки свидетельствуют о том, что переходы в ДУС из одного квантового состояния в другое являются переходами туннельного типа.

Эксперименты при комнатной температуре. Существенное расширение класса молекул и переход к исследованиям при комнатной температуре стали возможными благодаря использованию в СОМ конфокальных микроскопов. С применением конфокальной микроскопии начался второй этап развития СОМ. Поток работ по СОМ резко возрос, и работы стали более разнообразными по объектам исследования. Большой интерес вызвала открывшаяся возможность исследования одиночных многоатомных молекул красителя [14] и молекул биологического класса, таких как полимерные молекулы [12, 17, 21], дендримерные молекулы [19, 22],

светособирующие антенны центров фотосинтеза [18], молекулы белка [15], ферменты [16] и даже одиночные молекулы ДНК со встроенными хромофорами [13]. Поскольку биологические молекулы функционируют при комнатной температуре, то возможность исследования таких одиночных объектов при комнатной температуре является очень важной. Преимущество конфокального микроскопа над обычным люминесцентным микроскопом заключается в обрезании паразитного света люминесценции от элементов образца, которые не связаны непосредственно с изучаемыми молекулами. Очевидно, что в конфокальный микроскоп нельзя "увидеть" площадку меньшую λ^2 , где λ — длина волны света флуоресценции. Следовательно, раствор с исследуемыми молекулами должен содержать на такой площадке не более одной молекулы, что реально достижимо при концентрациях менее 10^{-10} моль л $^{-1}$.

Что же касается свечения самих одиночных молекул, то их флуоресценцию можно наблюдать с помощью обычного люминесцентного микроскопа. Простейшие оценки подтверждают эту возможность. Действительно, беря сечение поглощения красителя $\sigma = 10^{-16}$ см 2 , мощность лазера $I = 100$ Вт см $^{-2}$, энергию фотона $E = 3 \times 10^{-19}$ Дж, находим, что число актов поглощения в 1 с составляет $I\sigma/E = 30000$ с $^{-1}$. Полагая квантовый выход флуоресценции равным 0,5, сбор света объективом — 0,125, пропускание всей остальной оптики — 0,5, приходим к эффективности регистрируемого глазом света в 3%, что соответствует примерно $30000 \times 0,03 \approx 1000$ фотонов в 1 с. Такая величина потока фотонов превосходит порог чувствительности глаза примерно в 20 раз.

Оптические полосы сложных органических молекул, находящихся при комнатной температуре, как правило, бесструктурны. Это видно из рис. 2, на котором представлены полосы поглощения и флуоресценции кополимера полипарафениленвинилена (PPV) и полипарапиридинвинилена (PPyV), измеренные при комнатной температуре [12]. Сплошная кривая соответствует полосе флуоресценции ансамбля полимерных молекул, а крестиками показана полоса флуоресценции одиночной полимерной молекулы.

Из того факта, что полоса флуоресценции одиночной молекулы практически совпадает с полосой флуоресцен-

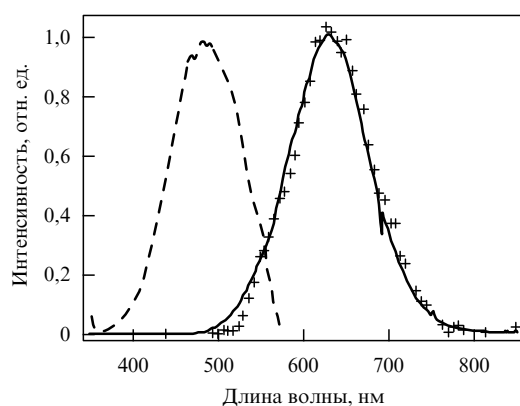


Рис. 2. Полоса поглощения (штриховая кривая) и полоса флуоресценции (сплошная кривая) объемного полимера. Крестиками показана полоса флуоресценции одиночной полимерной молекулы PPV–PPyV [12].

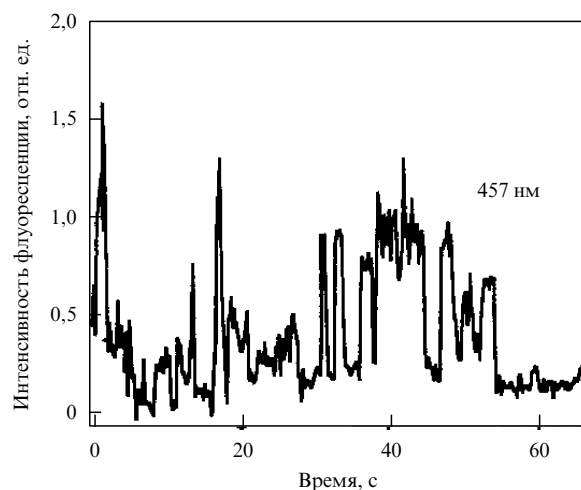


Рис. 3. Временное поведение флуоресценции (квантовая траектория интенсивности) одиночной полимерной молекулы PPV–PPyV, возбуждаемой непрерывным светом с $\lambda = 457$ нм [12]. Накопление сигнала флуоресценции проводилось в течение 0,1 с.

ции ансамбля молекул, следует, что в данных условиях неоднородное уширение, обусловленное разбросом частот электронного возбуждения, существенно меньше однородного уширения, вызванного электрон-фононным взаимодействием. Следовательно, методы селективной спектроскопии, устраняющие неоднородное уширение и сужающие при низких температурах оптические полосы, в данном случае бессильны. Методами селективной спектроскопии нельзя сузить ширину полосы, сделав ее меньше однородной ширины, которая в данном случае велика. Физическая информация о молекуле, которую можно извлечь из такой широкой полосы гауссовой формы крайне ограничена, поэтому спектральные методы исследования молекул при комнатной температуре не эффективны. С такой ситуацией приходится сталкиваться при исследовании любой сложной органической молекулы при комнатной температуре. Решающий прорыв в этой важной области дает использование СМ.

Принципиальное отличие флуоресценции одиночной молекулы полимера от флуоресценции ансамбля проявляется не в спектральных характеристиках излучения (полосы флуоресценции практически совпадают), а во временном поведении флуоресценции. Интенсивность флуоресценции ансамбля полимерных молекул не зависит от времени в шкале десятков секунд, а интенсивность флуоресценции одиночной молекулы полимера флуктуирует, как показано на рис. 3.

Именно эти флуктуации интенсивности широкой полосы флуоресценции и позволяют исследовать динамику передачи энергии и другие внутримолекулярные процессы в одиночной полимерной молекуле при комнатной температуре. Именно эти флуктуации являются источником информации о динамике сложной молекулы, что будет подробно рассмотрено в разделе 12. В ансамбле молекул флуктуации флуоресценции исчезают из-за усреднения флуктуаций многих молекул. Вместе с таким усреднением в ансамбле молекул закрывается важный источник информации. Очевидно, что ключевым моментом теории флуоресценции одиночной молекулы (наночастицы) является расчет вероятности испу-

скания фотона флуоресценции при непрерывном возбуждении молекулы светом лазера. Основы этого расчета представлены в разделах 3–5.

3. Различные способы счета фотонов флуоресценции

Атом при непрерывном облучении светом испускает в случайные моменты времени по одному фотону флуоресценции. Расположение этих случайных моментов во временной шкале отражает квантовую динамику атома, о которой пойдет речь в настоящем обзоре. Квантовый выход флуоресценции, не равный единице, неэффективный сбор света флуоресценции, не стопроцентная эффективность фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) приведут к тому, что не каждому поглощенному фотону будет соответствовать испущенный, и к различию понятий *акт излучения фотона* и *акт регистрации фотона*. Перечисленные факторы не отражают квантовой динамики атома и, как показал Мандель [41], дают сравнительно тривиальные поправки в формулы, содержащие скорость счета фотонов. Поэтому в данном обзоре они не будут рассматриваться.

Вопрос о том, какова вероятность наблюдения временного интервала T с N фотонами флуоресценции, испущенными одиночным атомом, который непрерывно возбуждается светом, впервые обсуждался Манделем в работе [42]. Мандель использовал следующую формулу для вероятности наблюдения N фотонов флуоресценции на временном интервале T [41–44]:

$$w(N, T) = \left\langle T : \frac{1}{N!} \left[\int_t^{t+T} dx \hat{I}(x) \right]^N \exp \left[- \int_t^{t+T} dx \hat{I}(x) \right] : \right\rangle. \tag{1}$$

Здесь под знаком квантово-статистического усреднения $\langle \rangle$ стоит нормально и хронологически упорядоченное произведение операторов интенсивности \hat{I} , t — текущее время.

Формула (1) в равной степени может быть использована как для ансамбля атомов, так и для одиночного атома. Если в эксперименте подсчитывается число случаев $n_N(T, t)$ испускания N фотонов флуоресценции на интервале T при общем времени наблюдения t , то вероятность такого события определяется формулой

$$w_N(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{n_N(T, t)}{n_0(T, t) + \sum_{N=1}^{\infty} n_N(T, t)}. \tag{2}$$

Именно измеряемая в опыте вероятность $w_N(T)$ может быть сопоставлена с теоретической вероятностью (1), т.е. $w_N(T)$ должна равняться вероятности $w(N, T)$, рассчитанной по формуле (1) для данной физической модели. Расчет вероятности распределения фотонов по формуле (1) во флуоресценции ансамблей атомов можно найти в книге [41].

Как ни парадоксально, но расчет вероятности по формуле (1) для одиночного атома является более сложной задачей, чем для атомного ансамбля, и, по видимому, по этой причине расчет для одиночного атома до сих пор не сделан. Такой расчет был заменен в [42] более простой задачей вычисления моментов распределения. Мандель предложил оценивать, используя эти моменты, степень отклонения распределения фотонов от

пуассоновского распределения по величине параметра

$$Q(T) = \frac{\langle N^{(2)}(T) \rangle - \langle N(T) \rangle^2}{\langle N(T) \rangle}, \tag{3}$$

где $\langle N^{(2)}(T) \rangle$ — второй факториальный момент, $\langle N(T) \rangle$ — среднее число фотонов на интервале T . При использовании формул (1) и (2) параметр Манделя принимает вид

$$Q(T) = \langle I \rangle \left[\frac{2}{T} \int_0^T dx \int_0^x dy g^{(2)}(y) - T \right], \tag{4}$$

где $g^{(2)}(t)$ — автокорреляционная функция флукутирующей флуоресценции, о которой пойдет речь в разделе 7.2. Формула (4), выражающая параметр Манделя через автокорреляционную функцию, которую можно измерить экспериментально, оказалась очень удобной для практической оценки степени непуассоновости распределения фотонов и использовалась для анализа конкретных ситуаций [45–47]. Для пуассоновского распределения параметр Манделя $Q(T)$ равен нулю. Для более узкого, чем пуассоновское, т.е. субпуассоновского, распределения $Q(T) < 0$, а для более широкого (суперпуассоновского) распределения $Q(T) > 0$. Формула (4) обычно и применяется для оценки степени непуассоновости распределения фотонов в люминесценции одиночных атомов и молекул.

Следует отметить, что в формуле (4) имеется определенного рода некорректность, поскольку в ней используется соотношение $\langle N(T) \rangle = \langle I \rangle T$, которое не учитывает так называемую антигруппировку фотонов, о которой речь пойдет в конце раздела 5. Как мы увидим в разделе 6, именно антигруппировка фотонов обуславливает отклонение от пуассоновской функции распределения фотонов, поэтому ее необходимо учитывать и при вычислении среднего числа фотонов.

В подходе Манделя к расчету функции распределения фотонов рассматривается само поле излучения. Однако статистику фотонов, испускаемых одиночным атомом, можно исследовать по динамике прыжков атома из возбужденного состояния в основное, поскольку каждый прыжок атома в основное электронное состояние сопровождается испусканием фотона флуоресценции. Такой подход к излучению одиночного атома более плодотворен, чем использовавшийся Манделем, так как допускает прямой теоретический расчет вероятностей $w(N, T)$, что будет показано в разделах 4, 5. Но сначала рассмотрим два возможных способа счета фотонов флуоресценции в условиях непрерывного возбуждения одиночного атома.

Пусть двухуровневый атом, облучаемый непрерывно лазером, в случайные моменты времени испускает фотоны флуоресценции. На рисунке 4 вертикальными черточками показаны фотоны флуоресценции, испускаемые этим атомом (пронумерованные для удобства

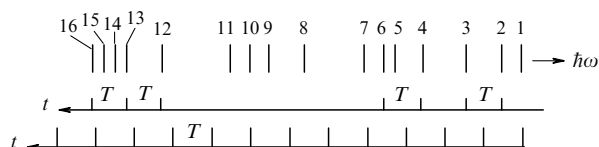


Рис. 4. Последовательность фотонов, испускаемых атомом при непрерывном возбуждении светом.

обсуждения). Формула Мандела (1) соответствует такому способу счета фотонов, при котором временная шкала делится на равномерные интервалы, как показано на нижней временной шкале рис. 4, и подсчитывается число фотонов, излученных в каждом интервале. Начало временного интервала в этом случае никак не связано с моментом испускания фотона. В некоторые временные интервалы фотоны вообще не испускаются, как показано на рис. 4.

Однако при исследовании люминесценции одиночного атома возможен другой способ подсчета фотонов флуоресценции, привлекательный тем, что для него возможен не только вывод теоретической формулы для функции распределения фотонов флуоресценции, которая, как мы увидим, отличается от (1), но и расчет этой функции. Рассмотрим этот способ.

Пусть в некоторый нулевой момент времени был излучен фотон флуоресценции. Этот момент примем за начало интервала. Пусть через временной интервал T испускается другой фотон. Этот момент мы примем за конец интервала. Следовательно, в этом случае рассматриваются только интервалы длительностью T минимум с двумя фотонами. На верхней временной шкале рис. 4 показаны четыре таких интервала. Возможны следующие два варианта.

1. Между излучением фотона, открывающим интервал T , и излучением фотона, закрывающим этот интервал, других фотонов не испускалось. Таковыми являются интервалы между излучениями фотонов 2 и 3, а также 12 и 13, показанные на рис. 4. Вероятность испускания второго фотона скоррелирована. Именно такую ситуацию описывает *коррелятор старт-стоп*, рассматриваемый в разделе 4. Этот режим был назван в [48] режимом последовательно испущенных фотонов.

2. Между испусканиями двух фотонов, разделенными заданным интервалом T , могут быть излучены еще фотоны, которые мы будем называть *промежуточными*. Например, между испусканиями фотонов 4 и 6, разделенными интервалом T , был излучен один промежуточный фотон 5, а между испусканиями фотонов 13 и 16 испущено два промежуточных фотона 14 и 15. Если мы подсчитываем все пары фотонов, разделенных интервалом T , независимо от того, сколько промежуточных фотонов было испущено на интервале T , то мы измеряем *полный двухфотонный коррелятор*, о котором речь пойдет в разделе 5.

Используя подход, развитый в работах автора [11, 49], найдем теперь математическое выражение для вероятности обнаружения различного числа промежуточных фотонов на интервале T .

4. Двухфотонный коррелятор "старт-стоп"

Начнем с рассмотрения интервалов, не содержащих промежуточных фотонов. Пусть в момент времени, принимаемый за нуль, атом испустил фотон флуоресценции. Это означает, что в нулевой момент времени атом находится в основном электронном состоянии с вероятностью равной единице. Вероятность испускания атомом в момент времени t второго фотона можно найти из уравнений для амплитуд вероятности

$$\dot{G}_{lm}(t) = -i\omega_l G_{lm}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_s V_{ls} G_{sm}(t), \quad (5)$$

где амплитуды вероятности определены соотношением $G_{lm}(t) = -i \langle l | \exp(-i(H_0 + V)t/\hbar) | m \rangle$, H_0 — гамильтониан системы атом-поле с собственными значениями $\hbar\omega_l$, V_{ls} — матричные элементы оператора взаимодействия атома со светом в базисе собственных функций оператора H_0 . В резонансном приближении, называемом иногда также приближением вращающейся волны, оператор взаимодействия связывает между собой следующие состояния системы атом-поле:

$$\left| \begin{matrix} 0 \\ n \end{matrix} \right\rangle \leftrightarrow \left| \begin{matrix} 1 \\ n-1 \end{matrix} \right\rangle \leftrightarrow \left| \begin{matrix} 0 \\ n-1, k \end{matrix} \right\rangle \leftrightarrow \left| \begin{matrix} 1 \\ n-2, k \end{matrix} \right\rangle \leftrightarrow \dots \quad (6)$$

Здесь 0 и 1 обозначают основное и возбужденное состояния атома, n — число фотонов в лазерной моде, k — индекс квантового состояния спонтанно испущенного фотона флуоресценции, включающий в себя и поляризацию фотона. Введем следующие обозначения для матричных элементов [11]:

$$\frac{1}{\hbar} \left\langle \begin{matrix} 0 \\ n \end{matrix} \right| V \left| \begin{matrix} 1 \\ n-1 \end{matrix} \right\rangle = i\lambda_0 \sqrt{n+1} \approx i\chi, \quad (7)$$

$$\frac{1}{\hbar} \left\langle \begin{matrix} 1 \\ n-1 \end{matrix} \right| V \left| \begin{matrix} 0 \\ n-1, k \end{matrix} \right\rangle = -i\lambda_k,$$

где $\chi = \mathbf{E}\mathbf{d}/\hbar$ — частота Раби, выражающаяся через напряженность электрического поля \mathbf{E} световой волны и дипольный момент \mathbf{d} перехода в атоме. В базисе (6) система уравнений (5) принимает вид

$$\begin{aligned} \dot{G}_n^0(t) &= -i\omega_n^0 G_n^0 + \chi G_{n-1}^1, \\ \dot{G}_{n-1}^1(t) &= -i(\omega_n^0 + \Delta) G_{n-1}^1(t) - \chi G_n^0(t) - \sum_k \lambda_k G_{n-1k}^0(t), \\ \dot{G}_{n-1k}^0(t) &= -i(\omega_n^0 + \Delta_k) G_{n-1k}^0(t) + \lambda_k G_{n-1}^1 + \chi G_{n-2k}^1, \\ &\dots \end{aligned} \quad (8)$$

Система уравнений (8) бесконечна. Здесь у амплитуд опущен индекс m начального состояния и использованы обозначения: $\Delta = \Omega - \omega_0$, $\Delta_k = \omega_k - \omega_0$, где Ω , ω_0 , ω_k — частоты электронного возбуждения, лазерной моды и спонтанно испущенного фотона соответственно.

Вычислим фурье-образы правой и левой частей уравнений (8). Используя формулу

$$(\dot{G})_\omega = -G(t=0) - i(\omega + i0) G(\omega),$$

принимая $\omega_n^0 = 0$ и учитывая начальное условие $G_n^0(0) = -i$, мы приходим к следующей системе уравнений для фурье-компонент:

$$\begin{aligned} G_0(\omega) &= \frac{1}{\omega + i0} + \frac{i}{\omega + i0} \chi G_1(\omega), \\ G_1(\omega) &= \frac{-i}{\omega - \Delta + i0} \left[\chi G_1(\omega) + \sum_k \lambda_k G_k(\omega) \right], \\ G_k(\omega) &= \frac{i}{\omega - \Delta_k + i0} \left[\lambda_k G_1(\omega) + \chi G_{1k}(\omega) \right], \\ &\dots \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь мы упростили очевидным образом индексы у амплитуд вероятности.

Решая систему уравнений (9), мы можем представить амплитуду G_1 в виде цепной дроби

$$G_1 = \frac{-i\chi G_0}{\omega - \Delta - \cfrac{\lambda_k^2}{\omega - \Delta_k - \cfrac{\chi^2}{\omega - \Delta - \Delta_k - \cfrac{\lambda_{k'}^2}{\omega - \Delta - \Delta_{k'} - \cfrac{\lambda_{k''}^2}{\dots}}}}}, \quad (10)$$

в которой большие величины χ^2 , соответствующие большому числу фотонов лазерной моды, чередуются с малыми матричными элементами λ_k^2 . Малый матричный элемент "демпфирует" влияние большой величины, которая стоит ниже в дроби, и позволяет пренебречь вкладом в G_1 подчеркнутой дроби. Поэтому мы можем ее отбросить. Такое приближение соответствует отбрасыванию подчеркнутых членов в системах уравнений (8) и (9), т.е. обрыву бесконечной цепочки уравнений для амплитуд вероятности. В этом приближении, используя систему уравнений (8) и комплексно сопряженную ей систему, мы можем вывести следующий закон сохранения вероятности:

$$\frac{d}{dt} \left(W_0 + W_1 + \sum_k W_k \right) = 0, \quad (11)$$

где $W_0 = |G_0|^2$, $W_1 = |G_1|^2$, $W_k = |G_k|^2$ — вероятности обнаружения атома соответственно в основном, возбужденном и снова в основном состоянии после испускания фотона флуоресценции k . Временное поведение вероятностей, входящих в (11), будет следующим. В нулевой момент времени $W_0 = 1$, $W_1 = \sum_k W_k = 0$. Поскольку лазерный свет продолжает облучать атом, то W_0 будет стремиться к нулю, W_1 будет сначала возрастать, а потом устремляться к нулю, а вероятность испускания фотона флуоресценции $\sum_k W_k$ обратится в единицу при большом значении времени, что физически оправдано. В разделе 5 мы покажем, что вероятность испускания фотона в интервале $(t, t + dt)$ стремится к нулю. Следовательно, несмотря на обрыв бесконечной цепочки уравнений, временное поведение приближенных амплитуд выглядит физически разумным. Испускание третьего и последующих фотонов оборванная система уравнений (8) не описывает. В разделе 5 мы рассмотрим уравнения и для таких процессов.

Учитывая третье уравнение системы (8), получим соотношение

$$\frac{d}{dt} \sum_k W_k = \sum_k \lambda_k (G_k(t) G_1^*(t) + G_k^*(t) G_1(t)). \quad (12)$$

С другой стороны, используя третье уравнение системы (9), находим соотношение для фурье-компонент:

$$\sum_k \lambda_k G_k(\omega) = i \sum_k \frac{\lambda_k^2}{\omega - \Delta_k + i0} G_1(\omega). \quad (13)$$

Вычисление суммы в правой части уравнения (13) даст действительную и мнимую величины. Действительную часть суммы с учетом процедуры перенормировки, возможной для электромагнитного взаимодействия, всегда можно включить в соответствующую резонансную частоту. Поэтому рассмотрим только мнимую

величину, описывающую распад возбужденного электронного состояния, вычисление которой проведено в приложении П1 книги [11], где показано, что правую часть (13) можно представить в виде

$$\sum_k \lambda_k G_k(\omega) = \frac{1}{2T_1} G_1(\omega). \quad (14)$$

Здесь T_1 — время жизни возбужденного уровня атома. Очевидно, что аналогичное соотношение будет справедливо и для временных компонент:

$$\sum_k \lambda_k G_k(t) = \frac{1}{2T_1} G_1(t). \quad (15)$$

Используя последнее соотношение, мы можем привести (12) к виду

$$d \sum_k W_k(t) = \frac{W_1(t)}{T_1} dt. \quad (16)$$

Поскольку $\sum_k W_k(t)$ определяет вероятность испускания фотона флуоресценции к моменту времени t , то функция

$$s(t) = \frac{W_1(t)}{T_1} \quad (17)$$

определяет плотность вероятности обнаружения фотона флуоресценции в интервале $(t, t + dt)$, который отсчитывается от нулевого момента времени — момента испускания первого фотона. Эта функция, описывающая корреляцию времени испускания второго фотона относительно времени испускания первого фотона, стремится к нулю при увеличении t и поэтому была названа коррелятором старт–стоп [11, 49].

Учитывая (15), мы можем преобразовать второе уравнение системы (8), и тогда она примет вид

$$\begin{aligned} \dot{G}_0 &= \chi G_1, \\ \dot{G}_1 &= -i \left(\Delta - \frac{i}{2T_1} \right) G_1 - \chi G_0. \end{aligned} \quad (18)$$

Введем следующие обозначения для элементов матрицы плотности:

$$\begin{aligned} |G_0(t)|^2 &= W_0, & |G_1(t)|^2 &= W_1, \\ G_0(t) G_1^*(t) &= W_{01}, & G_1(t) G_0^*(t) &= W_{10}. \end{aligned} \quad (19)$$

Тогда из системы уравнений (18) и системы, комплексно сопряженной ей, мы получим следующую систему уравнений для элементов матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \dot{W}_{10} &= -i \left(\Delta - \frac{i}{2T_1} \right) W_{10} + \chi (W_0 - W_1), \\ \dot{W}_{01} &= i \left(\Delta + \frac{i}{2T_1} \right) W_{01} + \chi (W_0 - W_1), \\ \dot{W}_1 &= -\chi (W_{10} - W_{01}) - \frac{W_1}{T_1}, \\ \dot{W}_0 &= \chi (W_{10} - W_{01}). \end{aligned} \quad (20)$$

Система уравнений (20) содержит вероятности, которые измеряются в старт–стоп-экспериментах на одиночных

молекулах [50] и отличается от уравнений Блоха отсутствием члена W_1/T_1 в четвертом уравнении. Из системы (20) вытекает соотношение

$$\dot{W}_0 + \dot{W}_1 = -\frac{W_1}{T_1}. \quad (21)$$

С другой стороны, из закона сохранения вероятностей, описываемого уравнением (11), следует

$$\dot{W}_0 + \dot{W}_1 = -\frac{d}{dt} \sum_k W_k. \quad (22)$$

С помощью двух последних уравнений мы снова приходим к формулам (16) и (17), определяющим старт–стоп-коррелятор. Вероятность $W_1(t)$ в старт–стоп-корреляторе необходимо вычислять из уравнений (20) при начальном условии $W_0(0) = 1$.

Заметим, что при временах t , заметно превышающих T_1 , несмотря на стремление вероятности $\sum_k W_k(t)$ к единице, вероятность $s(t)$ регистрации второго фотона старт–стоп-пары в момент времени t стремится к нулю, т.е. старт–стоп-коррелятор довольно быстро стремится к нулю. Такой коррелятор непригоден для исследования медленной динамики примесного центра в полимере или стекле, которая происходит при временах, значительно превышающих время T_1 . Поэтому на практике используют другую схему опыта, в котором измеряется так называемый полный двухфотонный коррелятор. В этом случае регистрируется *любая* пара фотонов, разделенных заданным временным интервалом t , независимо от того, сколько промежуточных фотонов флуоресценции было испущено между излучениями фотонов, открывающим и закрывающим этот интервал. Найдем выражение для полного двухфотонного коррелятора.

5. Полный двухфотонный коррелятор

Функции (6) показывают, что полное фоковское пространство системы атом–поле можно разбить на фоковские подпространства, характеризующиеся определенным числом N спонтанно испущенных фотонов флуоресценции. Пример фоковского подпространства с $N = 0$ дают первые две функции в (6), с $N = 1$ — вторые две функции и т.д. При непрерывном возбуждении атома светом происходят переходы между различными фоковскими подпространствами. На схеме рис. 5 представлены такие переходы: вынужденные, идущие со скоростью k , и спонтанные, идущие со скоростью $1/T_1$. Схема показывает, что атом превращает фотоны лазерного поля в фотоны флуоресценции; $\rho_0^{(N)}$, $\rho_1^{(N)}$ описывают соответственно вероятности обнаружения атома в основном состоянии и возбужденном состоянии при спонтанном излучении им N фотонов флуоресценции, т.е. в N -м фоковском подпространстве. При непрерывно работаю-

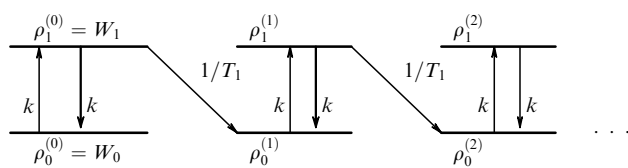


Рис. 5. Переходы между состояниями, содержащими различное число фотонов флуоресценции.

щем лазере накачки превращение лазерных фотонов в фотоны флуоресценции происходит постоянно.

Рассмотрим сначала упрощенный вариант теории, описывая динамику такой системы балансными уравнениями. Для вероятностей, изображенных на рис. 5, можно написать следующую систему балансных уравнений

$$\begin{aligned} \dot{W}_1 &= -\left(k + \frac{1}{T_1}\right) W_1 + k W_0, \\ \dot{W}_0 &= k W_1 - k W_0, \\ \dot{\rho}_1^{(1)} &= -\left(k + \frac{1}{T_1}\right) \rho_1^{(1)} + k \rho_0^{(1)}, \\ \dot{\rho}_0^{(1)} &= k \rho_1^{(1)} - k \rho_0^{(1)} + \frac{W_1}{T_1}, \\ \dot{\rho}_1^{(2)} &= -\left(k + \frac{1}{T_1}\right) \rho_1^{(2)} + k \rho_0^{(2)}, \\ \dot{\rho}_0^{(2)} &= k \rho_1^{(2)} - k \rho_0^{(2)} + \frac{\rho_1^{(1)}}{T_1}, \\ &\dots \\ \dot{\rho}_1^{(N)} &= -\left(k + \frac{1}{T_1}\right) \rho_1^{(N)} + k \rho_0^{(N)}, \\ \dot{\rho}_0^{(N)} &= k \rho_1^{(N)} - k \rho_0^{(N)} + \frac{\rho_1^{(N-1)}}{T_1}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь два первых уравнения описывают динамику системы без промежуточных фотонов, т.е. режим старт–стоп. Следующие два уравнения для функций $\rho^{(1)}$ описывают динамику системы с одним промежуточным фотоном и т.д. Введем функции вероятности

$$\rho_0(t) = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_0^{(N)}(t), \quad \rho_1(t) = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_1^{(N)}(t) \quad (24)$$

обнаружения атома в основном и возбужденном состояниях при любом числе испущенных фотонов флуоресценции. Просуммировав отдельно нечетные и четные уравнения системы (23), находим, что новые вероятности удовлетворяют следующим балансным уравнениям:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -\left(k + \frac{1}{T_1}\right) \rho_1 + k \rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \left(k + \frac{1}{T_1}\right) \rho_1 - k \rho_0. \end{aligned} \quad (25)$$

Проведем преобразование Фурье в двух первых уравнениях (23) для функций W_0 и W_1 , а также в системе уравнений (25), и решим полученные алгебраические уравнения. Легко убедиться, что поскольку детерминанты этих двух систем для фурье-компонент подчиняются соотношению $\det_W = \det_\rho + k/T_1$, то их решения связаны следующим образом:

$$\rho_1(\omega) = W_1(\omega) + \frac{1}{T_1} W_1(\omega) \rho_1(\omega). \quad (26)$$

Переходя в (26) к временным компонентам, получим уравнение

$$\rho_1(t) = W_1(t) + \int_0^t \frac{dx}{T_1} W_1(t-x) \rho_1(x), \quad (27)$$

связывающее обе вероятности. Последнее уравнение можно решить итерационным методом, в результате чего приходим к следующим формулам:

$$\rho_1(t) = W_1(t) + \sum_{N=1}^{\infty} \rho_1^{(N)}(t), \quad (28)$$

где

$$\begin{aligned} \rho_1^{(N)}(t) &= \int_0^t \frac{dt_1}{T_1} \int_0^{t_1} \frac{dt_2}{T_1} \dots \\ &\dots \int_0^{t_{N-1}} \frac{dt_N}{T_1} W_1(t-t_1) W_1(t-t_2) \dots \\ &\dots W_1(t_{N-1}-t_N) W_1(t_N). \end{aligned} \quad (29)$$

Поделив обе части (28) на $\rho_1(t)$, получим уравнение

$$1 = w_0(t) + \sum_{N=1}^{\infty} w_N(t), \quad (30)$$

правую часть которого можно рассматривать как сумму вероятностей, где

$$w_0(t) = \frac{W_1(t)}{\rho_1(t)}, \quad w_N(t) = \frac{\rho_1^{(N)}(t)}{\rho_1(t)} \quad (31)$$

определяют вероятности обнаружения интервала длительностью t без промежуточных фотонов и с N промежуточными фотонами соответственно. Из уравнений (23) следует, что $W_1(t)$ стремится к нулю при $t > T_1$. С другой стороны, из уравнений (25) следует, что $\rho_1(\infty) \neq 0$. Поэтому вероятность обнаружения интервала без промежуточных фотонов $w_0(t)$ стремится к нулю при возрастании t . Формулу для $w_0(t)$ можно переписать в виде

$$w_0(t) = \frac{W_1(t)}{T_1} \frac{T_1}{\rho_1(t)} = \frac{s(t)}{p(t)}, \quad (32)$$

где $p(t) = \rho_1(t)/T_1$ можно назвать полным двухфотонным коррелятором, который определяет вероятность регистрации фотона в интервале $(t, t+dt)$ при условии, что на интервале $(0, t)$ могло быть испущено любое число промежуточных фотонов. Поделив обе части уравнения (27) на T_1 , найдем связь между коррелятором старт-стоп и полным коррелятором.

При выводе формул (27)–(30) мы использовали балансные уравнения (23) и (25), которые не учитывают влияния фазовой релаксации, идущей со скоростью $1/T_2$. Однако, как показывает более строгое рассмотрение, проведенное в работах [11, 49, 51–54], при учете фазовой релаксации вместо уравнений для W_0 , W_1 , ρ_0 и ρ_1 получают следующие уравнения для элементов матрицы плотности, отвечающей квантовому состоянию системы атом–поле с N фотонами флуоресценции:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{10}^{(N)} &= -i \left(\Delta - \frac{i}{2T_1} \right) \rho_{10}^{(N)} + \chi(\rho_{11}^{(N)} - \rho_{00}^{(N)}), \\ \dot{\rho}_{01}^{(N)} &= (\dot{\rho}_{10}^{(N)})^*, \\ \dot{\rho}_{11}^{(N)} &= -\chi(\rho_{10}^{(N)} + \rho_{01}^{(N)}) - \frac{1}{T_1} \rho_{11}^{(N)}, \\ \dot{\rho}_{00}^{(N)} &= \chi(\rho_{10}^{(N)} + \rho_{01}^{(N)}) + \frac{1}{T_1} \rho_{11}^{(N-1)}. \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь $\rho_{ij}^{(N)}$ — элемент матрицы плотности, соответствующий состоянию с N фотонами, которые в разделе 3 были названы промежуточными, $\chi = \mathbf{E}d/\hbar$ — частота Раби, Δ — разница между частотой лазера и резонансной частотой атома, T_1 — время энергетической релаксации. Хотя система (33) и напоминает систему уравнений Блоха, она отличается от нее последним членом в четвертом уравнении. Поскольку четвертое уравнение содержит функцию $\rho_{11}^{(N-1)}$, то система уравнений (33) для $\rho_{ij}^{(N)}$ не является замкнутой. Система (33) при $N=0$, т.е. при $\rho_{ij}^{(0)}(t) = W_{ij}(t)$, совпадающая с ранее рассмотренной системой (20), описывает ситуацию, при которой промежуточные фотоны отсутствуют, что соответствует первой паре состояний на рис. 5, при $N=1$ — второй паре состояний и т.д.

Нетрудно убедиться, что четыре матричных элемента

$$\rho_{ij} = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_{ij}^{(N)} \quad (34)$$

удовлетворяют уравнениям Блоха с константой фазовой релаксации $1/T_2 = 1/(2T_1)$, т.е. следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{10} &= -i \left(\Delta - \frac{i}{2T_1} \right) \rho_{10} + \chi(\rho_{11} - \rho_{00}), \\ \dot{\rho}_{01} &= i \left(\Delta + \frac{i}{2T_1} \right) \rho_{01} + \chi(\rho_{11} - \rho_{00}), \\ \dot{\rho}_{11} &= -\chi(\rho_{10} + \rho_{01}) - \frac{\rho_{11}}{T_1}, \\ \dot{\rho}_{00} &= \chi(\rho_{10} + \rho_{01}) + \frac{\rho_{11}}{T_1}. \end{aligned} \quad (35)$$

Более строгий вывод уравнений (33) можно найти в работе автора [49] и книге [11]. Вывод из проведенного в [11] рассмотрения таков: формулы (27)–(29) справедливы и в этом случае. Только вероятности W_1 , W_0 , ρ_1 и ρ_0 , находившиеся из балансных уравнений, в этих формулах надо заменить вероятностями W_{11} , W_{00} , ρ_{11} и ρ_{00} , которые следует получить из уравнений (33) и (35), учитывающих фазовую релаксацию.

В книге [11] данная проблема была проанализирована также и с учетом электрон-фононного взаимодействия, влияющего на скорость фазовой релаксации. В простейшем варианте влияние фононов сводится к замене скорости фазовой релаксации $1/(2T_1)$ в уравнениях Блоха (35) константой $1/T_2$, учитывающей влияние фононов. В этом более общем случае, учитывающем взаимодействие с фононами, полный двухфотонный коррелятор описывается формулой

$$p(t) = \frac{\rho_{11}(t)}{T_1}, \quad (36)$$

где $\rho_{11}(t)$ находится из уравнений Блоха с константой T_2 , учитывающей влияние фононов.

При счете фотонных пар сигнал приходится накапливать в течение нескольких миллисекунд или дольше. Величина сигнала при фиксированном времени накопления будет пропорциональна скорости счета соответствующих пар. Скорость счета пар фотонов с интервалом T в режиме старт-стоп и всех пар фотонов с интервалом T , т.е. число соответствующих пар, подсчитанных за единицу времени, пропорциональна соответствующим корреляторам $s(t)$ и $p(t)$.

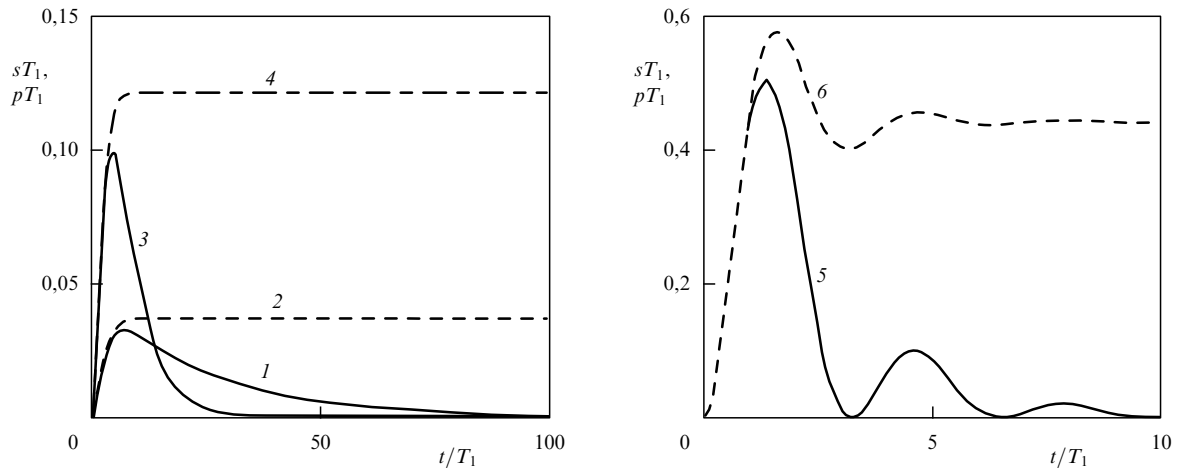


Рис. 6. Зависимости старт–стоп-коррелятора (кривые 1, 3, 5) и полного двухфотонного коррелятора (кривые 2, 4, 6) от времени задержки при разной интенсивности накачки: $\chi T_1 = 0,2$ (кривые 1, 2), 0,3 (кривые 3, 4) и 1,0 (кривые 5, 6).

На рисунке 6 показана зависимость старт–стоп-коррелятора и полного двухфотонного коррелятора от времени задержки, рассчитанная с помощью уравнений (20) и уравнений Блоха (35) при начальном условии $W_{00}(0) = 1$ и $\rho_{00}(0) = 1$. Стремление корреляторов к нулю при малых временах называется антигруппировкой фотонов (photon antibunching). Антигруппировка отражает простой факт: одиночная молекула в линейной спектроскопии не может излучить два фотона одновременно. Антигруппировка наблюдается в эксперименте [1, 50].

6. Статистика фотонов флуоресценции одиночного атома

Формулы (29) и (31) позволяют рассчитать функцию распределения фотонов $w_N(T)$, т.е. ту функцию, которую не удалось рассчитать для одиночного атома с помощью формулы Манделя (1) [55]. Формулы (31) дают возможность вычислить также первый и второй факториальный моменты

$$\langle N(T) \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N w_N(T), \quad (37)$$

$$\langle N^{(2)}(T) \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N(N-1) w_N(T),$$

а следовательно, и параметр Манделя.

Если подставить в (29) вероятность в виде $W_1(t) = \exp(-kt)$, где k — скорость вынужденных переходов, то получим пуассоновское распределение для вероятности числа испущенных фотонов:

$$w_N(T) = \frac{(kT)^N}{N!} \exp(-kT).$$

Однако очевидно, что реальная вероятность $W_1 = s(t)T_1$, которая учитывает антигруппировку фотонов, явно не может описываться одной экспонентой (см. рис. 6). Поэтому распределение фотонов, излучаемых такой системой, будет не пуассоновским. Статистика фотонов в рассматриваемой системе в отличие от пуассоновской будет зависеть от двух параметров: вероятности вынужденных переходов k и вероятности спонтанных перехо-

дов $1/T_1$. Именно антигруппировка определяет субпуассоновскую статистику фотонов, испускаемых одиночным атомом [55], что наблюдается в эксперименте [56].

7. Группировка фотонов флуоресценции. Молекула с триплетным уровнем

В разделах 3–6 мы изложили теоретический подход к исследованию испускания фотонов флуоресценции двухуровневой молекулой, непрерывно возбуждаемой светом. Однако почти каждая органическая молекула имеет триплетный уровень, находящийся между основным и первым возбужденным синглетным уровнями, что кардинально изменяет динамику фотонов флуоресценции.

Типичная схема самых нижних энергетических уровней органической молекулы изображена на рис. 7. Такая молекула, непрерывно облучаемая светом, будет совершать прыжки между основным и первым возбужденным синглетным электронными уровнями, поглощая и испуская один фотон в каждом акте. Однако, поскольку вероятность Γ_{TS} интеркомбинационного перехода в молекуле отлична от нуля, то иногда молекула будет попадать в триплетное состояние и находиться в нем в течение времени жизни $1/\gamma_{ST}$ этого состояния, длящегося несколько миллисекунд. Следовательно, цуг фотонов со случайными временными интервалами между ними будет перемежаться довольно длительными случайными паузами, во время которых излучение отсутствует, — фотоны будут излучаться как бы группами. Это

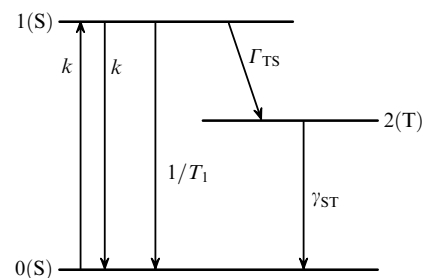


Рис. 7. Энергетическая схема нижайших электронных уровней органических молекул.

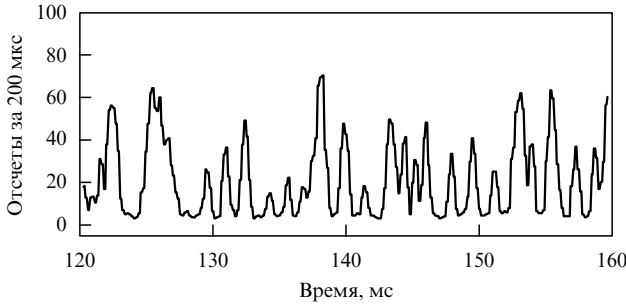


Рис. 8. Флуктуации флуоресценции одиночного флуорофора "Красный техасский", присоединенного к индивидуальной нити ДНК (TR-DNA). $T = 300$ К [13].

явление получило название "группировка фотонов" (photon bunching).

На рисунке 8 представлено свечение такого рода. Временным интервалам с флуоресценцией (оп-интервалам) отвечают интервалы, в течение которых молекула пребывает в синглетных электронных состояниях, совершая квантовые скачки между возбужденным и основным электронными состояниями. Когда молекула совершает квантовый скачок в триплетное состояние, флуоресценция исчезает и наступает off-интервал.

Последовательность случайных оп- и off-интервалов характеризует медленную динамику молекулы в шкале миллисекунд, обусловленную переходами молекулы из синглетного в триплетное состояние и обратно. Медленная кинетика молекулы, связанная с синглет-триплетными переходами, может рассматриваться без учета недиагональных элементов матрицы плотности, т.е. на основе балансных уравнений для диагональных элементов. Уравнения, соответствующие энергетической схеме, приведенной на рис. 7, имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -(\Gamma + k)\rho_1 + k\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \left(\frac{1}{T_1} + k\right)\rho_1 - k\rho_0 + \gamma_{ST}\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= \Gamma_{TS}\rho_1 - \gamma_{ST}\rho_2, \end{aligned} \quad (38)$$

где

$$k = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{A^2 + (1/T_2)^2}, \quad \Gamma = \frac{1}{T_1} + \Gamma_{TS}. \quad (39)$$

Физический смысл всех констант, входящих в эти уравнения, ясен из рис. 7, а константа $1/T_2$ является скоростью оптической дефазировки, которая определяется электрон-фононным взаимодействием.

Вычисляя с помощью системы (38) двухфотонный коррелятор $p(t) = \rho_1(t)/T_1$, приходим к формуле

$$\begin{aligned} p(t) &= \frac{k}{T_1} \left[\frac{\gamma_{ST}}{\gamma_0^2 - R^2} + \left(1 - \frac{\gamma_{ST}}{\gamma_0 - R}\right) \frac{\exp[-(\gamma_0 - R)t]}{2R} - \right. \\ &\quad \left. - \left(1 - \frac{\gamma_{ST}}{\gamma_0 + R}\right) \frac{\exp[-(\gamma_0 + R)t]}{2R} \right], \end{aligned} \quad (40)$$

где

$$\gamma_0 = \frac{\Gamma + 2k + \gamma_{ST}}{2}, \quad R = \sqrt{\left(\frac{\Gamma + 2k - \gamma_{ST}}{2}\right)^2 - \Gamma_{ST}k}. \quad (41)$$

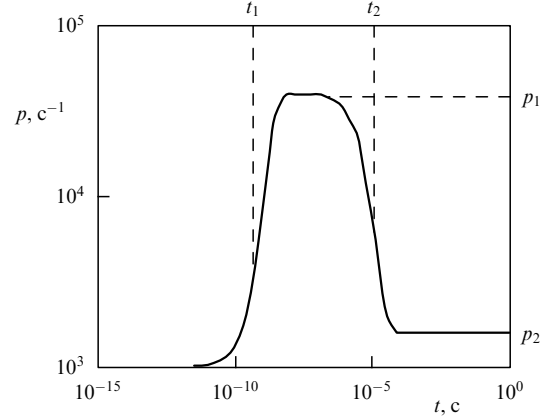


Рис. 9. Двухфотонный коррелятор молекулы с триплетным уровнем при резонансном возбуждении, соответствующий следующим значениям констант: $T_2 = 5 \times 10^{-11}$ с, $T_1 = 5 \times 10^{-9}$ с, $\chi = 4 \times 10^7$ с⁻¹, $\gamma_{ST} = 2 \times 10^4$ с⁻¹, $\Gamma_{TS} = 9/T_1$.

Расчет по формуле (40) дает двухфотонный коррелятор, изображенный на рис. 9. В логарифмической временной шкале экспоненциальная релаксация выглядит как гладкая ступенька, занимающая один порядок на временной шкале. Логарифмический масштаб по временной оси позволяет изобразить на одном рисунке релаксационные процессы, релаксационные константы которых различаются на несколько порядков. Характеристики этой кривой, отмеченные на рис. 9, имеют следующий физический смысл: p_1 определяет среднюю скорость счета фотонных пар в оп-интервале, p_2 — среднюю скорость счета оп-интервалов, время t_2 — среднюю величину суммы оп- и off-интервалов, t_1 — среднее время заселения возбужденного электронного уровня после испускания молекулой фотона. Теория [3, 4] позволяет также рассчитать функцию распределения оп- и off-интервалов.

7.1. Распределение оп- и off-интервалов

Очевидно, что вероятность ρ_1 пребывания молекулы в возбужденном электронном состоянии является вероятностью пребывания молекулы в оп-состоянии. Длительность оп- и off-интервалов определяется временем пребывания молекулы в синглетном и триплетном состояниях соответственно. Очевидно, что вероятность наблюдения оп- и off-интервалов с большой длительностью должна стремиться к нулю. Поэтому функции распределения оп- и off-интервалов нельзя найти с помощью системы уравнений (38), так как из (38) следует очевидный закон сохранения $\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1$. В разделах 7.1.1–7.1.3 описывается способ нахождения уравнений для расчета вероятностей ρ_{on} и ρ_{off} .

7.1.1. Уравнения для оп-состояний. Эти уравнения можно найти с помощью системы (38), если во втором уравнении отбросить член $\gamma_{ST}\rho_2$, описывающий переход молекулы в синглетное состояние из триплетного. Отсюда приходим к системе уравнений, описывающих динамику оп-состояний:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -(\Gamma + k)\rho_1 + k\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \left(\frac{1}{T_1} + k\right)\rho_1 - k\rho_0. \end{aligned} \quad (42)$$

Функция $w_{\text{on}} = \text{const } \rho_1$, найденная из этих двух уравнений при начальном условии $\rho_0(0) = 1$ и нормированная интегрально на единицу, будет описывать распределение оп-интервалов по длительности.

Систему (42) можно еще более упростить, если учесть, что среднее время, разделяющее скачки между синглетными состояниями 1 и 0, существенно меньше времени пребывания молекулы в синглетном состоянии. При таких частых скачках между состояниями 0 и 1 вероятность пребывания молекулы в синглетном состоянии

$$\rho_{\text{on}} = \rho_1 + \rho_0 \quad (43)$$

и является вероятностью пребывания в оп-состоянии. При временах, существенно превышающих T_1 , мы можем воспользоваться квазистационарным приближением, положив $\dot{\rho}_1 = 0$. Учитывая это приближение, с помощью системы (42) приходим к следующему уравнению для вероятности обнаружения молекулы в оп-состоянии:

$$\dot{\rho}_{\text{on}} = -\frac{\rho_{\text{on}}}{\tau_{\text{on}}}, \quad (44)$$

где

$$\frac{1}{\tau_{\text{on}}} = k \frac{\Gamma_{\text{TS}} T_1}{1 + \Gamma_{\text{TS}} T_1} = k Y_{\text{ISC}}. \quad (45)$$

Здесь Y_{ISC} — квантовый выход интеркомбинационной конверсии. Решением уравнения (44), интегрально нормированным на единицу, является функция

$$w_{\text{on}} = \frac{1}{\tau_{\text{on}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{on}}}\right), \quad (46)$$

описывающая плотность вероятности обнаружения оп-интервала длительностью t . Очевидно, что τ_{on} есть средняя длительность оп-интервала, зависящая от интенсивности накачки k , таким образом, средняя длительность оп-интервала уменьшается с ростом интенсивности накачки.

7.1.2. Уравнение для off-состояний. Когда молекула попадает в триплетное состояние, флуоресценция прекращается. Следовательно,

$$\rho_{\text{off}} = \rho_2 \quad (47)$$

описывает вероятность пребывания молекулы в off-состоянии. Уравнение для вероятности обнаружения молекулы в off-состоянии мы получим, если в третьем уравнении системы (38) отбросим член $\Gamma_{\text{TS}} \rho_1$, описывающий переход молекулы в off-состояние из оп-состояния. Следовательно, динамика off-состояния дается уравнением

$$\dot{\rho}_{\text{off}} = -\gamma_{\text{ST}} \rho_{\text{off}}, \quad (48)$$

из которого следует, что плотность вероятности обнаружения молекулы в off-состоянии

$$w_{\text{off}} = \gamma_{\text{ST}} \exp(-\gamma_{\text{ST}} t), \quad (49)$$

где

$$\tau_{\text{off}} = \frac{1}{\gamma_{\text{ST}}} \quad (50)$$

есть средняя длительность off-интервала, которая не зависит от интенсивности накачки. Подчеркнем следующее важное обстоятельство. Поскольку уравнения (42) и (48) получены из системы уравнений (38), описывающей динамику рассматриваемой системы, отбрасыванием некоторых членов, то может сложиться впечатление, что уравнения (42) и (48), выведенные для нахождения распределения оп- и off-интервалов, являются приближенными. Это заблуждение порождается способом их вывода. В действительности уравнения (42) и (48) являются точными для искомым функций распределения данной системы.

7.1.3. Уравнение для расчета флуктуаций. Переходы из оп-состояния в off-состояние и обратно будут происходить в случайные моменты времени с вероятностями, описываемыми формулами (46) и (49). Чтобы найти такие случайные моменты, мы воспользуемся уравнением

$$\text{rnd}(1) = \int_0^t w(\tau) d\tau, \quad (51)$$

где функция $\text{rnd}(1)$ определяет случайным образом число между 0 и 1 с постоянной плотностью вероятности. Величины t , найденные из уравнения (51), и будут случайными моментами времени, распределенными с плотностью вероятности $w(t)$.

На рисунке 10 приведены рассчитанные таким образом флуктуации интенсивности флуоресценции. Флуктуации на рис. 10а представляют собой флуктуации пребывания молекулы в синглетном (значение ординаты 1) и триплетном (значение ординаты 0) состояниях. Поскольку молекула во время пребывания в синглетном состоянии флуоресцирует, а в триплетном состоянии флуоресценция отсутствует, то на рис. 10а изображены флуктуации интенсивности флуоресценции для идеального случая, в котором время накопления фотонов бесконечно мало. В связи с этим распределение интенсивности флуоресценции на рис. 10а заметно отличается от распределения, измеренного в эксперименте, которое представлено на рис. 8.

В реальном эксперименте существует время накопления сигнала t_{int} , в течение которого подсчитываются

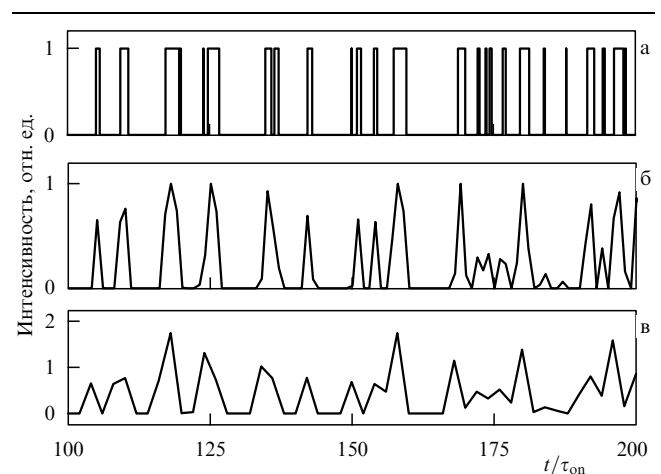


Рис. 10. Флуктуации флуоресценции, рассчитанные с помощью уравнения (51), при $\tau_{\text{on}} = 1$ мс и $\tau_{\text{off}} = 3$ мс (а) и изменение флуктуации флуоресценции при времени накопления $t_{\text{int}} = \tau_{\text{on}}$ (б) и $t_{\text{int}} = 2\tau_{\text{on}}$ (в).

фотоны флуоресценции. Это означает, что вся временная ось разбивается на отрезки, равные t_{int} , и по оси ординат откладывается число всех фотонов, посчитанных за время t_{int} . Если время накопления фотонов сопоставимо со средней длительностью оп-интервала или больше него, то картина флуктуаций кардинально изменяется, приближаясь к наблюдаемой в реальном эксперименте. В этом можно убедиться, сравнив рис. 10б и рис. 8. Измерение функций распределения оп- и off-интервалов по флуктуациям интенсивности флуоресценции, изображенным на рис. 10а, показывает, что эти функции действительно описываются экспоненциальными зависимостями (46) и (49), с помощью которых эти флуктуации строились.

7.2. Автокорреляционная функция флуоресценции

Располагая записью флуктулирующей флуоресценции одиночной молекулы, мы можем непосредственно измерить вероятность процессов, вызывающих флуктуации и сопоставить ее с полным двухфотонным коррелятором. Речь идет об автокорреляционной функции (АФ) второго порядка, измеряемой в эксперименте и обозначаемой, как правило, $g^{(2)}(\tau)$ [1, 41]. Автокорреляционную функцию обычно определяют как

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (52)$$

где $I(t)$ — флуктулирующая интенсивность флуоресценции, подобная представленной на рис. 8 или рис. 10. Автокорреляционная функция стремится к единице при бесконечной задержке τ . Практически получение АФ сводится к умножению измеренной интенсивности флуктулирующей флуоресценции, подобной функции, представленной на рис. 8, на саму себя, сдвинутую на время τ .

Интеграл перекрытия двух сдвинутых на τ квантовых траекторий, нормированный на единицу при $\tau \rightarrow 0$, назовем автокоррелятором C :

$$C(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t+\tau) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I^2(t) dt}. \quad (53)$$

Между измеряемыми в опыте АФ $g^{(2)}(\tau)$ и автокоррелятором $C(\tau)$, с одной стороны, и двухфотонным коррелятором $p(\tau)$, рассчитываемым теоретически, с другой стороны, существует простая связь [45, 57]:

$$C(\tau) = \frac{p(\tau)}{k}, \quad g^{(2)}(\tau) = \frac{p(\tau)}{p(\infty)}. \quad (54)$$

Если величины констант $1/T_1$, k , определяющих время t_1 (см. рис. 9), существенно превышают величины постоянных Γ_{TS} , γ_{ST} , определяющих медленную динамику, т.е. время t_2 на том же рис. 9, то двухфотонный коррелятор, описываемый формулой (40), при $\tau \gg T_1$ может быть выражен через средние длительности оп- и off-интервалов:

$$p(\tau) = \frac{k}{1/\tau_{\text{on}} + 1/\tau_{\text{off}}} \left\{ \frac{1}{\tau_{\text{off}}} + \frac{1}{\tau_{\text{on}}} \exp \left[- \left(\frac{1}{\tau_{\text{off}}} + \frac{1}{\tau_{\text{on}}} \right) \tau \right] \right\}, \quad (55)$$

где средние значения оп- и off-интервалов определяются формулами (45) и (50). Выражение, аналогичное (55), было получено также в работе [58].

Если с помощью функции флуктулирующей интенсивности, представленной на рис. 10а, построить коррелятор $C(\tau)$, т.е. левую часть первого из уравнений (54), а по формуле (55) рассчитать отношение $p(\tau)/k$, т.е. построить функцию в правой части первой из формул (54), то они совпадут друг с другом. Напомним, что плотности вероятности $w(t)$ и простые уравнения (44) и (48) для нахождения вероятностей оп- и off-интервалов были получены из точной системы (38) отбрасыванием определенных членов, т.е. путем перехода как бы к "приближенным" уравнениям. Однако автокорреляционная функция, найденная с помощью случайных квантовых траекторий интенсивности (КТИ), рассчитанных по этим "приближенным" уравнениям, тем не менее практически совпадает с двухфотонным коррелятором $p(\tau)$, полученным из решения точной системы (38). Из этого совпадения следует два нетривиальных вывода.

1. Способ получения уравнений, описывающих распределение оп- и off-интервалов, предложенный в [3, 4, 11] и описанный в разделе 7.1, правилен.

2. Между измеряемым в опыте коррелятором $C(\tau)$, стоящим в левой части первой из формул (54) и рассчитываемой теоретически скоростью счета фотонных пар $p(\tau)$, стоящей в правых частях формул (54), существует простая связь — измерение коррелятора $C(\tau)$ или АФ эквивалентно подсчету фотонных пар в СОМ.

Следует подчеркнуть, что с помощью КТИ можно найти как функции распределения оп- и off-интервалов, так и двухфотонный коррелятор. Используя лишь измеренный двухфотонный коррелятор, можно найти левые части следующих уравнений:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_{\text{on}}} + \frac{1}{\tau_{\text{off}}}, \quad \frac{p(0)}{p(\infty)} = \frac{\tau_{\text{on}}}{\tau_{\text{on}} + \tau_{\text{off}}}, \quad (56)$$

а отсюда определить средние значения оп- и off-интервалов. Однако вычислить функции распределения оп- и off-интервалов с помощью двухфотонного коррелятора нельзя.

8. Молекула во флуктуирующем окружении

Как отмечалось в разделе 2, уже в первых экспериментах с одиночными молекулами, внедренными в полимерные матрицы, наблюдались прыжки спектральных линий, происходящие в шкале от нескольких миллисекунд до нескольких десятков секунд. Пример таких прыжков приведен на рис. 11а. Эти прыжки означают, что коэффициент поглощения одиночной молекулы флуктурует. Действительно, в одном лазерном сканировании измеряется оптическая линия с одной резонансной частотой, а в другом лазерном сканировании — с другой частотой. Тогда же было осознано, что эти флуктуации коэффициента поглощения обусловлены тем, что существует взаимодействие хромофора молекулы с ДУС полимеров и стекол.

Согласно модели Андерсона [37] ДУС могут быть описаны в рамках модели, использующей двухъямный адиабатический потенциал по некоей конфигурационной координате, изображенный на рис. 11б, на котором показаны все переходы — как вертикальные оптические в молекуле, так и горизонтальные туннельные в ДУС, определяющие динамику такой системы. Уровни 0 и 2 относятся к электронно-невозбужденной примесной молекуле, а уровни 1 и 3 — к электронно-возбужденной.

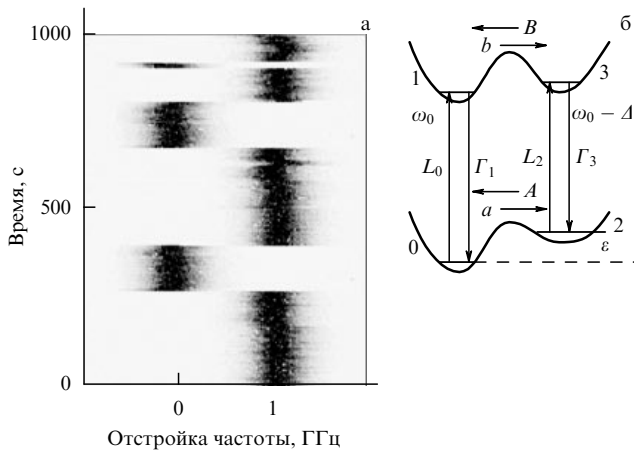


Рис. 11. (а) Прыжки спектральной линии одиночной молекулы тетратертилтерилена, внедренной в полиизобутилен при $T = 7$ К [40]. Длительность лазерного сканирования 8 с. (б) Энергетическая диаграмма, описывающая молекулу, сильно взаимодействующую с одной ДУС.

8.1. Теория коэффициента поглощения, зависящего от времени

Как видно из рис. 11а, спектр поглощения одиночной молекулы зависит от длительности лазерного сканирования. Поэтому встает вопрос о методе расчета коэффициента поглощения одиночной молекулы, который содержал бы время измерения. Было предложено два пути решения этой проблемы.

Первый путь, предложенный автором данного обзора, предполагал распространение на случай неравновесных ДУС динамической теории для оптической полосы, развитой ранее в работах автора [59, 60] для хромофора, взаимодействующего с равновесными ДУС. Такое обобщение было сделано в работе [61], в которой равновесная матрица плотности для ДУС была заменена неравновесной, т.е. зависящей от начальных условий. Это — чисто динамический подход к проблеме флуктуирующего коэффициента поглощения. Позднее замена равновесной матрицы плотности для ДУС неравновесной была теоретически обоснована в работах [62, 63], в результате чего была построена последовательная динамическая теория флуктуирующего коэффициента поглощения, первое применение которой к обработке экспериментальных данных было сделано в работах [57, 64]. Динамический подход в СОМ для решения, правда, других проблем использовался также в работах [53, 54, 65].

Второй путь предполагал комбинацию динамического и стохастического подходов и использовался в работах [46, 47, 66–76]. Комбинация динамического и стохастического подходов осуществлялась различным образом. Например, в работах [66, 70] в уравнении Шрёдингера учитывалось предположение о флуктуирующей энергии, а в работах [46, 47] в оптические уравнения Блоха искусственно вводилась флуктуирующая резонансная частота.

Поскольку чисто динамический подход является наиболее последовательным, то целесообразно рассмотреть проблему флуктуирующего коэффициента поглощения, применяя именно этот подход. Указанный подход, основанный на использовании гамильтониана системы и уравнений для матрицы плотности, полученных на

основе этого гамильтониана, с неизбежностью приводит к появлению в выражении для коэффициента поглощения начальных условий для ДУС.

Действительно, эволюция квантовой системы определяется уравнением

$$\Psi(t + t_0) = \exp\left(-\frac{iH}{\hbar} t\right) \Psi(t_0) = \exp\left[-\frac{iH}{\hbar}(t + t_0)\right] \Psi(0), \quad (57)$$

где H — полный гамильтониан системы, а $\Psi(t_0)$, $\Psi(0)$ — различные начальные состояния системы. Согласно (57) состояние системы в любой момент времени может рассматриваться как начальное. Формулы динамической теории для коэффициента поглощения тоже должны включать в себя начальные условия. Как этого добиться?

Схема, представленная на рис. 11б, описывает взаимодействие хромофора с ДУС. Если ДУС находится в термическом равновесии со средой, то коэффициент поглощения такой системы можно представить как

$$k(t, \omega) = (1 - f(T)) L_0(\omega) + f(T) L_2(\omega), \quad (58)$$

где лоренцианы

$$L_0(\omega) = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/T_2^2}, \quad (59)$$

$$L_2(\omega) = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{(\omega - \omega_0 + \Delta)^2 + 1/T_2^2}$$

описывают линии поглощения, соответствующие переходам между состояниями 0–1 и 2–3, T_2 — время оптической дефазировки, учитывающее быстрые скачки в пикосекундном диапазоне. Коэффициенты, стоящие перед лоренцианами в (58), содержащие функцию $f(T) = (\exp(\varepsilon/k_B T) + 1)^{-1}$, где ε , согласно рис. 11б, есть расщепление в ДУС, а k_B — постоянная Больцмана, являются вероятностями нахождения системы в исходном для поглощения света состоянии в условиях термического равновесия при температуре T .

В условиях непрерывного возбуждения светом система после испускания фотона, отвечающего переходу 0–1, оказывается в состоянии 0 с вероятностью, равной единице. Это — неравновесная вероятность, и потому она начнет со временем изменяться. Чтобы учесть это, равновесную вероятность мы должны заменить неравновесной, т.е. произвести следующую замену в (58):

$$f(T) \rightarrow \rho(t, T) = f(T) + (\rho(0) - f(T)) \exp(-Rt), \quad (60)$$

где $R = a + A$. Физический смысл релаксационных констант a и A проясняет рис. 11б. После такой замены в формуле (58) появятся время и начальные условия. Например, если момент испускания фотона на переходе 0–1 принять за нуль, то в формуле (60) необходимо положить $\rho(0) = 0$. Нетрудно проверить, что в вероятности (60) тоже можно произвести трансляцию времени, как и в формуле (57), т.е.

$$\rho(t + t_0, T) = \rho(\infty) + (\rho(t_0) - \rho(\infty)) \exp(-Rt) = \rho(\infty) + (\rho(0) - \rho(\infty)) \exp[-R(t + t_0)]. \quad (61)$$

Именно учет начальных условий позволяет динамической теории успешно описывать квантовые прыжки спектральной линии, так как каждый квантовый прыжок означает изменение начальных условий. Это будет показано в разделе 8.3.

Недостатком описанного выше способа введения неравновесности в формулу для коэффициента поглощения, использованного впервые в работе [61], являлось отсутствие строгого математического обоснования справедливости сделанной замены. Позднее в работах [62, 63] было получено строгое математическое обоснование возможности такой замены. Было установлено, что при учете малости параметра $T_1 R$, где T_1 — время энергетической релаксации, а R — скорость туннельной релаксации, такую замену действительно можно делать.

Более строгая теория [11] дает следующее выражение для коэффициента поглощения, зависящего от времени и начальных условий:

$$k(\omega, t) \propto d^2 \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{TLS}}(y, t) \exp \left[-i \left(\omega - \frac{i}{T_2(t)} \right) y \right] dy, \quad (62)$$

где функция

$$\exp \left(-\frac{y}{T_2(t)} \right) I_{\text{TLS}}(y, t) = \exp(-i\omega_0 y) \exp \left(-\frac{y}{T_2(t)} \right) \times \prod_{j=1}^N \left[1 - \frac{\Delta_j}{\Delta_j - iR_j} \rho_j(t) (1 - \exp(-i(\Delta_j - iR_j)y)) \right] \quad (63)$$

описывает зависимость от времени дипольного коррелятора системы, состоящей из хромофора и взаимодействующего с ним множества ДУС. Здесь Δ_j — изменение расщепления ДУС при электронном возбуждении молекулы, а R_j — скорость релаксации ДУС. Функция

$$\rho_j(t) = \rho_j(\infty) - (\rho_j(0) - \rho_j(\infty)) \exp(-R_j t) \quad (64)$$

описывает релаксацию ДУС, выведенной из состояния равновесия квантовым прыжком в нулевой момент времени,

$$\rho_j(\infty) = f_j(T) = \left(1 + \exp \frac{\varepsilon_j}{kT} \right)^{-1}, \quad (65)$$

где ε_j — расщепление уровней ДУС, описывает равновесную вероятность обнаружения ДУС на верхнем уровне. Интегрирование по y в (62) происходит фактически на интервале величиной в несколько T_2 , включающем в себя время t .

Динамическая теория позволяет установить простую связь между коэффициентом поглощения одиночной молекулы, измеряемым обычно с помощью сканирующей лазерной частоты, и двухфотонным коррелятором, т.е. АФ. Эта теория была успешно применена в работах [57, 64] для обработки измеренных в эксперименте автокорреляционных функций $g^{(2)}(\tau)$.

Совсем иной подход к расчету зависящего от времени коэффициента поглощения был применен в работах Гевы–Скиннера [67, 68], который использовался также другими авторами [46, 47]. В работах [67, 68] проблема введения времени сканирования в формулу для коэффициента поглощения была решена с помощью предположения, что только ДУС, достигшие термического равновесия, т.е. ДУС, населенности которых зависят уже только от температуры, способны вносить вклад в

дипольный коррелятор. Это предположение отражено в принятой в этих работах модели для дипольного коррелятора одиночной молекулы, взаимодействующей с одной ДУС полимера:

$$I_j = \begin{cases} I_j(t, T, R_j), & R_j > \frac{1}{t_{\text{sc}}}, \\ 1, & R_j < \frac{1}{t_{\text{sc}}}, \end{cases} \quad (66)$$

где R_j — скорость релаксации j -й ДУС. В подходе Гевы–Скиннера время сканирования определяет, сколько сомножителей при данном времени сканирования надо оставить в произведении

$$I(t, t_{\text{sc}}) = \prod_{j=1}^{N(t_{\text{sc}})} I_j, \quad (67)$$

описывающем дипольный коррелятор молекулы, взаимодействующей со всеми ДУС полимера. Вклад от j -й ДУС, описываемый функцией $I_j(t, T, R_j)$, не зависит от длительности сканирования. Единица в правой части формулы (66) означает, что вклад неравновесных ДУС в оптическую полосу одиночной молекулы игнорируется. Этот недостаток теории Гевы–Скиннера обсуждается в работе [69], автор которой, стремясь учесть флуктуирующий коэффициент поглощения, рассматривает величину, которая в наших обозначения выражается как

$$S(\omega', \tau) \propto \int_0^{\omega_0} k(\omega, 0) k(\omega + \omega', \tau) d\omega, \quad (68)$$

где k — измеряемый с помощью лазерных сканирований коэффициент поглощения. Однако эта формула, отличающаяся от формулы для двухфотонного коррелятора только тем, что в ней каждый лоренциан заменен сверткой двух лоренцианов, не решает проблемы расчета флуктуирующего коэффициента поглощения.

Авторы работы [77], следуя подходу Гевы–Скиннера, рассмотрели кумулянты разного типа в связи с проблемой вычисления моментов оптических полос. Моменты распределения оптических полос одиночных молекул измерялись в [78].

8.2. Роль ближних и дальних двухуровневых систем в формировании оптической полосы

Расчет формы оптической полосы с учетом влияния нескольких сотен ДУС и использованием компьютерного моделирования параметров ДУС случайными функциями был проведен в упоминавшихся работах Гевы и Скиннера [67, 68], в которых, если бы вместо коррелятора (67) использовался более правильный коррелятор (63), задача расчета оптической полосы одиночного примесного центра, взаимодействующего со множеством ДУС, была бы решена в полном объеме. Гева и Скиннер правильно установили, что далеко не все ДУС полимера дадут заметный вклад в произведение по j в формуле (67), что следует и из формулы (63). Действительно, для диполь-дипольного взаимодействия между хромофором и ДУС энергия взаимодействия $\Delta(r) = DdF(\vartheta, \varphi)/r^3$, где D и d — дипольные моменты хромофора и ДУС соответственно, быстро убывает с ростом расстояния r между хромофором и ДУС. Поскольку Δ — расстояние между линиями, а $2/T_2$ —

полуширина этих линий, то условие разрешимости двух линий

$$\frac{2}{T_2} = \Delta(r) = \frac{Dd}{r^3} \quad (69)$$

можно рассматривать как уравнение для определения радиуса ближайшей окрестности, в которой расположены ДУС, наиболее сильно взаимодействующие с хромофором и поэтому способные привести к появлению хорошо разрешенных оптических линий. Очевидно, что удаленные ДУС, для которых $\Delta \ll 2/T_2$, практически не дадут вклада в произведение (63). Действительно, для членов с такими малыми Δ мы имеем

$$(\Delta - iR)y \ll (\Delta - iR)T_2 \rightarrow 0,$$

поэтому соответствующий экспоненциальный член в формуле (63) обращается в единицу независимо от величины отношения Δ/R . Другими словами, вкладом удаленных ДУС в произведение по j можно пренебречь. Следовательно, наибольший вклад в произведение по j внесут несколько ДУС из ближайшего окружения хромофора, для которых справедливо неравенство $\Delta > 2/T_2$, означающее, что расстояние между линиями больше их полуширины. Полагая $2/T_2 = 200$ МГц, $D = d = 0,4$ Д [79], находим, что радиус ближайшей окрестности 1,07 нм, а объем 5 нм³. При концентрации ДУС порядка 5×10^{-21} см⁻³ получим, что в ближайшей окрестности хромофора находится одна-две ДУС. Эксперимент группы Оррита [39] свидетельствует о том, что у 40 % исследованных молекул оптическая полоса состоит из двух линий. Это соответствует нашей оценке. Поэтому случай, при котором в ближайшей окрестности хромофора находится только одна ДУС, представляет наибольший практический интерес.

8.3. Несколько коэффициентов поглощения у одной молекулы

Если время измерения меньше времени релаксации ДУС, то у одной молекулы может быть несколько коэффициентов поглощения. Это — новый эффект. Рассмотрим указанный эффект на примере случая, при котором в пределах ближайшей окрестности примесной молекулы находится только одна ДУС. Тогда примесный центр имеет две оптические линии, отвечающие переходам между квантовыми состояниями 0–1 и 2–3, представленными на рис. 11б. Уровни 0 и 2 соответствуют основному электронному состоянию примесной молекулы при двух возможных положениях атома матрицы, уровни 1 и 3 — возбужденному электронному состоянию примесной молекулы при тех же двух положениях атома матрицы. Если вероятности поглощения фотона L_0 и L_2 сравнимы с вероятностями Γ_1 и Γ_3 ухода из возбужденных электронных состояний, то наряду с переходами 0–2 надо учитывать переходы 1–3. В этом случае частота прыжков между левой и правой парами ям будет зависеть от интенсивности возбуждающего лазера. Такая модель рассматривалась в работе Килина и др. [65], где изучалась флуоресценция одиночных молекул терилена в полиэтилене в зависимости от мощности облучения.

В случае малых значений интенсивности возбуждающего излучения вероятности поглощения фотона L_0 , L_2 много меньше вероятностей ухода из возбужден-

ных электронных состояний Γ_1 , Γ_3 . В этом случае можно пренебречь переходами между уровнями 1 и 3, что означает пренебрежение перескоками атома матрицы при возбужденной примеси. Тогда в схеме, приведенной на рис. 11б, принимаются во внимание только вероятности A и a перехода между двумя возможными основными состояниями примесной молекулы. При низких температурах обратная величина этих вероятностей может находиться во временном интервале от нескольких микросекунд до нескольких секунд или даже десятков и сотен секунд. При наблюдении прыжков в такой временной шкале быстрые скачки, соответствующие нано- и пикосекундному диапазону, учитываются в скорости оптической дефазировки $1/T_2$.

Проанализируем влияние только одной ДУС, сильно связанной с примесным центром в случае, когда величина скачка спектральной линии много больше ширины линии. С помощью коррелятора (63) при $\Delta \gg R$ находим коэффициент поглощения, соответствующий дублету линий, амплитуды которых зависят от времени:

$$k(t, \omega) = (1 - \rho(t, T)) L_0(\omega) + \rho(t, T) L_2(\omega), \quad (70)$$

где лоренцианы определены формулами (59), а функция $\rho(t, T)$ задается формулой (60). Ради удобства линию с меньшей частотой, соответствующую L_2 , будем называть красной линией, а линию с большей частотой, соответствующую L_0 , — голубой линией. Коэффициент поглощения зависит не только от времени, но и от начальных условий. Зависимость от начальных условий приводит к тому, что у примесной молекулы, взаимодействующей с ДУС, появляется два типа коэффициента поглощения. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Пусть в какой-то случайный момент времени молекула "прыгнула" в состояние 2. В этот момент времени, принимаемый за начальный, $\rho(0) = 1$. Подставляя это начальное значение в (60), приходим к следующему выражению для коэффициента поглощения:

$$k_r(t, \omega) = \frac{A}{R} [1 - \exp(-Rt)] L_0(\omega) + \left[\frac{a}{R} + \frac{A}{R} \exp(-Rt) \right] L_2(\omega). \quad (71)$$

Согласно формуле (71) вероятность обнаружения красной линии с течением времени будет падать, а вероятность обнаружения голубой линии — возрастать.

Если молекула "прыгнула" в состояние 0, то $\rho(0) = 0$. Подставляя это значение в (60), получаем отличающийся от (71) коэффициент поглощения:

$$k_b(t, \omega) = \left[\frac{A}{R} + \frac{a}{R} \exp(-Rt) \right] L_0(\omega) + \frac{a}{R} [1 - \exp(-Rt)] L_2(\omega). \quad (72)$$

С течением времени вероятность обнаружения голубой линии будет падать, а вероятность обнаружения красной линии — возрастать. При значении $Rt \gg 1$ формулы (71) и (72) принимают вид

$$k = (1 - f)L_0 + fL_2. \quad (73)$$

Следовательно, при длительных временах измерения зависимость от начальных условий исчезает. В этом

случае коэффициент поглощения не зависит от времени, а отношение амплитуд линий в дублете определяется только температурой.

Очевидно, что наличие двух разных коэффициентов поглощения у одной молекулы связано с тем, что мы рассмотрели одиночную молекулу, взаимодействующую существенным образом только с одной ДУС. Аналогично можно показать, что у молекулы, сильно взаимодействующей с двумя, тремя и т.д. ДУС будет четыре, восемь и т.д. коэффициентов поглощения. Как эти коэффициенты поглощения могут быть измерены в эксперименте, рассматривается в разделе 9.

9. Усреднение флуктуирующего коэффициента поглощения

В разделе 8 было показано, что теория предсказывает существование нескольких типов коэффициентов поглощения при малых временах, т.е. при $Rt \ll 1$. Именно при таких малых временах измерения в эксперименте имеют дело с флуктуирующим коэффициентом поглощения. Выведенные нами формулы (71) и (72) позволяют описать экспериментальные данные с флуктуирующим коэффициентом поглощения. Однако значения, вычисленные по формулам (71) и (72), можно сравнить только с коэффициентами поглощения, усредненными определенным образом, в связи с чем необходимо сначала найти такую процедуру усреднения, при которой усредненный коэффициент поглощения будет зависеть от времени.

9.1. Расчет флуктуирующего коэффициента поглощения

Рассмотрим сначала, каким образом можно рассчитать временные моменты случайных прыжков из состояния 2 в состояние 0 и обратно, т.е. каким образом можно смоделировать флуктуации, измеряемые в эксперименте. Очевидно, что величины $1/A = \tau_2$ и $1/a = \tau_0$ определяют времена жизни системы в состояниях, отвечающих правой и левой парам потенциальных ям на рис. 11б. Следовательно, если система с вероятностью, равной единице, оказалась в состоянии 2, то

$$W_2(t) = \exp(-At) \quad (74)$$

описывает вероятность обнаружения системы в состоянии 2 к моменту времени t , т.е. вероятность отсутствия прыжка. Вероятность того, что система перейдет к моменту времени t в состояние 0 описывается как

$$P_2(t) = 1 - W_2(t) = 1 - \exp(-At). \quad (75)$$

Поскольку момент прыжка t случаен, то $P_2(t) = \text{rnd}(t)$ есть случайная функция времени, принимающая значения, лежащие между нулем и единицей. Случайные моменты времени t_2 , в которые происходит прыжок из состояния 2 в состояние 0, можно определить формулой

$$t_2 = -\frac{1}{A} \ln(1 - P_2(t)), \quad (76)$$

полученной из уравнения (75). Рассуждая аналогично, мы найдем для случайных моментов времени, в которые происходит переход из состояния 0 в состояние 2, следующее выражение:

$$t_0 = -\frac{1}{a} \ln(1 - P_0(t)), \quad (77)$$

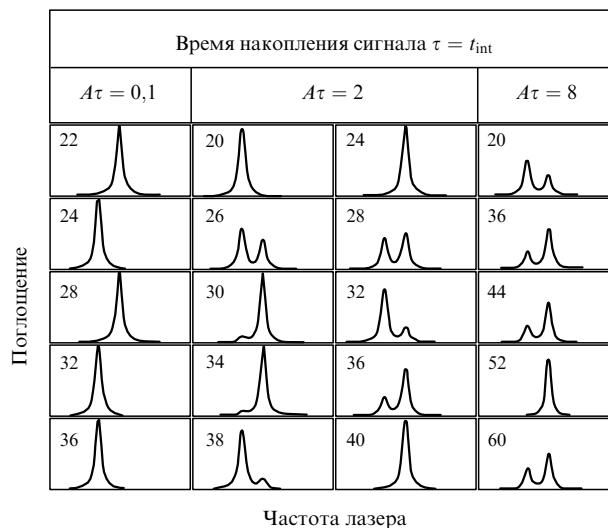


Рис. 12. Флуктуации коэффициента поглощения при быстрых лазерных сканированиях (левый столбец), при сканированиях средней длительности (два средних столбца) и при медленных сканированиях (правый столбец). Числа указывают безразмерное время в единицах $A\tau$.

где $P_0(t) = \text{rnd}(t)$. Уравнения, аналогичные (76) и (77), использовались также в работах [47, 65] при расчете случайных моментов прыжков. Полагая для определенности $A = 3a$, с помощью формул (76), (77) и случайной функции $\text{rnd}(t)$ мы можем смоделировать временную зависимость пребывания системы в состояниях 2 и 0.

Естественно считать, что время накопления фотонов флуоресценции t_{int} пропорционально длительности лазерного сканирования. Поэтому при быстрых лазерных сканированиях мы будем измерять при каждом сканировании только одну линию — либо красную, либо голубую. При увеличении длительности сканирований при некоторых сканированиях станут появляться случаи измерения двух линий. И наконец при сканированиях, длительность которых заметно превышает $1/R$, мы практически при каждом сканировании будем измерять дублет линий. На рисунке 12 изображены флуктуирующие оптические спектры, рассчитанные в работе [80] при различных значениях времени накопления сигнала t_{int} . Как уже отмечалось, t_{int} пропорционально длительности лазерного сканирования.

При малых t_{int} , как видно из крайнего левого столбца изображений рис. 12, оптическая линия прыгает случайным образом между двумя спектральными позициями. При средних t_{int} , как показано в двух средних столбцах, во многих сканированиях измеряется дублет спектральных линий с флуктуирующими интенсивностями компонент дублета. И наконец при большом t_{int} , соответствующем крайнему правому столбцу, практически при каждом лазерном сканировании измеряется дублет линий. Возникает естественный вопрос: как следует обрабатывать такой флуктуирующий коэффициент поглощения с помощью теоретических формул (71) и (72)? Процедура усреднения обсуждается в разделе 9.2.

9.2. Усредненный коэффициент поглощения

Усреднять флуктуирующий коэффициент поглощения можно разными способами. В этом разделе излагается способ усреднения, приводящий к двум средним коэффи-

циентам поглощения, которые можно непосредственно сравнивать с теоретическими выражениями (71) и (72). Для удобства обсуждения флуоресценции, возбуждаемые с частотой линий поглощения, отвечающих переходам 0–1 и 2–3, мы назовем соответственно "голубой" и "красной". Интенсивности голубой $I_1(t)$ и красной $I_3(t)$ флуоресценции при "быстрых" сканированиях, длительности которых много меньше τ_0 и τ_2 , прямо пропорциональны вероятностям нахождения системы в состояниях 0 и 2 соответственно. Эти функции — квантовые траектории интенсивности — описывают временное поведение флуоресценции при возбуждении на частотах ω_0 и $\omega_0 - \Delta$ соответственно. С их помощью можно построить две АФ, которые могут быть измерены в эксперименте:

$$g_1^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I_1(t+\tau) I_1(t) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle^2}, \quad (78)$$

$$g_3^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I_3(t+\tau) I_3(t) \rangle}{\langle I_3(t) \rangle^2}.$$

Автокорреляционные функции нормированы на единицу на бесконечности. Однако для удобства сравнения с теоретическими выражениями целесообразнее измерять коррелятор $C(\tau)$, который простым образом связан с рассчитываемым двухфотонным коррелятором $p(\tau)$.

Прежде всего заметим, что с помощью двух КТИ мы можем построить два автокоррелятора

$$C_{bb}(\tau) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I_1(t) I_1(t+\tau) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I_1^2(t) dt}, \quad (79)$$

$$C_{rr}(\tau) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I_3(t) I_3(t+\tau) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I_3^2(t) dt}$$

и два так называемых кросскоррелятора

$$C_{br}(\tau) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I_1(t) I_3(t+\tau) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I_1^2(t) dt}, \quad (80)$$

$$C_{rb}(\tau) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I_3(t) I_1(t+\tau) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I_3^2(t) dt}.$$

Назовем фотоны флуоресценции, испускаемые после возбуждения системы излучением с частотой красной и голубой линий, фотонами типа r и b соответственно. Очевидно, что во временном интервале, когда частота лазера совпадает с частотой красной линии, система испускает r -фотоны, а когда она совпадает с частотой голубой линии, то испускаются b -фотоны. Поэтому существуют отличные от нуля вероятности обнаружения четырех типов пар фотонов: bb , rr , br и rb . Эти вероятности определяются формулами

$$dW_{bb}(\tau) = p_{bb}(\tau) d\tau, \quad dW_{rr}(\tau) = p_{rr}(\tau) d\tau, \quad (81)$$

$$dW_{br}(\tau) = p_{br}(\tau) d\tau, \quad dW_{rb}(\tau) = p_{rb}(\tau) d\tau.$$

Двухфотонный коррелятор молекулы, взаимодействующей со множеством ДУС полимеров, был вычислен в работах [62, 63]. Применяя формулу (39) из работы [63] для случая хромофора, взаимодействующего с одной ДУС, получим

$$p(\tau) = k(\tau, T) \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right), \quad (82)$$

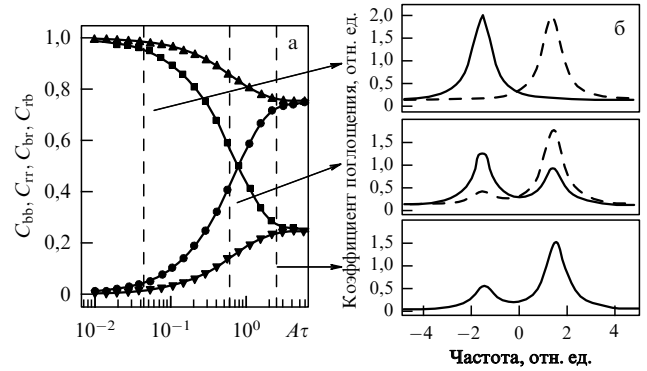


Рис. 13. (а) Авто- и кросскорреляторы: \blacksquare — C_{rr} , \blacktriangle — C_{bb} , \bullet — C_{br} , \blacktriangledown — C_{rb} , рассчитанные с помощью двух КТИ; сплошные кривые — результаты расчета амплитуд лоренцианов в формулах (83). (б) Результаты расчета коэффициентов поглощения по формулам (85) при временах задержки, которым отвечают вертикальные штриховые прямые на рис. а.

где k определяется из (71) и (72) при $t = \tau$, T_1 — время жизни возбужденного электронного уровня. Если первый фотон имеет тип r , то надо использовать формулу (71), а для фотона типа b — формулу (72). С учетом вышеописанных начальных условий при $\tau \gg T_1$ можно получить выражения для четырех двухфотонных корреляторов:

$$p_{bb}(\tau) = \left(\frac{A}{R} + \frac{a}{R} \exp(-R\tau) \right) L_0(\omega),$$

$$p_{br}(\tau) = \frac{a}{R} (1 - \exp(-R\tau)) L_2(\omega), \quad (83)$$

$$p_{rb}(\tau) = \frac{A}{R} (1 - \exp(-R\tau)) L_0(\omega),$$

$$p_{rr}(\tau) = \left(\frac{a}{R} + \frac{A}{R} \exp(-R\tau) \right) L_2(\omega).$$

Отметим, что выражения для автокорреляторов p_{bb} и p_{rr} совпадают с выведенными в работе [65], если интенсивность возбуждающего лазера мала (кросскорреляторы в [65] не рассматривались). Легко видеть, что двухфотонные корреляторы тесно связаны с двумя коэффициентами поглощения, которые определяются формулами (71) и (72). Рассмотрим этот вопрос подробнее.

На рисунке 13а символами показаны величины авто- и кросскорреляторов, рассчитанных по формулам (79) и (80) с помощью компьютерного моделирования КТИ. Указанные корреляторы, разумеется, могут быть измерены и в эксперименте. Кривыми в левой части рис. 13 показаны результаты расчета амплитуд лоренцианов по формулам (71) и (72). Сравнение корреляторов, полученных в численном эксперименте (символы), с двухфотонными корреляторами, рассчитанными методами квантовой механики (кривые), показало, что существуют следующие простые связи:

$$C_{bb}(\tau) = \frac{p_{bb}(\tau)}{L_0}, \quad C_{rr}(\tau) = \frac{p_{rr}(\tau)}{L_2}, \quad (84)$$

$$C_{br}(\tau) = \frac{p_{br}(\tau)}{L_2}, \quad C_{rb}(\tau) = \frac{p_{rb}(\tau)}{L_0}.$$

Четыре двухфотонных коррелятора являются функциями частоты возбуждающего излучения и функциями времени задержки для пары излученных фотонов. Если с помощью авто- и кросскорреляторов, измеряемых в

эксперименте с использованием КТИ, построить следующие функции частоты:

$$\begin{aligned} k_r(\tau, \omega) &= C_{rb}(\tau) L_0(\omega) + C_{rr}(\tau) L_2(\omega), \\ k_b(\tau, \omega) &= C_{bb}(\tau) L_0(\omega) + C_{br}(\tau) L_2(\omega), \end{aligned} \quad (85)$$

то они совпадут с коэффициентами поглощения k_r и k_b , рассчитанными по (71) и (72). Формулы (85) дают выражения для двух усредненных коэффициентов поглощения, которые можно сравнивать с двумя коэффициентами поглощения, рассчитываемыми теоретически по формулам (71) и (72). Следовательно, формулы (85) показывают, как надо обрабатывать КТИ и переходить от флуктуирующего коэффициента поглощения к двум усредненным коэффициентам, чтобы эти усредненные коэффициенты поглощения можно было бы сравнивать с коэффициентами поглощения, вычисленными по формулам теории.

На рисунке 13б показаны коэффициенты поглощения k_r и k_b , рассчитанные по формулам (85) при временах задержки, которые показаны на рис. 13а вертикальными линиями. При временной задержке, удовлетворяющей условию $R\tau \ll 1$, мы приходим к двум усредненным коэффициентам поглощения, каждый из которых соответствует одной линии. При большей временной задержке, удовлетворяющей условию $R\tau \sim 1$, каждый усредненный коэффициент поглощения отвечает дублету линий. И наконец при очень большой задержке, удовлетворяющей условию $R\tau \gg 1$, мы приходим к единому коэффициенту поглощения, соответствующему дублету линий.

10. Временное уширение оптической полосы одиночной молекулы

Рассмотренный в разделе 9.2 метод нахождения усредненных коэффициентов поглощения, которые можно сравнивать с коэффициентами поглощения, рассчитываемыми теоретически, пригоден только для случая, когда линии оптической полосы четко отделены друг от друга в шкале частот. Однако в эксперименте часто приходится сталкиваться со случаями, когда линии одной оптической полосы заметно перекрываются, и поэтому описанный в разделе 9.2 метод неприменим. Тогда для сравнения экспериментальных и теоретических результатов можно использовать метод, основанный на измерении полуширины сложной оптической полосы и сравнении ее с полушириной, рассчитанной теоретически. В связи с этим сначала коснемся проблемы уширения оптических линий.

Температурное уширение бесфоновых линий примесных центров в кристаллах, полимерах и стеклах исследовалось во многих экспериментальных и теоретических работах (см. обзоры [81, 82] и приведенные там ссылки). В кристаллах за это уширение отвечает электрон-фононное взаимодействие, квадратичное по фоновым операторам, а в полимерах и стеклах к нему добавляется взаимодействие с возбуждениями ДУС. Последнее определяет низкотемпературное поведение полуширины БФЛ примесных центров в полимерах и стеклах [82–84].

Необходимо отметить, что задача о взаимодействии хромофора с ДУС математически эквивалентна задаче о взаимодействии спина, резонансного микроволновому

излучению, с множеством других нерезонансных спинов. Последняя задача еще 50 лет назад была решена Андерсоном [85] в рамках стохастического подхода и, как показано в [11], дает выражение для дипольного коррелятора, которое совпадает с формулой (63), если в последней неравновесную населенность ДУС $\rho(t)$ заменить равновесной $\rho(\infty) = f(T)$. Тогда для случая взаимодействия с одной ДУС, т.е. для модели, изображенной на рис. 11б, но без учета туннелирования в возбужденном электронном состоянии, т.е. при $b = B = 0$, получается следующая формула для коэффициента поглощения:

$$k(\omega) = 2\chi^2 \begin{cases} (1-f) \frac{\gamma_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_0^2} + \\ + f \frac{\gamma_0 + \gamma}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + (\gamma_0 + \gamma)^2}, & \Delta \gg \gamma, \\ \frac{\gamma_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_0^2}, & \Delta \ll \gamma. \end{cases} \quad (86)$$

Здесь первый и второй лоренцианы соответствуют переходам 0–1 и 2–3, а $\gamma = \Delta$ есть скорость ухода из состояния 2. Динамическая теория [82] приводит к аналогичному результату. Разница между двумя теориями проявляется в выражении для полуширины γ_0 линии 0–1:

$$\gamma_0 = \begin{cases} 2f(T)\gamma \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \gamma^2} & (\text{стохастическая}), \\ 2f(T)[1 - f(T)]\gamma \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \gamma^2} & (\text{динамическая}). \end{cases} \quad (87)$$

Согласно (87) зависимость полуширины линии перехода 0–1 от скорости переходов между двумя положениями равновесия является немонотонной и, проходя через максимум при $\gamma = \Delta$, стремится к нулю при $\gamma \gg \Delta$.

Вид оптической полосы сильно зависит от соотношения между скоростью γ распада состояния 2 (рис. 11б) и величиной амплитуды Δ прыжка резонансной частоты. Из соотношения (86) следует, что в случае редких прыжков, когда средняя частота прыжков γ значительно меньше Δ , оптическая полоса состоит из двух линий, описываемых лоренцианами со значениями ширины $\gamma_0 \approx 2f\gamma$ и $\gamma_0 + \gamma$, заметно различающимися по величине только при низкой температуре, когда $\gamma_0 \ll \gamma$. Наоборот, при частых прыжках, когда $\gamma \gg \Delta$, оптическая полоса состоит из одной линии с шириной

$$\gamma_0 \approx 2f \frac{\Delta}{\gamma} \Delta = 2f \left(\frac{\Delta}{\gamma} \right)^2 \gamma,$$

которая много меньше скорости γ распада уровня 2. В области значений γ , где полуширина γ_0 убывает с ростом частоты прыжков γ оптическая полоса состоит из одной линии, причем сужающейся при возрастании γ . Этот эффект называется motional narrowing.

Из формул (86) и (87) следует, что несмотря на то, что в стохастическом подходе Андерсона [85] привлекается представление о прыжках резонансной частоты, коэффициент поглощения не зависит от времени и эквивалентен коэффициенту поглощения в динамической теории при использовании равновесной матрицы плотности для ДУС, которая также не зависит от времени. Поэтому формула (86) не может описать

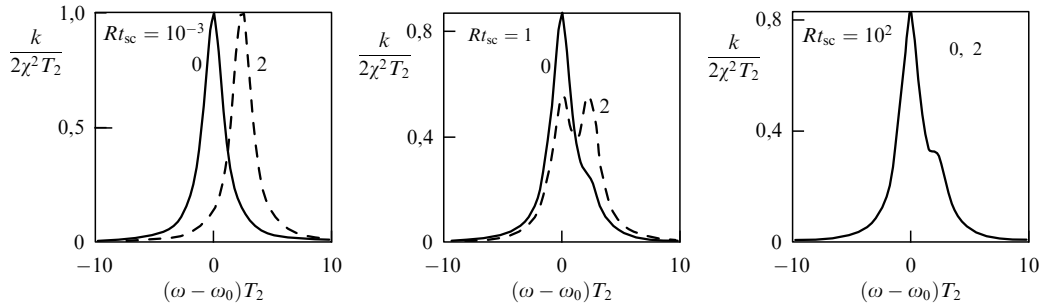


Рис. 14. Изменение формы оптической полосы молекулы, взаимодействующей с одной ДУС, с увеличением длительности лазерного сканирования. $f = 0,45$, $\Delta T_2 = 2$. Коэффициенты поглощения k_r (сплошная кривая) и k_b (штриховая кривая) рассчитаны по формулам (71) и (72) [90, 91].

флуктуации коэффициента поглощения, наблюдаемые в СОМ в шкале миллисекунд и секунд.

Кроме работ, уже обсуждавшихся в разделе 8, попытки получения коэффициента поглощения, зависящего от времени, предпринимались неоднократно как в связи с проблемой спектральной диффузии [86–88] в полимерах и стеклах, так и в связи с СОМ [89]. Наиболее эффективным оказался динамический подход, рассмотренный в разделе 8. Поэтому дальнейшее обсуждение проблемы уширения оптических полос одиночных молекул проведем, опираясь на результаты динамической теории [90–92].

10.1. Уширение полосы за счет слияния оптических линий

Если расстояние в шкале частот между двумя линиями одной молекулы меньше полуширины каждой из них, то полуширина оптической полосы одиночной молекулы будет зависеть от длительности лазерных сканирований в эксперименте. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 14, который соответствует случаю, когда хромофор примесной молекулы взаимодействует только с одной ДУС, т.е. случаю, изображенному на рис. 11б, но при $\Delta < 0$, когда правая вертикальная стрелка длиннее левой и поэтому соответствует голубой линии, а левая — красной. Расчет этих спектров был выполнен в [90, 91] с использованием двух коэффициентов поглощения, определенных формулами (71) и (72), при разных значениях времени, входящего в эти формулы. В разделе 9 мы показали, что эти два коэффициента поглощения могут использоваться для сравнения с усредненными коэффициентами поглощения (85), полученными статистической обработкой флуктуирующего коэффициента поглощения, измеряемого в эксперименте. Авто- и кросскорреляторы, являющиеся амплитудами в (85), измеряются путем подсчета фотонных пар, состоящих из фотонов г- и б-типа. Однако такие измерения можно реализовать, если красная и голубая линии спектрально разрешены. В случае, изображенном на рис. 14, линии разрешены плохо и такой метод измерения не работает. Как поступать в таком случае?

Очевидно, что тогда измеряемой величиной может стать полуширина оптической полосы. В связи с этим возникает два вопроса: во-первых, как проводить измерение полуширины оптической полосы в реальном эксперименте, во-вторых, какое теоретическое выражение может быть сопоставлено с измеренной полушириной?

На рисунке 15 представлена зависимость полуширины оптической полосы от времени, измеренная группой Оррита [39] следующим образом. Проводилось сканирование лазерной частоты и измерялись оптические полосы в лазерных сканированиях с первого по n -й. Сложением всех полос получали усредненный по первым n сканированиям спектр. Потом процедура повторялась для сканирований со второго по $(n + 1)$ -й, с третьего по $(n + 2)$ -й и т.д. Все усредненные по n сканированиям спектры складывались. В результате такого двойного усреднения получалась оптическая полоса, полуширина которой измерялась. Эта полуширина как функция времени $t = nt_{sc}$ приведена на рис. 15.

Согласно рис. 11а, при совершении N лазерных сканирований мы fN раз попадем на прерывистую вертикальную полосу с меньшей частотой, которую мы назовем красным трэйлом, т.е. первый испущенный фотон будет иметь тип г, и $(1 - f)N$ раз — на прерывистую вертикальную полосу с большей частотой, которую назовем голубым трэйлом, т.е. первый испущенный фотон будет иметь тип б. В первом случае, суммируя все фотоны, задержанные на временной интервал nt_{sc} относительно времени излучения фотона г-типа, мы измерим коэффициент поглощения $k_r(nt_{sc}, \omega)$, определяемый первой из формул (85), а во втором случае — коэффициент $k_b(nt_{sc}, \omega)$, определяемый второй из формул (85). В случае плохого разрешения линий эти два разных случая разделить не удастся и, следовательно, в

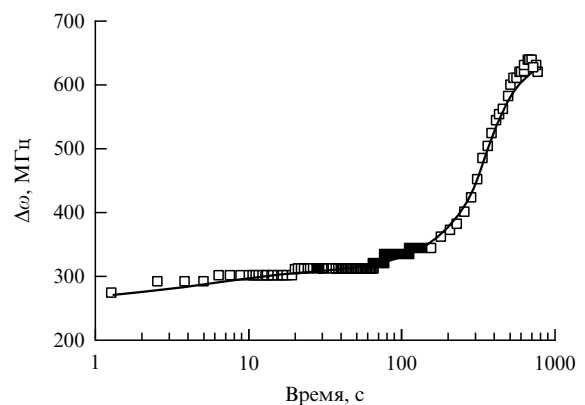


Рис. 15. Временное уширение оптической полосы молекулы терилена в полиэтилене [39] (квадраты) и результат теоретического расчета [90, 91] (кривая). Комментарий в тексте.

эксперименте измеряется коэффициент поглощения

$$k(nt_{sc}, \omega) = k_r(nt_{sc}, \omega) f + k_b(nt_{sc}, \omega)(1 - f). \quad (88)$$

С другой стороны, коэффициент поглощения может быть рассчитан с помощью формул (71) и (72) и может быть найдена его полуширина. Величина этой полуширины при разных значениях времени показана на рис. 15 сплошной кривой, которая хорошо ложится на квадратики, представляющие экспериментальные данные.

Изложенный выше метод теоретической обработки полуширины оптической полосы годится и в более сложных случаях, в которых структура оптической полосы формируется за счет взаимодействия более чем с одной ДУС. Например, при взаимодействии с двумя ДУС в формуле (63) для дипольного коррелятора надо оставить в произведении два множителя, отсюда приходим к коэффициенту поглощения вида

$$k(A_0, t) = \rho(t) \rho'(t) L(A_0) + (1 - \rho(t)) \rho'(t) L(A_0 - A) + \rho(t)(1 - \rho'(t)) L(A_0 - A') + (1 - \rho(t))(1 - \rho'(t)) \times L(A_0 - A - A'), \quad (89)$$

где

$$L(A_0) = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/T_2^2}. \quad (90)$$

При малых временах, т.е. при быстрых лазерных сканированиях, из формулы (89) получается четыре коэффициента поглощения для четырех типов начальных условий, и в этом случае линия прыгает по четырем спектральным позициям. При сканированиях промежуточной длительности успевает установиться тепловое равновесие в одной ДУС, что приводит к исчезновению зависимости от двух начальных условий. В этом случае формула (89) порождает два типа коэффициента поглощения. Наконец при длительных лазерных сканированиях тепловое равновесие успевает установиться в обеих ДУС, и поэтому существует единственный коэффициент поглощения, не зависящий от начальных условий, и флуктуации коэффициента поглощения отсутствуют.

10.2. Временное уширение оптической линии, индуцированное светом

Кроме временного уширения оптических полос за счет слияния линий, рассмотренного в разделе 10.1, сама линия индивидуальной молекулы может уширяться со временем, если интенсивность лазерного излучения, возбуждающего флуоресценцию, достаточно велика. Зависимость ширины линии индивидуальной молекулы от интенсивности возбуждения наблюдалась в работе [36]. Теоретический расчет временной зависимости светоиндуцированного уширения оптической линии индивидуальной молекулы проводился в работе [92].

Выведем формулу, которая могла бы описать уширение изолированных линий, индуцированное светом. Пусть в локальной окрестности находится всего лишь одна ДУС, тогда такой примесный центр будет иметь только две оптические линии и описываться энергетической схемой, приведенной на рис. 11б.

Рассмотрим случай, когда возбуждение светом осуществляется только на частоте перехода 0–1. Тогда система балансных уравнений с переходами, изображен-

ными на рис. 11б, имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -(\Gamma + B) \rho_1 + L\rho_0 + b\rho_3, \\ \dot{\rho}_3 &= B\rho_1 - \left(\frac{1}{T_1} + b\right) \rho_3, \\ \dot{\rho}_0 &= \Gamma\rho_1 - (L + a) \rho_0 + A\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= a\rho_0 + \frac{\rho_3}{T_1} - A\rho_2, \end{aligned} \quad (91)$$

где $L = k_{0-1}$, а $\Gamma = L + 1/T_1$. Будем полагать, что константы, описывающие скорость переходов, удовлетворяют неравенствам

$$\Gamma \gg L \gg A, \quad B > a, b, \quad (92)$$

т.е. частота скачков молекулы из основного в возбужденное состояние и обратно много больше частоты скачков с туннелированием, показанных на рис. 11б горизонтальными стрелками. При таком соотношении между константами процесс временной эволюции вероятностей ρ_j имеет два этапа — короткий и длинный — отражающих быструю и медленную эволюции вероятностей ρ_j соответственно. Быстрая эволюция происходит за времена порядка T_1 и ей отвечает нарастание вероятности облучения молекулы в состоянии 1. Однако нас интересует медленная релаксация, которая происходит после установления квазиравновесия между населенностями электронно-возбужденных состояний ρ_1 и ρ_3 , с одной стороны, и населенностью ρ_0 , с другой. Связь между вероятностями в состоянии квазиравновесия можно найти, положив $\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_3 = 0$. Тогда, учитывая неравенства (92), находим из первого и второго уравнений следующие связи:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{(1/T_1 + b) L\rho_0}{(\Gamma + B)/T_1 + b\Gamma} \approx \frac{L}{\Gamma} \rho_0, \\ \rho_3 &= \frac{BL\rho_0}{(\Gamma + B)/T_1 + b\Gamma} \approx \frac{L}{\Gamma} T_1 B\rho_0. \end{aligned} \quad (93)$$

Подставляя выражения для ρ_1 и ρ_3 в два последних уравнения системы (91), приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_0 &= -(\tilde{B} + a) \rho_0 + A\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= (\tilde{B} + a) \rho_0 - A\rho_2, \end{aligned} \quad (94)$$

описывающих медленную релаксацию в примесном центре, взаимодействующем с ДУС. Из системы уравнений (94), используя соотношение $\rho_2(t) = 1 - \rho_0(t)$, легко получим уравнение

$$\dot{\rho}_0 = -(\tilde{B} + R) \rho_0 + A, \quad (95)$$

которое включает в себя функцию частоты \tilde{B} , зависящую от интенсивности лазерного света. Решением уравнения (95) является

$$\rho_0(t) = \frac{A}{\tilde{B} + R} + \left(\rho_0(0) - \frac{A}{\tilde{B} + R}\right) \exp[-(\tilde{B} + R)t], \quad (96)$$

где

$$\tilde{B} = \frac{L}{\Gamma} B, \quad R = A + a. \quad (97)$$

Согласно формулам (93) и (96), медленная релаксация всех населенностей определяется туннелированием между состояниями как 0 и 2, так и 1 и 3. Переход между состояниями 1 и 3 является *светоиндуцированным туннелированием*. Его скорость \tilde{V} пропорциональна накачке L .

Как уже отмечалось в разделе 7.2, в полимере и стекле имеется множество ДУС, присущих растворителю, (intrinsic TLS) существование которых не обусловлено наличием примеси в полимере. Число таких ДУС огромно и может существенно превышать число примесных центров. В таких ДУС константы спонтанного туннелирования b и B при возбужденном хромофоре сопоставимы по величине с константами туннелирования A и a в основном электронном состоянии хромофора. При учете влияния этих ДУС светоиндуцированными переходами между состояниями 1 и 3 согласно формулам (93) и (97) можно пренебречь, поскольку $L/\Gamma \ll 1$. Такая ситуация реализуется для хромофора, взаимодействующего с ДУС полимеров и стекол.

Однако вероятность светоиндуцированных переходов может превосходить вероятность спонтанных. Это имеет место в ДУС, моделирующих какие-либо трансформации в примесном центре, например, присоединение им протона растворителя. Именно эти ДУС принимают участие в процессе фотохимического выжигания стабильных спектральных провалов в неоднородно уширенных оптических полосах. Выжигание в СОМ выглядит как исчезновение оптической линии молекулы из рассматриваемой спектральной области на долгое время. Эти ДУС, как правило, описывают состояния самого хромофора, т.е. они принадлежат к типу ДУС, образующихся при внесении примесной молекулы в растворитель (extrinsic TLS). Очевидно, что число таких ДУС примерно равно числу примесных центров. При наличии ДУС, образованных при внесении примесной молекулы в растворитель, как показывает эксперимент, имеет место выжигание стабильного спектрального провала в неоднородно уширенной оптической полосе вследствие именно светоиндуцированного туннелирования. Поскольку такой провал при выключенной световой накачке и низких температурах существует несколько дней или даже недель, то это свидетельствует о чрезвычайно низкой эффективности туннелирования в основном электронном состоянии, т.е. малости констант A и a во "внешней" (extrinsic) ДУС. Следовательно, в таких ДУС светоиндуцированным туннелированием пренебречь нельзя.

Очевидно, что линия поглощения, измеренная в опыте в результате n лазерных сканирований, отражает зависимость вероятности наблюдения фотона флуоресценции от частоты света возбуждающего лазера. Вероятность испускания фотона пропорциональна вероятности обнаружения возбужденного хромофора, т.е. вероятности $\rho_1(t)$, где $t = nt_{sc}$. Используя формулы (93) и (96), для вероятности обнаружения возбужденной молекулы получим

$$\rho_1(A, t) = \frac{L}{\Gamma} \left[\frac{A}{\tilde{B} + R} + \left(1 - \frac{A}{\tilde{B} + R} \right) \exp(-(\tilde{B} + R)t) \right]. \quad (98)$$

Здесь использовано начальное условие $\rho_0(0) = 1$. Если подставить в (98) \tilde{B} , определяемую формулой (97), и

учесть, что

$$L = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{\Delta^2 + 1/T_2^2}, \quad (99)$$

то мы приходим к следующим выражениям для вероятности ρ_1 при малых и больших временах наблюдения:

$$\rho_1(A, t) = \begin{cases} \frac{L}{\Gamma} \approx 2\chi^2 \frac{T_1/T_2}{\Delta^2 + 1/T_2^2}, & t \ll \frac{1}{\tilde{B} + R}, \\ 2\chi^2 \frac{T_1/T_2}{\Delta^2 + 1/T_2^2(1 + 2\chi^2 T_2 T_1 B/R)}, & t \gg \frac{1}{\tilde{B} + R}. \end{cases} \quad (100)$$

Вероятность (100) является функцией частоты возбуждающего лазера, причем переход от лоренциана с полушириной $2/T_2$ к лоренциану с большей полушириной

$$\Delta\omega_{1/2}(\infty) = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \frac{2\chi^2 T_2 T_1 B}{R}} \quad (101)$$

происходит при $t \propto 1/(\tilde{B} + R)$. Из формулы (101) следует, что максимальное значение полуширины возрастает как корень квадратный из интенсивности возбуждения, что и наблюдалось в [36]. В работе [92] показано, что (101) можно представить в виде

$$\Delta\omega_{1/2}(\infty) = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \frac{\tau_{off}}{\tau_{on}(0)}}, \quad (102)$$

а временной интервал, на котором происходит возрастание полуширины оптической линии, определяется как

$$\frac{1}{\tau} = \tilde{B} + R \approx \frac{1}{\tau_{on}(A)} + \frac{1}{\tau_{off}}. \quad (103)$$

Последние две формулы удобны тем, что не содержат неизвестных параметров, например, вероятностей туннельных переходов. Все величины, входящие в них, могут быть сравнительно просто измерены в одном эксперименте.

Уширение линии происходит из-за "утекания" вероятности в off-состояние. Это видно из формулы (102), согласно которой при $\tau_{off} = 0$, т.е. когда off-состояние отсутствует, уширение линии не происходит. Роль "темного" состояния, согласно рассмотренной модели, играет состояние ДУС, не возбуждаемое лазерным светом данной частоты. Очевидно, что роль темного состояния может играть и триплетное состояние молекулы. Триплетный механизм уширения актуален при высокой вероятности интеркомбинационного перехода между синглетным и триплетным состояниями.

10.3. Временное уширение оптической линии индивидуальной молекулы, обусловленное взаимодействием с далекими двухуровневыми системами

Существует еще один тип временного уширения линии, не обсуждавшийся выше. Как уже отмечалось, в рамках как стохастического, так и динамического подхода можно вывести для коэффициента поглощения, не зави-

сящего от времени, формулу (86). Различие между этими подходами отражается лишь в выражении (87) для полуширины оптической линии. Однако в отличие от стохастического динамический подход допускает простое обобщение формул (86) и (87) на случай неравновесной матрицы плотности для ДУС, которое сводится к замене в формулах, выведенных для случая термического равновесия, функций $f(T) = [1 + \exp(E/k_B T)]^{-1}$ элементами $\rho(t, T)$ неравновесной матрицы плотности ДУС. Производя такую замену в (87), приходим к выражению

$$\frac{\gamma_0}{2} = \rho(t, T)(1 - \rho(t, T)) \frac{\gamma \Delta^2}{\Delta^2 + \gamma^2} \quad (104)$$

для полуширины оптической линии, обусловленной взаимодействием хромофора молекулы с одной неравновесной ДУС. Здесь $\rho(t, T)$ описывается формулой (60). В рамках стандартной модели ДУС взаимодействием между ДУС пренебрегается. В таких условиях вклады каждой из ДУС в полуширину оптической линии аддитивны и выражение для полуширины линии принимает вид

$$\frac{\gamma_0}{2} = \sum_j^N \frac{\gamma_j \Delta_j^2}{\Delta_j^2 + \gamma_j^2} \rho_j(t, T)(1 - \rho_j(t, T)), \quad (105)$$

где j — номер ДУС. Согласно формуле (104) вклад медленно релаксирующих ДУС в полуширину линии исчезающе мал, так как мала величина γ_j , описывающая скорость этой релаксации. Например, для ДУС релаксирующей за 1 с, мы приходим к выражению для вклада в полуширину линии: $\gamma_0 \propto \gamma = 1 \text{ с}^{-1}$, что на десять порядков меньше полуширины, наблюдающейся в эксперименте. Однако согласно стандартной модели ДУС, предложенной Андерсоном и др. [37], распределение ДУС по релаксационным константам гиперболическое, т.е. $N(\gamma) \propto 1/\gamma$. Это означает, что медленно релаксирующих ДУС намного больше, чем быстро релаксирующих. Хотя вклад в полуширину линии от медленно релаксирующей ДУС мал, но число таких ДУС огромно, и поэтому их суммарный вклад заметен.

Из стохастической теории [88] и формулы (105) динамической теории [93] следует, что полуширина линии зависит линейно от температуры T и логарифмически от времени:

$$\gamma_0 = \frac{1}{T_2} \propto k_B T \log(R_{\max} t), \quad (106)$$

если взаимодействие между ДУС и хромофором имеет диполь-дипольный тип. Здесь R_{\max} — максимальная скорость релаксации ДУС.

Логарифмическая зависимость во временном интервале от 1 до 100 с видна, например, из экспериментальных данных, представленных на рис. 15. Только с учетом логарифмической зависимости в теоретических формулах удается совместить вычисленную кривую с экспериментальными точками. Логарифмическое временное уширение линии проявляется и в измеряемой в опыте АФ флуоресценции. Этот вопрос подробнее обсуждается в разделе 11.

Однако при другом типе взаимодействия между хромофором и ДУС предсказания стохастической и

динамической теорий заметно различаются. Стохастическая теория предсказывает нелоренцев контур линии, а динамическая теория — лоренцев контур, но другое временное поведение полуширины линии, которое зависит от скорости убывания в пространстве упомянутого взаимодействия между хромофором и ДУС. В работе [93] показано, что вид временной зависимости полуширины оптической линии зависит от типа электростатического взаимодействия, существующего между хромофором и ДУС. При диполь-квадрупольном взаимодействии $\gamma_0 \propto 1 - (R_{\max} t)^{-1/4}$, а при диполь-монопольном $\gamma_0(t) \propto (R_{\max} t)^{1/2} - 1$. Обе зависимости пока наблюдались лишь в экспериментах по выжиганию спектральных провалов, а именно полуширин спектральных провалов, которые были выжжены в этих экспериментах в неоднородно уширенной оптической полосе [94, 95].

Заметим, что формула (105) описывает вклад в полуширину только от ДУС. В реальном растворителе всегда имеется также взаимодействие примесной молекулы с фононами. Поэтому полуширина БФЛ, измеряемая в эксперименте, выражается в виде

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{2}{T_2} = \gamma_0(t, T) + \gamma_{\text{ph}}(T), \quad (107)$$

где второе слагаемое в правой части описывает вклад в полуширину от электрон-фононного взаимодействия. Вклад от фононов не зависит от времени, так как фононы — быстро релаксирующие квазичастицы. При температуре 4,2 К и ниже вклад в уширение БФЛ вносят в основном ДУС. Однако при повышении температуры начинает преобладать вклад от фононов. Этот факт был установлен в работе [84] в экспериментах с фотонным эхо.

11. Многообразие оптических полос индивидуальных примесных центров

Неоднородное уширение оптических полос примесных центров в полимерах и стеклах, составляющее, как правило, более 100 см^{-1} , обычно объясняли тем, что локальное окружение индивидуальных примесных центров в этих матрицах варьируется от центра к центру, что и приводит к разбросу их резонансных частот.

Уже в первых работах с одиночными молекулами группа Моернера [35, 96] продемонстрировала, что скачки резонансной частоты индивидуальных примесных центров, происходящие в шкале нескольких тысяч секунд, т.е. квантовые траектории резонансной частоты, сильно изменяются при переходе от центра к центру. Иначе говоря, флуктуации резонансной частоты индивидуальных примесных молекул тоже индивидуальны. Однако, как получить из квантовых траекторий частоты информацию о локальном окружении в то время было еще неясно.

Следующий шаг сделала группа Оррита [97], которая исследовала уже не флуктуации, а автокорреляционные функции индивидуальных молекул, связанные простыми формулами (54) с вероятностью наблюдения пары фотонов, разделенных временным интервалом Δt . Оказалось, что АФ индивидуальных примесных центров тоже индивидуальны; пример такого рода приведен на рис. 16. Построение АФ в логарифмической временной шкале

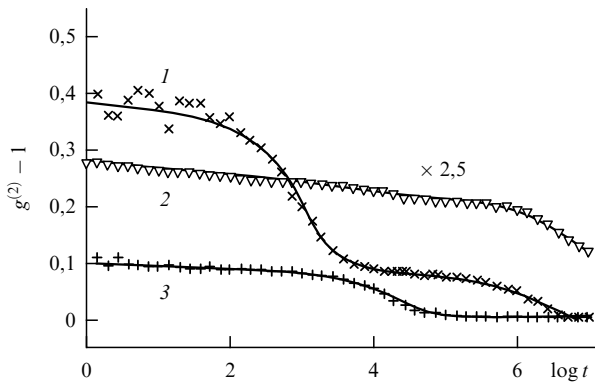


Рис. 16. Автокорреляционная функция трех индивидуальных молекул терилена в полиэтилене при $T = 1,8$ К (символы) [97]. Теоретические зависимости (сплошные кривые) рассчитаны в работе [47]. Время t измеряется в микросекундах.

очень удобно, так как позволяет показать на одном рисунке релаксации, описываемые экспонентами, с временами, различающимися на порядки. Здесь слабая логарифмическая зависимость АФ от времени обусловлена логарифмической зависимостью скорости $1/T_2$ оптической дефазировки от времени, рассмотренной в разделе 10. Как мы видели при рассмотрении АФ для молекулы с триплетным уровнем, сглаженная ступенька в АФ, занимающая один порядок на временной шкале, соответствует экспоненциальной релаксации при переходе из синглетной системы в триплетную. Релаксация ДУС также описывается экспоненциальной функцией. Кривая 1 на рис. 16 имеет две такие сглаженные ступеньки, а кривые 2 и 3 — по одной. Это означает, что примесный центр 1 релаксирует по биэкспоненциаль-

ному закону, а примесные центры 2 и 3 — по моноэкспоненциальному, но с релаксационными константами, различающимися на два порядка. В данном случае мы видим релаксацию ДУС, сильно связанную с примесным центром, т.е. находящимся в его локальном окружении. Вопрос о том, как по виду АФ можно судить о микроскопической модели примесного центра, подробнее обсуждается в работах [57, 63, 64].

В настоящее время можно говорить о двух направлениях развития СОМ. В работах первого направления изучается динамика индивидуальных молекул, проявляющаяся в зависимости результатов измерения от времени. Такого рода работы мы обсуждали в разделах 3–10. В работах второго направления проводится статистическая обработка экспериментальных данных, полученных при исследовании нескольких сотен индивидуальных молекул, но при фиксированном времени измерения. К второму направлению относятся работы [69, 78, 97–101], в которых была проведена статистическая обработка экспериментально измеренных оптических полос нескольких сотен индивидуальных молекул.

Первое, что было получено в результате такой статистической обработки — это функции распределения полуширин оптических полос индивидуальных молекул [97, 98]. Полуширина полосы измерялась при фиксированном времени. Пример такого распределения дан на рис. 17д. В разделах 10.1–10.3 мы рассмотрели три типа уширения оптических полос. Распределение на рис. 17д построено для ширин, рассмотренных в разделе 10.1. Такого рода распределения были измерены в работе [98] для молекул терилена в различных полимерных матрицах и даже в монокристалле антрацена. Последнее означает, что даже в монокристалле существует дискретный набор локальных окружений, в которых может оказаться инородная молекула.

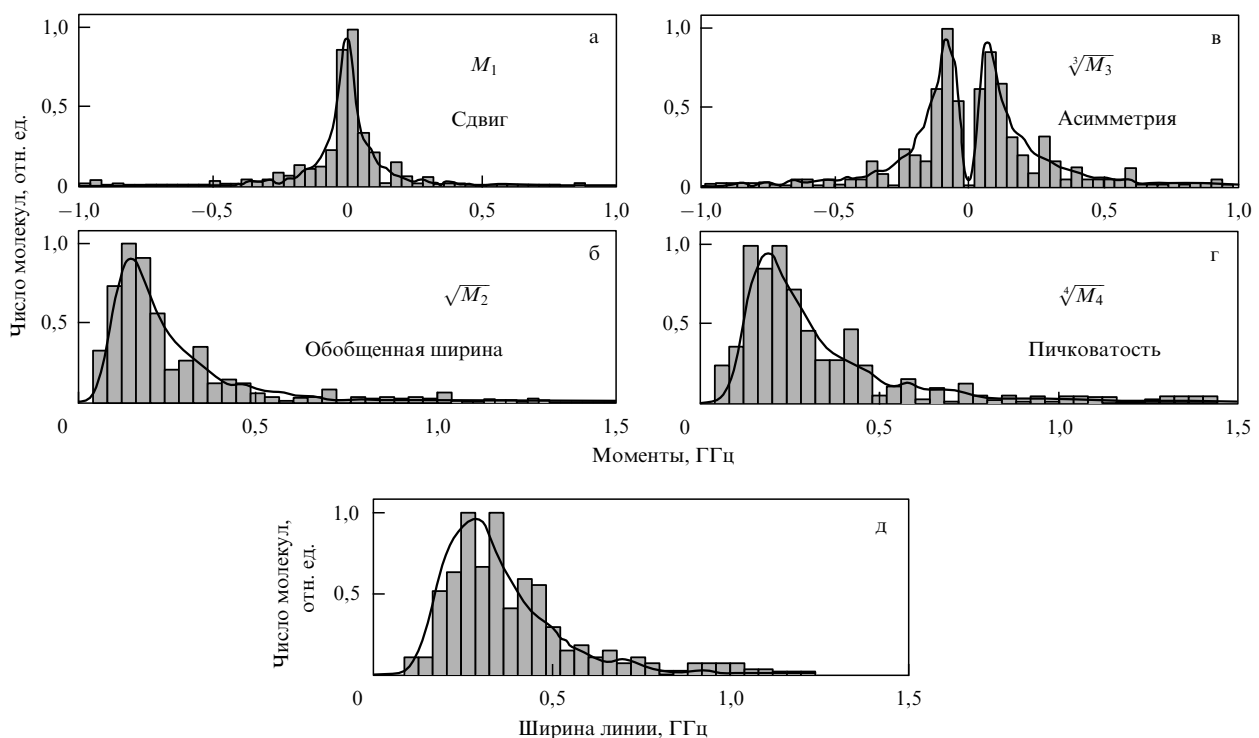


Рис. 17. Распределение первых моментов оптических полос индивидуальных молекул тетратертбутилтерилена, внедренных в полимерную матрицу полиизобутилена при $T = 2$ К [78, 99, 100].

Было установлено, что средняя по такому распределению величина полуширины удовлетворительно совпадает с полушириной спектральных провалов, выжигаемых в этих же матрицах. Прояснился также вопрос о том, какую полуширину измеряют в эхо-экспериментах. В работе [101] было обнаружено, что самые малые значения ширины этих распределений соответствуют скорости оптической дефазировки $1/T_2$, измеренной в экспериментах с использованием фотонного эха. Было также установлено, что с ростом температуры эти распределения ширины смещаются вправо, что объясняется температурным уширением линий.

Примеры, приведенные выше, показывают, что анализ распределения значений ширины линий индивидуальных молекул, т.е. фактически вторых моментов оптических полос, позволил решить ряд проблем, активно дискутировавшихся до появления СОМ. Поэтому группа российских и германских исследователей [78, 99, 100] пошла дальше по этому пути и измерила функции распределения моментов от первого до четвертого для нескольких сотен индивидуальных молекул тетраэртбутилтерилена, внедренных в полимерную матрицу полиизобутилена. Эти экспериментальные результаты представлены на рис. 17.

С другой стороны, задавая, скажем, сто раз случайные распределения параметров ДУС, взаимодействующих с примесной молекулой, можно получить с помощью теории [67, 68] сто наборов оптических полос и построить теоретические кривые для моментов. Кривые на рис. 17 рассчитаны с помощью теории Гевы–Скиннера [67, 68].

Обсуждая теорию Гевы–Скиннера в разделе 9, мы отмечали в качестве ее недостатка плохое описание временного поведения оптических полос индивидуальных молекул. Однако этот недостаток не сказывается на рассчитанной форме оптической полосы, если время измерения значительно превышает времена релаксации всех ДУС из ближайшего окружения хромофора. В последнем случае все ДУС из локального окружения оказываются в положении теплового равновесия, а влияние на оптическую полосу ДУС, находящихся в термическом равновесии, теория Гевы–Скиннера учитывает правильно. Поскольку именно при таком условии и проводились измерения распределений, представленных на рис. 17, то удовлетворительное согласие результатов теории и эксперимента на рис. 17 не должно вызывать удивления, несмотря на недостатки теории, связанные с описанием локальной динамики индивидуальных молекул. Эти недостатки теории Гевы–Скиннера, по-видимому, не могут проявиться в таких усредненных характеристиках как моменты оптических полос.

Характеристика, относящаяся к четвертому моменту и названная авторами работы [78] "пичковатостью", была впоследствии исследована в работе [100] тех же авторов. В этой работе было измерено отношение числа оптических полос, не расщепленных на линии, к числу наблюдающихся дублетов, квадруплетов и т.д. Было установлено, что теория, учитывающая диполь-дипольный характер взаимодействия хромофора примесной молекулы и ДУС, в состоянии воспроизвести наблюдающееся в эксперименте отношение числа дублетов к числу одиночных линий, но только при определенном значении минимального расстояния между примесной

молекулой и ближайшей ДУС, которое оказалось равным примерно 2 нм. Очевидно, что это средняя величина расстояния.

В первые годы развития низкотемпературной СОМ одним из основных направлений стала проверка и уточнение модели ДУС, предложенной Ф. Андерсоном и др. [37, 38] для описания низкотемпературных аномалий стекол. Ранее эта модель показала свою эффективность во многих не оптических низкотемпературных экспериментах, выполненных на стеклах. В оптических экспериментах эта модель широко использовалась для примесных центров в полимерах. Взаимодействие хромофора примесной молекулы с ДУС должно было приводить к появлению дублетов оптических линий и оптических полос более сложной формы, которые до появления СОМ не наблюдались. Спектры одиночных молекул сняли все сомнения, которые еще могли оставаться в отношении модели ДУС. Одновременно СОМ дала множество примеров спектров, которые не могут быть объяснены стандартной моделью ДУС.

Трэйлы индивидуальных молекул, подобные показанным на рис. 11а, могли бы послужить инструментом для проверки модели ДУС, которая хотя и была введена за три десятка лет до начала исследования одиночных молекул, но продолжала вызывать многочисленные дискуссии, обусловленные ее феноменологическим характером и отсутствием убедительных теоретических обоснований. Зависящие от времени трэйлы, характеризующие динамику индивидуальных молекул, измеренные для многих индивидуальных молекул группой Оррита [39], дали много новой информации о модели ДУС.

В работе [39] были измерены при температуре 1,8 К трэйлы 70 индивидуальных молекул терилена в чисто аморфном полимере полиизобутилен и 14 молекул терилена в полукристаллическом полимере полиэтилен. Оба полимера не полярны. По трэйлам было установлено, что оптические полосы 70 % молекул соответствуют полосам, предсказываемым стандартной моделью ДУС. В свете этого факта становится понятным, почему экспериментальные данные, полученные методом выжигания спектральных провалов, хорошо описываются моделью ДУС. В этом методе проявляют себя ансамбли молекул с одной и той же резонансной частотой, а динамика большинства примесных центров ансамбля, как свидетельствуют данные работы [39], описывается моделью ДУС.

Из тех центров, динамика которых описывается моделью ДУС, 40 % имели оптическую полосу, состоящую из одной оптической линии, еще 40 % имели полосы, состоящие из дублетов линий, оптическая полоса 16 % центров состояла из квадруплетов линий, а 4 % составляли остальные случаи. Среди спектров индивидуальных молекул, измеренных в работе [39], 30 % содержали трэйлы, которые не могут быть описаны стандартной моделью ДУС.

12. Флуктуации флуоресценции одиночных полимерных молекул

Как уже упоминалось в разделе 2, с середины 1990-х годов стало ясно, что методы СОМ эффективны и при комнатной температуре. Спектроскопия одиночных молекул позволяет проводить исследование динамики сложной квантовой системы при комнатных температу-

рах потому, что в СОМ наряду со спектральными исследованиями, традиционными для молекулярных ансамблей, можно измерять также флуктуации флуоресценции, чем и определяется эффективность СОМ при комнатных температурах. Это очень важное обстоятельство, поскольку такие объекты, как светособирающие системы центров фотосинтеза, белки и другие биологически активные молекулы функционируют в живых организмах при комнатной температуре.

Естественно возникает вопрос о том, что мы имеем в виду, говоря об одиночной молекуле. Почему, например, десять молекул антрацена (хромофоров), растворенных в полимере, ведут себя как молекулярный ансамбль с нефлуктуирующей флуоресценцией и поэтому дающей при комнатной температуре мало информации, а полимерная цепь, содержащая сотню хромофоров и имеющая вес, превышающий 20000 а.е., может рассматриваться как одиночная молекула, о чем свидетельствует ее флуктуирующая флуоресценция.

Отвечая на этот вопрос, мы должны напомнить, что в СОМ одиночная молекула облучается светом непрерывного лазера, а информация о динамике молекулы извлекается путем подсчета фотонов флуоресценции. В первый период развития СОМ исследовались молекулы с одним хромофором: такие молекулы не способны поглотить второй фотон до тех пор, пока не излучен ранее поглощенный фотон. Такую одиночную молекулу можно назвать одиночным поглотителем и одиночным излучателем фотонов. Однако полимерные молекулы и собирающие свет антенны центров фотосинтеза имеют поглощение экситонного типа [102]. Это означает, что свет одновременно поглощают много хромофоров и поэтому возможно одновременное поглощение двух и более фотонов с рождением двух и более экситонов, т.е. в последнем случае одиночные молекулы уже не являются одиночными поглотителями.

Очевидно, что при малой интенсивности света даже при многоатомном поглощении света, каковым является экситонное поглощение, в одиночной молекуле с преобладающей вероятностью будет существовать один экситон. Таким образом, несмотря на многоатомный характер поглощения, характер испускания останется однофотонным. Последнее обстоятельство является решающим для возникновения флуктуаций флуоресценции.

Покажем на конкретном примере, как теория может применяться для анализа экспериментальных данных в случае флуктуирующей флуоресценции сложных молекул. Это было продемонстрировано в работе [103]. В качестве экспериментального материала были взяты данные по флуоресценции одиночной молекулы кополимера PPV и PPyV, полученные группой Барбары [12].

12.1. Экспериментальные данные

Спектроскопическое исследование ансамблей полимерных молекул показывает, что свет поглощается множеством хромофоров полимера, а излучение происходит после миграции электронной энергии к локальным минимумам потенциальной франк-кондоновской поверхности полимерной молекулы [104]. Например, в полимере, в котором в качестве привесок к полимерной цепи использовались молекулы антрацена, излучение происходило из молекул антрацена, расположенных на концах полимерной цепи [105]. К сожалению, в ансамб-

лях молекул невозможно отделить межмолекулярный энергетический перенос от внутримолекулярного. Поэтому группа Барбары предприняла исследование передачи энергии в одиночных молекулах кополимера PPV и PPyV, в которых передача электронной энергии является заведомо внутримолекулярным процессом. Передача энергии изучалась с помощью наблюдения флуоресценции индивидуальных молекул этого полимера.

Молекулярный вес исследованных молекул составлял около 20000 а.е., т.е. они содержали 80–100 хромофоров, способных поглощать свет. На рисунке 2 показаны полосы поглощения и излучения этого полимера. Поскольку оптические полосы полимера бесструктурны, то информацию о динамике полимера из них извлечь нельзя. Принципиальное отличие флуоресценции одиночной молекулы полимера от флуоресценции ансамбля проявляется во временном поведении флуоресценции. Интенсивность флуоресценции ансамбля полимерных молекул не зависит от времени, а интенсивность флуоресценции одиночной молекулы флуктуирует, как показано на рис. 3. Накопление сигнала флуоресценции проводилось в течение 0,1 с. Показано, что при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 514$ нм характер КТИ флуоресценции не изменяется.

В работе [12] была проведена статистическая обработка КТИ для нескольких десятков одиночных полимерных молекул. Результаты обработки представлены на рис. 17. Согласно этим данным интенсивность флуоресценции каждой одиночной полимерной молекулы является мерцающей, т.е. она то возникает (оп-интервалы), то пропадает (off-интервалы). Флуоресценция в оп-интервалах может иметь два уровня интенсивности: I_1 , условно называемый средним, и большой уровень I_2 , т.е. флуоресценция является двойной по интенсивности. Длительность оп-интервалов зависит от интенсивности возбуждения, тогда как длительность off-интервалов от нее не зависит. Результаты, приведенные на рис. 2, 3, 17, и легли в основу теоретической модели, рассматриваемой в разделе 12.2.

12.2. Теоретическая модель

Теоретическая модель должна описывать как двойной уровень интенсивности флуоресценции, так и ее мерцание, т.е. наличие как оп-интервалов, так и off-интервалов.

Модель с двойной интенсивностью флуоресценции. Напомним, что флуоресценция с двумя уровнями интенсивности наблюдалась не только в случае одиночной полимерной молекулы. Например, флуоресценция одиночной молекулы тетратертбутилтерилена, внедренной в полиизобутилен, представленная на рис. 11а, тоже имеет два уровня интенсивности. Теоретическая модель, привлеченная для объяснения такой флуоресценции, учитывает взаимодействие хромофора молекулы с ДУС полимера-матрицы. С помощью ДУС моделируется изменение конформации примесного комплекса, состоящего из примесной молекулы и ближайшего окружения из полимерных молекул. Поскольку поглощение на частотах переходов 1–0 и 3–2 различно, то и интенсивность флуоресценции тоже различна, т.е. мы имеем два уровня интенсивности флуоресценции. Отношение интегральных значений двух интенсивностей флуоресценции при большом времени сканирования равно отношению значений пиков кривых на рис. 13б.

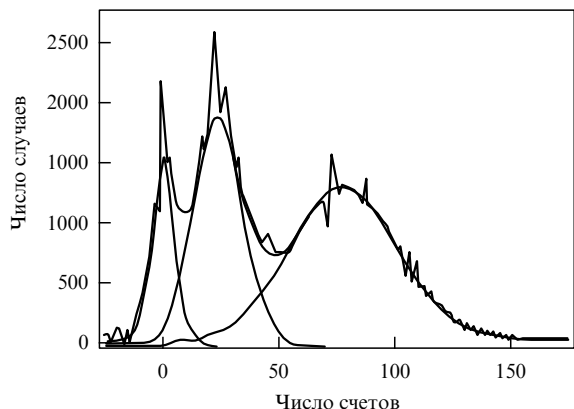


Рис. 18. Три уровня интенсивности флуоресценции одиночных молекул: нулевой, средний I_1 и большой I_2 со скоростями счета соответственно 0, 25 и 75 [12].

Модель с мерцающей флуоресценцией. Рассмотренная выше модель не может объяснить исчезновение флуоресценции в определенные моменты времени, т.е. появление off-интервалов. Это может сделать другая модель, которая представлена на рис. 7, где изображена энергетическая схема, включающая в себя два синглетных уровня и один триплетный. Эта схема типична для органических молекул. Флуоресценция такой молекулы имеет место в on-интервалах, прерываемых off-интервалами, когда флуоресценция отсутствует. Подробно эта модель рассматривалась в разделе 7.

Модель, воспроизводящая динамику флуоресценции полимерной цепи, является комбинацией двух моделей, рассмотренных выше. Ключевыми элементами, позволяющими построить физическую модель полимера, способную воспроизвести КТИ, изображенную на рис. 3, являются:

- 1) наличие трех уровней интенсивности флуоресценции: нулевого, среднего и большого (рис. 18);
- 2) учет факта, что скачки от среднего уровня флуоресценции I_1 к большому уровню I_2 и обратно, совершаются, как правило, после падения интенсивности до нуля (см. рис. 3);
- 3) обратная длительность on-интервалов, линейно зависящая от мощности возбуждения и не зависящая от нее длительность off-интервалов;
- 4) длительности интервалов со свечением (on-интервалов) и интервалов без свечения (off-интервалов), находящиеся в секундной шкале времен (см. рис. 3).

Полимерная цепь, вдоль которой регулярно расположены поглощающие свет N хромофоров, представляет собой модель одномерного кристалла. Очевидно, что каждому хромофору могут соответствовать три уровня, изображенные на рис. 7. Благодаря взаимодействию между хромофорами, N возбужденных синглетных уровней образуют зону синглетных экситонов, ответственных за поглощение света полимером, а $3N$ триплетных уровней образуют зону триплетных экситонов, при попадании в которую полимер не излучает.

Взаимодействие молекул растворителя с хромофорами полимера приведет к возникновению ниже дна синглетной и дна триплетной экситонных зон дефектных уровней, на которые и будет "скатываться" синглетное или триплетное электронные возбуждения. Дефектные уровни играют роль ловушек электронного возбужде-

ния. Форма полос флуоресценции мелких ловушек, ее зависимость от температуры и глубины ловушки рассматривалась в работах [81, 106].

Строго говоря, ниже дна синглетной экситонной зоны может находиться несколько дефектных уровней, т.е. ловушек. Но четко выраженные флукутации интенсивности флуоресценции с провалами до нуля, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что полимерная молекула испускает фотоны из единственного канала, роль которого играет, по-видимому, нижайший дефектный уровень. Поэтому достаточно учесть только один дефектный уровень. Действительно, если бы имелось два независимых излучателя, то результирующая картина излучения получалась бы суммированием двух КТИ, подобных изображенной на рис. 3, со случайным сдвигом по временной шкале. Очевидно, что в получившейся при суммировании новой КТИ оказалось бы большее число уровней интенсивности флуоресценции, чем мы видим на рис. 18.

Существование экситонной зоны и дефектных уровней, играющих важную роль в кинетике люминесценции, практически не отразится на форме полосы поглощения и флуоресценции при комнатной температуре. Гауссова форма полос на рис. 2 свидетельствует о том, что сильное электрон-фононное взаимодействие "прячет" структуру электронных уровней, обусловленную экситонной зоной и дефектным уровнем. Поэтому полосы поглощения и флуоресценции, приведенные на рис. 2, могут быть в случае примесных центров с сильным электрон-фононным взаимодействием описаны следующими функциями [11]:

$$I^{a,c}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0 \mp C)^2}{2D}\right). \quad (108)$$

Здесь сдвиг Стокса $2C$ и полуширина полос $\Delta\omega_{1/2} = \sqrt{2D \ln 2}$ определяются формулами:

$$C = \sum_{q=1}^{N_0} \frac{a_q^2}{2} v_q, \quad D = \sum_{q=1}^{N_0} \frac{a_q^2}{2} v_q^2 \coth\left(\frac{\hbar v_q}{2k_B T}\right), \quad (109)$$

где v_q и a_q — частоты нормальных колебаний молекулы полимера и сдвиг положений равновесия нормальных координат, а T — температура образца.

В соответствии со сказанным выше энергетическая схема полимерной молекулы может быть представлена в виде, показанном на рис. 19. Согласно этой схеме у полимерной молекулы имеется две конформации, которым соответствуют уровни 0, 1, 2 и 0', 1', 2'. Энергии 1 и 1' отвечают синглетному экситону и синглетной ловушке в этих двух конформационных формах. Очевидно, что

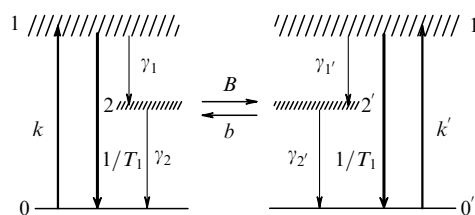


Рис. 19. Энергетическая схема полимерной молекулы PPV-PPyV, подверженной конформационным изменениям в триплетном состоянии.

переходам из состояний 1 и 1' в основное состояние отвечают две флуоресценции с различными уровнями интенсивности. Энергии 2 и 2' отвечают триплетному экситону и триплетной ловушке. Без предположения о существовании скачков полимерной молекулы из одной конформационной формы в другую нельзя объяснить существование флуоресценции с двумя уровнями интенсивности, а без учета триплетных состояний нельзя объяснить возникновение off-интервалов.

Величину вероятностей переходов, изображенных стрелками, мы постарались отобразить толщиной стрелок — чем толще стрелка, тем вероятней переход. Таким образом, мы используем следующую иерархию релаксационных констант:

$$\frac{1}{T_1} \gg k, k' \gg \gamma_2, \gamma_2', \gamma_1, \gamma_1', B, b. \quad (110)$$

Отсутствие вынужденной флуоресценции на схеме рис. 19 объясняется тем, что поглощение света осуществляется экситонами, энергия которых термализуется быстрее, чем длится акт флуоресценции. В этих условиях отсутствует резонансная флуоресценция.

Очевидно, что изменение конформации в секундной временной шкале может происходить либо в основном, либо в долгоживущем триплетном состоянии полимерной молекулы. Если бы изменение конформации происходило в основном электронном состоянии, то переход от среднего к большому уровню флуоресценции осуществлялся бы скачком без попадания системы в off-состояние. Это противоречит тому факту, что скачки от среднего уровня флуоресценции к большому уровню и обратно, совершаются после падения интенсивности до нуля. Поэтому мы показали на схеме рис. 19, что изменение конформации происходит, когда молекула полимера оказывается в триплетном состоянии ловушки.

Балансные уравнения для вероятностей обнаружения полимерной молекулы в одном из шести квантовых состояний, представленных на рис. 19, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -\left(\frac{1}{T_1} + \gamma_1\right) \rho_1 + k\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \frac{\rho_1}{T_1} - k\rho_0 + \gamma_2\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= \gamma_1\rho_1 - (\gamma_2 + B)\rho_2 + b\rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{1'} &= -\left(\frac{1}{T_1} + \gamma_{1'}\right) \rho_{1'} + k'\rho_{0'}, \\ \dot{\rho}_{0'} &= \frac{\rho_{1'}}{T_1} - k'\rho_{0'} + \gamma_{2'}\rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{2'} &= B\rho_2 + \gamma_{1'}\rho_{1'} - (\gamma_{2'} + b)\rho_{2'}. \end{aligned} \quad (111)$$

Смысл всех констант ясен из рис. 19. Система уравнений (11) описывает как быструю релаксацию, происходящую в шкале времен T_1 , так и более медленную релаксацию, происходящую в шкале времен синглет-триплетных переходов и переходов из одной конформации в другую. В обсуждаемом эксперименте информация о быстрой релаксации была утрачена из-за недостаточного временного разрешения установки, которая позволяла измерять только медленную релаксацию. Если нас

интересует только медленная релаксация в полимерной молекуле, то система уравнений (111) может быть упрощена следующим образом. Положим $\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_{1'} = 0$. Тогда из первого и четвертого уравнений системы (111) находим

$$\rho_1 = \frac{kT_1}{1 + \gamma_1 T_1} \rho_0, \quad \rho_{1'} = \frac{k'T_1}{1 + \gamma_{1'} T_1} \rho_{0'}. \quad (112)$$

Подставляя эти выражения в остальные четыре уравнения, приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_0 &= -k_e \rho_0 + \gamma_2 \rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= k_e \rho_0 - (\gamma_2 + B)\rho_2 + b\rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{0'} &= -k'_e \rho_{0'} + \gamma_{2'} \rho_{2'}, \\ \dot{\rho}_{2'} &= k'_e \rho_{0'} + B\rho_2 - (\gamma_{2'} + b)\rho_{2'}, \end{aligned} \quad (113)$$

где

$$k_e = \frac{\gamma_1 T_1}{1 + \gamma_1 T_1} k, \quad k'_e = \frac{\gamma_{1'} T_1}{1 + \gamma_{1'} T_1} k' \quad (114)$$

описывают скорость эффективной накачки триплетных состояний через возбужденные синглетные состояния в обеих конформационных формах. Система уравнений (113) описывает медленную релаксацию рассматриваемой системы после быстрого заселения уровней 1 и 1' и позволяет рассчитать распределение on- и off-интервалов по длительности, а также найти средние значения этих интервалов. Поскольку полимерная молекула может пребывать в двух флуоресцирующих конформационных формах, то в ее флуоресценции мы должны наблюдать два типа on-интервалов и два типа off-интервалов.

12.3. Автокорреляционная функция

Интенсивность флуоресценции пропорциональна эффективным коэффициентам поглощения, которые описывают не только экситонное поглощение, но и включают в себя скорость передачи энергии люминесцирующей ловушке полимерной молекулой. Поскольку полимерная молекула совершает квантовые скачки из одной конформации в другую, то эффективный коэффициент поглощения будет флуктуировать. Измерив флуктуирующую КТИ флуоресценции, можно построить АФ

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I(t) I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) I(t + \infty) \rangle} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I(t) I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (115)$$

где $I(t)$ есть КТИ флуоресценции. Согласно формуле (115) для измерения АФ необходимо сдвинуть КТИ на время τ относительно ее самой и подсчитать число фотонных пар с данной временной задержкой, которое будет пропорционально длине КТИ и степени совпадения on-интервалов в сдвинутых относительно друг друга на время τ двух КТИ.

Возникает вопрос: каким образом рассчитать АФ теоретически? Как было показано в разделе 7, АФ связана с полным двухфотонным коррелятором $p(\tau)$ простым соотношением

$$\frac{p(\tau)}{p(\infty)} = g^{(2)}(\tau).$$

Полный двухфотонный коррелятор, который определяется как скорость счета пар фотонов, разделенных временным интервалом τ , может быть рассчитан для заданной микроскопической модели излучающей системы. Если имеется только одно флуоресцирующее состояние, то полный двухфотонный коррелятор описывается в виде

$$p(\tau) = \frac{\rho_1(\tau)}{T_1}, \quad (116)$$

где $\rho_1(\tau)$ — вероятность обнаружения системы во флуоресцирующем состоянии по истечении времени τ после испускания ею фотона. Для молекулы с системой уровней, изображенной на рис. 19, легко найти, что при $kT_1 \ll 1$ вероятность $\rho_1(\tau) \approx kT_1 \rho_0(\tau)$, и поэтому

$$p(\tau) \approx k\rho_0(\tau), \quad (117)$$

т.е. двухфотонный коррелятор пропорционален коэффициенту поглощения, таким образом, интенсивность флуоресценции будет пропорциональна коррелятору. Однако в нашем случае имеется два флуоресцентных состояния 1 и 1' и, следовательно, два типа флуоресценции с интенсивностями I_1 и I_2 . Поэтому возникает вопрос: какие вероятности должно включать в себя выражение для двухфотонного коррелятора?

Положим для определенности, что флуоресценция с интенсивностями I_1 и I_2 относится к состояниям 1 и 1' соответственно. Предположим, что из измеренной КТИ искусственно удалена флуоресценция с интенсивностью I_2 и оставлена только флуоресценция с интенсивностью I_1 . Тогда $I = I_1$, и мы приходим к следующему выражению:

$$g_1^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I_1(t) I_1(t + \tau) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle^2} = \frac{p(\tau)}{p(\infty)}, \quad (118)$$

где двухфотонный коррелятор $p(\tau)$ определяется формулой (36). Если в КТИ, наоборот, оставлена только флуоресценция с интенсивностью I_2 , то

$$g_2^{(2)}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle I_2(t) I_2(t + \tau) \rangle}{\langle I_2(t) \rangle^2} = \frac{p'(\tau)}{p'(\infty)}, \quad (119)$$

где

$$p'(\tau) = \frac{\rho_{1'}(\tau)}{T_1}. \quad (120)$$

Вероятности $\rho_1(\tau)$ и $\rho_{1'}(\tau)$ можно вычислить с помощью формул (112), и тогда выражения для корреляторов принимают вид

$$p(\tau) = \frac{k}{1 + \gamma_1 T_1} \rho_0(\tau) \approx k\rho_0(\tau), \quad (121)$$

$$p'(\tau) = \frac{k'}{1 + \gamma_{1'} T_1} \rho_{0'}(\tau) \approx k'\rho_{0'}(\tau),$$

т.е. в данном случае имеется два типа двухфотонных корреляторов и, следовательно, два коэффициента поглощения и два типа флуоресценции, поскольку

$$p(\tau) \propto I_1(\tau), \quad p'(\tau) \propto I_2(\tau). \quad (122)$$

Вероятности $\rho_0(\tau)$ и $\rho_{0'}(\tau)$ находятся из системы уравнений (113) при начальных условиях $\rho_0(0) = 1$ и $\rho_{0'}(0) = 1$ соответственно.

Формулы (121) определяют интенсивности двух флуоресценций. Зависимость интенсивности флуоресценции от времени определяется зависимостью от времени вероятности обнаружения молекулы в основном состоянии с той или иной конформацией.

Числа фотонов флуоресценций, подсчитанных за временной интервал t , выражаются в виде

$$N_1(t) = \int_0^t p(\tau) d\tau, \quad N_2(t) = \int_0^t p'(\tau) d\tau, \quad (123)$$

а измеряемые в опыте интенсивности флуоресценции рассчитываются из соотношений

$$I_1 = \frac{N_1(t)}{t}, \quad I_2 = \frac{N_2(t)}{t}. \quad (124)$$

Эти интенсивности как функции времени счета фотонов t были вычислены по формулам (121) в работе [103]. При времени счета 0,1 с, использованном в работе [12], интенсивность флуоресценции флукутирует между двумя значениями I_1 и I_2 , показанными на рис. 18. Отношение этих двух значений интенсивности равно 1/3, т.е. отношению 25/75 — числитель и знаменатель в дроби соответствуют положениям двух максимумов на рис. 18. Было найдено [103], что среднее время распада возбужденного синглета на триплет составляет примерно 0,1 с, а среднее время распада одной конформации полимерной молекулы с переходом в другую — примерно 12 с.

12.4. Распределение on- и off-интервалов

С помощью системы уравнений (113) могут быть найдены также функции, определяющие распределение on-интервалов по длительности. Эти функции имеют экспоненциальную форму:

$$w_{\text{on}}^{(1)}(t) = \frac{1}{\tau_{\text{on}}^{(1)}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{on}}^{(1)}}\right), \quad (125)$$

$$w_{\text{on}}^{(2)}(t) = \frac{1}{\tau_{\text{on}}^{(2)}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{on}}^{(2)}}\right),$$

где

$$\frac{1}{\tau_{\text{on}}^{(1)}} = \frac{\gamma_1 T_1}{1 + \gamma_1 T_1 + kT_1} k, \quad (126)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{on}}^{(2)}} = \frac{\gamma_{1'} T_1}{1 + \gamma_{1'} T_1 + k' T_1} k'.$$

Из этих результатов следует, что распределения on-интервалов с уровнями интенсивности флуоресценции I_1 и I_2 могут описываться экспонентами с разными показателями. Если бы в эксперименте были измерены по отдельности распределения on-интервалов с разными уровнями интенсивности флуоресценции, то мы могли бы сразу найти из эксперимента $\tau_{\text{on}}^{(1)}$ и $\tau_{\text{on}}^{(2)}$, которые имеют простой физический смысл: они определяют среднюю длительность on-интервалов с умеренной и яркой флуоресценцией. В работе [12], однако, измерялось суммарное распределение on-интервалов по длительности:

$$w_{\text{on}}^{(1)}(t) + w_{\text{on}}^{(2)}(t), \quad (127)$$

из которого следует, что обратная средняя длительность оп-интервалов — линейная функция интенсивности возбуждения. Это полностью согласуется с формулами (126), если принять во внимание, что $kT_1 \ll 1$, $k'T_1 \ll 1$. Зависимость длительности оп-интервалов от световой накачки служит также доказательством того, что изменение конформации происходит в триплетном состоянии. Если бы оно происходило в основном состоянии, то длительность оп-интервалов не зависела бы от интенсивности световой накачки.

Используя найденную в эксперименте среднюю длительность оп-интервала и упрощенную формулу

$$\frac{1}{\tau_{\text{он}}} \approx \gamma_1 T_1 k = \frac{1}{150} \text{ мс}^{-1}, \quad (128)$$

мы можем оценить скорость интеркомбинационного перехода γ_1 для данного полимера. Согласно [12] при измерении флуоресценции одиночной молекулы ФЭУ регистрирует примерно 4000 фотонов в 1 с. При квантовой эффективности регистрации фотонов флуоресценции 10^{-3} и квантовом выходе флуоресценции порядка 0,1 мы найдем, что $k = 4000 \times 10^3 \times 10 = 4 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. Подставляя это значение в приближенную формулу (128), получим при $T_1 = 10^{-9}$ с значение для вероятности интеркомбинационного перехода в полимерной молекуле $\gamma_1 = 1,6 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$, т.е. синглет-триплетный переход в 10^6 раз менее вероятен, чем синглет-синглетный переход.

Суммируя сказанное выше, мы можем сделать следующее заключение. Обработка данных по флуоресцирующей флуоресценции из работы [12] с помощью теории поглощения света одиночными молекулами позволило построить теоретическую модель [103] для описания передачи энергии электронного возбуждения в одиночной полимерной молекуле флуоресцирующему центру этой молекулы и найти величины релаксационных констант, участвующих в этом процессе.

Теоретическая модель [103] объясняет следующие экспериментальные данные работы [12].

1. Существование всплесков умеренной и яркой флуоресценции в секундной временной шкале.

2. Чередование в секундной временной шкале темных off-интервалов с двумя типами оп-интервалов с флуоресценцией.

3. Наблюдаемый в опытах экспоненциальный характер распределения оп- и off-интервалов по длительности.

4. Независимость средней длины off-интервала τ_{off} от интенсивности возбуждающего света и линейную зависимость средней длины оп-интервала $\tau_{\text{он}}$ от обратной интенсивности возбуждения.

Количественное согласие экспериментальных данных с рассчитанными достигается при следующих значениях релаксационных констант полимерной молекулы: скорость изменения конформации $0,1 \text{ с}^{-1}$, время жизни триплетного состояния $0,1 - 0,5$ с, вероятность интеркомбинационного перехода из возбужденного синглетного состояния в триплетное 10^2 с^{-1} .

Теория, развитая в [103], дает следующие новые предсказания:

1. Существование двух типов оп-интервалов с разными уровнями свечения I_1 и I_2 и двух типов темных off-интервалов, следующих после оп-интервалов с тусклой и яркой флуоресценцией I_1 и I_2 .

2. Зависимость отношения I_1/I_2 интенсивностей тусклой и яркой флуоресценции от времени накопления сигнала, которое в работе [12] было фиксированным и составляло около 0,1 с.

Экспериментальная проверка перечисленных предсказаний и важности роли триплетного состояния в конформационных изменениях существенно продвинула бы нас в понимании процессов передачи энергии в полимерных цепях.

13. Мерцающая флуоресценция полупроводниковых нанокристаллов

Квантовые точки (КТ) полупроводников являются весьма привлекательными объектами для создания на их основе эффективных лазеров благодаря узости их линий флуоресценции [24]. Поэтому электро- и фотолюминесценция КТ, а также полупроводниковых нанокристаллов (НК) исследовалась во многих работах. При изучении фотолюминесценции одиночных КТ и НК выяснилось, что некоторые из них обладают флуоресценцией, интенсивность которой флуктуирует, т.е. является мерцающей. Однако флуоресценция не любых КТ или НК мерцает. Среди, например, квантовых точек InP мерцающая флуоресценция встречается в одной точке на миллион [32]. С другой стороны, в НК CdSe мерцание флуоресценции встречается значительно чаще [27–31].

Мерцание флуоресценции означает, что временные оп-интервалы, в течение которых флуоресценция имеет заметную интенсивность, чередуются с off-интервалами, когда флуоресценция полностью отсутствует или имеет пониженную интенсивность. Мерцание находит сравнительно простое объяснение для одиночной молекулы — пусть даже такой сложной, как полимер. Однако в НК имеется очень много поглотителей и излучателей. Почему их флуоресценция мерцает и каков характер оп- и off-распределений в КТ и полупроводниковых нанокристаллах?

Впервые вопрос о том, почему флуоресценция одиночной КТ CdSe с оболочкой из ZnS является мерцающей, был поставлен девять лет назад [23]. Тогда же проблема мерцающей флуоресценции КТ получила и теоретическое объяснение на основе модели оже-ионизации КТ с последующей нейтрализацией [107]. Хотя эта модель позволяла объяснить мерцание флуоресценции такого многоатомного объекта, каким является КТ, но она предсказывала экспоненциальное распределение по длительности временных интервалов со свечением и без свечения (оп- и off-интервалов). Именно такое распределение оп- и off-интервалов обычно и наблюдается в свечении одиночных молекул.

Однако уже в первых исследованиях по мерцающей флуоресценции КТ и нанокристаллов [23, 27] отмечалось, что распределение оп- и off-интервалов оказывается явно не экспоненциальным. Поэтому измеренное пять лет назад в работе [28] распределение off-интервалов при флуоресценции НК CdSe, подчиняющееся степенному закону $t^{-1,6}$, явилось явным вызовом для теории. Дальнейшие исследования показали, что степенной характер распределения off-интервалов имеют не только НК CdSe, но и нанокристаллы CdTe [31] и CdS [34]. Также была обнаружена мерцающая флуоресценция в пористых силиконовых НК с законом распределения $1/t^{2,2}$ для оп-интервалов и $1/t^{1,3}$ для off-интервалов [108, 109].

Наиболее удивительным оказалось то, что измеренное в работах [29, 31] распределение оп-интервалов в случае НК CdSe тоже описывалось законом, близким к $t^{-1.6}$, как и распределение off-интервалов. Это навело авторов работы [29] на мысль, что существует какая-то универсальная причина появления степенной зависимости с таким показателем в функциях распределения оп- и off-интервалов. В работах автора настоящего обзора [110, 111] была предложена простая физическая модель, в рамках которой можно разумно объяснить степенную статистику распределения оп-интервалов, измеренную для НК CdSe в [29, 31].

13.1. Модель для мерцающей флуоресценции

Принятая ныне модель для мерцающей флуоресценции одиночного НК CdSe, обернутого широкозонным полупроводником ZnS, основана на ионизации и последующей нейтрализации такого НК в результате скачков, происходящих в течение всего времени непрерывного облучения НК лазером. Согласно этой модели под воздействием света лазера в НК постоянно рождаются свободные электрон-дырочные (ЭД) пары, которые, теряя энергию, превращаются в экситоны. Поскольку боровский радиус свободного экситона, составляющий несколько нанометров, сравним с размером НК или превышает его, то волновая функция такого экситона заполняет весь НК [25]. При наличии в НК не менее двух экситонов происходит оже-ионизация НК, при которой энергия одого исчезнувшего экситона тратится на вбрасывание электрона (дырки) в материал оболочки, где электрон (дырка) попадает в ловушку. В ионизованном состоянии НК не может излучать и свечение гаснет. Существование в НК положительного заряда, кратного одному или двум электронным зарядам, было обнаружено в эксперименте [112, 113]. Через некоторое время электрон из ловушки снова попадает в НК. Нанокристалл становится нейтральным, и свечение восстанавливается.

Степенной закон распределения off-интервалов подсказывает нам, что существует широкое распределение времен релаксации упоминавшихся ловушек, т.е. скоростей релаксации $g_k = 1/\tau_k$, где k — номер ловушки. Как будет показано ниже, при надлежащем выборе распределения ловушек по скоростям релаксации электрона действительно можно получить степенное распределение off-интервалов. Больше затруднения вызывает объяснение степенной статистики оп-интервалов. Простого и естественного предположения, что скорости захвата электрона при оже-ионизации разными ловушками будут различными, явно недостаточно для объяснения степенной статистики оп-интервалов. В работе [29] на качественном уровне обсуждается модуляция тепловыми колебаниями барьера, разделяющего НК и ловушку, как возможная причина степенной статистики оп-интервалов.

Очевидно, что в НК со степенной статистикой экситоны или ЭД-пары, участвующие в оже-ионизации, должны отличаться друг от друга скоростью ухода их электронов из НК. Это различие описывает индекс j , который отмечает скорость оже-ионизации $G_j = 1/t_{Aj}$ данного экситона. Более того, мы вынуждены допустить, что скорости G_j для разных экситонов или ЭД-пар могут различаться на несколько порядков. Такое предположение невозможно понять, если опираться на

стандартное представление об экситоне как о связанной ЭД-паре, волновая функция которой делокализована во всем НК.

В работе [25] были рассчитаны уровни и волновые функции экситонов в НК. Для волновой функции электрона и дырки были взяты собственные функции сферической потенциальной ямы в s - и p -состояниях и полагалось, что атомы НК образуют идеальный кристалл. Два из пяти экситонных состояний оптически пассивны. Именно на такой модели флуоресцирующих экситонов основывается модель Эфроса–Розена, предсказывающая экспоненциальную статистику оп-интервалов.

Модель Эфроса–Розена [107] оперирует волновой функцией экситона, делокализованной по всему НК, и состояния другого типа в этой модели не возникают. Однако у НК имеется граница, следовательно, атомы НК, расположенные на границе, взаимодействуют с атомами оболочки иначе, чем друг с другом, что должно привести к появлению поверхностных уровней в НК. Этим уровням соответствует волновая функция ЭД-пары, локализованной в приповерхностном слое НК. Энергия таких локализованных ЭД-пар расположена выше зоны экситонов, делокализованных в НК, поэтому указанные состояния, скорее всего, не принимают активного участия в люминесценции, однако могут играть первостепенную роль в процессах оже-ионизации, т.е. влиять на распределение оп-интервалов. Если представить НК в виде сферы, то волновая функция поверхностных состояний будет локализована в узком сферическом слое, прилегающем изнутри к границе НК. Поскольку на границе двух полупроводников соприкасаются атомы разных полупроводников, то существует также неидеальность электронной системы атомов вдоль поверхности упомянутого сферического слоя. Следовательно, атомы слоя, описываемые разными углами θ и φ сферической системы координат с началом в центре НК, тоже могут отличаться друг от друга из-за своего локального окружения. Поэтому коллективное состояние сферического слоя разобьется на ряд состояний, локализованных в разных точках слоя. Электрон-дырочные пары, локализованные в приповерхностных слоях с разными радиусами и в различных точках этих слоев, мы и будем нумеровать индексом j , а скорость оже-ионизации с участием такой локализованной ЭД-пары обозначим как G_j .

Рассмотренную выше модель НК можно описать следующей системой балансных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{P}_j &= -\left(\frac{1}{T_1} + G_j\right)P_j + LP_0, \\ \dot{P}_0 &= \frac{P_j}{T_1} - LP_0 + \sum_k g_k P_{jk}, \\ \dot{P}_{jk} &= -g_k P_{jk} + G_{jk} P_j. \end{aligned} \quad (129)$$

Здесь P_0 — вероятность обнаружения ЭД-пары в НК, P_j — вероятность обнаружения кроме этой ЭД-пары еще и j -й, электрон которой впоследствии попадет в какую-нибудь ловушку, P_{jk} — вероятность обнаружения электрона в k -й ловушке после распада ЭД-пары по j -му каналу, а НК без ЭД-пар. Очевидно, что G_{jk} есть вероятность распада j -й ЭД-пары с попаданием ее электрона в k -ю ловушку, а g_k — вероятность ухода электрона из k -й ловушки. Очевидно, что P_0 и P_j

описывают состояния нейтрального НК при наличии флуоресценции, т.е. вероятность пребывания НК в оп-состоянии, а P_{jk} описывают состояния ионизированного НК в отсутствие флуоресценции, т.е. вероятность пребывания НК в off-состоянии.

Из простейших физических соображений следует, что вероятности пребывания НК в оп- и off-состояниях должны стремиться к нулю при стремлении времени пребывания к бесконечности. Таким образом, они не могут быть определены из системы уравнений (129), так как из (129) вытекает, что вероятности, удовлетворяющие этой системе уравнений, связаны законом сохранения:

$$P_0 + P_j + \sum_k P_{jk} = 1.$$

Система (129) описывает динамику взаимного процесса ионизации – нейтрализации КТ и позволяет рассчитать, например, АФ флуоресценции $g^{(2)}(t)$. Уравнения для $P_j^{\text{on}} = P_j + P_0$ и $P_k^{\text{off}} = \sum_j P_{jk}$ можно легко найти с помощью системы уравнений (129) следующим образом.

Оп-состояния. Чтобы найти уравнения для функции распределения оп-состояний, необходимо в (129) отбросить член, описывающий переход в оп-состояние из off-состояния, т.е. слагаемое $\sum_k g_k P_{jk}$. Тогда два первых уравнения, содержащие населенности флуоресцирующих состояний, отделяются от остальных, и функция распределения оп-состояний может быть найдена из этих двух уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{P}_j &= -\left(\frac{1}{T_1} + G_j\right)P_j + LP_0, \\ \dot{P}_0 &= \frac{P_j}{T_1} - LP_0. \end{aligned} \quad (130)$$

Очевидно, что $P_j^{\text{on}} = P_0 + P_j$ есть вероятность пребывания в оп-состоянии при возможности распада этого состояния по j -му каналу. Поскольку $LT_1 \ll 1$, то в случае, когда интерес представляет только медленная динамика, мы можем положить $\dot{P}_j = 0$. В таком приближении из первого уравнения системы (130) находим

$$P_j = \frac{LT_1}{1 + G_j T_1} P_0. \quad (131)$$

Складывая уравнения системы (130), получим

$$\dot{P}_j^{\text{on}} = -L_j P_j^{\text{on}}, \quad (132)$$

где L_j — скорость распада оп-состояния по j -му каналу,

$$L_j = L \frac{\Gamma_j T_1}{1 + \Gamma_j T_1 + LT_1}. \quad (133)$$

Если просуммировать по всем N_A каналам ионизации НК, то придем к следующему выражению для функции распределения по оп-интервалам:

$$w_{\text{on}}(t) = \frac{1}{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} L_j \exp(-L_j t). \quad (134)$$

Экспериментальные данные работ [29, 31] свидетельствуют о том, что в НК CdSe могут существовать ЭД-пары с разными временами ионизации, различающимися на три порядка.

Off-состояния. Чтобы найти уравнения для функции распределения off-состояний, необходимо в системе уравнений (129) пренебречь членом, описывающим переход в off-состояние из оп-состояния, т.е. членом $G_{jk} P_j$. Тогда третье уравнение системы (129) не будет зависеть от первых двух, и функция распределения off-состояний может быть найдена из уравнения

$$\dot{P}_{jk} = -g_k P_{jk}. \quad (135)$$

Решая это уравнение, найдем выражение для вероятности $P_k^{\text{off}} = \sum_{j=1}^{N_A} P_{jk}$ обнаружения системы в ионизированном состоянии вследствие попадания электрона в k -ю ловушку и выражение для функции, описывающей распределение off-интервалов по длительности:

$$w_k^{\text{off}} = g_k \exp(-g_k t). \quad (136)$$

Функция распределения off-интервалов всего НК при условии, что электрон находится в какой-либо ловушке, имеет вид

$$w_{\text{off}}(t) = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} g_k \exp(-g_k t), \quad (137)$$

где N_t — полное число ловушек при ионизации НК. Экспериментальные данные работы [29, 30] свидетельствуют, что в НК CdSe могут существовать ловушки с временами ионизации, различающимися на три-пять порядков.

13.2. Физическая модель для оп-интервалов

Переходя в формуле (134) от суммирования к интегрированию, получим следующее выражение:

$$w_{\text{on}}(t) = \int_{j_1}^{j_2} L(j) \exp[-L(j)t] N_{\text{on}}(j) dj. \quad (138)$$

Здесь N_{on} описывает распределение в НК вероятности наблюдения локализованных экситонов, возбужденных светом. Поскольку распределение скоростей L_j покрывает несколько порядков величины, то скорость целесообразно взять в виде

$$L(j) = L_0 10^{-j}. \quad (139)$$

Переменная j может быть выражена через радиус r сферического слоя:

$$j = j_1 + a(r_0 - r), \quad j_2 = j_1 + ar_0, \quad L_0 = L_{\text{max}} 10^{j_1}. \quad (140)$$

После такой замены (138) принимает вид

$$\begin{aligned} w_{\text{on}}(t) &= \int_0^{r_0} L(r) \exp(-L(r)t) N_{\text{on}}(r) dr = \\ &= \int_0^1 L(x) \exp(-L(x)t) N_{\text{on}}(x) dx, \end{aligned} \quad (141)$$

где $x = r/r_0$ — безразмерный радиус и

$$L(x) = L_{\text{min}} \left(\frac{L_{\text{max}}}{L_{\text{min}}} \right)^x, \quad (142)$$

$$L_{\text{min}} = L_0 10^{-j_2}, \quad L_{\text{max}} = L_0 10^{-j_1}.$$

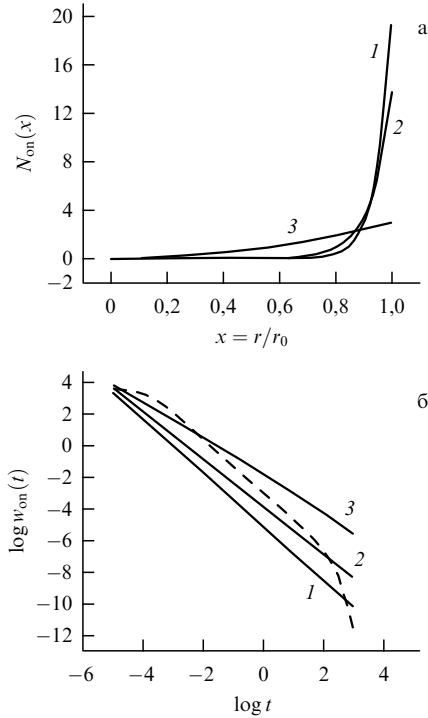


Рис. 20. Три функции распределения $N_{on}(x)$ (а) и соответствующие им функции распределения оп-интервалов (б), рассчитанные по формулам (141) и (142) при $L_{max} = 10^7 \text{ c}^{-1}$, $L_{min} = 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (сплошные кривые 1–3) и $L_{max} = 10^4 \text{ c}^{-1}$, $L_{min} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (штриховая кривая) [106].

Будем рассматривать НК как сферу радиусом r_0 , а переменную r как радиальную переменную атома в сферическом слое НК. Тогда из формулы (142) следует, что электроны, расположенные на периферии НК, имеют наибольшую скорость оже-ионизации. На рисунке 20а представлена функция распределения $N_{on}(x) = 3x^2$ (кривая 3), соответствующая случаю, когда локализованные ЭД-пары, ответственные за оже-ионизацию, распределены равномерно по НК, и две функции N_{on} , соответствующие преимущественному распределению ионизирующихся ЭД-пар в приповерхностном сферическом слое НК (кривые 1 и 2). На рисунке 20б сплошные линии 1, 2 и 3 представляют результаты расчета по формулам (141) и (142) с функциями 1, 2 и 3, показанными на рис. 20а. Хорошо видно, что рассчитанные функции спадают по закону $1/t^{1+m}$ с $m = 0,7, 0,5$ и $0,2$ для кривых 1, 2 и 3 соответственно. Если взять функцию $N_{on}(x) = 3x^2$, то функция распределения оп-интервалов будет спадать во временной шкале, охватывающей восемь порядков, с показателем $-1,2$. Однако при большей локализации ионизирующихся экситонов вблизи поверхности мы получим законы $1/t^{1,7}$ и $1/t^{1,5}$. Чем выше степень локализации экситонов, тем круче спад функции распределения оп-интервалов. Расчет показывает, что функция распределения $N_{on}(x) \propto L(x)^m$, подставленная в формулу (141), дает функцию распределения $w_{on}(t) \propto t^{-(1+m)}$ на временном интервале в n порядков при одном условии:

$$\log \frac{L_{max}}{L_{min}} = j_2 - j_1 > n. \tag{143}$$

Условие (143) означает, что временной интервал между наименьшим $1/L_{max}$ и наибольшим $1/L_{min}$ временами ионизации превышает используемый в экспери-

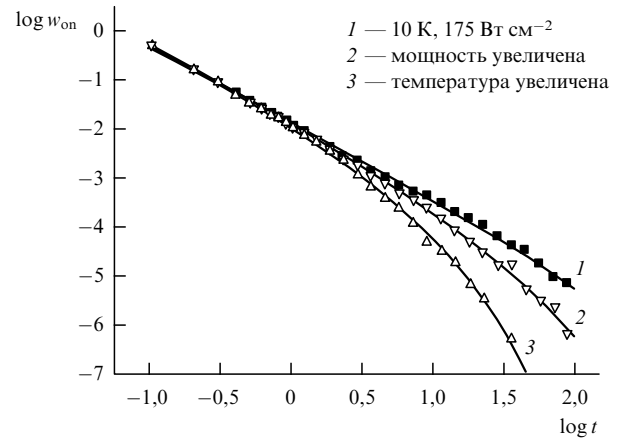


Рис. 21. Распределение оп-интервалов в НК CdSe с оболочкой ZnS при различных физических условиях [31]. Сплошные кривые соответствуют расчету по формуле (143) с $L_{min} = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ и $L_{max} = 10^3 \text{ c}^{-1}$ и различными функциями $N_{on}(x)$.

менте временной интервал. Сплошная кривая 1 и штриховая кривая на рис. 20б относятся к одной и той же функции распределения, описываемой кривой 1 на рис. 20а. К чему приводит нарушение условия (143) показывает штриховая кривая на рис. 20б, которая вычисляется по формулам (141) и (142) при нарушении условия (143).

На рисунке 21 приведены экспериментальные данные для распределения оп-интервалов флуоресценции НК CdSe с оболочкой из ZnS [31] и результат расчета [110, 111]. При расчете использовалась плотность вероятности, подобная изображенной на рис. 20а, с различной степенью крутизны нарастания функций $N(x)$. Из рисунка 21 следует, что распределение оп-интервалов хотя и близко к степенному закону $t^{-1,6}$, но существенно зависит от интенсивности возбуждения и температуры. Из этого рисунка также следует, что удовлетворительного согласия с экспериментом удается достичь, предположив, что вероятность обнаружения локализованных экситонов, участвующих в процессе ионизации, выше на периферии НК, чем в его центре.

Зависимость распределения оп-интервалов от температуры свидетельствует, скорее всего, о том, что механизм оже-ионизации не является единственным. В работах [23, 28] высказывались соображения в пользу термоионизации. Возможно, что в реальном НК актуальны оба механизма. Рассмотрение кинетических уравнений для НК с учетом механизма термоионизации тоже приводит к формулам (134) и (137), однако в этом случае константа ионизации L_j будет зависеть от температуры.

13.3. Модель для off-интервалов

Статистика off-интервалов исследовалась более широко, чем статистика оп-интервалов, в НК CdSe [24, 27–29, 31], CdTe [31], CdS [34]. Было установлено, что распределение off-интервалов подчиняется закону $1/t^{1+m}$ с m , изменяющимся от 0,5 до 0,7. Пределы справедливости такой степенной статистики составляют пять порядков по временной шкале. Было также установлено, что физические факторы, обуславливающие загиб кривых на рис. 21, не изменяют степенной закон распределения off-интервалов. Найдем, при каких физических условиях может проявиться степенная статистика off-интервалов.

Очевидно, что формулу (137) для функции распределения off-интервалов можно привести к виду

$$w_{\text{off}}(t) = \int_{k_1}^{k_2} \gamma(k) \exp(-\gamma(k)t) n(k) dk, \quad (144)$$

где $n(k)$ — функция плотности состояний, интегрально нормированная на единицу. Найдем вид функций $\gamma(k)$ и $n(k)$, которые обеспечивают степенной закон распределения. Мы примем, что ловушки расположены в оболочечном материале. Поскольку $\gamma(k)$ есть скорость нейтрализации k -й ловушки, которая согласно экспериментальным данным может изменяться на несколько порядков, то возьмем эту функцию в виде $\gamma(k) = \gamma_0 \exp(-\lambda) = \gamma_0 10^{-k}$, т.е. примем туннельный характер нейтрализации НК. Чем меньше λ , тем больше прозрачность потенциального барьера, разделяющего ловушку и КТ. Очевидно, что $\gamma_{\text{max}} = \gamma_0 10^{-k_1}$ и $\gamma_{\text{min}} = \gamma_0 10^{-k_2}$. Последние формулы говорят о том, что наибольшую скорость ухода электрона имеют ловушки, расположенные вблизи поверхности НК. Очевидно также, что большинство ловушек располагается в части оболочки, примыкающей к границе НК, т.е. чем ближе к границе НК, тем больше ловушек. Учитывая сказанное выше о зависимости скорости дезактивации ловушки от ее близости к границе НК, последнее утверждение, касающееся числа ловушек, можно математически записать как

$$n(k) = A_m \gamma^m(k), \quad (145)$$

где A_m — нормировочный коэффициент. Численный расчет показывает, что интегрирование в (144) с такой плотностью вероятности дает распределение степенного вида

$$w_{\text{off}}(t) \propto t^{-(1+m)} \quad (146)$$

при единственном условии, что интервал $(1/\gamma_{\text{max}}, 1/\gamma_{\text{min}})$ превышает временной интервал, в котором исследуется функция распределения off-интервалов.

14. Заключение

Бурное развитие нанотехнологий в конце прошлого и начале этого века с неизбежностью приведет в ближайшем будущем и к интенсивному развитию физики очень малых частиц. При этом не останется в стороне ни одна из областей физики твердого тела. Уже сейчас имеется большое число работ, в которых изучаются наночастицы диэлектриков, полупроводников и металлов. Физика наночастиц обладает специфическими чертами, так как у наночастиц появляются новые свойства, которые не присущи объемным материалам, и это сулит новые перспективы для технологий. Известно, например, что макроскопический образец металла не флуоресцирует, более того, является "тушителем" флуоресценции органических молекул, расположенных на его поверхности. Однако если уменьшать макроскопический образец металла до наноразмера, то должна появиться флуоресценция, поскольку одиночный атом металла флуоресцирует. При каком количестве атомов металла наночастица приобретает или теряет металлические свойства — это лишь один из вопросов, остающихся пока открытыми. Очевидно, что небольшое число взаимодействующ-

щих атомов или молекул можно рассматривать как квазимолекулу независимо от того, образуют ли эти атомы, объединившись в макроскопический образец, металл, полупроводник или диэлектрик. Поэтому физику наночастиц можно назвать нанофизикой. Нанофизика существенно отличается от физики макроскопических объектов по характеру обсуждаемых в ней проблем. В настоящем обзоре это показано и детально рассмотрено на примере флуоресценции одиночных молекул и полупроводниковых нанокристаллов.

В нанофизике возникают специфические проблемы и при сравнении эксперимента с теорией. Связь между теорией и экспериментом в нанофизике, схематически изображенная на рис. 1, подробно обсуждена в обзоре. Но в нанофизике не только появляются новые проблемы, но и открываются новые возможности для получения физической информации. Это продемонстрировано в данном обзоре, ключевыми словами в котором являются *одиночная наночастица* и *флуктуации флуоресценции*. Я надеюсь, что сумел показать, что флуктуирующая флуоресценция может служить принципиально новым источником информации для построения физических моделей в случае как сложных молекул типа полимерной молекулы, так и полупроводниковых нанокристаллов.

В настоящем обзоре рассмотрены далеко не все заслуживающие описания экспериментальные результаты. Я остановился только на таких экспериментальных результатах, которые могли быть обработаны теоретически. Поэтому рассматривались только работы, в которых физическая информация была получена с помощью фотонов флуоресценции, так как теория флуоресценции одиночной наночастицы развита уже сейчас достаточно хорошо. За рамками обзора осталась фактически вся наномикроскопия, использующая для исследований сканирующие туннельные микроскопы, атомные силовые микроскопы и сканирующие микроскопы ближнего поля. Число работ в этой области огромно и нарастает лавинообразно, но специфической их чертой является преобладание качественных обсуждений экспериментальных результатов и почти полное отсутствие теории. По последней причине этот массив работ остался вне рамок данного обзора.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ, грант 04-02-17024.

Список литературы

1. Dagenais M, Mandel L *Phys. Rev. A* **18** 2217 (1978)
2. Nagourney W, Sandberg J, Dehmelt H *Phys. Rev. Lett.* **56** 2797 (1986)
3. Cook R J, Kimble H J *Phys. Rev. Lett.* **54** 1023 (1985)
4. Plenio M B, Knight P L *Rev. Mod. Phys.* **70** 101 (1998)
5. Moerner W E, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **62** 2535 (1989)
6. Orrit M, Bernard J *Phys. Rev. Lett.* **65** 2716 (1990)
7. Moerner W E, Basche Th *Angew. Chem.* **32** 457 (1993)
8. Basché Th et al. (Eds) *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy* (Munich: Wiley-VCH, 1997)
9. Moerner W E, Orrit M *Science* **283** 1670 (1999)
10. Осадько И С *Оптика и спектроск.* **89** 749 (2000)
11. Осадько И С *Селективная спектроскопия одиночных молекул* (М.: Физматлит, 2000); [Osad'ko I S *Selective Spectroscopy of Single Molecules* (Berlin: Springer, 2002)]
12. van den Bout D A et al. *Science* **277** 1074 (1997)
13. Ha T et al. *Chem. Phys. Lett.* **271** 1 (1997)
14. Lu H P, Xie X S *Nature* **385** 143 (1997)
15. Dickson R M et al. *Nature* **388** 355 (1997)

16. Lu H P, Xun L, Xie X S *Science* **282** 1877 (1998)
17. Hu D, Yu J, Barbara P F *J. Am. Chem. Soc.* **121** 6936 (1999)
18. van Oijen A M et al. *Science* **285** 400 (1999)
19. Gensch T et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** 3752 (1999)
20. Weiss S *Science* **283** 1676 (1999)
21. Yu J, Hu D, Barbara P F *Science* **289** 1327 (2000)
22. Hofkens J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **122** 9278 (2000)
23. Nirmal M et al. *Nature* **383** 802 (1996)
24. Gammon D et al. *Science* **273** 87 (1996)
25. Efros Al L et al. *Phys. Rev. B* **54** 4843 (1996)
26. Pistol M-E et al. *Phys. Rev. B* **59** 10725 (1999)
27. Banin U et al. *J. Chem. Phys.* **110** 1195 (1999)
28. Kuno M et al. *J. Chem. Phys.* **112** 3117 (2000)
29. Kuno M et al. *J. Chem. Phys.* **115** 1028 (2001)
30. Sugisaki M et al. *Phys. Status Solidi B* **224** 67 (2001)
31. Shimizu K T et al. *Phys. Rev. B* **63** 205316 (2001)
32. Sugisaki M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 958 (2002)
33. Shimizu K T et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 117401 (2002)
34. Verberk R, van Oijen A M, Orrit M *Phys. Rev. B* **66** 233202 (2002)
35. Ambrose W P, Basché Th, Moerner W E *J. Chem. Phys.* **95** 7150 (1991)
36. Moerner W E et al. *J. Phys. Chem.* **98** 7382 (1994)
37. Anderson P W, Halperin B I, Varma C *Philos. Mag.* **25** 1 (1972)
38. Phillips W A *J. Low Temp.* **13** 351 (1972)
39. Boiron A-M et al. *Chem. Phys.* **247** 119 (1999)
40. Вайнер Ю Г и др. *Оптика и спектроскоп.* **94** 926 (2003)
41. Мандель Л, Вольф Э *Оптическая когерентность и квантовая оптика* (М.: Физматлит, 2000)
42. Mandel L *Opt. Lett.* **4** 205 (1979)
43. Mandel L *Proc. Phys. Soc. London* **72** 1037 (1958)
44. Kelley P L, Kleiner W H *Phys. Rev.* **136** A316 (1964)
45. Kim M S, Knight P L *Phys. Rev. A* **36** 5265 (1987)
46. Barkai E, Jung Y J, Silbey R *Phys. Rev. Lett.* **87** 207403 (2001)
47. Jung Y, Barkai E, Silbey R *J. Adv. Chem. Phys.* **123** 199 (2002)
48. Kim M S, Knight P L, Wodkiewicz K *Opt. Commun.* **62** 385 (1987)
49. Осадько И С *ЖЭТФ* **113** 1606 (1998)
50. Basché Th et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 1516 (1992)
51. Mollow B R *Phys. Rev. A* **12** 1919 (1975)
52. Осадько И С *ЖЭТФ* **98** 1045 (1990)
53. Zheng Y, Brown F L H *Phys. Rev. Lett.* **90** 238305 (2003)
54. Zheng Y, Brown F L H *J. Chem. Phys.* **119** 11814 (2003)
55. Осадько И С *ЖЭТФ* **128** 77 (2005)
56. Short R, Mandel L *Phys. Rev. Lett.* **51** 384 (1983)
57. Osad'ko I S, Yershova L B *J. Lumin.* **86** 211 (2000)
58. Verberk R, Orrit M *J. Chem. Phys.* **119** 2214 (2003)
59. Зайцев Н Н, Осадько И С *ЖЭТФ* **104** 4042 (1993)
60. Donskoi D V, Zaitsev N N, Osad'ko I S *Chem. Phys.* **176** 135 (1993)
61. Осадько И С *ЖЭТФ* **109** 805 (1996)
62. Осадько И С *ЖЭТФ* **116** 962 (1999)
63. Osad'ko I S, Yershova L B *J. Chem. Phys.* **112** 9645 (2000)
64. Osad'ko I S, Yershova L B *J. Lumin.* **87–89** 184 (2000)
65. Kilin S Ya et al. *Phys. Rev. A* **57** 1400 (1998)
66. Dalibard J, Castin Y, Mølmer K *Phys. Rev. Lett.* **68** 580 (1992)
67. Geva E, Skinner J L *J. Phys. Chem. B* **101** 8920 (1997)
68. Geva E, Skinner J L *J. Chem. Phys.* **109** 4920 (1998)
69. Plakhotnik T *J. Lumin.* **83–84** 221 (1999)
70. Makarov D E, Metiu H J *J. Chem. Phys.* **115** 5989 (2001)
71. Dum R, Zoller P, Ritsch H *Phys. Rev. A* **45** 4879 (1992)
72. Wang J, Wolynes P J *J. Chem. Phys.* **110** 4812 (1999)
73. Cao J *J. Chem. Phys. Lett.* **327** 38 (2000)
74. Gardiner C W, Parkins A S, Zoller P *Phys. Rev. A* **46** 4363 (1992)
75. Reynaud S *Ann. Phys. (Paris)* **8** 315 (1983)
76. Barsegov V, Chernyak V, Mukamel S *J. Chem. Phys.* **116** 4240 (2002)
77. Barkai E, Silbey R, Zumofen G *Phys. Rev. Lett.* **84** 5339 (2000)
78. Naumov A V et al. *Phys. Rev. B* **63** 212302 (2001)
79. Maier H et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 5252 (1995)
80. Осадько И С, Лобанов А Н *Оптика и спектроскоп.* **99** 306 (2005)
81. Osad'ko I S, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 4, Eds V M Agranovich, R M Hochstrasser) (Amsterdam: North-Holland, 1983)
82. Osad'ko I S *Phys. Rep.* **206** 43 (1991)
83. Gladenkova S N, Osad'ko I S *Chem. Phys. Lett.* **187** 628 (1991)
84. Vainer Yu G et al. *J. Chem. Phys.* **116** 8959 (2002)
85. Anderson P W *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 316 (1954)
86. Klauder J R, Anderson P W *Phys. Rev.* **125** 912 (1962)
87. Reinecke T L *Solid State Commun.* **32** 1103 (1979)
88. Bai Y S, Fayer M D *Phys. Rev. B* **39** 11066 (1989)
89. Reilly P D, Skinner J L *J. Chem. Phys.* **101** 959, 965 (1994)
90. Osad'ko I S, Khots E V *Single Mol.* **3** 236 (2002)
91. Осадько И С, Хоц Е В *Оптика и спектроскоп.* **94** 949 (2003)
92. Осадько И С *ЖЭТФ* **120** 991 (2001)
93. Osad'ko I S, Yershova L B *J. Chem. Phys.* **111** 7652 (1999)
94. Zilker S J, Haarer D *Chem. Phys.* **220** 167 (1997)
95. Hannig G et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **291** 11 (1996)
96. Tchenio P, Myers A B, Moerner W E *J. Lumin.* **56** 1 (1993)
97. Fleury L et al. *J. Lumin.* **56** 15 (1993)
98. Kozankiewicz B, Bernard J, Orrit M *J. Chem. Phys.* **101** 9377 (1994)
99. Naumov A V et al. *J. Chem. Phys.* **116** 8132 (2002)
100. Вайнер Ю Г и др. *Оптика и спектроскоп.* **94** 936 (2003)
101. Vainer Yu G et al. *J. Lumin.* **107** 287 (2004)
102. Mirzov O et al. *Chem. Phys. Lett.* **386** 286 (2004)
103. Осадько И С *ЖЭТФ* **123** 696 (2003)
104. Harrison N T et al. *Phys. Rev. B* **53** 15815 (1996)
105. Swager T M, Gil C J, Wrighton M S *J. Phys. Chem.* **99** 4886 (1995)
106. Осадько И С, Чигирев А Р *ФТТ* **23** 538 (1981)
107. Efros Al L, Rosen M *Phys. Rev. Lett.* **78** 1110 (1997)
108. Cichos F, Martin J, von Borczyskowski C *Phys. Rev. B* **70** 115314 (2004)
109. Cichos F, Martin J, von Borczyskowski C *J. Lumin.* **107** 160 (2004)
110. Осадько И С *Письма в ЖЭТФ* **79** 522 (2004)
111. Osad'ko I S *Chem. Phys.* **316** 99 (2005)
112. Krauss T D, Brus L E *Phys. Rev. Lett.* **83** 4840 (1999)
113. Krauss T D, O'Brien S, Brus L E *J. Phys. Chem. B* **105** 1725 (2001)

Blinking fluorescence of single molecules and semiconductor nanocrystals

I.S. Osad'ko

*P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-495) 132-68 34
E-mail: osadko@sci.lebedev.ru*

Fluorescence fluctuation studies of the quantum dynamics of individual molecules and semiconductor nanocrystals are reviewed. Theoretical fundamentals of photon emission by a single nanoparticle driven by a continuous wave laser beam are discussed. It is shown that the inherently single-molecule phenomenon of fluorescence fluctuations provides a fundamentally new means for studying the quantum dynamics of nanoparticles. The use of theory for analyzing the fluorescence fluctuations of an individual polymer molecule and a semiconductor nanocrystal is demonstrated, and how this leads to a corresponding microscopic model is illustrated.

PACS numbers: **33.50.-j**, **33.70.-w**, **78.67.-w**

Bibliography — 113 references

Received 11 October 2004, revised 4 April 2005

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (1) 23–57 (2006)

Physics–Uspekhi **49** (1) (2006)