

PACS numbers: 61.43.-j, 78.47.-p, 78.55.-m  
DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903n.0322

## Одиночные молекулы как спектральные нанозонды для диагностики динамических процессов в твёрдых средах

А.В. Наумов, Ю.Г. Вайнер

В докладе приведён краткий обзор результатов работ, направленных на развитие и использование метода *спектроскопии одиночных молекул* (СОМ) для исследования динамических процессов в неупорядоченных твердотельных средах.

Первые оптические эксперименты по детектированию одиночных квантовых систем были проведены в середине 1970-х годов в газовой фазе с разрежёнными атомными пучками и одиночными ионами в электромагнитных ловушках [1]. Важным шагом на пути к регистрации спектров *одиночных молекул* (ОМ) в конденсированных средах явилось развитие методов селективной лазерной спектроскопии примесного центра: метода возбуждения тонкоструктурных спектров флуоресценции и метода выжигания стабильных спектральных провалов [2]. Следует отметить, что оба отмеченных научных направления получили начало в Институте спектроскопии РАН.

Первое экспериментальное наблюдение электронных спектров *поглощения* одиночных хромофорных молекул, введённых в твердотельную матрицу, осуществили W.E. Moerner и L. Kador в 1989 г. [3]. Вскоре после этого, в 1990 г., M. Orrit и J. Bernard показали, что при регистрации индивидуальных спектров ОМ методом *возбуждения спектров флуоресценции* в оптическом диапазоне отношение сигнала к шуму радикально увеличивается по сравнению с таковым в случае регистрации спектров поглощения [4]. Возможность прямого измерения оптических спектров ОМ в твердотельных матрицах открыла путь к постановке множества экспериментов. С этого времени начались систематические исследования конденсированных сред с применением метода СОМ (см. [5] и приведённые там ссылки). Это направление исследований бурно развивается и сейчас. Так, согласно базе данных Института научной информации (ISI, США) "Web of Science", только за 2007 г. в учитываемых "Web of Science" научных изданиях было опубликовано более 1300 работ, посвящённых данной тематике.

Одним из наиболее перспективных направлений СОМ в исследованиях свойств конденсированных сред является использование примесных изолированных молекул в качестве спектральных нанозондов для получения информации о динамических процессах в локальном окружении этих молекул. Основная идея указанного подхода заключается в том, что параметры электронного перехода примесной хромофорной молекулы, внедрённой в твердотельную матрицу, весьма чувствительны к параметрам локального окружения молекулы. Практическая безынерционность такого спектрального зонда позволяет проводить исследования с предельно высоким (вплоть до нескольких фемтосекунд) временным разрешением, а малость размеров зонда даёт возможность получать информацию о среде в нанометровой шкале. Как следствие, оптические спектры примесных

молекул содержат уникальные данные о локальной структуре матрицы, а главное, о динамических процессах, протекающих в ближайшем окружении таких молекул.

Важнейшее преимущество СОМ состоит в том, что данный метод позволяет полностью устранить эффект ансамблевого усреднения по большому числу примесных центров, присущий традиционным методам селективной лазерной спектроскопии. Более того, в отличие от известных методов исследования динамики твердотельных сред (основанных на акустических, термодинамических измерениях или на регистрации спектров комбинационного рассеяния света, неупругого нейтронного рассеяния и др.), СОМ позволяет исследовать динамические процессы на уровне отдельных молекул и, таким образом, почти полностью устранить усреднение по объёму исследуемого образца. Принципиально важную роль данное преимущество играет при исследовании сильно неупорядоченных твердотельных сред (стёкла, полимеры, поликристаллы, наноструктурированные объекты, биологические среды и другие сложные системы), поскольку в таких средах вследствие значительной микроскопической неоднородности вещества параметры и природа локальной динамики в различных точках образца могут кардинально различаться.

Остановимся подробнее на основных представлениях о низкотемпературной динамике неупорядоченных твердотельных сред. Многочисленные исследования продемонстрировали, что при низких температурах динамические характеристики таких сред резко отличаются от соответствующих свойств кристаллов. Оказалось также, что наблюдаемые аномальные свойства неупорядоченных сред имеют весьма универсальный характер и практически не зависят от конкретной структуры и химического состава вещества. По этой причине в специальной литературе разнообразие неупорядоченные среды часто стали называть просто стёклами.

В 1971 г. [6, 7] была предложена плодотворная идея о существовании в неупорядоченных твердотельных средах специфических для них элементарных низкоэнергетических возбуждений — *туннелирующих двухуровневых систем* (ДУС). Согласно предложенной в этих работах модели, названной стандартной моделью низкотемпературных стёкол, при температурах  $T < 1$  К прыжки в ДУС (инициируемые фононами туннельные переходы групп атомов или молекул между двумя нижними уровнями в двухъямных энергетических потенциалах) вносят основной вклад в динамику стёкол.

Модель ДУС позволила описать большинство из наблюдаемых при  $T < 2-3$  К динамических явлений в стёклах. Аномальные динамические свойства стёкол, проявляющиеся при более высоких температурах (вплоть до нескольких десятков кельвинов), обычно связывают с наличием в неупорядоченных твердотельных средах *квазилокализованных низкочастотных колебательных мод* (НЧМ) (см., например, [8–12]), которые можно рассматривать как колебания групп атомов или молекул в одноямном потенциале.

Модель *мягких потенциалов* (МП) описывает ДУС и НЧМ в рамках единого подхода [13, 14], и её можно рассматривать как обобщение моделей ДУС и НЧМ. Модель МП позволяет описать динамику стёкол в более широком диапазоне температур, чем стандартная модель стёкол. Однако эта модель, которая находит всё

большее признание среди исследователей, так же как и модель ДУС, носит чисто феноменологический характер и не может описать все наблюдаемые в стёклах динамические явления.

Для описания влияния прыжков в ДУС на частоту электронного перехода (и, следовательно, на оптический спектр) примесной молекулы широко используют весьма простую модель, названную *стохастической моделью случайных прыжков* [15]. Для более строгого рассмотрения взаимодействия ДУС–хромофорная молекула в ряде работ используют динамический подход (см., например, [16]). В стохастической модели переходы в близлежащих к хромофорной молекуле ДУС приводят к прыжкам частоты электронного перехода этой молекулы. Собственная частота ОМ в момент времени  $t$  определяется совокупностью *независимых* переходов во всех окружающих её ДУС:

$$\omega(t) = \omega_0 + \sum_j \zeta_j(t) \nu_j, \quad (1)$$

где стохастическая переменная  $\zeta_j(t) = 0$  ( $\zeta_j(t) = 1$ ), если  $j$ -я ДУС в момент  $t$  находится в основном (возбуждённом) состоянии;  $\omega_0$  — частота 0–0-перехода ОМ при условии, что все ДУС, взаимодействующие с ОМ, находятся в основном состоянии. В случае дипольного характера взаимодействия ДУС–хромофорная молекула величина  $\nu_j$  выражается как

$$\nu_j \sim \frac{\Delta \mathbf{M}_j \Delta \mathbf{M}_{\text{ОМ}}}{r_j^3} = 2\pi A \frac{A_j \varepsilon_j}{E_j r_j^3}, \quad (2)$$

где  $\Delta \mathbf{M}_j$  — изменение дипольного момента ДУС, вызванное её прыжком,  $\Delta \mathbf{M}_{\text{ОМ}}$  — изменение дипольного момента примесной молекулы вследствие её перехода из основного состояния в возбуждённое,  $r_j$  — расстояние между ДУС и примесной молекулой,  $A$  — константа взаимодействия ДУС–хромофор,  $\varepsilon_j$  — ориентационный параметр,  $A_j$  — параметр асимметрии ДУС,  $E_j$  — энергия расщепления ДУС.

В эксперименте взаимодействие ОМ с активной ДУС проявляется (в зависимости от соотношения между характерной частотой прыжков и временем измерения) как спектральные прыжки или уширение спектральных линий, а также в виде расщепления спектра.

Наблюдаемая ширина отдельного спектрального пика определяется взаимодействием хромофора с возбуждениями колебательного типа (НЧМ и акустические фононы) и с большим количеством удалённых ДУС. Квадратичное электрон-фононное взаимодействие хромофора с НЧМ приводит к однородному уширению  $\Gamma$  и частотному сдвигу спектральных пиков в спектре ОМ. Уширение  $\Gamma$  обычно описывают формулой [16], справедливой в случае слабой связи НЧМ–хромофор:

$$\Gamma = \frac{w \exp(-\Delta E/kT)}{[1 - \exp(-\Delta E/kT)]^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta E$  — энергия НЧМ;  $w$  — константа квадратичного взаимодействия НЧМ–хромофор;  $k$  — постоянная Больцмана. Таким образом, форма спектра примесной молекулы, а также температурная и временная зависимости его характеристик содержат информацию о параметрах элементарных возбуждений в локальном окружении этой молекулы и взаимодействии этих возбуждений с данной молекулой.

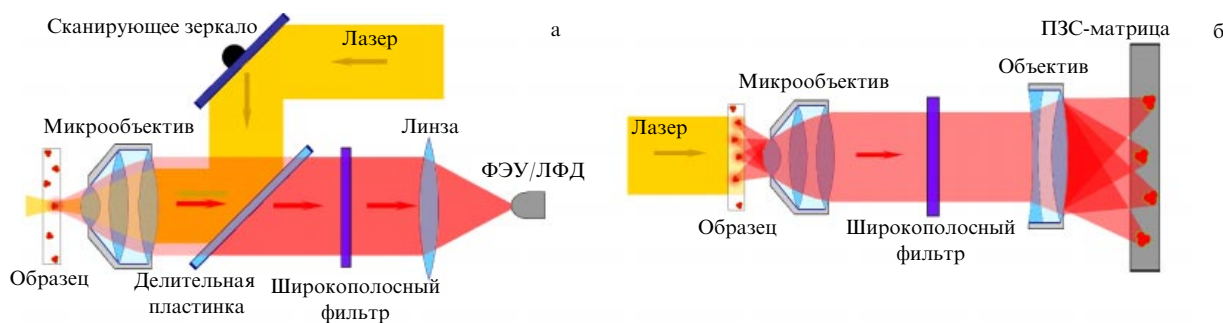
Несмотря на значительные усилия, предпринятые в изучении низкотемпературной динамики стёкол, большинство вопросов принципиального характера в этой области остаётся открытым. В первую очередь, это касается микроскопической природы динамических процессов, протекающих в таких средах (в частности, микроскопической природы ДУС и НЧМ). Остаются открытыми вопросы о границах применимости предложенных моделей (подавляющее большинство которых носит феноменологический характер), о наблюдаемых в ряде экспериментов явлениях, которые не удаётся описать в рамках этих моделей, а также вопрос о связи локальной динамики стёкол с конкретной структурой и химическим составом изучаемой среды.

Спектроскопия одиночных молекул открыла уникальные возможности для существенного прогресса в прояснении перечисленных вопросов, поскольку СОМ позволяет исследовать динамику среды на уровне отдельных молекул (вплоть до измерения индивидуальных параметров одиночных элементарных возбуждений). Так, уже первые измерения [17] спектров ОМ в аморфном полимере, проведённые в 1994 г., предоставили первое прямое экспериментальное доказательство существования туннелирующих ДУС в таких средах.

К сожалению, развитие СОМ как метода исследования динамики сложных неупорядоченных твердотельных систем встретилось с рядом существенных трудностей. Это, в первую очередь, низкое значение реализуемого в таких измерениях отношения сигнала к шуму, определяемое малостью световых сигналов, регистрируемых от одной молекулы, паразитное излучение матрицы, наличие фононных крыльев в индивидуальных спектрах молекул и, как результат, довольно длительное время, необходимое для надёжной регистрации сигнала. Трудности были связаны также с ограниченностью числа примесных систем, в которых удавалось зарегистрировать спектры ОМ. Значительные проблемы возникали при анализе и интерпретации спектров. В частности, серьёзные проблемы появлялись при попытках корректной статистической обработки измеренных спектров ОМ вследствие недостаточной разработанности соответствующих методик.

В цикле работ 2000–2008-х годов, обсуждаемых в этом докладе, нам удалось существенно развить методику регистрации спектров ОМ и целый ряд методик анализа получаемых данных, в том числе методику многоканальной регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ и компьютерной обработки получаемых изображений этих молекул, а также методику статистического анализа параметров большого числа спектров ОМ. Это позволило устранить многие принципиальные проблемы использования СОМ для изучения динамики примесных твердотельных сред и тем самым достичь значительного прогресса в изучении основных закономерностей низкотемпературной динамики в неупорядоченных твердотельных средах (органических стёклах и полимерах).

Вплоть до последнего времени в экспериментах по регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ в твердотельных средах обычно применяли схемы регистрации сигналов с одноканальным фотоприёмником [18], в качестве которого использовались фотоэлектронный умножитель либо лавинный фотодиод. В последние годы экспериментальные установки СОМ для измерений



**Рис. 1.** Схемы регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ: (а) одноканальная схема с использованием фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) или лавинного фотодиода (ЛФД), (б) многоканальная схема с высокочувствительным матричным фотодетектором на основе охлаждаемой ПЗС-матрицы (ПЗС — прибор с зарядовой связью).

при низких температурах стали строить на основе конфокального микроскопа. Типичная схема установки с одноканальной фоторегистратией в конфокальном режиме изображена на рис. 1а. Для возбуждения спектра флуоресценции используется, как правило, одночастотный перестраиваемый лазер, луч которого фокусируется на образце посредством светосильного микрообъектива. Флуоресцентное излучение собирается с помощью этого же микрообъектива и направляется на систему фоторегистратии. Широкополосный интерференционный фильтр и/или отрезающие светофильтры отсекают рассеянное лазерное излучение с несмещённой частотой и пропускают стоксову компоненту спектра флуоресценции детектируемых молекул. Далее излучение направляется на фоточувствительную поверхность одноканального фотоприемника.

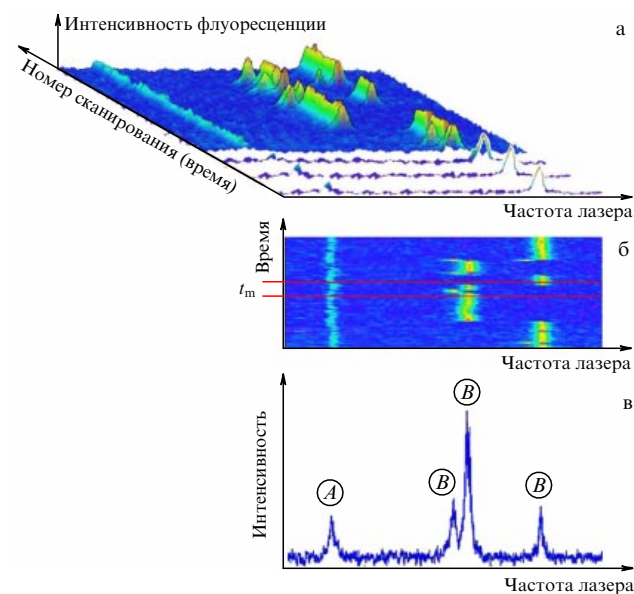
Обычно в эксперименте регистрируют *спектры возбуждения флуоресценции* ОМ (зависимость интегральной интенсивности флуоресцентного свечения ОМ от частоты возбуждающего лазерного излучения), который можно рассматривать как эквивалент спектра поглощения. Перестройка для измерений на другом участке образца в такой схеме осуществляется перемещением образца или с помощью сканирующего зеркала.

Спектры ОМ в аморфных средах при низких температурах могут состоять из нескольких пиков и случайным образом изменяться во времени. Сложная и во многом случайная форма спектров ОМ вызывается переходами в ближайших ДУС и любыми другими структурными перестройками в матрице в локальном окружении молекулы. Гораздо более информативным и удобным способом измерения таких спектров является использование техники многократной повторяющейся регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ в выбранном спектральном диапазоне [19]. Результаты таких измерений обычно представляют в виде двумерной картины (2D-plot) — своеобразной временной топограммы измеренных спектров (рис. 2).

Анализ такой двумерной картины позволяет однозначно идентифицировать принадлежность спектральных пиков различным ОМ [20–22]. Действительно, переход в одной из ДУС, достаточно "сильно взаимодействующей" с данной молекулой, проявляется в виде одновременного и одинакового прыжка во всех спектральных пиках, принадлежащих спектру этой ОМ. В то же время такой переход либо практически не проявляется в спектрах других молекул, поскольку они, как правило,

находятся достаточно далеко от рассматриваемой ДУС, либо проявляется в виде сдвигов, отличающихся от указанного величиной смещения. Таким образом, на двумерной картине может быть выделен *спектральный след* (spectral trail), часто называемый также *спектральной траекторией*, соответствующий временной эволюции индивидуального спектра выделенной молекулы.

Анализ спектральных траекторий предоставляет важную информацию о временных процессах в матрице и изменениях её параметров в *локальном окружении* наблюдаемой хромофорной молекулы. Так, например, как показано в работах [20–22], временное поведение (уширение, прыжки частоты и расщепление спектраль-



**Рис. 2.** (а, б) Временная эволюция регистрируемых многократно при  $T = 2$  К спектров одиночных молекул ТБТ, внедрённых в ПИБ. Результаты измерений представлены в виде трёхмерного (а) и двумерного (б) изображений. Цветовая гамма на рис. а и б соответствует интенсивности флуоресценции. Спектр молекулы А не испытывает заметных прыжков за время наблюдения. Спектр молекулы В испытывает "прыжки" между четырьмя спектральными положениями (взаимодействие с двумя близкими активными ДУС). (в) Результирующий интегральный спектр, который представляет собой сумму всех спектров во временном интервале  $t_m = 120$  с, указанном на рис. б горизонтальными линиями. Суммарный спектр соответствует двум молекулам: А (синглет) и В (триплет).

ных линий) наблюдаемых спектральных траекторий примесных молекул тетра-tert-бутилгеррилена (ТБТ), введённых в аморфный полиизобутилен (ПИБ), хорошо описывается стандартной моделью стёкол. А именно, расщепление или прыжки частоты наблюдаемых спектральных линий ОМ между  $2^N$  спектральными положениями (см. рис. 2) могут быть объяснены взаимодействием наблюдаемой молекулы с  $N$  близкорасположенными ДУС, переходы в которых приводят к соответствующим изменениям частоты спектральной линии. В свою очередь, наблюдаемое уширение спектральных линий может быть объяснено взаимодействием примесной молекулы с колебательными возбуждениями матрицы и с большим количеством удалённых от молекулы ДУС, взаимодействие с которыми приводит к незначительным (по сравнению с наблюдаемой шириной) спектральным прыжкам спектра.

Наблюдаемые в низкотемпературных экспериментах в неупорядоченных средах спектральные траектории ОМ могут демонстрировать сложное поведение, которое не всегда может быть объяснено в рамках стандартной модели стёкол. Так, например, в [22] зарегистрированы случаи, когда ОМ взаимодействует с двумя ДУС, которые, в свою очередь, взаимодействуют друг с другом. В ряде случаев зарегистрированы спектральные следы, свидетельствующие о существовании трёхуровневых систем в неупорядоченных твердотельных средах, а также спектральные следы, проявляющиеся в непрерывных дрейфах спектра ОМ по частоте.

Беспрецедентным источником информации о локальной динамике матрицы может служить температурная зависимость параметров спектров ОМ. На рисунке 3 представлены примеры спектральных следов и соответствующие интегральные спектры одной и той же ОМ, измеренные при различных температурах. При  $T = 7$  К активируются переходы в ДУС, которые вызывают значительные прыжки спектра между его двумя положениями. В диапазоне температур между 7 и 8 К характерная скорость таких прыжков значительно увеличивается. При дальнейшем увеличении температуры прыжки спектральных линий маскируются сильным уширением, вызванным взаимодействием ОМ с НЧМ. Наблюдается также сдвиг спектра ОМ с возрастанием температуры.

Как было показано в работах [23–26], анализ температурной зависимости параметров спектров ОМ позволяет определить не только локальные, но и индивидуальные параметры одиночных элементарных возбуждений неупорядоченной среды. Так, например, в работе [23] с помощью анализа температурной зависимости отношения интенсивностей двух спектральных компонент в спектре ОМ, расщеплённого в результате взаимодействия выбранной ОМ с ДУС, испытывающей быстрые (по сравнению с временем измерения) прыжки, была определена асимметрия этой ДУС (разность энергий основного и возбуждённого состояний). Обнаружено также, что существуют ДУС, в которых заселённости энергетических уровней не подчиняются статистике Больцмана. Анализ влияния внешнего электрического поля на спектр ОМ, взаимодействующей с ДУС, проведённый в [27], позволил измерить весь набор индивидуальных параметров одиночной ДУС: параметр туннелирования, асимметрию и электрический дипольный момент.

В работах [24–26] анализ индивидуальных температурных зависимостей ширин  $\Gamma(T)$  спектральных пиков

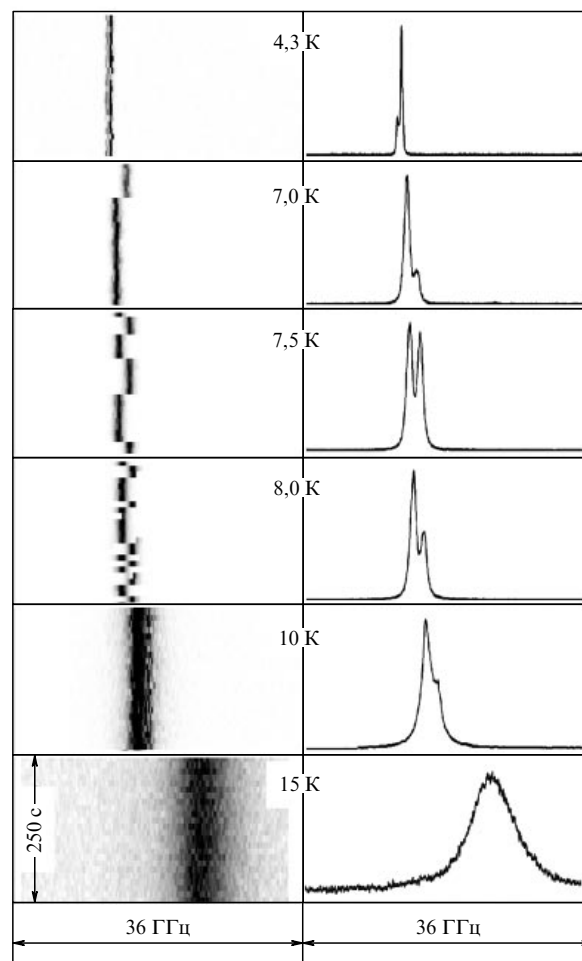


Рис. 3. Спектральные следы (в левой части рисунка) и соответствующие суммарные спектры (в правой части рисунка) одной и той же одиночной молекулы ТБТ в ПИБ при различных температурах. (Из работы [25].)

ОМ позволил получить данные о локальных параметрах НЧМ в ближайшем окружении наблюдаемых примесных молекул ТБТ в аморфном ПИБ. Для этого анализировались зависимости  $\Gamma(T)$ , измеренные в диапазоне температур от нескольких единиц и до нескольких десятков кельвинов, в котором преобладает вклад в процессы уширения спектров ОМ от взаимодействия с НЧМ. Локальные параметры (частота НЧМ и константа квадратичного взаимодействия этой моды с данной молекулой) определялись посредством аппроксимации каждой измеренной зависимости  $\Gamma(T)$  по формуле (3). Было обнаружено, что частоты НЧМ в изучаемой системе обладают значительной дисперсией, что можно рассматривать как следствие локализованной природы НЧМ в этой среде.

Как можно видеть из приведённых выше примеров, применение СОМ для измерения локальных параметров твердотельных сред открывает уникальные возможности для прямого наблюдения динамических процессов в таких средах на микроуровне (вплоть до регистрации элементарных квантово-механических явлений). Такие измерения, несомненно, представляют большой интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Особенно актуальными они являются в случае сред, характеризующихся сильной локальной неоднородностью.

Для того чтобы правильно связать измеренные локальные параметры твердотельной среды с её макроскопическими (функциональными) характеристиками, структурой и химическим составом, а также провести корректное сравнение результатов измерений таких параметров с теоретическими оценками, должны быть известны усреднённые величины указанных параметров. Широкие возможности для определения этих величин открывает статистический анализ данных о параметрах спектров ОМ, полученных из большого числа таких спектров. Впервые эта идея была реализована нами в серии работ [20, 21, 28–31]. Был развит подход, основанный на использовании концепции моментов и производных от них функций — кумулянтов — для количественного описания сложных по форме спектров ОМ в неупорядоченных твердотельных средах при низких температурах.

В работах [20, 21] измерены и рассчитаны распределения первых четырёх моментов спектров ОМ (спектральных сдвигов, обобщённых ширин, асимметрии и пиковатости спектров). Полученные распределения сравнивались с распределениями моментов модельных спектров ОМ для этой же системы, рассчитанных в рамках стохастической теории спектров ОМ в низкотемпературных стёклах [32]. Это позволило оценить минимальное расстояние между примесной молекулой и ДУС и таким образом получить информацию о минимальном размере ДУС в изучаемой системе. Кроме того, проведённый анализ позволил определить параметры дисперсии значений константы взаимодействия ДУС–ОМ.

В работах [28–30] показано, что распределения первых двух кумулянтов спектров ОМ в примесной системе ТБТ в ПИБ при  $T = 2$  К удовлетворительно описываются в рамках статистики Лёви (функциями Лоренца и Смирнова для распределений первого и второго кумулянтов соответственно). Как показано в теоретической работе [33], это свидетельствует о справедливости основных предположений стандартной модели ДУС о диполь-дипольном характере взаимодействия хромофор–ДУС, а также о равномерном распределении ДУС в пространстве. Оригинальная методика анализа распределений моментов спектров ОМ, развитая и реализованная в [31], позволила (на примере аморфной системы ТБТ в ПИБ при  $T = 2$  К) определить характерные расстояния (зоны), в пределах которых взаимодействие между ДУС и примесной молекулой приводит в основном либо к расщеплению, либо к уширению спектра, а также расстояние, при превышении которого это взаимодействие практически не обнаруживается.

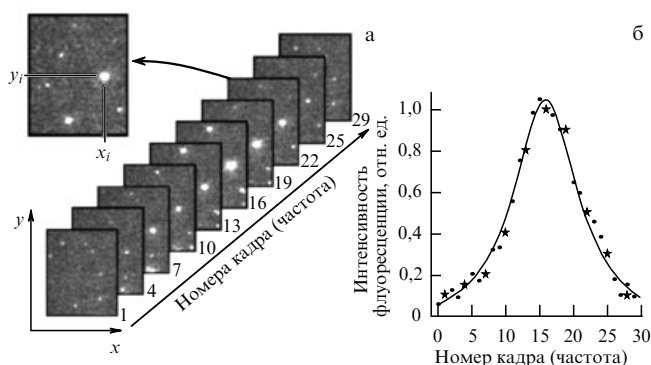
Следует отметить, что во всех исследованиях, связанных со статистическим анализом параметров спектров ОМ, возникает проблема статистической достоверности результата [34]. Особенно острый характер эта проблема приобретает при использовании традиционной одноканальной схемы регистрации (рис. 1а), в которой измерение статистически достоверного числа спектров различных ОМ требует огромного времени, что не всегда реализуемо. Кроме того, при таких измерениях переход от одной точки образца к другой требует некоторого времени, что не позволяет проводить одновременные наблюдения локальных динамических характеристик в разных точках образца. Решить указанные проблемы позволяет использование многоканальной схемы измерения, основанной на схеме люминесцентного микро-

скопа с многоканальным фотоприемником (рис. 1б). В такой схеме изображения всех ОМ, попадающих в поле зрения микрообъектива, регистрируются одновременно с помощью матричного детектора. Указанная схема позволяет осуществлять параллельный синхронный контроль за спектральными характеристиками всех ОМ, частоты электронных переходов которых лежат в выбранном частотном диапазоне измерений.

Многоканальная регистрация спектров ОМ в твердотельных средах впервые была реализована в работах, выполненных в 1998–2000 гг. в Швейцарской высшей технической школе Цюриха (ETH Zurich) [35]. Однако использование разработанной аппаратуры на практике было затруднено по ряду причин: а) матричные детекторы в то время обладали низкой предельной чувствительностью и высокими шумами; б) электронное и компьютерное оборудование не позволяло обеспечить разумное временное разрешение эксперимента; в) регистрация значительного количества спектров ОМ требовала большого дискового пространства (несколько десятков гигабайт); г) обработка измеренных данных занимала слишком большое время, даже при использовании специализированных электронно-вычислительных рабочих станций. Все эти проблемы приобретали катастрофический характер при попытках провести параллельные измерения спектральных следов большого числа ОМ в твердотельных средах. Как следствие, разработанная методика и сконструированная аппаратура не получили широкого распространения.

Появление высокочувствительных ПЗС-камер с внутренним размножением электронов и низкими шумами, значительное повышение производительности ЭВМ, возможность быстрой записи/обработки значительных массивов данных и, что наиболее важно, разработка оригинальных алгоритмов автоматического распознавания флуоресцентных изображений ОМ позволили нам реализовать технику многоканальной регистрации спектральных следов ОМ с помощью люминесцентного микроскопа на качественно новом уровне. Разработанная техника открыла новые возможности и позволила нам получить ряд принципиально новых результатов, которые обсуждаются ниже. В работах [36–38] была предложена и развита методика измерений частотного спектра НЧМ (плотности колебательных состояний (ПКС)) в твердотельных средах по спектрам ОМ, внедряемых в изучаемую среду. Для этого измерялись и анализировались индивидуальные температурные зависимости ширин отдельных спектральных пиков большого числа примесных молекул.

При каждой температуре флуоресцентные изображения детектируемых ОМ регистрировались синхронно с перестройкой частоты лазерного источника в выбранном спектральном диапазоне в виде последовательности видеокладов с ПЗС-камеры. Оцифрованные видеоклады сохранялись в постоянном запоминающем устройстве компьютера в виде массива данных, которые использовались для дальнейшего анализа. Индивидуальные спектры возбуждения флуоресценции ОМ, наблюдаемых в поле зрения микрообъектива с достаточно высоким отношением сигнала к шуму, извлекались из сохраненных данных с использованием специально разработанной компьютерной программы. Существенно, что данная процедура реализовывалась автоматически. Программа определяла местоположения групп рядом рас-



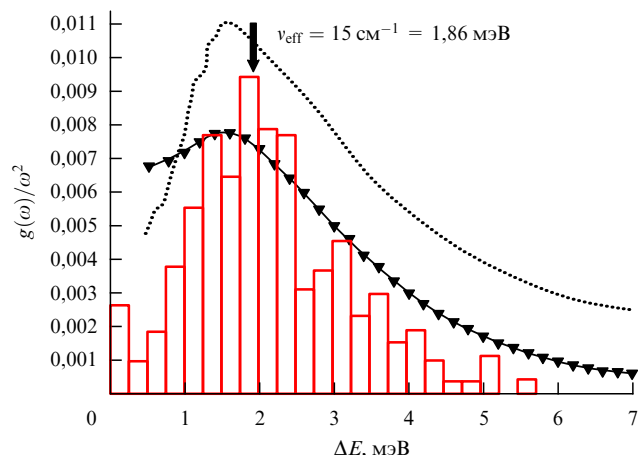
**Рис. 4.** Иллюстрация процедуры извлечения спектра ОМ из последовательности видеокадров. (а) Идентификация люминесцентных изображений одной и той же одиночной молекулы при сканировании частоты лазера. (б) Спектр возбуждения флуоресценции выбранной  $i$ -й молекулы с координатами  $x_i$ ,  $y_i$  (точки) и его аппроксимация функцией Лоренца (кривая). Звездочки соответствуют видеокадрам, изображенным на рис. а. (Из работы [37].)

положенных пикселей ПЗС-матрицы, сигналы которых давали всплеск на некоторой частоте возбуждения лазера, который мог быть интерпретирован как спектральный пик на этой частоте (рис. 4). Каждая такая группа пикселей соотносится с люминесцентным изображением некоторой ( $i$ -й) ОМ. Зависимость интенсивности сигналов флуоресценции, зарегистрированной данной группой пикселей, от номера кадра (т.е. от частоты возбуждения) рассматривается программой как спектр возбуждения флуоресценции данной ОМ. Координаты изображения этой молекулы  $x_i$ ,  $y_i$  на ПЗС-матрице определяются как координаты центра тяжести расположения пикселей в данной группе (рис. 4а). Аппроксимация отдельных спектральных пиков в измеренном спектре ОМ функцией Лоренца позволяла определить ширину спектральной линии  $\Gamma_i$  данной ОМ (рис. 4б).

Для получения температурной зависимости ширины спектральных линий наблюдаемых ОМ измерения повторялись при разных температурах в диапазоне от 8–10 К до 30–40 К, где вклад НЧМ в уширение спектральных линий ОМ преобладает над вкладами других процессов. В ходе измерений осуществлялся специальный контроль за постоянством координат молекул при изменении температуры. Аппроксимация по формуле (3) каждой измеренной температурной зависимости позволяла определить локальные параметры НЧМ: энергию  $\Delta E_i$  и константу квадратичного взаимодействия  $w_i$  в ближайшей нанокрестности  $i$ -й ОМ.

С использованием развитой процедуры измерены энергетические спектры НЧМ для аморфного ПИБ и замороженного толуола, легированных молекулами ТБТ [36–38]. В работе [38] проведено сравнение измеренных энергетических спектров НЧМ с данными о ПКС (которые в литературе часто называют бозонным пиком), измеренными для чистого ПИБ и толуола методами неупругого нейтронного рассеяния, комбинационного рассеяния света (КРС) и неупругого ядерного рассеяния. Измеренный спектр НЧМ в работе [38] сравнивался также с эффективными значениями энергии НЧМ, измеренными для тех же матриц методом фотонного эха.

Достаточно хорошее согласие параметров измеренного спектра НЧМ с данными о ПКС (рис. 5), получен-



**Рис. 5.** Энергетический спектр НЧМ и бозонный пик в замороженном толуоле, измеренные с использованием трёх экспериментальных методов. Гистограммы — спектр НЧМ в замороженном толуоле, легированном молекулами ТБТ, измеренный методом СОМ. Треугольники — спектр ПКС (бозонный пик), измеренный для твёрдого толуола, легированного молекулами ферроцена, методом рассеяния на ядрах. Пунктирная кривая — спектр ПКС, измеренный в чистом толуоле при  $T = 7$  К методом КРС. Стрелкой показана эффективная (усредненная) энергия НЧМ, измеренная для твёрдого толуола, легированного молекулами цинк-октаэтилпорфина, методом фотонного эха. (Из работы [38].)

ными различными методами, позволяет сформулировать два важных вывода:

1) НЧМ, которые вызывают наблюдаемое уширение спектральных линий изолированных молекул ТБТ, внедряемых в ПИБ и толуол, имеют ту же микроскопическую природу, что и колебательные возбуждения, определяющие форму бозонного пика в непримесных ПИБ и толуоле;

2) внедрение в малой концентрации молекул ТБТ в ПИБ и толуол не приводит к заметному изменению наблюдаемой колебательной динамики в исследуемой матрице.

Разработанная методика быстрой многоканальной регистрации спектров ОМ и созданная аппаратура позволили решить ещё одну важную и сложную проблему — значительно облегчить поиск новых систем примесь–матрица, пригодных для регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ при низких температурах. Дело в том, что при использовании одноканальной схемы регистрации существует серьёзная проблема поиска ОМ как по координате в поле зрения микрообъектива, так и по частоте в пределах широкого неоднородного контура поглощения. Многоканальная регистрация флуоресцентных изображений существенно облегчает эту задачу, поскольку отпадает необходимость пространственного поиска ОМ в различных участках образца. Это открывает принципиально новые возможности в исследованиях спектральной динамики примесных твердотельных сред по спектрам ОМ.

Так, в работах [34, 39] впервые удалось зарегистрировать спектры ОМ в низкомолекулярных стёклах (замороженные растворы молекул ТБТ в обычном и дейтерированном толуоле). Получен неожиданный результат: на микроскопическом уровне динамические процессы в низкомолекулярных стёклах при  $T < 2$  К, в отличие от процессов в аморфных полимерах, не могут

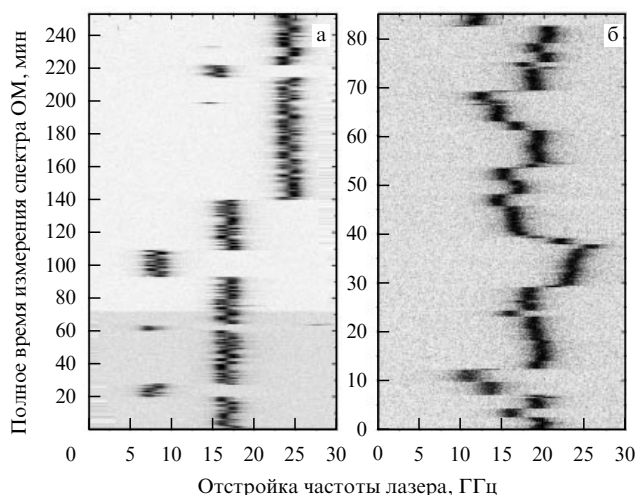


Рис. 6. Спектральные следы одиночных молекул ТБТ, введённых в (а) аморфный ПИБ и (б) замороженный раствор толуола, измеренные при  $T = 7$  К. (По данным из [38].)

быть адекватно описаны стандартной моделью стёкол. Был зарегистрирован дополнительный вклад в спектральную динамику, проявляющийся в виде непрерывных дрейфов и невоспроизводимых по частоте случайных прыжков спектров наблюдаемых ОМ (рис. 6). По-видимому, именно эти эффекты не позволили экспериментаторам зарегистрировать спектры ОМ в указанных жидкостях. Можно предположить, что причины неудачных попыток регистрации спектров ОМ и в других низкомолекулярных жидкостях, связаны с теми же эффектами.

Проведённый в работах [34, 39] анализ влияния степени дейтерирования молекул толуола (изотопического эффекта) на распределение ширины спектральных линий ОМ и энергетический спектр НЧМ показал, что динамика этой матрицы при  $T = 2$  К определяется возбуждениями туннельного типа, тогда как при  $T > 7$  К наблюдаемая динамика определяется возбуждениями колебательного типа.

Подводя итоги, следует заключить, что спектроскопия одиночных молекул представляет собой мощный инструмент для исследования динамики неупорядоченных твердотельных сред на локальном уровне. Разработанная методика быстрой многоканальной регистрации спектров одиночных молекул и созданная аппаратура, позволяющая реализовать оригинальные методы автоматической компьютерной обработки флуоресцентных изображений одиночных молекул, а также предложенные методики статистического анализа индивидуальных параметров большого числа измеренных спектров одиночных молекул открывают качественно новые возможности для исследования основных закономерностей и микроскопической природы динамических процессов в твёрдых телах.

Авторы выражают благодарность Л. Kador и М. Вауер, в сотрудничестве с которым проводилась часть исследований, рассмотренных в данном докладе. Работа осуществлялась при поддержке РФФИ (07-02-00206, 08-02-00147), Deutsche Forschungsgemeinschaft, Sonderforschungsbereich. А.В.Н. также благодарит за поддержку Министерство образования и науки РФ и

CRDF (проект BRNE), а также за поддержку грантом Президента РФ (МК-239.2007.2).

## Список литературы

1. Балыкин В И и др. *Письма в ЖЭТФ* **26** 492 (1977) [Balykin V I et al. *JETP Lett.* **26** 357 (1977)]
2. Персонов Р И, Альшиц Е И, Быковская Л А *Письма в ЖЭТФ* **15** 609 (1972) [Personov R I, Al'shchits E I, Bykovskaya L A *JETP Lett.* **15** 431 (1972)]; Гороховский А А, Каарли Р К, Ребане Л А *Письма в ЖЭТФ* **20** 474 (1974) [Gorokhovskii A A, Kaarli R K, Rebane L A *JETP Lett.* **20** 216 (1974)]; Kharlamov B M, Personov R I, Bykovskaya L A *Opt. Commun.* **12** 191 (1974)
3. Moerner W E, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **62** 2535 (1989)
4. Orrit M, Bernard J *Phys. Rev. Lett.* **65** 2716 (1990)
5. Kulzer F, Orrit M *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 585 (2004)
6. Anderson P W, Halperin B I, Varma C M *Philos. Mag.* **25** 1 (1972)
7. Philips W A *J. Low Temp. Phys.* **7** 351 (1972)
8. Elliott S R *Europhys. Lett.* **19** 201 (1992)
9. Laird B B, Schober H R *Phys. Rev. Lett.* **66** 636 (1991)
10. Schirmacher W, Diezemann G, Ganter C *Phys. Rev. Lett.* **81** 136 (1998)
11. Taraskin S N et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1255 (2001)
12. Gurevich V L et al. *Письма в ЖЭТФ* **76** 650 (2002) [*JETP Lett.* **76** 553 (2002)]
13. Карпов В Г, Клиггер М И, Игнатьев Ф Н *ЖЭТФ* **84** 760 (1983) [Karpov V G, Kligner M I, Ignat'ev F N *Sov. Phys. JETP* **57** 439 (1983)]
14. Паршин Д А *ФТТ* **36** 1809 (1994) [Parshin D A *Phys. Solid State* **36** 1811 (1994)]
15. Klauder J R, Anderson P W *Phys. Rev.* **125** 912 (1962); Reinecke T L *Solid. State Commun.* **32** 1103 (1979)
16. Осадко И С *Селективная спектроскопия одиночных молекул* (М.: Физматлит, 2000) [Osadko I S *Selective Spectroscopy of Single Molecules* (Berlin: Springer, 2003)]
17. Kettner R et al. *J. Phys. Chem.* **98** 6671 (1994)
18. Tamarat Ph et al. *J. Phys. Chem. A* **104** 1 (2000)
19. Ambrose W P, Moerner W E *Nature* **349** 225 (1991)
20. Naumov A V et al. *Phys. Rev. B* **63** 212302 (2001)
21. Naumov A V, Vainer Yu G, Bauer M, Kador L *J. Chem. Phys.* **116** 8132 (2002)
22. Вайнер Ю Г, Наумов А В, Вауер М, Кадор Л *Опт. и спектроск.* **94** 936 (2003) [Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *Opt. Spectrosc.* **94** 873 (2003)]
23. Bauer M, Kador L, Naumov A V, Vainer Yu G *J. Chem. Phys.* **119** 3836 (2003)
24. Naumov A V, Vainer Yu G, Bauer M, Kador L *Phys. Status Solidi B* **241** 3487 (2004)
25. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *J. Chem. Phys.* **122** 244705 (2005)
26. Наумов А В, Вайнер Ю Г *Изв. РАН, Сер. физ.* **70** 470 (2006) [Naumov A V, Vainer Yu G *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **70** 532 (2006)]
27. Bauer M, Kador L *J. Chem. Phys.* **118** 9069 (2003)
28. Barkai E et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 075502 (2003)
29. Barkai E et al. *J. Lumin.* **107** 21 (2004)
30. Вайнер Ю Г и др. *Опт. и спектроск.* **98** 806 (2005) [Vainer Yu G et al. *Opt. Spectrosc.* **98** 747 (2005)]
31. Вайнер Ю Г, Наумов А В *Опт. и спектроск.* **98** 814 (2005) [Vainer Yu G, Naumov A V *Opt. Spectrosc.* **98** 747 (2005)]
32. Geva E, Skinner J L *J. Phys. Chem. B* **101** 8920 (1997)
33. Barkai E, Silbey R, Zumofen G *Phys. Rev. Lett.* **84** 5339 (2000)
34. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *J. Lumin.* **127** 213 (2007)
35. Bach H et al. *Opt. Mater.* **9** 376 (1999); Donley E A et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 2282 (1999)
36. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **97** 185501 (2006)
37. Наумов А В, Вайнер Ю Г *Изв. РАН, Сер. физ.* **72** 748 (2008) [Naumov A V, Vainer Yu G *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **72** 708 (2008)]
38. Vainer Yu G, Naumov A V, Kador L *Phys. Rev. B* **77** 224202 (2008)
39. Naumov A V, Vainer Yu G, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **98** 145501 (2007)