

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Спектроскопия органических молекул в твёрдых матрицах при низких температурах: от эффекта Шпольского к лазерной люминесцентной спектроскопии всех эффективно излучающих одиночных молекул

А.В. Наумов

60 лет назад, в 1952 г., Э.В. Шпольский и его сотрудники впервые наблюдали эффект возникновения квазилинейчатых спектров сложных органических соединений в специально подобранных растворителях при низких температурах. Спустя 20 лет, в 1972 г., коллективом под руководством Р.И. Персонова был обнаружен эффект лазерного возбуждения тонкоструктурных спектров люминесценции в твёрдых растворах органических красителей. Эти два открытия сыграли важнейшую роль в создании и развитии нового научного направления — селективной лазерной спектроскопии примесных молекул в твёрдых средах. Кульминацией развития этого направления стала техника спектроскопии и люминесцентной микроскопии одиночных молекул в конденсированных средах. К настоящему времени оптическая спектроскопия примесных молекул в твёрдых растворах стала одним из наиболее востребованных инструментов при решении широкого круга междисциплинарных задач в физике, физической химии, оптике и спектроскопии, биофизике, квантовой оптике, нанотехнологиях. В настоящей статье приводится краткий обзор развития данного направления, обсуждаются основные возможности разработанных методов и некоторые результаты проведённых исследований.

PACS numbers: 42.30. – d, 42.62. – b, 61.43. – j, 61.72. – y, 78.20. – e, 78.47. – p, 78.55. – m DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306f.0633

Содержание

1. Введение (633).
2. Спектроскопия примесного центра (635).
3. Эффект Шпольского (636).
4. Селективная лазерная спектроскопия (637).
5. Бесфононные спектральные линии (638).
6. Спектроскопия одиночных молекул (640).
 - 6.1. Основные принципы и история развития.
 - 6.2. Проявление динамики матрицы в спектрах одиночных молекул.
 - 6.3. Люминесцентная микроскопия одиночных молекул.
 - 6.4. Последовательно-параллельная регистрация пространственных координат, спектров и спектральных историй одиночных молекул в твёрдых матрицах.
 - 6.5. Спектроскопия всех эффективно излучающих одиночных молекул в макроскопическом объёме образца.

А.В. Наумов. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 142190 Троицк, Москва, Российская Федерация;
Московский педагогический государственный университет,
кафедра теоретической физики,
ул. М. Пироговская 29, 119992 Москва, Российская Федерация
E-mail: naumov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 15 сентября 2012 г.,
после доработки 10 марта 2013 г.

7. Нанодиагностика твёрдых сред по спектрам и флуоресцентным изображениям гигантских ансамблей одиночных примесных молекул (647).
 8. Заключение (649).
- Список литературы (650).

1. Введение

В 2012 г. оптическая спектроскопия примесного центра в конденсированных средах отметила сразу несколько юбилеев. 120 лет назад родился выдающийся отечественный учёный, главный редактор *УФН*, заведующий кафедрой теоретической физики Московского государственного педагогического института, лауреат государственной премии СССР профессор Э.В. Шпольский (см. фото на рис. 1). В 1932 г. родился известный ученик Шпольского, выдающийся отечественный спектроскопист, заведующий отделом молекулярной спектроскопии Института спектроскопии РАН, лауреат государственной премии СССР профессор Р.И. Персонов. Ещё два юбилея связаны с открытиями этих учёных: 60 лет назад Э.В. Шпольский и его сотрудники впервые наблюдали эффект возникновения квазилинейчатых спектров сложных органических соединений в специально подобранных растворителях при низких температурах, а спустя 20 лет, в 1972 г., коллективом под руководством Р.И. Персонова



Рис. 1. Э.В. Шпольский и Р.И. Персонов на кафедре теоретической физики Московского государственного педагогического института.

был обнаружен эффект лазерного возбуждения тонкоструктурных спектров люминесценции в твёрдых растворах органических красителей. Эти два открытия сыграли важнейшую роль в создании и развитии нового научного направления — селективной лазерной спектроскопии примесных молекул в твёрдых средах.

В 1993 г. в международном научном журнале *Journal of Physical Chemistry* была опубликована статья М. Оррита (M. Orrit), Дж. Бернарда (J. Bernard) и Р.И. Персонова "Спектроскопия высокого разрешения органических молекул в твердотельных средах: от метода селективного лазерного возбуждения спектров люминесценции и метода выжигания стабильных спектральных провалов к спектроскопии одиночных молекул" [1]. В этой работе было обобщено развитие данного научного направления: от открытия узких неоднородно уширенных линий в матрицах Шпольского [2–4], затем метода селективного лазерного возбуждения спектров люминесценции (ЛВСЛ) [5], метода выжигания стабильных спектральных провалов (ВП) [6, 7] до спектроскопии одиночных молекул (СОМ), полностью устраняющей усреднение данных по объёму исследуемого образца [8, 9].

Все эти методы проявили себя в качестве чрезвычайно эффективных инструментов для исследования твёрдых сред с различной степенью неупорядоченности в структуре (см., например, [1, 10, 11] и ссылки там). В основе данного подхода лежит то обстоятельство, что указанные методы позволяют зарегистрировать *бесфоновные спектральные линии* (БФЛ), соответствующие чисто электронным переходам примесных хромофорных центров [12–23]. Параметры БФЛ, в частности их спектральное положение и ширина, зависят от окружения соответствующей хромофорной молекулы, что позволяет использовать хромофоры в качестве спектральных нанозондов для получения информации о динамических процессах в твердотельных средах.

Феномен возникновения БФЛ примесных центров в кристаллах (оптический аналог эффекта Мёссбауэра) активно исследовался уже в 1950–1960-х годах (см. [12, 13], а также обзоры [17, 18] и ссылки там). В 1962 г. возникновение узких квазилиний в спектрах Шпольского было связано [14] с бесфоновными переходами между электронными уровнями примесных молекул, теоретически предсказанными в [12, 13]. В 1966 г. были осуществлены эксперименты [19], в которых наблюдался эффект заметного сужения полосы люминесценции при-

месных ионов в неорганическом боратном стекле при резонансном квазимонохроматическом (узкими линиями излучения ртутной лампы) возбуждении. Таким образом, было экспериментально продемонстрировано, что спектры примесных твёрдых материалов уширены неоднородно, а также показано, что такое неоднородное уширение может быть снято путём резонансного (квази)монохроматического возбуждения люминесценции. Узкие линии в электронно-колебательных спектрах были зарегистрированы и для сложных многоатомных органических молекул, внедрённых в молекулярный кристалл (см., например, [20, 21]), при этом в [21] было показано, что температурные зависимости параметров узких линий в квазилинейчатых спектрах удовлетворительно описываются в рамках развитой к тому времени теории БФЛ, что свидетельствовало об их бесфоновной природе [22, 23].

Наиболее мощный импульс в развитии селективной спектроскопии примесного центра в твёрдых матрицах приобрела с появлением монохроматических лазерных источников излучения, позволивших максимально эффективно снимать влияние неоднородного уширения на спектры люминесценции примесных твёрдых сред. В 1970 г. впервые были зарегистрированы возбуждённые лазером тонкоструктурные спектры люминесценции в неорганическом кристалле рубина [24], а уже в 1972 г. было показано [5], что при использовании для возбуждения люминесценции монохроматических лазерных источников тонкоструктурные спектры (БФЛ) могут наблюдаться практически в любом твёрдом растворе сложных органических соединений, в том числе в молекулярных стёклах, поликристаллах с большим количеством дефектов. Эти работы обобщили технику тонкоструктурной селективной спектроскопии на широчайший круг объектов исследования.

Появившиеся в начале 1970-х годов методы селективной лазерной спектроскопии (ЛВСЛ, ВП) остаются востребованными вплоть до настоящего времени при исследовании кристаллов, стёкол, полимеров [25], лазерных материалов [26], квантовых точек [27], *J*-агрегатов [28], наноструктур [29], белков [30, 31], светозахватывающих комплексов [32], биоаналитических препаратов [33]. Лазерная техника позволила также реализовать в эксперименте явление фотонного эха (ФЭ) [34–36], благодаря чему спектроскопия примесного центра получила возможность исследования внутренней динамики примесных конденсированных сред с ультравысоким временным разрешением [37].

Несмотря на высокое спектральное разрешение, ЛВСЛ и ВП предоставляют данные, усреднённые по объёму исследуемого образца, не раскрывая индивидуальных особенностей спектров одиночных молекул (ОМ). Этот недостаток становится критическим при изучении твердотельных сред со сложной структурой [38, 39]. Уникальную возможность для решения этой проблемы предоставляет спектроскопия одиночных молекул, естественным образом устраняющая усреднение данных по ансамблю примесных центров и, как следствие, по объёму исследуемого объекта. СОМ позволяет измерить все спектральные параметры БФЛ одиночного излучающего центра (в том числе частотное положение в пределах неоднородного контура, спектральную ширину, интенсивность); наблюдать медленные спектральные диффузионные процессы, проявляющиеся в виде спек-

ральных прыжков или дрейфов; в прямом эксперименте наблюдать взаимодействие примесных молекул друг с другом; исследовать процессы взаимодействия света с хромофором на уровне единичных фотонов [40–50].

Качественно новые возможности СОМ приобретает при регистрации люминесцентных изображений одиночных излучающих центров с использованием сканирующего конфокального микроскопа или классического люминесцентного микроскопа [51, 52]. Поскольку размеры излучателя намного меньше длины волны света, точность определения координат ОМ (при априорном знании диаграммы направленности излучения — аппаратной функции точечного источника) не ограничивается дифракционным пределом, а зависит только от стабильности экспериментальной установки и отношения сигнал/шум регистрируемого сигнала. Анализ аппаратной функции точечного источника света (point spread function) позволяет восстановить координаты излучающего центра с нанометровой точностью [53–56]. При этом в настоящее время существуют методы трёхмерной визуализации флуоресцентных изображений [57, 58], позволяющие определять все 3 пространственные координаты излучателя в образце. Таким образом, появляется возможность полностью реконструировать карту расположений примесных центров в матрице, а также регистрировать траектории перемещения одиночных флуоресцирующих молекул в среде.

Одной из наиболее важных задач в развитии направления СОМ является поиск фундаментальных закономерностей, связывающих микроскопическую информацию на уровне ОМ с макроскопическими характеристиками объёмных образцов. Путь к решению данной проблемы состоит в статистическом анализе спектральных данных, полученных для большого количества ОМ (см. обзор [47] и ссылки там).

В 2011 г. в международном журнале *Physical Chemistry Chemical Physics* авторским коллективом из Института спектроскопии РАН (Ю.Г. Вайнер, А.А. Горшелев, И.Ю. Еремчев, А.В. Наумов) и Университета г. Байройт, Германия (L. Kador, J. Köhler) было продемонстрировано, что в настоящее время техника позволяет перейти к качественно новым измерениям в области спектроскопии примесного центра — регистрации индивидуальных БФЛ и пространственных координат всех эффективно излучающих центров в макроскопических объёмах твёрдых материалов (молекулярных кристаллов, органических стёкол, полимеров), легированных в относительно малой концентрации флуоресцирующими молекулами [59], а также синхронному наблюдению их спектральной динамики [60]. Таким образом, появляется возможность продолжить намеченный в [1] путь развития спектроскопии примесного центра, подходу к его логической кульминации, — измерению "истинного" спектра примесного твёрдого материала путём детектирования всех примесных хромофорных молекул в исследуемом образце с макроскопическими размерами. Тем самым удаётся на уровне одиночных излучающих центров проанализировать процесс формирования неоднородно уширенного оптического спектра примесной среды, усреднённого по гигантскому ансамблю хромофоров, и, как следствие, связать локальные спектральные и динамические характеристики со структурой материала и с его макроскопическими фотофизическими свойствами. В настоящей статье приводится краткий обзор развития данного

направления, обсуждаются основные возможности и результаты разработанных методов.

2. Спектроскопия примесного центра

Электронно-колебательные спектры примесных центров (хромофорных органических молекул) в твёрдых матрицах несут в себе важнейшую информацию о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в примесной твёрдой среде. Анализ спектров позволяет выявить связь спектральных характеристик молекулы с её физическими и химическими свойствами, а также исследовать фотофизические свойства примесной системы. В свою очередь внедрение примесных молекул в твёрдую матрицу позволяет естественным образом устранить вращательные и поступательные степени свободы и, тем самым, упростить детектируемый спектр исследуемого соединения. В результате существенно упрощается решение прямой и обратной спектроскопических задач. Особенно важным указанное обстоятельство становится при исследованиях фотофизических свойств сложных органических молекул и молекулярных комплексов. В то же время спектральные свойства примесных молекул в твёрдых матрицах оказываются весьма чувствительными к их взаимодействию с окружающей средой. При низких температурах такое взаимодействие может быть сведено к минимуму. Таким образом, исследование сложных органических молекул в твёрдых матрицах при низких температурах наиболее приближено к случаю свободной молекулы.

Возможные энергетические состояния молекулы удобно представлять в виде простой схемы (рис. 2). По сравнению со свободной молекулой в случае твёрдого раствора в энергетической схеме добавляются "фононные уровни", соответствующие переходам с рождением или уничтожением фононов матрицы. Фононные уровни располагаются практически непрерывно, поскольку частотный спектр фононов в матрице непрерывен.

Взаимодействие молекул с фононами матрицы изображено на рис. 2 в виде "размытия" колебательных подуровней. Сиглет-синглетные переходы отвечают за формирование спектров поглощения и флуоресценции, триплет-синглетные переходы приводят к возникновению спектров фосфоресценции.

Детектирование и анализ электронно-колебательных спектров примесных молекул в твёрдых матрицах позволяет получить информацию о природе и характеристиках внутримолекулярных процессов. Экспериментальные исследования электронно-колебательных (вибронных) спектров молекул позволяют получать сведения о тонких (спин-орбитальных и электронно-колебательных) эффектах электрон-электронного и электрон-ядерного взаимодействий в возбуждённых электронных состояниях многоатомных молекул. С другой стороны, спектры примесных центров обязаны своим происхождением переходам электронов из внешних электронных оболочек и поэтому чрезвычайно чувствительны к параметрам ближайшего окружения. По этой причине спектры примесных молекул содержат важную информацию о структуре и динамике микроскопического окружения хромофоров. Таким образом, примесные центры могут использоваться в качестве спектрального зонда, с помощью которого можно исследовать процессы в матрице. В частности, электронно-колебательные спектры

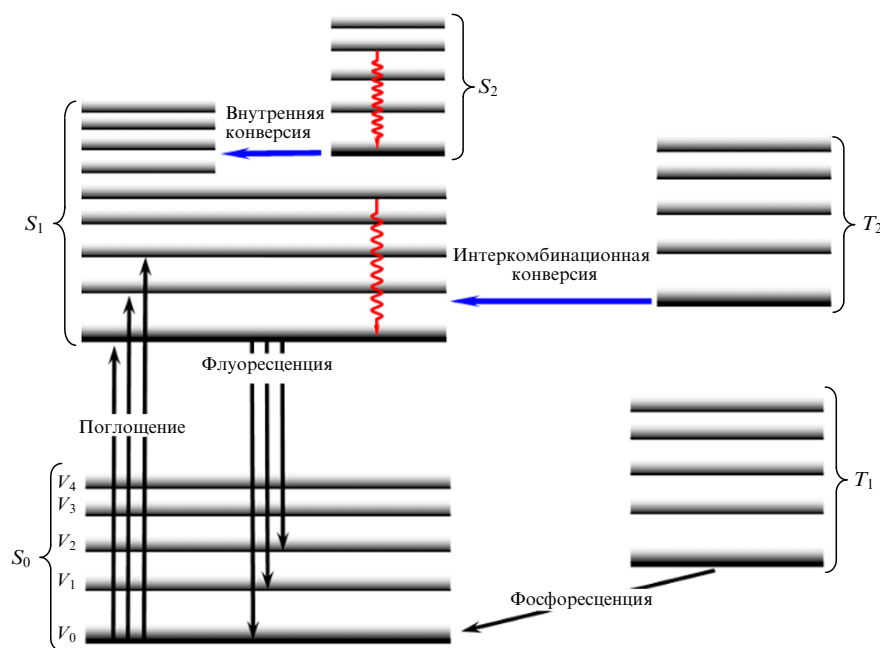


Рис. 2. Качественная схема расположения уровней энергии сложных органических молекул в твёрдой матрице [61]. (Время жизни S_1 порядка 10^{-9} с, время жизни высоковозбуждённых состояний — порядка 10^{-12} с, время жизни триплетных состояний — от 10^{-4} с и более). "Размытие" колебательных уровней изображает взаимодействие хромофора с фононами матрицы.

хромофоров содержат информацию о взаимодействии электронных переходов примеси с коллективными колебательными возбуждениями матрицы (электрон-фононом взаимодействии).

3. Эффект Шпольского

В обычных условиях — при комнатной температуре и при использовании немонахроматических источников света — оптические спектры сложных органических соединений представляют собой широкие полосы, из которых практически невозможно извлечь какую-либо информацию о строении молекул, параметрах внутри- и межмолекулярных взаимодействий. В 1952 году Э.В. Шпольским и его сотрудниками Л.А. Климовой и А.А. Ильиной был обнаружен эффект возникновения квазилинейчатых электронно-колебательных спектров сложных органических соединений, растворённых в специально подобранных растворителях, при низких температурах [2]. Для наблюдения этого эффекта (являющегося, по сути, оптическим аналогом эффекта Мёссбауэра) подбирают специальный растворитель, оптически прозрачный в области поглощения и испускания изучаемых молекул. Исследуемое вещество растворяют в малых концентрациях и охлаждают до температур ниже точки кристаллизации растворителя (как правило — до температур жидкого азота/гелия). В этих условиях исследуемые молекулы изолированы друг от друга и жёстко закреплены в растворителе, что и позволяет получить подобные атомным квазилинейчатым спектрам (рис. 3).

В международной и отечественной литературе эффект возникновения квазилинейчатых спектров твёрдых растворов органических молекул получил название "эффект Шпольского", а соответствующие растворители — "матрицы Шпольского".

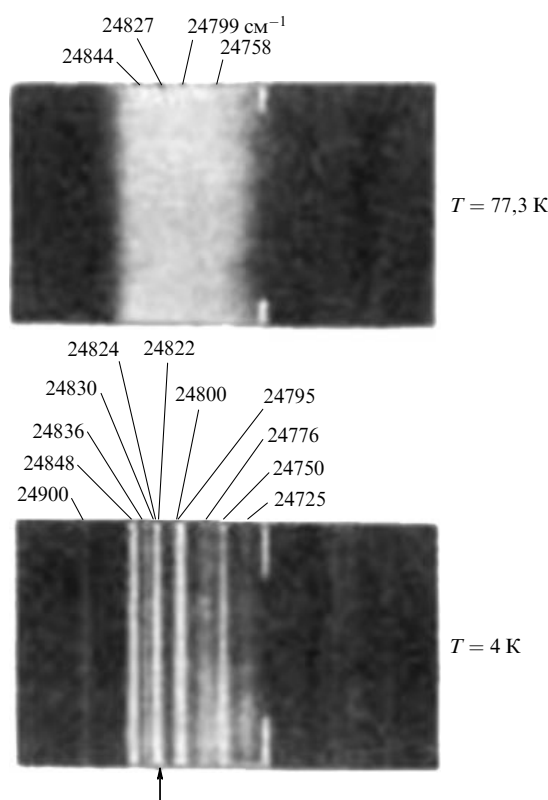


Рис. 3. Иллюстрация к эффекту Шпольского: возникновение квазилинейчатого электронно-колебательного спектра 3,4-бензпирена в н-гептане при понижении температуры (регистрация на фотоплёнке). Взято с изменениями из [62].

Существенным шагом на пути к пониманию феномена квазилинейчатых спектров Шпольского стали работы К.К. Ребане и В.В. Хижнякова [14], которые связали наблюдаемые спектральные линии с бесфонон-

ными переходами между электронными уровнями примесных молекул, теоретически предсказанными в [12, 13].

Такие линии возникают только при специфических переходах в примесной молекуле, которые должны происходить без участия фононов матрицы, по аналогии с возникновением γ -линии в эффекте Мёссбауэра. Вычисление вероятностей переходов из исходного состояния матрицы (идеального кристалла) в некоторое конечное, когда в примесном центре происходит электронный переход, показывает, что при всевозможных комбинациях состояний осцилляторов имеются такие, при переходе между которыми внутреннее состояние матрицы не изменяется [4, 14, 15]. При таких переходах (между состояниями осцилляторов с одинаковыми колебательными квантовыми числами 0–0, 1–1 и т.д.) внутреннее состояние кристалла не изменяется, что приводит к возникновению узкой бесфононной линии (БФЛ). В свою очередь переходы с участием фононов матрицы приводят к наличию относительно широкого *фононного крыла* (ФК). Из-за неидеальности кристалла различные примесные центры находятся в несколько различных условиях, что приводит к эффекту неоднородного уширения. В ряде примесных кристаллов неоднородное уширение невелико, таким образом, в эксперименте наблюдаются квазилинейчатые спектры.

Одним из наиболее продуктивных путей доказательства бесфононной природы квазилинейчатых спектров стало исследование температурных зависимостей параметров спектральных линий (см., например, [20, 21]). Разработанные к тому времени теории электрон-фононного взаимодействия в примесных твёрдых средах [14, 22, 23] предсказывали специфическое температурное поведение ширины, спектрального сдвига и интенсивности БФЛ (см. раздел 5). В частности, теории предсказывали квазиэкспоненциальное уширение БФЛ и "перекачку" интенсивности из БФЛ в ФК с увеличением температуры. Таким образом, соответствие измеренных температурных зависимостей параметров спектральных квазилиний могло свидетельствовать о бесфононной природе спектров Шпольского. В 1970 г. В.А. Кизелем и М.Н. Сапожниковым в [21] на этом основании впервые утверждалось, что спектральные линии, зарегистрированные в спектрах люминесценции многоатомных органических молекул в поликристаллической матрице, являются бесфононными в температурном диапазоне 77–225 К. В то же время в ряде других экспериментов для подобных примесных сред предсказания теории не выполнялись. В частности, в [63] при указанных температурах не наблюдалось уменьшения интенсивности квазилинии с ростом температуры. Такой экспериментальный результат интерпретировался, в частности, невозможностью разделения БФЛ и ФК при температурах выше нескольких десятков кельвинов.

Начиная с момента открытия и вплоть до настоящего времени эффект Шпольского и матрицы Шпольского получили широкое распространение в научных исследованиях [18, 21, 64–71]. Дело в том, что такие спектры имеют хорошо развитую колебательную структуру, что позволяет определить частоты колебаний молекул в основном и возбуждённых состояниях, и, таким образом, исследовать структуру, фотофизические, фотохимические и физико-химические свойства сложных органических соединений. Так, например, уже в [21] обсуждалась микроскопическая природа возникновения квазилиней-

чатых спектров и БФЛ: анализируя экспериментальные данные, авторы предположили, что за возникновение БФЛ ответственны отдельные примесные центры (а не их агрегаты или конгломераты), при этом при быстрой кристаллизации отдельные молекулы фиксируются в областях микротрещин, дефектов и дислокаций, что и приводит к возникновению квазилинейчатых спектров.

4. Селективная лазерная спектроскопия

Использование техники регистрации квазилинейчатых спектров органических молекул в матрицах Шпольского было ограничено недостаточным набором растворителей (соответствующих пар примесь–матрица), в которых возможна реализация оптического аналога эффекта Мёссбауэра.

При наличии в матрице локальных неоднородностей каждый примесный центр находится в отличающихся условиях, что приводит к эффекту неоднородного уширения. Неоднородно уширенный спектр (его ширина может достигать нескольких сотен обратных сантиметров) будет формироваться из множества перекрывающихся однородных линий, сдвинутых относительно друг друга по частоте. Особенно сильно эффект неоднородного уширения спектральных линий выражен в неупорядоченных твердотельных средах (например, стёклах и полимерах). Влияние эффекта неоднородного уширения препятствует наблюдению квазилинейчатых спектров Шпольского. Революционные изменения в данной области произошли с появлением в арсенале спектроскопистов лазерных монохроматических источников света.

Методы лазерной спектроскопии позволяют селективно возбуждать малый ансамбль примесных молекул с близкими по величине частотами 0–0 переходов и, таким образом, исследовать как процессы однородного уширения электронно-колебательных спектров, так и механизмы формирования неоднородного контура поглощения примесной среды. Так, лазерное возбуждение было использовано для устранения неоднородного уширения бесфононной спектральной линии (R-линии) в неорганическом кристалле рубина [24]. Однако в случае широкополосных спектров сложных органических соединений в неупорядоченных твёрдых средах (органических стёклах, полимерах, биологических средах) сама возможность существования узких БФЛ долгое время ставилась под сомнение.

В проведённых в 1972–1973 гг. Р.И. Персоновым и коллегами (см. фото на рис. 4) экспериментах по исследованию природы широких спектральных полос в примесных твёрдых растворах органических соединений (в том числе неупорядоченных примесных органических стёклах) было обнаружено, что при достаточно низких температурах уширение таких спектров неоднородно, в них скрыто большое число узких БФЛ. Было показано, что тонкая структура в указанных спектрах может быть выявлена (рис. 5) с помощью селективного лазерного возбуждения [5].

Более того, было высказано утверждение, что при возбуждении люминесценции узкополосными монохроматическими лазерными источниками тонкоструктурные спектры, формируемые бесфононными линиями примесных молекул, могут наблюдаться практически в любой примесной твердотельной среде, в том числе органических молекулярных стёклах, поликристаллах с



Рис. 4. Лауреаты Государственной премии СССР 1986 г. (слева направо): Е.И. Альшиц, Л.А. Быковская, Б.М. Харламов, Р.И. Персонов.

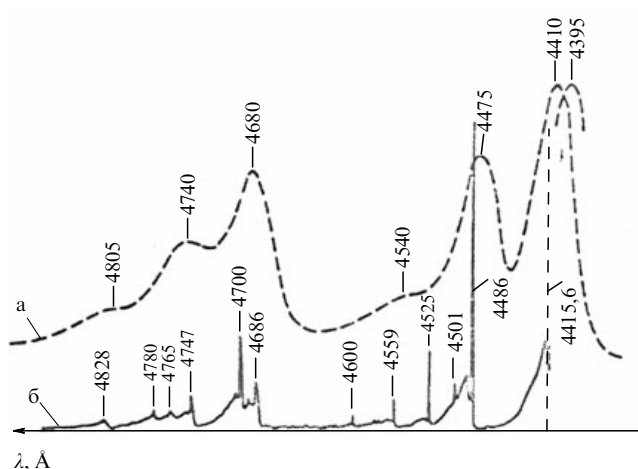


Рис. 5. Иллюстрация к эффекту возникновения тонкой структуры в спектре флуоресценции перилена в замороженном растворе этанола при 4,2 К: (а) спектр при обычном возбуждении; (б) спектр при лазерном возбуждении. (Взято из работы Р.И. Персонова, Е.И. Альшица и Л.А. Быковской [5].)

большим количеством дефектов, биологических средах. Таким образом, работа [5] стала своего рода обобщением техники тонкоструктурной селективной спектроскопии на широчайший круг объектов исследования.

Разработанный метод стал широко использоваться для получения тонкоструктурных спектров и получил название "лазерное сужение линий флуоресценции" (laser fluorescence line narrowing). В ряде источников эффект лазерного возбуждения тонкоструктурных спектров люминесценции называют также "эффектом Персонова" [72]. Было также обнаружено, что при селективном лазерном облучении примесные центры могут испытывать разнообразные фотохимические и фотофизические превращения, приводящие к изменениям спектров фото-трансформированных молекул. Такие изменения лежат в основе другого метода селективной спектроскопии, также открытого в отделе молекулярной спектроскопии ИСАН в 1974 г., — метода выжигания узких стабильных спектральных провалов в полосах поглощения (persistent spectral hole-burning) [6]. Одновременно аналогичные эксперименты были проведены в Институте физики (Тарту, Эстония) [7].

Методы селективной лазерной спектроскопии позволяют исследовать природу самых разнообразных

(внутри- и межмолекулярных) процессов в примесных твёрдых средах, а также пролить свет на механизмы взаимодействия примесь–матрица и роль дисперсии параметров этого взаимодействия в формировании контура спектральных провалов. Исследование температурного поведения параметров спектральных провалов также предоставляет уникальную информацию о внутренней динамике матрицы. В частности, техника ВП проявила себя при исследовании квантово-размерных эффектов в примесных твёрдых средах. Например, в [29, 73] анализ температурных зависимостей параметров спектральных провалов в неорганических нанокристаллах позволил выявить изменение параметров электрон-фононного взаимодействия, вызванное ограничением размеров объекта.

Весьма популярным и чрезвычайно продуктивным методом исследования примесных твердотельных сред являются полевые эксперименты на провалах. Вследствие своей малой ширины контуры провалов чувствительны к внешним воздействиям, что позволяет исследовать распределения локальных полей в матрицах, а также определять ряд параметров примесных молекул [74–76]. Так, в [77–79] был зарегистрирован слабый вклад квадратичного эффекта Штарка на фоне квазилинейного, а также изучался эффект "выхода" атома металла из плоскости молекул.

Методы селективной лазерной спектроскопии стали мощным инструментом исследования процессов в примесных твёрдых телах и успешно используются многими исследовательскими коллективами (см., например, [10, 25, 80] и ссылки там). Начиная с 1987 г. и вплоть до настоящего времени проводятся международные конференции по выжиганию спектральных провалов, признанные самыми известными научными коллективами во всём мире (в 2012 г. в Германии прошла очередная конференция из этой серии: 11th International Conference on Hole Burning, Single Molecule and Related Spectroscopies: Science and Applications).

5. Бесфононные спектральные линии

Теории, описывающие взаимодействие примесного центра с матрицей и феномен возникновения БФЛ в спектрах люминесценции примесных твёрдых сред, развивались усилиями многих теоретических групп. Эти теории получили своё начало с описания взаимодействия электронного перехода примесного центра с коллективными колебательными возбуждениями в кристаллах — фононами (см. [12–16, 22, 23], а также [4, 17, 21] и ссылки там). Позднее обобщение этих теорий на случай произвольной силы электрон-фононного взаимодействия (в том числе случай сильной связи с кристаллической решёткой) было осуществлено И.С. Осадько (см. [81–83], а также [44] и ссылки там). Следуя этому подходу, описание электрон-фононного (ЭФ) взаимодействия можно рассматривать в рамках адиабатического либо диабатического подхода. В случае, когда примесным центром является многоатомная органическая молекула, используется, как правило, адиабатический подход.

В простейшем случае ЭФ-взаимодействие рассматривается в рамках гармонического франк-кондоновского приближения. Взаимодействие примесной молекулы с ансамблем колебательных возбуждений матрицы приводит к появлению в спектре фононного крыла, а также к

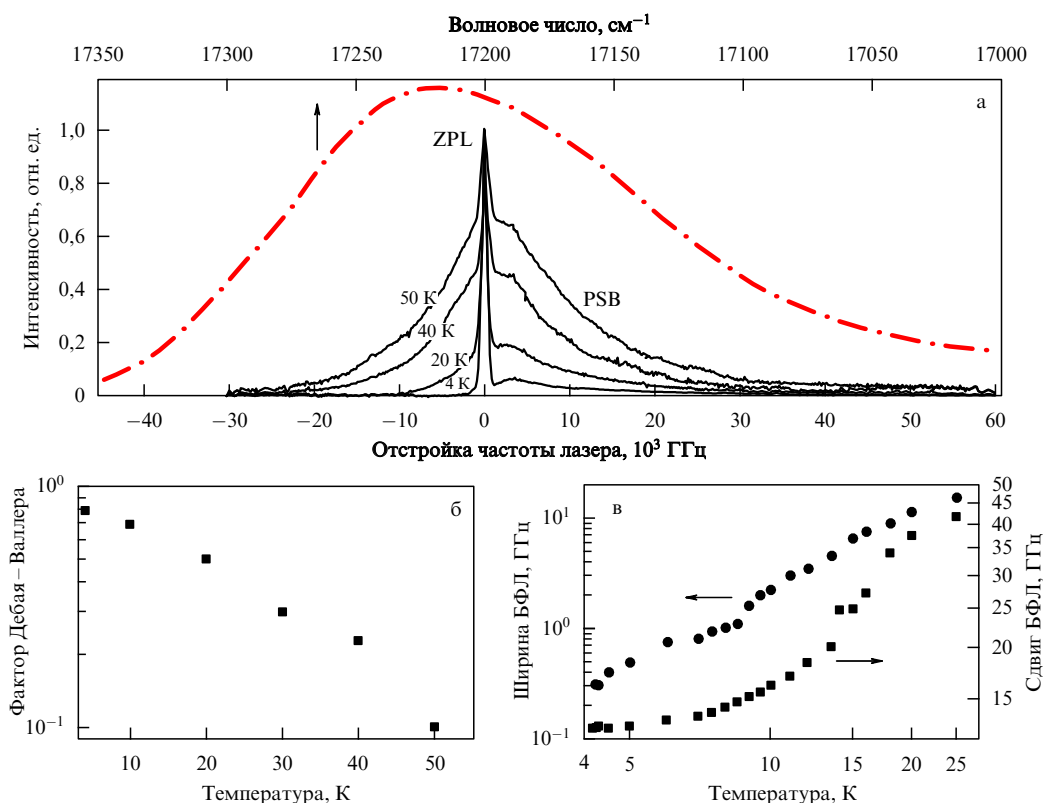


Рис. 6. (а) Неоднородно уширенный (штрих-пунктирная линия, измерен при 4 К) и однородно уширенные тонкоструктурные спектры люминесценции для Mg-октаэтилпорфина в полистироле при температурах 4, 20, 40 и 50 К (сплошные линии). Исходные данные получены из [84]. Обозначения: ZPL — бесфононная линия, PSB — фононное крыло. (б) Температурная зависимость величины фактора Дебая–Валлера, найденная обработкой экспериментальных данных, полученных для Mg-октаэтилпорфина в полистироле в [84]. (в) Для сравнения: температурные зависимости однородной ширины и сдвига БФЛ одиночной молекулы террилена в полиизобутилене [85].

изменению характеристик (положения, ширины, формы) бесфононной линии. Положение и ширина БФЛ определяются ЭФ-взаимодействием, описываемым оператором $\mathbf{A}$, который зависит от ядерных координат атомов матрицы q_j и может быть разложен в ряд:

$$\mathbf{A} = \sum_j V_j q_j + \sum_{jj'} W_{jj'} q_j q_{j'} + \dots, \quad (1)$$

где первый член описывает линейное ЭФ-взаимодействие, ответственное за отношение интегральных интенсивностей БФЛ и ФК и сдвиг спектральной полосы, а второй член описывает квадратичное ЭФ-взаимодействие, вызывающее зависящее от температуры однородное уширение спектра и его дополнительный сдвиг.

Соотношение между интегральной интенсивностью БФЛ и полной интенсивностью спектральной полосы (БФЛ+ФК) определяется линейным ЭФ-взаимодействием и называется *фактором Дебая–Валлера*:

$$\alpha_{\text{DW}} = \frac{I_{\text{ZPL}}}{I_{\text{ZPL}} + I_{\text{PSB}}}. \quad (2)$$

Температурная зависимость фактора Дебая–Валлера в общем виде может быть выражена как

$$\alpha_{\text{DW}}(T) = \exp \left(- \int_0^\infty g(\nu) [2n(\nu) + 1] d\nu \right), \quad (3)$$

где $g(\nu)$ — плотность фононных состояний системы, $n(\nu)$ — бозе-фактор:

$$n(\nu) = \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (4)$$

Из двух последних формул видно, что повышение температуры приводит к "перекачке" интенсивности в ФК. При этом интегральная интенсивность вибронной полосы от температуры не зависит.

Большинство существующих теорий рассматривают взаимодействие примесных молекул с фононами и псевдолокальными фононами или квазилокализованными низкочастотными колебательными модами (НЧМ) только для хорошо упорядоченных кристаллических сред. Подходы, развитые в теориях ЭФ-взаимодействия в примесных кристаллах, используются и в случае аморфных сред, не учитывая, однако, особенностей ЭФ-взаимодействия в таких средах.

Таким образом, согласно современным представлениям, спектр люминесценции (вибронная полоса) примесной молекулы в твёрдом растворе представляет собой (рис. 6а):

а) узкую бесфононную линию, соответствующую чисто электронному переходу в примеси без изменения числа фононов матрицы и

б) относительно широкое фононное крыло, обусловленное фотопереходами в примеси с рождением/уничтожением фононов матрицы.

При этом для неупорядоченных твёрдых сред при криогенных температурах (см. рис. 6а) отношение ши-

рины неоднородно уширенного спектра к однородной ширине спектра монохроматического подансамбля примесных молекул может достигать величины $10^5 - 10^6$ (ср. ширину неоднородно уширенного контура поглощения с однородной шириной БФЛ на рис. 6а, а также с характерными ширинами БФЛ ОМ в полимере на рис. 6в).

Внутримолекулярные процессы и взаимодействия, а также особенности локальной структуры и происходящие в матрице процессы наиболее ярко будут проявляться в изменении параметров БФЛ, другими словами, в *спектральной динамике* примесных центров [16]. Именно по этой причине спектры Шпольского (которые, по сути, представляют собой совокупность БФЛ примесных молекул) стали источником информации как о фотофизических свойствах молекул примеси, так и о примесных твёрдых средах в целом. В частности, анализ температурных зависимостей параметров БФЛ позволяет определить характерные частоты коллективных колебаний атомов матрицы.

Как показали многочисленные исследования (см., например, [10, 25, 85] и ссылки там), в общем случае однородная ширина БФЛ Γ_{ZPL} в температурном диапазоне много ниже температур плавления/стеклообразования определяется тремя основными вкладами:

$$\Gamma_{ZPL}(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{TLS}(T, t_m) + \Gamma_V(T), \quad (5)$$

где Γ_0 — естественная ширина, определяемая временем жизни возбуждённого состояния молекулы; Γ_{TLS} — уширение БФЛ вследствие взаимодействия электронных переходов примесных молекул с туннельными возбуждениями матрицы; Γ_V — уширение БФЛ вследствие взаимодействия примесных молекул с колебательными возбуждениями (электрон-фононное взаимодействие).

Взаимодействие примесных молекул с возбуждениями туннельного типа является источником спектральной диффузии, приводящей к уширению БФЛ, зависящему от времени t_m регистрации спектра. В неупорядоченных средах (стёклах, полимерах, поликристаллах с большим количеством дефектов) вклад возбуждений туннельного типа при ультранизких температурах ($< 1-2$ К) становится определяющим. Температурная зависимость этого вклада в рамках стандартной модели низкотемпературных стёкол, базирующейся на модели туннелирующих двухуровневых систем (ДВС) [86, 87] и стохастической модели случайных прыжков [88], носит квазилинейный характер:

$$\Gamma_{TLS}(T) \sim T^\alpha. \quad (6)$$

При более высоких температурах определяющий вклад в уширение БФЛ вносит электрон-фононное взаимодействие. Как было показано И.С. Осадько (см. [44] и ссылки там) и позднее подтверждено в [89–92], в общем случае (при любой силе ЭФ-взаимодействия) уширение спектральной линии примесного центра, вызванное квадратичным взаимодействием электронного перехода со спектром возбуждений фононного типа, может быть записано как

$$\Gamma_V(T) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty d\omega \ln \left\{ 1 + 4n(\omega) [n(\omega) + 1] \times \right. \\ \left. \times W^2 g_{(0)}(\omega) g_{(1)}(\omega) \right\}, \quad (7)$$

где W — безразмерная константа силы квадратичного ЭФ-взаимодействия; $g_{(0)}(\omega)$, $g_{(1)}(\omega)$ — безразмерные взвешенные плотности фононных состояний в основном и возбуждённом электронных состояниях примеси соответственно. Здесь $g_{(1)}(\omega)$ выражается как

$$g_{(1)}(\omega) = \frac{g_{(0)}(\omega)}{[1 - Wf_0(\omega)]^2 + W^2 g_{(0)}^2(\omega)},$$

где

$$f_0(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dv g_{(0)}(v) P\left(\frac{v}{\omega^2 - v^2}\right),$$

а P — главное значение интеграла.

При рассмотрении взаимодействия электронного перехода примеси с локализованными или квазилокализованными колебательными возбуждениями плотности фононных состояний обычно описывают узкими функциями (функциями Лоренца или подобными).

Таким образом, температурные зависимости параметров БФЛ являются источником информации о взаимодействии примеси с матрицей и позволяют измерять характеристики низкоэнергетических возбуждений (распределения параметров ДВС, плотность колебательных состояний). С другой стороны, наиболее информативными оказываются измерения БФЛ при низких (криогенных) температурах, поскольку с ростом температуры α_{DW} резко падает, а однородная ширина БФЛ растёт (см. (3)–(7) и рис. 6б, в).

6. Спектроскопия одиночных молекул

6.1. Основные принципы и история развития

Несмотря на значительную селективность, методы ЛВСЛ и ВП усредняют данные по большому количеству примесных центров. В случае неупорядоченных твёрдых сред такое усреднение приводит к существенным потерям информации об изучаемых процессах на микроуровне. Естественным образом данный недостаток устраняется при детектировании спектров одиночных молекул.

Первые оптические исследования одиночных квантовых систем были проведены в конце 1970-х годов в газовой фазе с разреженными атомными пучками и с одиночными ионами в электромагнитных ловушках [93]. Возможность регистрации излучения от одиночных примесных молекул в конденсированных средах появилась позже. Это объясняется, по крайней мере, двумя причинами: во-первых, окружающая матрица или растворитель является мощным источником паразитного излучения, на фоне которого сложно зарегистрировать слабый сигнал от одиночной молекулы; во-вторых, полное количество фотонов, которое может быть излучено молекулой, обычно ограничено фотообесцвечиванием при комнатной температуре или спектральными прыжками при низких температурах (тогда как одиночный ион "живёт" до тех пор, пока остаётся в ловушке).

В 1976 г. Хиршфилд (Т. Hirschfeld) сообщил о первом экспериментальном наблюдении флуоресценции ~ 100 биологических макромолекул, помеченных флуоресцином в полимерной матрице [94]. Появление новых высокочувствительных световых приёмников, позволяющих работать в режиме счёта фотонов, а также развитие методов эффективного устранения паразитных засветок

позволили регистрировать одиночные примесные молекулы. В 1989 г. Мернер (W.E. Moerner) и Кадор (L. Kador) осуществили первое экспериментальное наблюдение спектров поглощения одиночных хромофорных молекул в твёрдой матрице [8] (рис. 7а), а в 1990 г. Оррит и Бернард — спектров возбуждения флуоресценции [9] (рис. 7б).

За прошедшие 20 лет данное направление интенсивно развивалось и стало одним из наиболее актуальных в физике, физической химии, биофизике и смежных науках. Интерес к данной технике обусловлен, с одной стороны, тем, что физические свойства вещества могут быть исследованы с её помощью на минимально возможном уровне — на уровне одиночных молекул. С другой стороны, как уже обсуждалось выше, оптические спектры примесных хромофорных центров (атомов, молекул), внедрённых в изучаемую прозрачную матрицу в качестве нанозондов, содержат беспрецедентно богатую информацию о параметрах ближайшего окружения.

Первое наблюдение ОМ в твердотельной матрице было осуществлено в работе [8] посредством регистрации слабого сигнала поглощения (рис. 7а). Поскольку сечение поглощения ОМ, по меньшей мере, на 2–3 порядка величины меньше сечения сфокусированного лазерного пучка, сигнал поглощения очень мал по сравнению с уровнем шумов. Это приводит к серьёзным трудностям в использовании спектроскопии поглощения для регистрации спектров ОМ даже с привлечением специальных методов (например, техники частотной штарковской модуляции и т.п.).

Вскоре после этого в [9] было показано, что при регистрации спектров ОМ методом возбуждения флуоресценции отношение сигнал/шум радикально увеличивается по сравнению со случаем регистрации таких спектров методом поглощения (ср. рис. 7а и 7б). Это объясняется тем, что регистрировать сигналы на малоинтенсивном фоне значительно проще, чем выделять малые изменения коэффициента поглощения на интенсивном фоне. В данном случае при перестройке частоты одночастотного лазера регистрируется интегральный

сигнал стоксовой компоненты флуоресценции. Зависимость этого сигнала от частоты лазера, по сути, совпадает со спектром поглощения ОМ, однако, в отличие от последнего, обеспечивает высокое значение отношения сигнал/шум. Техника возбуждения флуоресценции, однако, также имеет свои отрицательные стороны. Во-первых, затруднены исследования спектров в широком спектральном диапазоне с временным разрешением, поскольку даже современные одночастотные перестраиваемые лазеры не позволяют осуществлять быструю перестройку частоты в широком спектральном диапазоне. Во-вторых, как оказалось, лишь узкий круг систем примесь–матрица обеспечивает наличие узкой БФЛ даже при криогенной температуре. Регистрация же БФЛ при комнатной температуре в большинстве примесных органических твёрдых сред принципиально невозможна.

Тем не менее, именно техника регистрации спектров возбуждения флуоресценции получила наибольшее распространение при исследованиях динамики сложных твердотельных объектов по спектрам примесных хромофорных молекул.

Спектры флуоресценции одиночных хромофорных молекул в твёрдых матрицах были впервые зарегистрированы в 1994 г. [95] для молекул пентацена в паратерфениле и террилена в полиэтилене при криогенных температурах. Частота лазерного излучения, используемого для возбуждения спектра флуоресценции, выбирается резонансной с частотой электронного 0–0 перехода выбранной молекулы. Далее колебательная структура спектра регистрируется с помощью спектрометра высокого разрешения. Эта техника позволяет выявить тонкую структуру электронно-колебательных спектров примесных молекул (рис. 7в) и тем самым обеспечивает прямой доступ к информации о колебательных уровнях энергии одиночного примесного центра и влиянии локального окружения матрицы на их характеристики. Вплоть до настоящего времени остаётся дискуссионным вопрос о роли резонансного комбинационного рассеяния в формировании таких спектров. Флуоресценцию рассматривают обычно как процесс, в котором поглощение

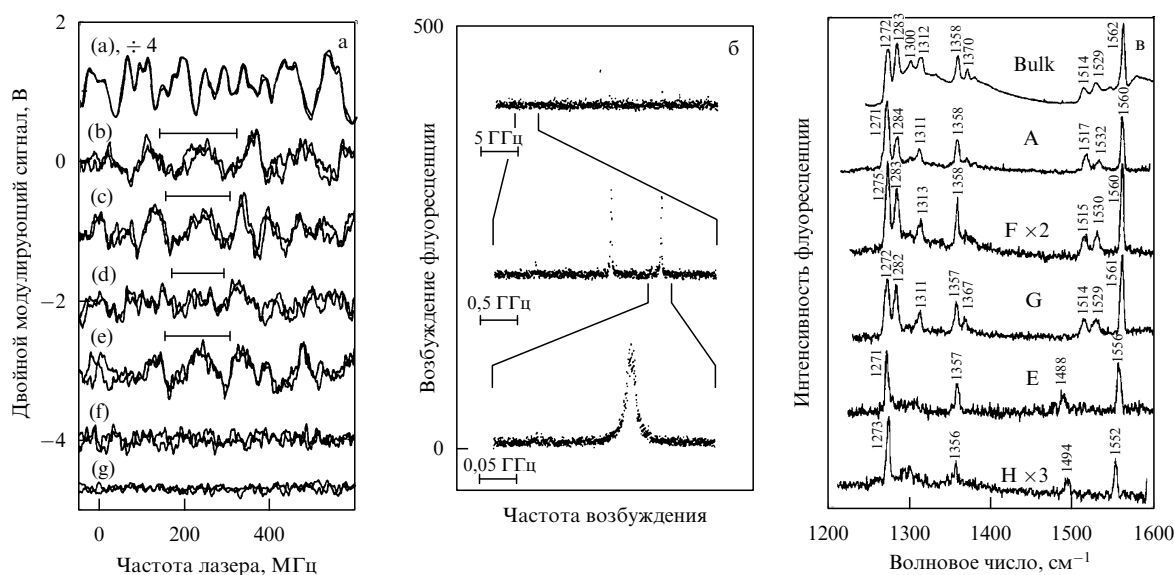


Рис. 7. Примеры спектров поглощения (а), возбуждения флуоресценции (б) и флуоресценции (в) одиночных молекул в твёрдых матрицах, взятые из пионерских работ по спектроскопии одиночных молекул [8, 9, 95].

и излучение фотонов независимы и явно отделяются друг от друга. В свою очередь, процесс резонансного КРС — это двухфотонный процесс, в котором акты поглощения и излучения фотона принципиально не могут быть разделены. Таким образом, вклады могут быть разделены с использованием методов, в которых детектирование излучённых фотонов задержано по времени относительно возбуждающих световых импульсов. Важным преимуществом техники измерения спектров излучения ОМ является возможность одновременной регистрации всего электронно-колебательного спектра молекул. Однако такая регистрация для достижения приемлемого отношения сигнал/шум требует достаточно большого времени накопления сигнала, что ухудшает временное разрешение метода.

В последнее время всё большую актуальность приобретает ещё одно направление СОМ, связанное с исследованием флуктуаций (мерцания) флуоресценции (blinking) и статистики фотонов люминесценции одиночных молекул [96–98]. Дело в том, что флуктуации (прерывание) флуоресценции являются неотъемлемым свойством практически всех квантовых излучателей (примесных молекул в твёрдых и аморфных матрицах, квантовых точек, излучающих центров в одиночных молекулах сопряжённых полимеров, светособирающих биологических комплексах, флуоресцирующих белках и т.п.). При этом мерцающая флуоресценция наблюдается также и при низкотемпературной регистрации узких БФЛ одиночных органических молекул, внедрённых в твёрдые матрицы (см. [99] и ссылки там).

Индивидуальность различных квантовых объектов проявляется в статистике излучаемых фотонов и в статистике мерцания флуоресценции, так же как в их спектрах [100–102]. Однако при высоких (комнатных) температурах, которые наиболее востребованы с точки зрения потребительских свойств разрабатываемых методов, спектральная селекция различных молекул существенно затруднена. Таким образом, анализ статистических квантовых свойств излучения одиночных примесных центров также позволяет получать дополнительную информацию как о примесной молекуле, так и о её ближайшем окружении, в том числе в случаях, когда эта информация не может быть получена путём анализа спектров молекулы.

6.2. Проявление динамики матрицы в спектрах одиночных молекул

Методы спектроскопии одиночных молекул предоставляют возможность детектировать индивидуальные спектры одиночных молекул, исследовать природу однородного уширения и временной эволюции спектра единичного примесного центра и получать таким образом уникальные данные о микроскопических свойствах твердотельной матрицы на уровне одной примесной молекулы и её ближайшего окружения. В частности, динамика матрицы, которая на уровне ансамбля примесных молекул проявляется как уширение спектров (оптическая дефазировка и спектральная диффузия), в индивидуальных спектрах одиночных примесных молекул проявляется в виде прыжков частоты, дрейфов, уширения и сдвига спектральных линий.

Как показали уже первые эксперименты по СОМ [103], параметры спектров одиночных молекул (частота БФЛ, ширина и интенсивность БФЛ, характерные времена мерцания флуоресценции, временное поведение) в

примесных твёрдых средах имеют широкое распределение (см. [104] и ссылки там). Причём параметры этих распределений зависят от времени измерения спектров. Повышение точности измерений показало предсказуемый с точки зрения теории факт: собственная частота примесной молекулы испытывает изменения во времени, что проявляется в прыжках спектральных линий ОМ. Таким образом, эксперименты по СОМ в аморфных полимерах позволили получить первое прямое доказательство того, что в неупорядоченных средах существуют низкоэнергетические элементарные возбуждения туннельного типа — туннелирующие двухуровневые системы (ДУС) [86, 87], которые вызывают прыжки спектральных линий примесных молекул.

Согласно современным представлениям, переход в ДУС, взаимодействующей с хромофорной молекулой, приводит к сдвигу частоты электронного перехода примесной молекулы, а следовательно, к "прыжку" спектральной линии данного хромофора. Каждый примесный центр взаимодействует со множеством ДУС. Следовательно, частота одиночной молекулы, взаимодействующей с N независимых ДУС, будет испытывать прыжки между 2^N положениями. Такие прыжки, являющиеся источником явления спектральной диффузии, детально изученного традиционными ансамблевыми методами ВП и ФЭ, могут быть зарегистрированы экспериментально и на уровне спектров ОМ. Таким образом, динамические процессы в стекле, обусловленные переходами в ДУС, будут проявляться во временном изменении спектров одиночных примесных молекул. Исследование таких изменений может помочь в понимании природы ДУС — объектов, микроскопическая природа которых до сих пор остаётся предметом дискуссий.

Указанные особенности спектров ОМ в низкотемпературных стёклах приводят к методологическим проблемам организации эксперимента по детектированию меняющихся во времени спектров ОМ и разработки способа их представления. Кроме того, возникает проблема идентификации сложных по форме и отличающихся друг от друга индивидуальных спектров различных примесных центров.

Одним из наиболее информативных и удобных способов регистрации меняющихся во времени спектров ОМ является методика многократной повторяющейся регистрации спектров возбуждения флуоресценции в выбранном спектральном диапазоне [105]. Для представления таких спектров удобно использовать двумерное изображение (2D-plot), в котором интенсивность закрашки (градации серого) или цветовая гамма каждой точки спектра поставлена в соответствие интенсивности спектра возбуждения флуоресценции на данной частоте [106] (рис. 8).

Горизонтальная ось на 2D-plot соответствует частоте перестройки лазера, а вертикальная — порядковому номеру сканирования (или времени, прошедшему с начала измерения). Такая двумерная картина представляет собой своеобразную временную топограмму измеренных спектров ОМ. В некоторых случаях используют также 3D-plot — трёхмерный аналог двумерного представления. Анализ 2D-plot позволяет однозначно идентифицировать принадлежность спектральных пиков различным ОМ [107].

Переход в одной из ДУС, достаточно "сильно" взаимодействующей с данной молекулой, проявляется в виде одновременного и одинакового прыжка во всех

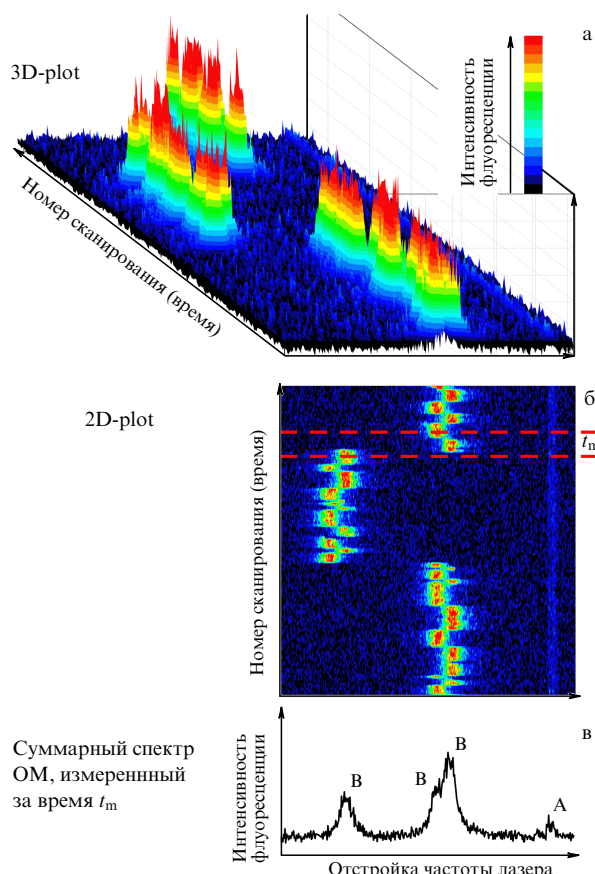


Рис. 8. Пример временной эволюции спектров двух одиночных молекул (тетра-трет-бутилтеррилен), внедрённых в полиизобутилен, регистрируемых многократно при $T = 7$ К (а, б). Результаты измерений представлены в виде трёхмерной (а) и двумерной (б) картин. Цветовая гамма (градации серого) точек на рис. а и б поставлена в соответствие интенсивности флуоресценции. Результирующий интегральный спектр (в) соответствует сумме всех спектров в некотором выбранном временном интервале $t_m = 120$ с, показанном на рис. б сплошными горизонтальными линиями. Суммарный спектр на рис. в соответствует двум молекулам: молекуле А (один пик) и молекуле В (три пика).

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 по величине смещения. Таким образом, на 2D-plot может быть выделен спектральный "след" (spectral trail), часто называемый также спектральной "траекторией", соответствующий временной эволюции индивидуального спектра выделенной молекулы.

Так, анализ 2D-plot, изображённого на рис. 8б, позволяет выделить спектральные траектории двух молекул, спектры которых имеют, очевидно, различную временную эволюцию. Действительно, 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). Результирующий интегральный спектр, изображённый на рис. 8в, соответствует сумме всех спектров в выбранном временном интервале $t_m = 120$ с, показанном на рис. 8б сплошными горизонтальными линиями. Суммарный спектр на

рис. 8в соответствует двум молекулам: молекуле А (один пик) и молекуле В (три пика).

Техника регистрации спектров возбуждения флуоресценции стала мощным инструментом для исследования низкотемпературной динамики неупорядоченных твёрдых сред. Так, например, к настоящему времени достигнуто следующее:

1. В эксперименте реализована методика измерения спектров одной и той же молекулы в широком диапазоне низких температур (от температур 1,5–2 К до нескольких десятков кельвинов) (см. рис. 6в). На её основе (путём анализа температурной зависимости параметров спектров одиночных молекул) проведены измерения локальных/индивидуальных параметров низкочастотных колебательных мод и туннелирующих ДУС в окрестности изучаемой примесной молекулы [106, 108–112].

2. Измерения БФЛ примесных хромофорных молекул в твёрдых матрицах проведены при ультранизких (вплоть до 30 мК) температурах, при которых уширение БФЛ, обусловленное взаимодействием примеси с элементарными возбуждениями матрицы, пренебрежимо мало и появляется возможность прямого измерения естественной ширины. Обнаружена дисперсия времён жизни возбуждённого состояния в полимерной матрице [113, 114].

3. Предложен и реализован способ корректного количественного описания сложных по форме спектральных линий одиночных молекул, основанный на использовании концепции моментов/кумулянтов распределения. Показано теоретически и подтверждено экспериментально, что параметры спектров ОМ в исследуемой полимерной системе при $T = 2$ К подчиняются статистике Леви [115–117].

4. Проведены измерения спектров одиночных молекул в молекулярных стёклах — замороженных стеклообразующих жидкостях. Обнаружено, что спектральная динамика одиночных молекул в низкомолекулярных стёклах и олигомерах в диапазоне температур от 2 до 10 К и выше не согласуется с общепринятыми представлениями о внутренней динамике неупорядоченных твердотельных сред и не может быть описана с использованием существующих теорий (стандартная модель туннелирующих ДУС, модель НЧМ и т.п.) [60, 118, 119]. Это означает, что в нанометровом масштабе особенности внутренней динамики непосредственно связаны с конкретной структурой неупорядоченной твердотельной среды.

5. Разработана техника, позволяющая по спектрам одиночных примесных молекул измерять плотность колебательных состояний в примесных неупорядоченных системах (полимерах и стёклах). Показано, что внедрение в малой концентрации в аморфную твердотельную матрицу близких по химическому составу хромофорных молекул принципиально не меняет низкотемпературную колебательную динамику объекта. Продemonстрирована прямая связь между квазилокальными низкочастотными колебательными модами с возбуждениями, определяющими форму бозонного пика [120, 121].

6. Проведены комплексные исследования влияния внешних полей (электрического, магнитного, внешнего гидростатического давления) на параметры БФЛ [122–126].

7. Исследована природа мерцания флуоресценции примесных одиночных молекул в различных условиях (см. [127], а также [97, 99] и ссылки там).

Техника СОМ к настоящему времени получила широкое распространение в различных областях науки и техники (см. обзоры и монографии [40–49]). Разработанные методы и подходы позволяют эффективно использовать СОМ для фундаментальных исследований, а также открывают путь к прикладному использованию в физике, биофизике, нанотехнологиях, материаловедении.

Принципиальной задачей в развитии данного направления является поиск фундаментальных закономерностей, связывающих уникальную микроскопическую информацию на уровне ОМ с макроскопическими характеристиками объёмных образцов. Путь к решению данной проблемы состоит в статистическом анализе спектральных данных, полученных для большого количества ОМ. Так, в цикле работ 2000–2010 гг., проведённых в Институте спектроскопии РАН в сотрудничестве с Университетом г. Байройта (Германия), было продемонстрировано, что использование оригинальных методов статистической обработки индивидуальных спектральных характеристик одиночных примесных центров позволяет пролить свет на фундаментальные закономерности протекания низкотемпературных динамических процессов в неупорядоченных органических твердотельных средах (см. обзор [47] и ссылки там). Эти работы получили своё начало с предложенной Ю.Г. Вайнером (Институт спектроскопии РАН) идеи использования СОМ для изучения динамики неупорядоченных сред с привлечением методов статистического анализа [115, 128–130]. Наиболее важно, что в такого рода исследованиях сохраняется уникальная информация о локальной динамике матрицы на уровне ближайшего окружения примесных центров — вплоть до единичных элементарных возбуждений, определяющих динамические характеристики исследуемого материала.

6.3. Люминесцентная микроскопия одиночных молекул

Принципиально новые возможности СОМ приобретает при регистрации спектров большого (статистически достоверного) количества излучающих центров в макроскопическом объёме исследуемого образца. Реализовать эту идею позволяет сочетание СОМ и техники люминесцентной микроскопии дальнего поля с узкополосным перестраиваемым лазерным источником возбуждения (рис. 9а).

Первые эксперименты по регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ в твёрдых матрицах при криогенных температурах с использованием люминесцентного микроскопа и многоканальной системы регистрации на основе двумерного (2D) детектора проводились в середине 1990-х годов (см., например, [51, 52]). Были продемонстрированы уникальные возможности техники спектроскопии ОМ для исследования процессов в твёрдых средах. В частности, одновременная регистрация спектров большого количества ОМ во всём поле зрения люминесцентного микроскопа позволяет синхронно контролировать динамические процессы, протекающие в различных точках образца; открывается возможность достижения высокой статистической достоверности результатов измерения; одновременно со спектрами ОМ регистрируются их координаты.

Последнее обстоятельство тем более важно, что точность определения координат ОМ (которые являются, по сути, точечными источниками излучения с размерами, существенно меньшими длины волны излучаемых электромагнитных волн) не ограничивается дифракционным

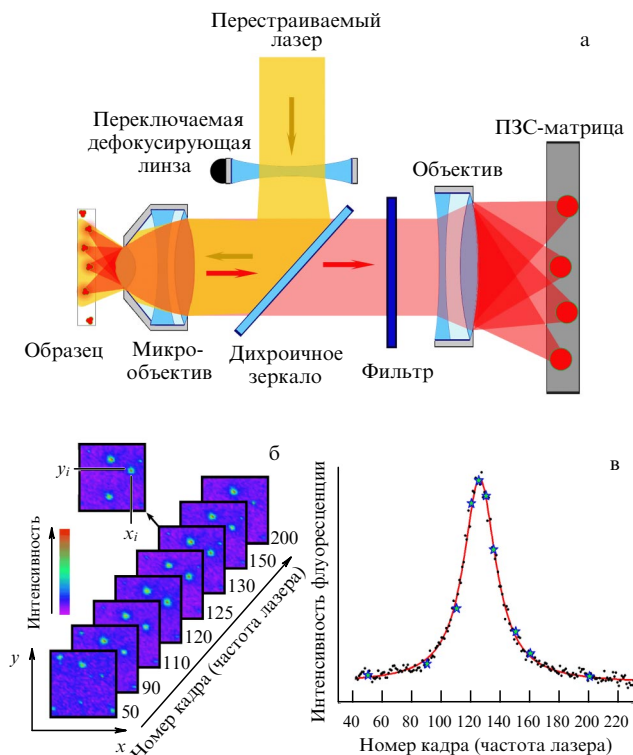


Рис. 9. (а) Принципиальная схема эксперимента. (б, в) Иллюстрация к процедуре визуализации изображений ОМ, регистрации и распознавания спектра ОМ из последовательности видеокадров. (б) Идентификация люминесцентных изображений одной и той же одиночной молекулы при сканировании частоты лазера. (в) Спектр возбуждения флуоресценции выбранной i -й молекулы с координатами (x_i, y_i) (точки) и его аппроксимация функцией Лоренца (сплошная линия). Звёздочки соответствуют видеокадрам, изображённым на рис. б.

пределом, а зависит только от стабильности экспериментальной установки и отношения сигнал/шум регистрируемого спектра [54, 55]. Как было показано в первых работах [53], точность определения поперечных координат для наиболее ярких молекул может достигать 4 нм, а продольной — 100 нм. Самые последние исследования [56] показывают, что точность определения координат излучающего центра может достигать 0,9 нм.

Для достижения субдифракционной точности определения координат излучателя необходимо принимать во внимание аппаратную функцию точечного источника излучения (point spread function) [131].

В первом приближении можно рассматривать одиночный флуорофор как точечный излучатель с идеальной диаграммой направленности излучения в полный телесный угол 4π стерадиан. В этом случае флуоресцентное изображение представляет собой диск Эйри (рис. 10а), а поперечные координаты находятся (в самом простом случае) вычислением "центра тяжести" изображения молекулы (рис. 10б), либо путём аппроксимации зарегистрированного распределения интенсивности излучения в пределах флуоресцентного изображения ОМ двумерной функцией Гаусса

$$f(x, y) = f_0 + \frac{A}{\Gamma} \exp\left(-\frac{(x - x_c)^2}{\Gamma^2}\right) \exp\left(-\frac{(y - y_c)^2}{\Gamma^2}\right), \quad (8)$$

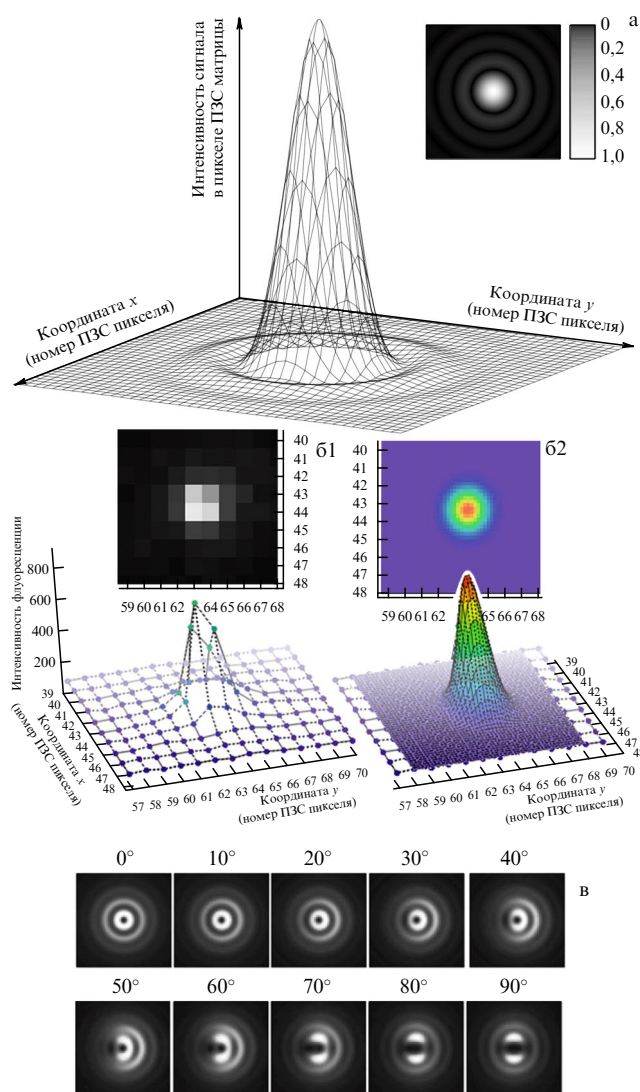


Рис. 10. (а) Аппаратная функция идеального точечного источника света (поверхность) и соответствующий ей диск Эйри (топограмма в градациях серого) [Взято с изменениями из энциклопедической статьи: http://en.wikipedia.org/wiki/airy_disk]. (б1) Типичный пример флуоресцентного изображения одиночной молекулы тетра-трет-бутилтерилена в аморфном полиизобутилене при резонансном возбуждении на частоте БФЛ в области $\lambda = 575$ нм при температуре $T = 4,3$ К. Относительные поперечные координаты молекулы могут быть рассчитаны нахождением "центра тяжести" изображения: $x_c = 22,3$ мкм; $y_c = 32,3$ мкм. (б2) Определение поперечных координат молекулы путём аппроксимации флуоресцентного изображения двумерной функцией Гаусса (8): $x_c = 22,24 \pm 0,04$ мкм; $y_c = 32,35 \pm 0,03$ мкм. (в) Аппаратная функция точечного источника в приближении излучающего диполя: теоретически рассчитанные в [132] флуоресцентные изображения одиночного излучающего центра, имеющего дипольный момент перехода, в зависимости от направления дипольного момента по отношению к оптической оси люминесцентного микроскопа.

где f_0 — шумовое слагаемое, включающее в себя шумы детектора, паразитные засветки, нерезонансно возбуждённую флуоресценцию и т.п.; A — амплитуда сигнала; Γ — ширина аппаратной функции точечного источника; x_c , y_c — искомые координаты центра изображения точечного источника (рис. 10б2).

Более точный анализ требует учёта диаграммы направленности излучателя, имеющего ненулевой дипольный момент электронного перехода (рис. 10в) [131, 132].

Наконец, при анализе флуоресцентных изображений необходимо также принимать во внимание изменение диаграммы направленности излучающего диполя вблизи границ раздела сред с разными показателями преломления [131].

В настоящее время существуют методы трёхмерной (3D) визуализации флуоресцентных изображений (например, техника "double helix point spread function" [57, 58]), позволяющие целенаправленно модифицировать аппаратную функцию точечного источника и с нанометровой точностью измерять все 3 пространственные координаты излучателя в образце, т.е. полностью реконструировать карту расположений примесных центров в матрице.

Критическое значение в экспериментах (и постэкспериментальной обработке данных) по оптической реконструкции оптических изображений одиночных квантовых объектов играет разработка эффективных алгоритмов и программного обеспечения для автоматического распознавания и идентификации изображений излучающих центров с различными аппаратными функциями. Для практического использования можно порекомендовать открытый (open source) программный пакет rapid-STORM, поддержка которого осуществляется в Университете г. Вюрцбург (Германия) [133, 134].

Эффективное использование техники синхронной регистрации и координат, и спектров возбуждения флуоресценции большого количества ОМ с использованием схемы люминесцентного микроскопа долгое время было затруднено по ряду причин: низкая чувствительность матричных детекторов, сложности с накоплением и оперативной обработкой гигантских массивов информации, отсутствие оптимальных алгоритмов быстрого автоматического распознавания флуоресцентных изображений квантовых объектов. Развитие компьютерной техники и новых высокочувствительных матричных детекторов позволило приступить к практической реализации и систематическому использованию данной техники.

6.4. Последовательно-параллельная регистрация пространственных координат, спектров и спектральных историй одиночных молекул в твёрдых матрицах

Начиная с 2004 г. в Институте спектроскопии РАН разрабатываются оригинальные алгоритмы и компьютерное программное обеспечение для оперативного автоматического распознавания и анализа флуоресцентных изображений, спектров и спектральных историй гигантского количества одиночных квантовых объектов, зарегистрированных с использованием лазерного люминесцентного микроскопа [135]. Наличие высокочувствительных ПЗС-камер с внутренним размножением электронов и низкими шумами, высокая производительность современных ЭВМ, возможность быстрой записи/обработки значительных массивов данных, разработанные алгоритмы и оригинальное ПО позволили реализовать технику синхронной регистрации спектров и спектральных историй ОМ. Автоматическое распознавание спектральных траекторий различных ОМ (рис. 11) осуществляется здесь путём сравнительного анализа координат изображений ОМ на ПЗС-матрице, а также всего набора параметров их спектров (положение максимума БФЛ, ширина и др.). Таким образом, разработанная техника предоставила возможность синхронного мони-

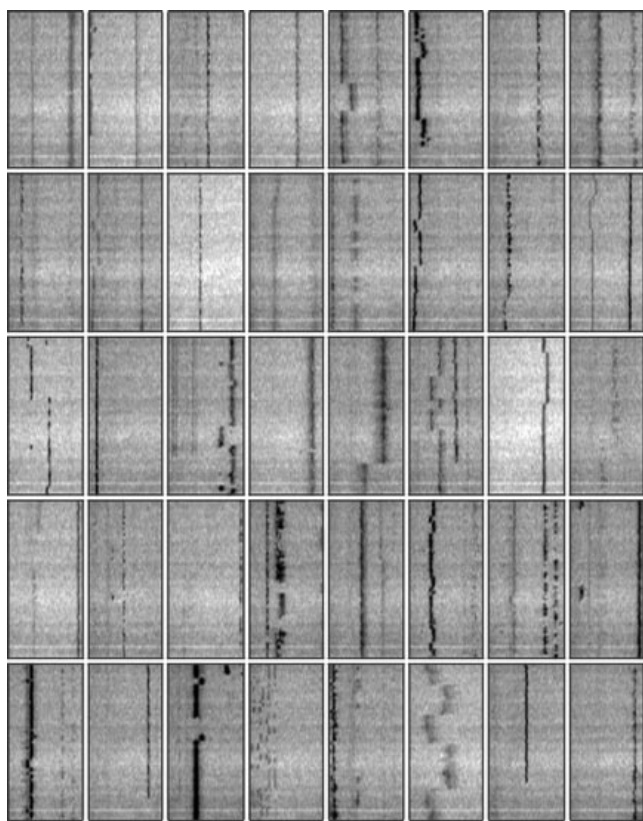


Рис. 11. Примеры спектральных траекторий множества одиночных молекул, зарегистрированных с использованием новой техники (образец — ТБТ/ПИБ, $T = 4,5$ К, диапазон сканирования частоты лазера 30 ГГц, количество точек в скане — 1000, время на точку — 40 мс, количество сканов — 100). Каждая панель соответствует своей определённой (ограниченной дифракционным пределом) области образца в поле зрения люминесцентного микроскопа. В некоторых случаях можно наблюдать на одной панели несколько чётко различимых спектральных траекторий с различной временной динамикой, что соответствует ситуации, когда внутри выделенного дифракционно-ограниченного объёма находятся несколько люминесцирующих примесных молекул, бесфоновые линии которых имеют близкие частоты.

торинга динамических процессов в различных точках твердотельного образца с сохранением информации о пространственном расположении молекул-зондов. При этом точность определения координат отдельных молекул может составлять несколько нанометров. Это позволяет устанавливать взаимосвязь локальных динамических свойств исследуемой примесной твердотельной системы с её структурой и макроскопическими характеристиками.

Важно, что при использовании развитой техники отпадает необходимость пространственного поиска ОМ, и в эксперименте необходимо реализовать лишь поиск ОМ по положению их спектров в неоднородном спектральном контуре. Данное преимущество приобретает принципиальное значение при регистрации спектров ОМ в примесных средах с невоспроизводимой спектральной динамикой. Действительно, при использовании одноканальной схемы детектирования в составе конфокального микроскопа в течение промежутка времени, необходимого для пространственного поиска молекулы, спектральное положение данной ОМ может необратимым образом измениться, что делает невозмож-

ным регистрацию спектра. Уже первые эксперименты с использованием развитой методики убедительно продемонстрировали данное преимущество: впервые в мире были зарегистрированы спектры ОМ в низкомолекулярных стёклах и олигомерах [60, 118]. Как оказалось, в отличие от полимеров с высоким молекулярным весом, спектральная динамика ОМ в таких средах носит невоспроизводимый случайный характер. По всей видимости, именно это обстоятельство затрудняло возможность регистрации спектров ОМ в таких средах с использованием одноканальной схемы конфокального микроскопа.

6.5. Спектроскопия всех эффективно излучающих одиночных молекул в макроскопическом объёме образца

Таким образом, современная экспериментальная база позволяет приступить к качественно новым измерениям в области спектроскопии примесного центра — регистрации индивидуальных спектров (БФЛ) и пространственных координат всех эффективно излучающих центров в макроскопическом объёме твердотельного образца, легированного в малой концентрации флуоресцирующими молекулами.

В связи с этим становится важным вопрос о взаимосвязи распределений локальных спектральных параметров, наблюдаемых посредством СОМ, с фотофизическими характеристиками (в том числе измеренными методами ЛВСЛ и ВП) объёмного образца с макроскопическими размерами. Эта задача может быть решена путём статистической обработки массива информации, содержащего данные об индивидуальных спектральных параметрах всех эффективно излучающих одиночных молекул в макроскопическом объёме исследуемого примесного образца. В таких измерениях (см. подробно [59, 136]) регистрация спектров возбуждения флуоресценции осуществляется путём перестройки частоты лазера в пределах неоднородно уширенного контура поглощения примесного образца (несколько сотен см^{-1}). Весь диапазон сканирования разбивается на "сегменты" с выбранной величиной $\Delta\nu$ (несколько ГГц). При сканировании частоты возбуждающего лазера в интервале сегмента $\Delta\nu$ регистрируется последовательность видеок кадров (до нескольких тысяч кадров в зависимости от условий). Для записи флуоресцентных изображений ОМ считываются данные с высокочувствительной ПЗС-матрицы. В каждом спектральном сегменте одновременно регистрируются индивидуальные сигналы флуоресценции всех эффективно излучающих ОМ, расположенных в наблюдаемой площади образца, частоты БФЛ которых попадают в диапазон сканирования лазера.

Все распознанные спектры ОМ сохраняются в ПЗУ ЭВМ вместе с параметрами, полученными путём аппроксимации БФЛ функцией Лоренца: $I_{\min}$ — интенсивность фона, ω_0 — положение частоты максимума БФЛ, γ — полная ширина БФЛ на половине высоты, $A_{\text{флю}}$ — интегральный сигнал флуоресценции ОМ за вычетом шумового слагаемого и $I_{\max}$ — пиковая интенсивность флуоресценции ОМ (интенсивность флуоресценции при максимуме сигнала). Для каждого сегмента шириной $\Delta\nu$ можно также легко определить количество ОМ, распознанных в пределах сегмента N_{SM} . По полученным данным могут быть построены различные "искусственные" распределения (зависимости), например (см. подробно [59, 136, 137]):

— Зависимость $N_{SM}(\tilde{\nu})$, отражающая число ОМ, обнаруженных в спектральном сегменте, начинающемся с частоты $\tilde{\nu}$. $N_{SM}(\tilde{\nu})$ показывает распределение частот БФЛ одиночных примесных молекул в пределах неоднородного контура поглощения. По физическому смыслу $N_{SM}(\tilde{\nu})$ связано с неоднородно уширенным спектром поглощения (возбуждения флуоресценции) макроскопического объёма образца, измеренного с использованием классических спектроскопических методик, но не тождественно ему. Разница состоит в том, что ширины, интенсивности и даже формы отдельных спектров ОМ могут сильно отличаться. Кроме того, неоднородно уширенный спектр поглощения содержит вклад нерезонансно возбуждённых центров, паразитные вклады различной природы и т.д. Таким образом, $N_{SM}(\tilde{\nu})$, по сути, является спектральной плотностью ОМ.

— $A_{\text{sum}}(\tilde{\nu})$ — зависимость суммы интегральных интенсивностей (площадей) БФЛ всех распознанных ОМ в данном сегменте сканирования $\Delta\tilde{\nu}$ от спектрального положения сегмента. Процесс идентификации флуоресцентных изображений ОМ подразумевает выделение сигналов от узких интенсивных БФЛ, превышающих уровень фонового шума. Таким образом, $A_{\text{sum}}(\tilde{\nu})$ связана (но не совпадает) со спектром возбуждения флуоресценции макроскопического объёма образца, поскольку $A_{\text{sum}}(\tilde{\nu})$ не содержит сигналов от молекул, которые возбуждаются нерезонансно (через ФК). Следовательно, $A_{\text{sum}}(\tilde{\nu})$ можно назвать "бесфононным контуром поглощения".

Исследования показали, что спектральная плотность одиночных молекул и бесфононный контур поглощения принципиально более информативны, чем обычный спектр возбуждения флуоресценции высокого разрешения. Они имеют более выраженную структуру, не размытую сигналами флуоресценции нерезонансно возбуждённых ОМ, что позволяет исследовать тонкую (например, субсайттовую) структуру спектров сложных органических соединений.

Запись полного банка данных, содержащего информацию обо всех одиночных излучающих центрах в объёмном образце, открывает качественно новые возможности *постэкспериментальной постановки* и решения широкого круга уникальных спектроскопических, спектрально-аналитических и прикладных задач, таких как:

1. Исследование фотофизических свойств одиночных излучающих квантовых объектов (усиление, гашение, мерцание, взаимодействие друг с другом и локальным окружением). Так, в частности, важнейшим является вопрос о том, какая часть примесных молекул от их общего количества излучает достаточно эффективно, чтобы их спектры/изображения были достаточно интенсивными/яркими для распознавания на уровне одиночных излучателей. Именно по этой причине в название настоящего обзора вынесен термин "все эффективно излучающие одиночные молекулы".

2. Поиск и исследование редких событий (например, туннелирующие трёхуровневые системы в неупорядоченных твёрдых средах).

3. Выявление и анализ аномалий, артефактов (например, паразитные химические включения/загрязнения на уровне единичных молекул).

4. Конструирование искусственных распределений спектральных параметров, имеющих физический смысл

(например, плотность колебательных состояний в твёрдом теле [47, 120, 121]).

5. Сравнение распределений спектральных параметров для большого количества ОМ с данными, полученными с использованием классических экспериментальных методик, усреднёнными по ансамблю молекул (ЛВСЛ, ВП, нейтронное рассеяние, термодинамические методики [47, 120, 121]).

6. Поиск различных корреляций между измеренными характеристиками (например, спектрально-пространственных [59, 136]). В частности, весьма перспективными представляются исследования влияния на спектры одиночных излучателей квантово-размерных и поверхностных эффектов.

7. Спектрально-пространственная нанодиагностика (нанотомография) тонких плёнок (например, дальнеполевая оптическая визуализация дефектов и трещин в поликристаллах с характерными размерами от нескольких нанометров [136]).

8. Детектирование диэлектрических, полупроводниковых и металлических микро- и наночастиц, диагностика поверхности (например, визуализация дефектов и загрязнений, обнаружение и распознавание вирусов).

Таким образом, в настоящее время в арсенале спектроскопии примесного центра появилась возможность на микрокопическом уровне (на уровне одиночных примесных хромофорных центров) проанализировать процесс и понять природу формирования неоднородно уширенных спектров поглощения и люминесценции, усреднённых по гигантскому ансамблю хромофоров, и, как следствие, связать локальные спектральные и динамические характеристики со структурой материала и с его макроскопическими фотофизическими свойствами [59, 136].

7. Нанодиагностика твёрдых сред по спектрам и флуоресцентным изображениям гигантских ансамблей одиночных примесных молекул

Оптическая микроскопия является одним из старейших экспериментальных методов, сохраняющих свою высокую значимость во многих научных дисциплинах. Начиная с исследований Аббе (1873 г.) [138] стало понятно, что пространственное разрешение микроскопа, основанного на фокусирующей оптике, имеет предел, который определяется дифракцией и приблизительно равен $1/2$ длины волны света.

Развитие методик высокого разрешения, основанных на флуоресцентной микроскопии, позволило исследователям преодолеть классический дифракционный предел в дальнеполевой оптической микроскопии [55, 139]. Ряд таких методов основан на спектроскопии одиночных молекул.

Идея указанных методов состоит в следующем. Как уже обсуждалось выше (раздел 6.3), фотоны люминесценции ОМ формируют изображение точечного источника света. Анализ изображения ОМ с учётом определённой формы аппаратной функции точечного источника позволяет определить положение (координаты) ОМ с погрешностью, которая ограничена только отношением сигнал/шум флуоресценции и стабильностью экспериментальной установки, и может существенно превосходить дифракционный предел.

В то же время задачи диагностики протяжённых объектов, как правило, требуют детектирования значительного количества ОМ и их высокой пространственной плотности. В этом случае одновременное свечение тысяч молекул не позволяет различить изображения одиночных точечных источников — идентификация и определение точных положений ОМ становятся невозможными. Обойти это затруднение возможно, различая молекулы, находящиеся внутри общего дифракционного предела, по дополнительному признаку или свойству. Существует несколько методов, позволяющих реализовать эту идею (см. специальный выпуск международного журнала *Nature Photonics* [139] и ссылки там). Так, например, в последнее время становится всё более популярной и уже реализована в коммерческих версиях микроскопов техника микроскопии на основе стохастической оптической реконструкции изображений (stochastic optical reconstruction microscopy, STORM) [54], в основе которой лежит явление мерцания флуоресценции одиночных квантовых объектов. Случайное прерывание флуоресценции отдельных молекул происходит в разные моменты времени. Таким образом, при достаточно низкой концентрации примесных молекул в каждый момент времени внутри дифракционно ограниченного объёма образца люминесцирует только одна молекула, что и позволяет зарегистрировать её изображение и, как следствие, координаты.

В наших экспериментах [59, 136] в качестве таких свойств были выбраны индивидуальные спектральные характеристики ОМ — положение, ширина, амплитуда её узкой БФЛ (рис. 12). Количество молекул, изображения которых могут быть разделены внутри дифракционно ограниченного объёма образца, определяется отношением неоднородной ширины контура поглощения примесной среды к однородной ширине БФЛ. При криогенных температурах это отношение может достигать значений $10^5 - 10^6$.

По аналогии с аббревиатурой STORM можно сформулировать основной принцип данной техники как "спектроскопия на основе бесфоновой оптической реконструкции изображений одиночных молекул" (phononless optical reconstruction single-molecule spectroscopy, PLORMS).

Техника PLORMS позволяет естественным образом устранить две принципиальные проблемы уже разработанных методов дальнеполевой оптической нанодиагностики с использованием техники детектирования флуоресцентных изображений одиночных излучающих центров:

а) целенаправленное (а не стохастическое) возбуждение свечения одиночных молекул;

б) достижение беспрецедентно высокой пространственной плотности распознаваемых молекул внутри дифракционно ограниченного объёма образца (до $10^5 - 10^6$).

По сути, новая техника позволяет зарегистрировать все эффективно излучающие флуоресцирующие молекулы в поле зрения микроскопа с сохранением полного массива информации об индивидуальных спектральных параметрах и координатах каждой молекулы. Всё вышечисленное позволяет определять взаимосвязь локальных спектральных свойств исследуемого объекта с его структурой, а также с макроскопическими характеристиками материала.

Возможности методики были апробированы в [59, 136] при исследованиях ряда примесных твердотельных

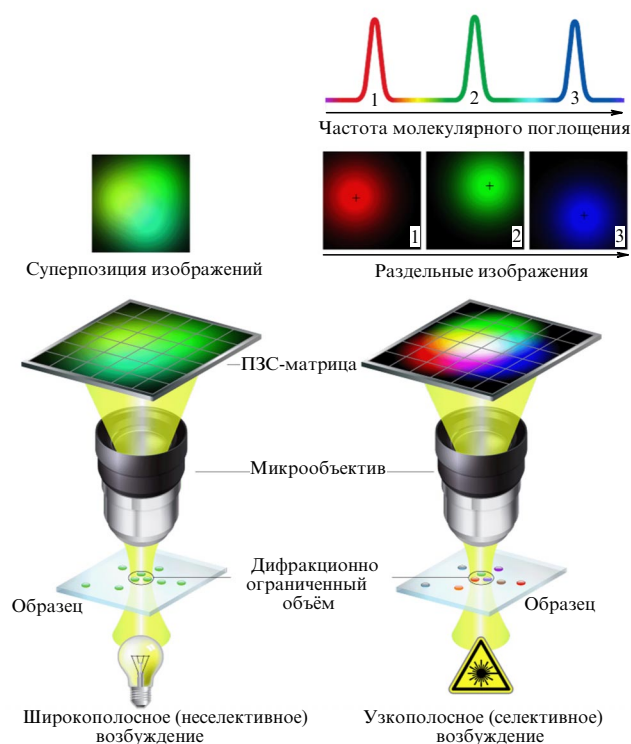


Рис. 12. Принципиальная схема экспериментального подхода к диагностике твёрдых плёнок путём регистрации узких БФЛ и соответствующих флуоресцентных изображений примесных одиночных молекул. Слева: при широкополосном (неселективном) возбуждении все молекулы возбуждаются одновременно и испускают неразличимые сигналы, что даёт дифракционно ограниченное изображение. Справа: селективное возбуждение может производиться перестройкой длины волны узкополосного одномодового лазера в резонанс с отдельными молекулами. Для регистрации макроскопического изображения выполняется параллельный сбор данных с ПЗС-матрицы, при этом в каждый момент времени в резонансе с лазером находится не более одной молекулы в любом дифракционно-ограниченном объёме. (Взято из [136].)

сред, в частности, матрицы Шпольского н-гексадекан и молекулярного кристалла орто-дихлорбензола (о-ДХБ) с примесными молекулами террилена (микрофотография образца в белом свете представлена на рис. 13а). На микрофотографии в проходящем свете чётко различима поликристаллическая структура образца. Видно (рис. 13б), что анализ кривой пропускания в районе трещины не позволяет определить её ширину с приемлемой точностью.

Как показали эксперименты [59, 136, 137], этот примесный молекулярный кристалл при криогенных температурах (1,5 К) проявляет уникальные фотофизические и спектральные свойства: близкая к 1 величина фактора Дебая–Валлера, высокая фотостабильность примесных молекул, отсутствие заметной спектральной диффузии, отсутствие эффекта мерцания флуоресценции в диапазоне времён наблюдения от миллисекунд до минут, значительное неоднородное уширение ($\gamma_{inhom} \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$), малая однородная ширина БФЛ (ширины БФЛ γ_{hom} распределены в диапазоне 30–300 МГц ($\sim 10^{-2} - 10^{-1} \text{ см}^{-1}$), при этом максимум распределения приходится на величину $\sim 62 \text{ МГц}$ ($\sim 2 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$). Таким образом, отношение $\gamma_{inhom}/\gamma_{hom}$ достигает значений $10^4 - 10^5$, что позволило реализовать идею последовательно-параллельного

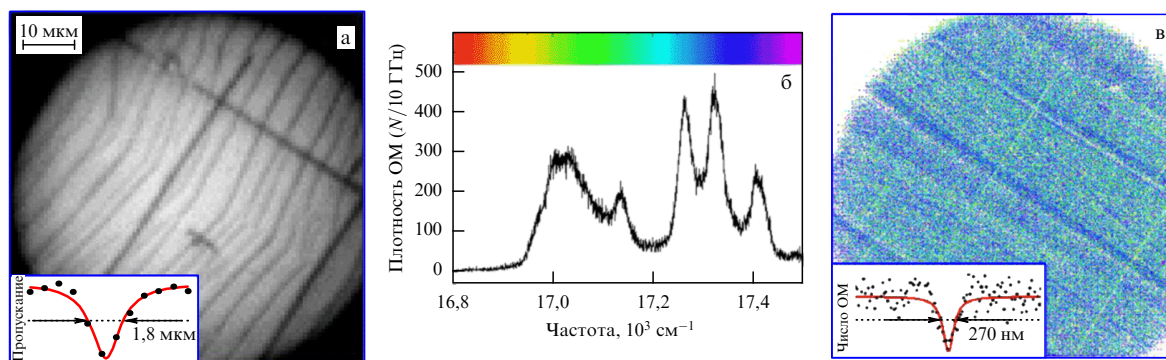


Рис. 13. (а) Фотография образца в белом свете. На вставке показана процедура определения ширины трещины из анализа коэффициента пропускания образца. (б) Спектральная плотность одиночных примесных молекул — распределение частот БФЛ внутри неоднородной полосы поглощения. (в) Цветные (оттенки серого) изображения 286931 ОМ (каждая ОМ изображена точкой, цвет которой соответствует положению ОМ внутри неоднородной полосы поглощения (см. цветовую палитру на рис. б). На вставке представлен профиль трещины, полученный из анализа пространственного распределения изображений ОМ. (Взято с изменениями из [136].)

детектирования флуоресцентных изображений и спектров для огромного количества одиночных излучающих центров в дифракционно ограниченном объёме образца с разделением по дополнительному признаку — частоте БФЛ. Поскольку перестройка частоты возбуждения узкополосного лазера в широком спектральном диапазоне и регистрация всего объёма спектральной информации требует определённого времени, большое значение играют также приемлемая фотостабильность молекул и отсутствие спектральной динамики.

Так, в указанном макроскопическом объёме (область плёнки диаметром ~ 70 мкм, толщиной ~ 1 мкм) за полное время ~ 4 часа была осуществлена регистрация спектров возбуждения флуоресценции всех эффективно излучающих (286931) ОМ с сохранением полной информации об индивидуальных спектральных параметрах БФЛ и координатах каждой излучающей примесной молекулы. На рисунке 13б приведено распределение частот БФЛ примесных одиночных молекул вдоль неоднородного контура, которое, по существу, представляет собой спектральную плотность одиночных молекул — количество одиночных молекул, приходящееся на выбранный спектральный диапазон.

Субдифракционная точность определения координат одиночных молекул позволяет построить карту распределения молекул в плоскости образца (рис. 13в). Чётко различимы неоднородности в пространственном распределении ОМ вблизи трещин. Кроме того, была обнаружена существенная корреляция между положением спектра ОМ в неоднородном контуре и пространственным расположением ОМ в структуре образца. Высокая точность определения координат молекул позволяет визуализировать наноразмерную структуру (дефекты, трещины) с субдифракционным пространственным разрешением (вставка на рис. 13в).

В заключение следует подчеркнуть, что важнейшим преимуществом методики спектромикроскопии на основе бесфононной оптической реконструкции изображений (PLORSM) по сравнению с другими методами дальне-полевой оптической нанодиагностики [139] является то, что она позволяет установить взаимосвязь структуры исследуемого объекта с другими спектральными параметрами ОМ (спектральным положением, шириной, интенсивностью БФЛ, спектральной динамикой, пара-

метрами температурных зависимостей и многими другими), что значительно расширяет круг научно-исследовательских и прикладных задач, решаемых с её помощью.

8. Заключение

Пройдя долгий путь от наблюдения широкополосных бесструктурных спектров до регистрации индивидуальных спектров и флуоресцентных изображений всех эффективно излучающих одиночных примесных молекул в макроскопическом объёме образца, оптическая спектроскопия примесного центра в твёрдых растворах к настоящему времени стала одним из наиболее востребованных инструментов при решении широкого круга междисциплинарных задач в физике, физической химии, оптике и спектроскопии, биофизике, медицинской физике, квантовой информатике, нанотехнологиях. В развитии данного направления критическую революционную роль сыграли открытие эффекта Шпольского (1952) (об истории открытия см. [140]); открытие и теоретическое осмысление феномена возникновения бесфононных спектральных линий (1962); открытие и разработка методов селективной лазерной спектроскопии (1972, 1974); разработка методов высокочувствительной регистрации спектров одиночных молекул (1989, 1990) и, наконец, развитие методов флуоресцентной микроскопии (детектирование изображений и определение координат с субдифракционной точностью) одиночных молекул в твёрдых матрицах (1994).

Разработанные методы и подходы позволяют: изучать фотофизические и фотохимические процессы в примесном материале на уровне отдельных излучателей; исследовать динамику матрицы на уровне одиночных элементарных возбуждений и единичных носителей заряда; осуществлять нанодиагностику структуры образца; находить фундаментальные закономерности, определяющие взаимосвязь фотофизических и динамических характеристик образца с его локальной структурой и химическим составом, определять взаимосвязь локальных свойств исследуемого объекта с макроскопическими (функциональными) характеристиками материала; осуществлять оперативную диагностику и высокочувствительный спектральный анализ сложных молекулярных

систем и нанообъектов. Следует отметить, что разработки в этой области характеризуются высокой практической значимостью, поскольку открывают беспрецедентные возможности при решении диагностических и других смежных задач материаловедения, биофизики, нанотехнологий, физической химии, квантовой информатики.

По аналогии с развитием подходов к обработке интенсивных потоков данных в астрофизике [141, 142] селективная спектроскопия примесного центра в твёрдых матрицах подошла к этапу, когда возможно создание большой открытой распределённой базы данных, содержащей полный объём экспериментальной информации о фотофизических свойствах разнообразных примесных твёрдых материалов в виде спектромикроскопических данных обо всех эффективно излучающих одиночных примесных центрах в макроскопических объёмах различных материалов. Это позволит реализовать идею "data mining" и, таким образом, объединить усилия большого количества специалистов при обработке гигантских массивов информации, разработке методов её анализа (в частности, распознавания изображений излучающих объектов и реконструкции структуры материала), поиске фундаментальных закономерностей, развитии соответствующих моделей и теорий, прикладном использовании полученных результатов.

Благодарности

Автор благодарит за финансовую поддержку исследований по тематике статьи Российский фонд фундаментальных исследований (11-02-00816, 12-02-33027), Гранты Президента РФ для поддержки молодых учёных — докторов наук (МД-465.2012.2) и ведущих научных школ (ведущая научная школа НШ-1049.2012.2 под руководством член-корр. РАН Е.А. Виноградова), Deutsche Forschungsgemeinschaft, а также выражает искреннюю признательность Е.П. Персоновой за предоставленные фотографии; Ю.Г. Вайнеру, А.А. Горшелеву, И.Ю. Еремчеву, К.Р. Каримуллину, И.С. Осадько, Я.И. Соболеву, L. Kador, J. Köhler за полезные обсуждения и плодотворную совместную работу, некоторые результаты которой представлены в разделах 6, 7 данного обзора. Автор благодарит М.Н. Сапожникову за ценные замечания к тексту обзора в части, касающейся пионерских работ в области селективной спектроскопии примесного центра и спектроскопии бесфоновых линий.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН "Фундаментальная оптическая спектроскопия и её приложения", Программ Президиума РАН "Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры" и "Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов".

Список литературы

- Orrit M, Bernard J, Personov R I *J. Phys. Chem.* **97** 10256 (1993)
- Шпольский Э В, Ильина А А, Климова Л А *ДАН СССР* **87** 935 (1952)
- Шпольский Э В *УФН* **77** 321 (1962) [Shpol'skii E V *Sov. Phys. Usp.* **5** 522 (1962)]
- Ребане К К *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов* (М.: Наука, 1968) [Rebane K K *Impurity Spectra of Solids. Elementary Theory of Vibrational Structure* (New York: Plenum Press, 1970)]
- Персонов Р И, Алышиц Е И, Быковская Л А *Письма в ЖЭТФ* **15** 609 (1972) [Personov R I, Al'shitz E I, Bykovskaya L A *JETP Lett.* **15** 431 (1972)]
- Kharlamov B M, Personov R I, Bykovskaya L A *Opt. Commun.* **12** 191 (1974)
- 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)]
- Moerner W E, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **62** 2535 (1989)
- Orrit M, Bernard J *Phys. Rev. Lett.* **65** 2716 (1990)
- Агранович В М, Хохштрассер Р М (Ред.) *Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах* (М.: Наука, 1987)
- Gooijer C, Ariese F, Hofstraat J W *Shpol'skii Spectroscopy and Other Site Selection Methods: Applications in Environmental Analysis, Bioanalytical Chemistry, and Chemical Physics* (Chemical Analysis, Vol. 156) (New York: Wiley-Interscience, 2000)
- Трифонов Е Д *ДАН СССР* **147** 826 (1962) [Trifonov E D *Sov. Phys. Dokl.* **7** 1105 (1963)]
- Silsbee R H *Phys. Rev.* **128** 1726 (1962)
- Ребане К К, Хижняков В В *Оптика и спектроскоп.* **14** 362 (1963) [Rebane K K, Khizhnyakov V V *Opt. Spectrosc.* **14** 193 (1963)]
- Ребане К К *УФН* **143** 487 (1984) [Rebane K K *Sov. Phys. Usp.* **27** 541 (1984)]
- Rebane K K *J. Luminescence* **100** 219 (2002)
- Maradudin A A *Solid State Phys.* **18** 273 (1966) [Марадудин А "Оптические аналоги эффекта Мёссбауэра", в кн. *Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Теоретические и экспериментальные аспекты влияния точечных дефектов и неупорядоченностей на колебания кристаллов* (М.: Мир, 1968) Гл. VIII]
- Sapozhnikov M N *Phys. Status Solidi B* **75** 11 (1976)
- Денисов Ю В, Кизель В А *Оптика и спектроскоп.* **23** 472 (1967) [Denisov Yu V, Kizel V A *Opt. Spectrosc.* **23** 251 (1967)]
- Персонов Р И, Солодунов В В *Оптика и спектроскоп.* **23** (4) 590 (1967) [Personov R I, Solodunov V V *Opt. Spectrosc.* **23** 317 (1967)]
- Кизель В А, Сапожников М Н *ФТТ* **12** 2083 (1970)
- McCumber D E, Sturge M D *J. Appl. Phys.* **34** 1682 (1963)
- Кривоглаз М А *ФТТ* **6** 1707 (1964) [Krivoglaз M A *Sov. Phys. Solid State* **6** 1340 (1964)]
- Szabo A *Phys. Rev. Lett.* **25** 924 (1970)
- Volker S *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40** 499 (1989)
- Henderson B *Contemp. Phys.* **43** 273 (2002)
- Norris D J et al. *Phys. Rev. B* **53** 16347 (1996)
- Drobizhev M A et al. *Chem. Phys.* **211** 455 (1996)
- Feofilov S P et al. *Phys. Rev. B* **54** R3690 (1996)
- Shibata Y, Kurita A, Kushida T *J. Chem. Phys.* **104** 4396 (1996)
- Berlin Yu et al. *Phys. Life Rev.* **3** 262 (2006)
- Wu H-M et al. *J. Phys. Chem. B* **101** 7654 (1997)
- Ariese F, Bader A N, Gooijer C *TrAC Trends Analyt. Chem.* **27** 127 (2008)
- Копвиллем У Х, Нагибаров В Р *ФММ* **15** 313 (1963) [Korvillem U Kh, Nagibarov V R *Phys. Met. Metallogr.* **15** 313 (1963)]
- Kurnit N A, Abella I D, Hartmann S R *Phys. Rev. Lett.* **13** 567 (1964)
- Манькин Э А, Самарцев В В *Оптическая эхо-спектроскопия* (М.: Наука, 1984)
- Евсеев И В, Рубцова Н Н, Самарцев В В *Когерентные переходные процессы в оптике* (М.: Физматлит, 2010)
- Phillips W A (Ed.) *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties* (Berlin: Springer-Verlag, 1981)
- Esquinazi P (Ed.) *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids* (Berlin: Springer, 1998)
- Basché T et al. (Eds) *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy* (Weinheim: Wiley-VCH, 1996)
- Plakhotnik T, Donley E A, Wild U P *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** 181 (1997)
- Moerner W E, Orrit M *Science* **283** 1670 (1999)
- Xie X S, Trautman J K *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49** 441 (1998)
- Осадько И С *Селективная спектроскопия одиночных молекул* (М.: Физматлит, 2000) [Osad'ko I S *Selective Spectroscopy of Single Molecules* (Berlin: Springer, 2003)]
- Barkai E, Jung Y, Silbey R *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 457 (2004)

46. Kulzer F, Orrit M *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 585 (2004)
47. Наумов А В, Вайнер Ю Г *УФН* **179** 322 (2009) [Naumov A V, Vainer Yu G *Phys. Usp.* **52** 298 (2009)]
48. Orrit M, Moerner W E, in *Physics and Chemistry at Low Temperatures* (Ed. L Khriachtchev) (Singapore: Pan Stanford Publ., 2011) p. 381
49. Hettich C et al. *Science* **298** 385 (2002)
50. Rezus Y L A et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 093601 (2012)
51. Jasny J et al. *Rev. Sci. Instrum.* **67** 1425 (1996)
52. Güttler F et al. *Chem. Phys. Lett.* **217** 393 (1994)
53. van Oijen A M et al. *Chem. Phys. Lett.* **292** 183 (1998)
54. Rust M J, Bates M, Zhuang X *Nature Methods* **3** 793 (2006)
55. Hell S W *Science* **316** 1153 (2007)
56. Habuchi S, Onda S, Vacha M *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 1743 (2011)
57. Pavani S R P et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 2995 (2009)
58. Pavani S R P, Piestun R *Opt. Express* **16** 22048 (2008)
59. Naumov A V et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 1734 (2011)
60. Eremchev I Yu, Vainer Yu G, Naumov A V, Kador L *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 1843 (2011)
61. Parker C A *Photoluminescence of Solutions. With Applications to Photochemistry and Analytical Chemistry* (Amsterdam: Elsevier, 1968)
62. Шпольский Э В *УФН* **80** 255 (1963) [Shpol'skii E V *Sov. Phys. Usp.* **6** 411 (1963)]
63. Персонов Р И и др. *ФТТ* **13** 2653 (1971) [Personov R I et al. *Sov. Phys. Solid State* **13** 2224 (1972)]
64. Болотникова Т Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **53** 823 (1982) [Bolotnikova T N et al. *Opt. Spectrosc.* **53** 491 (1982)]
65. Болотникова Т Н, Нерсесова Г Н, Эгенбург Ф Л *Журн. физ. химии* **57** 2615 (1983)
66. Гаспилович Е А *УФН* **161** (7) 83 (1991) [Gastilovich E A *Sov. Phys. Usp.* **34** 592 (1991)]
67. Иванов И Е, Наумова Т М *Оптика и спектроскоп.* **67** 105 (1989) [Ivanov I E, Naumova T M *Opt. Spectrosc.* **67** 58 (1989)]
68. Нерсесова Г Н и др. *Оптика и спектроскоп.* **54** 635 (1983) [Nersesova G N et al. *Opt. Spectrosc.* **54** 376 (1983)]
69. Никитина А Н, Васильева И А *Оптика и спектроскоп.* **59** 108 (1985) [Nikitina A N, Vasileva I A *Opt. Spectrosc.* **59** 63 (1985)]
70. Арабей С М и др. *Журн. приклад. спектроскоп.* **40** (1) 92 (1984) [Arabei S M et al. *J. Appl. Spectrosc.* **40** 73 (1984)]
71. Наумова Н Л, Васильева И А, Осадько И С, Наумов А В *Оптика и спектроскоп.* **98** 585 (2005) [Naumova N L, Vasil'eva I A, Osad'ko I S, Naumov A V *Opt. Spectrosc.* **98** 535 (2005)]
72. Brus L E, Bondybey V E *J. Chem. Phys.* **63** 3123 (1975)
73. Yang H-S et al. *J. Luminescence* **83–84** 139 (1999)
74. Korotaev O N et al. *Chem. Phys. Lett.* **110** 533 (1984)
75. Коротаев О Н, Юрченко А И, Карпов В П *Оптика и спектроскоп.* **61** 756 (1986) [Korotaev O N, Yurchenko A I, Karpov V P *Opt. Spectrosc.* **61** 474 (1986)]
76. Al'shits E I, Kharlamov B M, Ulitsky N I *J. Opt. Soc. Am. B* **9** 950 (1992)
77. Снегирев Е П и др. *Оптика и спектроскоп.* **84** 47 (1998) [Snegirev E P et al. *Opt. Spectrosc.* **84** 40 (1998)]
78. Ulitsky N I et al. *Spectrochim. Acta A* **55** 2015 (1999)
79. Улицкий Н И, Снегирев Е П, Персонов Р И *Оптика и спектроскоп.* **92** 931 (2002) [Ulitskii N I, Snegirev E P, Personov R I *Opt. Spectrosc.* **92** 859 (2002)]
80. Jankowiak R, Small G J *Science* **237** 618 (1987)
81. Осадько И С *ФТТ* **13** 1178 (1971) [Osad'ko I S *Sov. Phys. Solid State* **13** 974 (1971)]
82. Осадько И С *ФТТ* **14** 2927 (1972) [Osad'ko I S *Sov. Phys. Solid State* **14** 2522 (1973)]
83. Осадько И С *ФТТ* **17** 3180 (1975) [Osad'ko I S *Sov. Phys. Solid State* **17** 2098 (1975)]
84. Kanematsu Y, Ahn J S, Kushida T *J. Luminescence* **53** 235 (1992)
85. Vainer Yu G, Kol'chenko M A, Naumov A V, Personov R I, Zilker S J *J. Luminescence* **86** 265 (2000)
86. Anderson P W, Halperin B I, Varma C M *Philos. Mag.* **25** (1) 1 (1972)
87. Phillips W A *J. Low Temp. Phys.* **7** 351 (1972)
88. Klauder J R, Anderson P W *Phys. Rev.* **125** 912 (1962)
89. Hsu D, Skinner J L *J. Chem. Phys.* **81** 5471 (1984)
90. Hsu D, Skinner J L *J. Chem. Phys.* **83** 2097 (1985)
91. Hsu D, Skinner J L *J. Chem. Phys.* **83** 2107 (1985)
92. Hsu D, Skinner J L *J. Chem. Phys.* **87** 54 (1987)
93. Балыкин В И и др. *Письма в ЖЭТФ* **26** 492 (1977) [Balykin V I et al. *JETP Lett.* **26** 357 (1977)]
94. Hirschfeld T *Appl. Opt.* **15** 2965 (1976)
95. Myers A B et al. *J. Phys. Chem.* **98** 10377 (1994)
96. Осадько И С *Флуоресцирующая флуоресценция наночастиц* (М.: Физматлит, 2011)
97. Riley E A, Hess C M, Reid P J *Int. J. Mol. Sci.* **13** 12487 (2012)
98. Витухновский А Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **96** 18 (2012) [Vitukhnovskii A G et al. *JETP Lett.* **96** 17 (2012)]
99. Orlov S V, Naumov A V, Vainer Yu G, Kador L *J. Chem. Phys.* **137** 194903 (2012)
100. Osad'ko I S, Fedyanin V V *J. Chem. Phys.* **130** 064904 (2009)
101. Osad'ko I S, Fedyanin V V *Phys. Rev. A* **83** 063841 (2011)
102. Osad'ko I S, Naumov A V, Eremchev I Yu, Vainer Yu G, Kador L *Phys. Rev. A* **86** 053802 (2012)
103. Fleury L et al. *J. Luminescence* **56** 15 (1993)
104. Geva E, Skinner J L *J. Phys. Chem. B* **101** 8920 (1997)
105. Ambrose W P, Moerner W E *Nature* **349** 225 (1991)
106. Ambrose W P, Basché Th, Moerner W E *J. Chem. Phys.* **95** 7150 (1991)
107. Вайнер Ю Г, Наумов А В, Bauer M, Kador L *Оптика и спектроскоп.* **94** 926 (2003) [Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *Opt. Spectrosc.* **94** 864 (2003)]
108. Kummer S et al. *J. Chem. Phys.* **107** 7673 (1997)
109. Mais S et al. *Chem. Phys.* **247** 41 (1999)
110. Naumov A V et al. *Phys. Status Solidi B* **241** 3487 (2004)
111. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *J. Chem. Phys.* **122** 244705 (2005)
112. Bauer M, Kador L, Naumov A V, Vainer Yu G *J. Chem. Phys.* **119** 3836 (2003)
113. Donley E A, Plakhotnik T *J. Chem. Phys.* **113** 9294 (2000)
114. Plakhotnik T, Donley E A, Kharlamov B M *Phys. Rev. Lett.* **87** 015504 (2001)
115. Naumov A V et al. *Phys. Rev. B* **63** 212302 (2001)
116. Barkai E, Naumov A V, Vainer Yu G, Bauer M, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **91** 075502 (2003)
117. Barkai E, Silbey R, Zumofen G *Phys. Rev. Lett.* **84** 5339 (2000)
118. Naumov A V, Vainer Yu G, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **98** 145501 (2007)
119. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *J. Luminescence* **127** 213 (2007)
120. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **97** 185501 (2006)
121. Vainer Yu G, Naumov A V, Kador L *Phys. Rev. B* **77** 224202 (2008)
122. Bauer M, Kador L *J. Luminescence* **98** 75 (2002)
123. Bauer M, Kador L *J. Chem. Phys.* **120** 10278 (2004)
124. Bauer M, Kador L *Chem. Phys. Lett.* **407** 450 (2005)
125. Brunel Ch et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 2429 (1999)
126. Orrit M et al. *Chem. Phys. Lett.* **196** 595 (1992)
127. Schuster J, Cichos F, von Borczyskowski C *Оптика и спектроскоп.* **98** 778 (2005) [*Opt. Spectrosc.* **98** 712 (2005)]
128. Вайнер Ю Г, Наумов А В, Bauer M, Kador L, Barkai E *Оптика и спектроскоп.* **98** 806 (2005) [Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L, Barkai E *Opt. Spectrosc.* **98** 740 (2005)]
129. Вайнер Ю Г, Наумов А В *Оптика и спектроскоп.* **98** 814 (2005) [Vainer Yu G, Naumov A V *Opt. Spectrosc.* **98** 747 (2005)]
130. Вайнер Ю Г *УФН* **174** 679 (2004) [Vainer Yu G *Phys. Usp.* **47** 623 (2004)]
131. Novotny L, Hecht B *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2006) [Новотный Л, Хехт Б *Основы нанооптики* (М.: Физматлит, 2009)]

132. Habuchi S, Oba T, Vacha M *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 7001 (2011)
133. Wolter S et al. *J. Microscopy* **237** 12 (2010)
134. RapidSTORM, <http://www.super-resolution.biozentrum.uni-wuerzburg.de/home/rapidstorm/> (an open source evaluation tool for fast and highly configurable data processing for single-molecule localization microscopy, Univ. Würzburg, Theodor-Boveri-Institute for Biosciences, Chair of Biotechnology and Biophysics, Last update — 2012)
135. Наумов А В "Спектроскопия одиночных молекул как метод исследования низкотемпературной динамики неупорядоченных твердотельных сред", Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Троицк: Ин-т спектроскопии РАН, 2009)
136. Naumov A V et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 9747 (2009)
137. Gorshelev A A et al. *ChemPhysChem* **11** 182 (2010)
138. Abbe E *Archiv mikrosk. Anatomie* **9** (1) 413 (1873)
139. *Nature Photon.* **3** 361 (2009)
140. Болотникова Т Н *УФН* **162** (11) 183 (1992) [Bolotnikova T N *Phys. Usp.* **35** 991 (1992)]
141. York D G et al. *Astron. J.* **120** 1579 (2000)
142. Graham M J et al. *Distributed Parallel Databases* **30** 371 (2012)

Low temperature spectroscopy of organic molecules in solid matrices: from the Shpolsky effect to the laser luminescent spectromicroscopy for all effectively emitting single molecules

A.V. Naumov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation;
Theoretical Physics Chair, Moscow State Pedagogical University,
ul. M. Pirogovskaya 29, 119992 Moscow, Russian Federation
E-mail: naumov@isan.troitsk.ru*

Sixty years ago, in 1952, Prof. E.V. Shpolsky and his colleagues were the first to see quasilinear spectra from complex organic compounds in specially selected solvents at low temperatures. Twenty years later, in 1972, the team headed by Prof. R.I. Personov discovered laser fluorescence line narrowing in the solid solutions of organic dyes. These two discoveries served as the basis for the field of laser selective spectroscopy of impurity centers in solids. The work in this field culminated in the techniques of spectroscopy and luminescence imaging (microscopy) of single molecules in condensed matter. Today, optical spectroscopy of impurity centers in solid solutions has become one of the most popular tools for solving a wide variety of interdisciplinary problems in physics, physical chemistry, optics and spectroscopy, biophysics, quantum optics, and nanotechnology. In this particle, the development of this field is briefly reviewed, potentials of the developed methods are discussed, and some research results are highlighted.

PACS numbers: **42.30. – d, 42.62. – b, 61.43. – j, 61.72. – y, 78.20. – e, 78.47. – p, 78.55. – m** DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306f.0633

Bibliography — 142 references

Received 15 September 2012, revised 10 March 2013

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183** (6) 633–652 (2013)

Physics – Uspekhi **56** (6) (2013)