

# ДИСПЕРСИЯ ВРЕМЕН ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ В ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ ПРИ УЛЬТРАНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*М. Г. Гладуш<sup>a,b,c</sup>, Т. А. Аникушина<sup>a,b</sup>, А. А. Горшелев<sup>a</sup>,*

*Т. В. Плахотник<sup>d</sup>, А. В. Наумов<sup>a,b,c\*</sup>*

*<sup>a</sup> Институт спектроскопии Российской академии наук  
108840, Троицк, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Московский педагогический государственный университет,  
Кафедра теоретической физики им. Э. В. Шпольского  
119991, Москва, Россия*

*<sup>c</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет)  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

*<sup>d</sup> School of Mathematics and Physics, The University of Queensland  
QLD 4072, St Lucia, Brisbane, Australia*

Поступила в редакцию 26 сентября 2018 г.,  
после переработки 26 сентября 2018 г.  
Принята к публикации 7 ноября 2018 г.

Исследованы спектры возбуждения флуоресценции одиночных молекул террилена в прозрачных матрицах нафталина и полиэтилена при ультранизких (30–100 мК) температурах, когда выполняются условия, при которых ширины бесфононных спектральных линий определяются только временем жизни  $T_1$  возбужденного электронного состояния. Обнаруженная в эксперименте дисперсия значений  $T_1$  для идентичных молекул связывается с эффектами локального поля, которые приводят к зависимости  $T_1$  от эффективного значения показателя преломления  $n$  матрицы, характерного для области локализации каждой молекулы. Показано, что в органических матрицах для ансамблей точечных излучателей зависимость  $T_1(n)$  объясняется удовлетворительно в рамках модели «виртуальной полости» вокруг излучателя внутри сплошной среды, равно как и с использованием развитого квантово-кинетического подхода, учитывающего различные вклады локального окружения в величину  $T_1$ . Пересчет средних значений  $T_1$  в соответствующие значения  $n$  с использованием полученных выражений для  $T_1(n)$  показал, что вычисленные значения показателей преломления нафталина и полиэтилена отличаются от хорошо известных табличных значений  $n$  менее чем на 1%.

DOI: 10.1134/S0044451019050018

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних двух десятилетий спектроскопия и микроскопия (далее — спектромикроскопия одиночных молекул) интенсивно развивались и в настоящее время являются одной из наиболее актуальных междисциплинарных областей науки. Особенно информативными методы спектромикроскопии одиночных молекул оказались при криоген-

ных температурах, при которых доступны для наблюдения бесфононные линии (БФЛ), которые соответствуют чисто электронным переходам излучающих центров [1–5]. Анализ БФЛ одиночных молекул органических красителей позволяет исследовать внутри- и межмолекулярные процессы в примесных твердых средах, поскольку параметры БФЛ (ширина, частота, интенсивность, временная динамика) чувствительны к параметрам локального окружения, т. е., в целом, к статическим и динамическим параметрам локальных полей.

Влияние локального окружения матрицы на параметры БФЛ обычно обсуждалось в контек-

\* E-mail: naumov@isan.troitsk.ru

сте взаимодействия электронного перехода примеси с локализованными возбуждениями туннельного и фононного типов. К первым относятся туннелирующие двухуровневые системы (ДУС), а вторые представляют квазилокализованные низкочастотные (НЧ) колебательные моды (см. работы [1–5] и приведенные в них ссылки). Было показано, что в неупорядоченных твердых средах туннельная динамика преобладает при температурах ниже нескольких градусов Кельвина, тогда как электрон-фононное взаимодействие становится определяющим в диапазоне температур от нескольких до нескольких десятков градусов Кельвина. Таким образом, доступ к информации о естественной ширине БФЛ, определяемой только временем жизни  $T_1$  возбужденного состояния, долгое время был существенно ограничен для широкого круга неупорядоченных твердотельных сред (органических стекол, молекулярных поликристаллов, полимеров).

В то же время все больший интерес исследователей привлекают эффекты, которые определяют кинетику люминесценции примесных излучающих центров, поскольку возможность управления кинетикой люминесценции открывает принципиально новые возможности при решении актуальных задач квантовой оптики, материаловедения, лазерных технологий и биофизики. Начиная с работы Парселла [6], где обсуждалась возможность модификации (управления) спонтанным излучением в радиочастотном диапазоне, было понято, что изменение характеристик локального окружения излучающего центра должно приводить к изменению радиационного времени  $T_1$ , в том числе и в оптическом диапазоне. С появлением новых технологий синтеза наноматериалов, а также инструментов прецизионного манипулирования объектами в нанометровом масштабе стало возможно исследовать эффект Парселла в оптическом диапазоне на уровне одиночного квантового излучателя. Например, в работе [7] изучено усиление и гашение люминесценции одиночных молекул в результате взаимодействия с металлической наночастицей, в работе [8] продемонстрирована возможность манипуляции кинетикой люминесценции единичного дефекта азот-вакансия в алмазе путем размещения нанокристалла на поверхности гиперболического метаматериала, авторы работы [9] описали резкое уменьшение времени затухания люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в наносферах вследствие появления фотонной моды шепчущей галереи.

Эффекты локального поля проявляют себя также в широком круге экспериментов, где исследована зависимость времени  $T_1$  примесных центров

от величины показателя преломления  $n$  прозрачной матрицы [10, 11]. Зависимости  $T_1(n)$  были обнаружены для редкоземельных центров окраски в неорганических кристаллах и стеклах, а также для коллоидных полупроводниковых квантовых точек в жидких и твердых растворах и интерпретированы в рамках различных теоретических моделей (см. работы [12, 13] и ссылки в них). В то же время для органических примесных сред вопрос об эффектах локального поля и связанной с ними зависимостью  $T_1(n)$  стал предметом оживленных дискуссий лишь в последнее время [14].

В настоящей работе проанализированы результаты беспрецедентных по сложности экспериментов, в которых измерения БФЛ одиночных молекул террилена проводились при ультранизких температурах вплоть до 30 мК (детали см. в работах [15, 16]). Это позволило найти значения  $T_1$  и построить гистограммы распределений этих времен для одиночных молекул террилена в двух матрицах: стеклообразном полиэтилене и поликристаллическом нафталине. Обнаруженные распределения обсуждаются в контексте влияния эффектов локального поля на динамику возбужденного состояния молекул.

## 2. ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИЗЛУЧАТЕЛЯ

Как известно, время жизни  $T_1$  возбужденного состояния излучателя, обратно пропорциональное ширине БФЛ, определяется золотым правилом Ферми

$$\frac{1}{T_1} = 2\pi\Gamma_0 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f_{a,\phi} | \hat{H}_{a,f} | i_{a,\phi} \rangle|^2 \rho(\omega_a), \quad (1)$$

где функция  $\rho(\omega_a)$  определяет плотность фотонных мод около частоты перехода  $\omega_a$  излучателя, при этом в самом излучателе происходит квантовый переход из начального состояния  $|i_{a,\phi}\rangle$  в конечное  $|f_{a,\phi}\rangle$ . Индексы « $a$ » и « $\phi$ » относятся соответственно к излучателю и полю (фотонам). Основные наблюдаемые эффекты могут быть описаны в рамках электродипольного приближения, в котором энергия взаимодействия излучатель-свет,

$$\hat{H}_{a,\phi} = -\hat{\mathbf{d}}_a \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_a),$$

записывается через оператор «атомного» дипольного момента  $\hat{\mathbf{d}}$  и оператор электрического поля  $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\phi} \hat{\mathbf{E}}_{\phi}(\mathbf{r}, t)$ , где  $\hat{\mathbf{E}}_{\phi}$  — отдельные полевые компоненты (моды), характеризующиеся волно-

вым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $\alpha$ , так что  $\phi = (\mathbf{k}, \alpha)$ . В отсутствие среды и иных материальных объектов кроме рассматриваемого излучателя поле считается «свободным» и излучательный переход в отдельной квантовой системе характеризуется величиной  $T_1 = \tau_0$ , где константа  $\tau_0$  определяет естественное время жизни возбужденного состояния излучателя. Выражение для нее хорошо известно и следует непосредственно из (1):

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{\omega_a^3 |\mathbf{d}_a|^2}{3\pi\hbar\epsilon_0 c^3}. \quad (2)$$

Здесь  $\omega_a$  — частота перехода,  $\mathbf{d}_a = \langle f_a | \hat{\mathbf{d}}_a | i_a \rangle$  — матричный элемент дипольного момента перехода,  $\epsilon_0$  и  $c$  обозначают электрическую постоянную и скорость света в вакууме. Фактические значения времен жизни излучателей, находящихся в материальном окружении, будут определяться выражениями для входящих в (1) операторов  $\hat{\mathbf{d}}_a$  и  $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$  и плотности состояний  $\rho(\omega_a)$ .

В случае, когда матрица-носитель не модифицирует собственные состояния квантового излучателя, ее роль в конверсии электронных возбуждений в свет может сводиться к изменению структуры поля на различных масштабах относительно локализации источника. Неизменность волновых функций излучателя под воздействием окружения является приближением. Строго говоря, взаимодействием между окружающей средой и излучателем пренебречь нельзя: такое взаимодействие приводит, например, к сдвигу уровней энергии системы проявляющемуся как сдвиг полосы поглощения растворенной молекулы под воздействием растворителя.

В некоторых случаях излучатель физически не может существовать вне матрицы. Например, такой дефект кристаллической решетки, как вакансия, даже не имеет смысла без кристалла. Изменение эффективного или локального значения поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_a)$  внутри матрицы должно подразумевать изменение только оператора  $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$ . Однако плотность состояний  $\rho(\omega)$  тоже не остается неизменной по сравнению с тем случаем, когда излучатель находится в вакууме. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае речь идет о состояниях электромагнитного поля, распространяющегося в среде в виде бегущих волн. Разделение оператора полной энергии на оператор, относящийся к электромагнитному полю (фотонам), и оператор, описывающий энергию взаимодействия электрически заряженных частиц (электронов и ядер) не однозначно.

Если описывать среду как континуум без поглощения с характерной феноменологической поля-

ризуемостью, то можно рассмотреть макроскопическое поле, являющееся результатом усреднения по объему, размер которого значительно меньше длины волны электромагнитного излучения, но значительно больше размеров атомов и молекул. В таком случае мы можем рассмотреть электромагнитные волны (и связанные с ними поля), распространяющиеся в однородной среде со скоростью в  $n$  раз меньшей, чем скорость света в вакууме, где  $n$  — показатель преломления среды. Таким образом, вместо поля в вакууме рассматривается поле, взаимодействующее с диэлектрическим континуумом.

Ситуация дополнительно усложняется в том случае когда среда неоднородна на расстояниях, сравнимых с длиной волны или больших ее, когда возможны состояния макроскопического поля, локализованные в макроскопическом объеме, размер которого имеет характерный размер неоднородностей. В этом случае решение задачи для макроскопического поля можно свести к решению уравнений с пространственно-неоднородной и зависящей от частоты диэлектрической проницаемостью среды  $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ . Кроме того, необходим учет граничных условий на поверхности, разделяющей области неоднородности. Эти факторы оказывают значительное влияние на моды макроскопического поля и часто именуется эффектом Парселла.

Однако знание макроскопического поля не позволяет рассчитать взаимодействие между полем и излучателем хотя бы потому, что с излучателем взаимодействует неусредненное поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ , расчет которого — сложная задача. Задача строгого описания излучения квантового объекта, внедренного в матрицу, описываемую в рамках квантовой механики, может сталкиваться с проблемой оценки ее корректности, так как решение крайне чувствительно к вариациям внешних условий и к формальной постановке, правильно отражающей реальную физическую картину.

К настоящему времени в литературе сформировалось несколько моделей для объяснения основных эффектов, определяющих эффективное время жизни и связанную с ним ширину спектральной линии. Для пояснения главных положений и стандартных подходов представляется удобным использовать определение времени жизни, полностью аналогичное (1) (см., например, работы [17, 18] и приведенные в них ссылки):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\omega_a^2 |\mathbf{d}_a|^2}{\hbar\epsilon_0 c^2} \boldsymbol{\mu} \cdot \text{Im} \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a, \omega_a) \cdot \boldsymbol{\mu}. \quad (3)$$

Здесь присутствуют единичный вектор  $\boldsymbol{\mu}$  в направлении  $\mathbf{d}_a$  и тензор Грина электрического поля  $\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , удовлетворяющий уравнению

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \times \nabla \times\right) \hat{\mathbf{G}} = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\mathbf{I}}$$

с необходимыми для конкретного случая граничными условиями. Функция  $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$  описывает пространственно- и частотно-зависимую диэлектрическую проницаемость среды, а  $\hat{\mathbf{I}}$  — единичный тензор. Случаю пустого пространства,  $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = 1$ , соответствует тензор  $\mathbf{G}_0$ , который при подстановке в выражение (1) дает в точности соотношение (2). В самом выражении (3) можно выделить часть, определяющую плотность состояний поля:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \frac{2\omega_a}{\pi c^2} \boldsymbol{\mu} \cdot \text{Im} \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_a) \cdot \boldsymbol{\mu}. \quad (4)$$

Тогда, используя выражения (2), (3) и (4), можно записать отношение естественного «вакуумного» времени жизни к локальному, т. е. относящемуся к одиночному квантовому излучателю:

$$\bar{F}_P = \frac{\tau_0}{T_1} = \frac{6\pi c}{\omega_a} \boldsymbol{\mu} \cdot \text{Im} \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a, \omega_a) \cdot \boldsymbol{\mu}. \quad (5)$$

Выражение для  $\bar{F}_P$  интерпретируется как обобщенный фактор Парселла, определяющий уменьшение радиационного времени жизни за счет увеличения плотности конечных состояний поля. В точке излучающего диполя в пустом пространстве имеем

$$\text{Im} \hat{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a, \omega_a) = \frac{\omega_a}{6\pi c} \hat{\mathbf{I}},$$

в то время как для простого частного случая сплошного диэлектрика —

$$\text{Im} \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a, \omega_a) = \frac{\sqrt{\varepsilon(\mathbf{r}_a, \omega_a)} \omega_a}{6\pi c} \hat{\mathbf{I}}.$$

Для прозрачных диэлектрических матриц  $\sqrt{\varepsilon(\mathbf{r}_a, \omega_a)} \simeq n$  и, следовательно, время жизни возбужденного состояния примесного излучателя должно уменьшаться с ростом показателя преломления среды-носителя:

$$T_1(n) = \bar{F}_P^{-1} \tau_0 = n^{-1} \tau_0.$$

Данный эффект всегда наблюдается в экспериментах по измерению времени жизни возбужденного состояния примесных излучателей. При этом такая тенденция характерна для всех излучающих квантовых систем: ионов, квантовых точек, а также органических молекул (см. ниже рис. 1–3). Необходимо

отметить, что выражение (5) имеет более общий характер, чем просто оценка эффекта для излучателя в сплошной среде. Для обсуждаемого формализма также можно получить частный случай уменьшения времени жизни — увеличение скорости спонтанного свечения внутри одномодовой полости и «классический» вид множителя Парселла, зависящий от добротности и модового объема резонатора [18, 19].

Из изложенного выше очевидно, что учет одного лишь фактора Парселла будет недостаточным для соответствия теории экспериментальным данным. Как видно из рис. 1–3, полученное в эксперименте с люминесценцией ансамбля излучателей время жизни излучателей имеет более сложную зависимость, чем  $n^{-1} \tau_0$ , при сохранении тенденции к уменьшению с ростом  $n$ . Более качественное представление функции  $T_1(n)$  может быть обеспечено присутствием дополнительного множителя, отражающего действие локального поля на излучатель. К настоящему времени сложилось несколько основных теоретических подходов к выводу зависимости  $T_1(n)$ , обзор которых можно найти в работах [12–14] и приведенных в них ссылках.

В общем случае эффективное время жизни квантового излучателя может быть записано в следующем виде:

$$T_1 = \left[\bar{F}_P^\varphi f_L^\nu\right]^{-1} \tau_0, \quad (6)$$

где введено отношение напряженности локального (эффективного) поля  $E_L$ , реально действующего на излучатель, к среднему макроскопическому полю  $E_M$ :

$$f_L = \frac{E_L}{E_M}. \quad (7)$$

Поправочные множители должны возводиться в степени  $\varphi = 0$ ,  $\varphi = 1$  и  $\nu = 1$ ,  $\nu = 2$ . Комбинации степеней соответствуют известным на сегодняшний день теоретическим моделям, применяемым либо для феноменологического введения  $T_1$ , либо для развития микроскопических теорий. При этом выбор  $\varphi$  фактически определяет, учитывается или нет фактор Парселла, а значение  $\nu$  отражает способ вывода выражения для  $f_L$ .

К настоящему времени в литературе выбор выражения для  $E_L/E_M$  наиболее часто основывается на двух концепциях локального поля, формируемого диэлектрическим окружением в точке локализации излучателя. Одной из них является поле Лоренца, которое классически рассчитывается в предположении, что поля, формируемые поляризованными частицами внутри малой сферы, в центре которой находится излучатель, взаимно компенсируют-

ся. Такая компенсация является допущением, которое может быть строго обосновано только в специальных случаях среды, обладающей, например, кубической симметрией. В общем случае поле ближнего окружения не только отлично от нуля, но может различаться для разных примесных центров в пределах одной матрицы за счет различий в расположении или ориентации атомов и молекул ближайшего окружения. Этот момент необходимо учитывать при обсуждении экспериментально наблюдаемой дисперсии радиационных времен жизни (см. ниже). В результате излучатель ощущает суммарное влияние двух компонент макроскопической системы уравнений Максвелла, т. е. поля  $E_M$  и поляризации среды  $P$ .

Другая концепция представлена упрощенной формулой Онзагера, где в среде фактически учитывается наличие малой пустой полости вокруг излучателя с размерами, намного меньшими длины волны излучения  $\lambda = 2\pi c/\omega_a$ . Таким образом, если использовать понятие эффективного показателя преломления материала матрицы на частоте излучения,  $n = n(\omega_a)$ , отношение  $E_L/E_M$  выражается двумя альтернативными способами:

$$\frac{E_L}{E_M} = \begin{cases} \frac{n^2 + 2}{3}, \\ \frac{3n^2}{2n^2 + 1}. \end{cases} \quad (8)$$

В теоретических подходах, использующих введение феноменологического поправочного множителя для дипольного момента,  $\hat{\mathbf{d}}_a \rightarrow (E_L/E_M)\hat{\mathbf{d}}_a$ , или оператора поля,  $\hat{\mathbf{E}}_a \rightarrow (E_L/E_M)\hat{\mathbf{E}}_a$ , из фундаментальных выражений (1) и (3) для времени жизни (6) получают

$$T_1(n) = (nf_L^2)^{-1} \tau_0. \quad (9)$$

Таким образом, в зависимости от обоснования выбора одного из выражений (8) для поправки  $f_L$  локального поля в (9) получают две из наиболее часто используемых моделей для оценок эффективного времени жизни излучателя. Эти подходы известны в литературе, соответственно, как модели виртуальной (virtual cavity, VC) и пустой (empty cavity, EC) полостей. В фундаментальных выражениях (1) и (3) феноменологически модифицируемые величины возводятся в квадрат и эффективное время жизни оказывается дополненным множителем  $(E_L/E_M)^2$ . При этом необходимо отметить, что в части оригинальных работ рассматривалась задача о вычислении вероятности спонтанного распада возбужденного состояния свободной, т. е. не облучаемой, кванто-

вой системы в окружении сплошной среды. Однако использование феноменологических операторов для определения эффективного гамильтониана при выводе уравнений типа оптических уравнений Блоха может приводить к конфликту с принципом соответствия. Например, модифицированный оператор  $(E_L/E_M)\hat{\mathbf{E}}_a$  обеспечивает наличие множителя  $(E_L/E_M)^2$  у частоты Раби.

Для получения эффективных систем уравнений Максвелла–Блоха применяются квантово-кинетические методы, в которых свободное поле действует на двухкомпонентный ансамбль, состоящий из излучателей и нерезонансно поляризуемых частиц среды. Применение формализма операторных уравнений Гейзенберга для многочастичных коллективных операторов материальной системы и свободного поля позволило получить зависимость  $T_1(n)$ , известную в литературе как полностью микроскопическая (fully microscopic, FM) модель:

$$T_1(n) = \left[ \frac{n^2 + 2}{3} \right]^{-1} \tau_0, \quad (10)$$

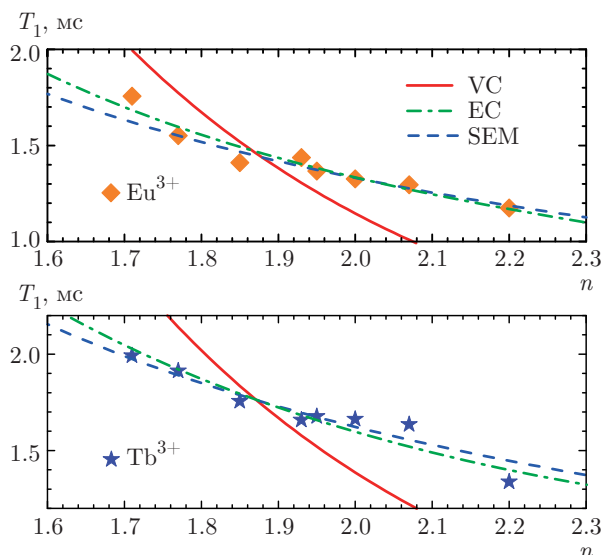
в которой эффективное время жизни отличается от естественного только наличием поправки на локальное поле. Альтернативная кинетическая теория, основанная на боголюбовских цепочках для редуцированных матриц плотности [13] излучателей, частиц среды и фотонных мод, дает следующее общее выражение:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\omega_a^2 |\mathbf{d}_a|^2}{\hbar \varepsilon_0 c^2} \boldsymbol{\mu} \cdot \text{Im} [f_L \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a, \omega_a)] \cdot \boldsymbol{\mu}, \quad (11)$$

в котором учитываются как эффект Парселла, так и влияние локального поля через  $\text{Im} [f_L \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a, \omega_a)]$ . При этом в формализме боголюбовских цепочек величина  $f_L$  не ограничивается известными выражениями (8). Они, тем не менее, могут быть получены при пространственном интегрировании по переменным частиц (при переходе к пределу сплошной среды), образующих матрицу. Данная процедура должна учитывать тот факт, что материал матрицы должен «освободить» место для примесного излучателя, образуя, например, сферу малого радиуса  $R$ . Далее, в зависимости от применяемого приближения,  $R \rightarrow 0$  или  $R \ll \lambda$ , получают выражения (8) для VC и EC.

Таким образом, для эффективных уравнений Максвелла–Блоха для излучателя в слабопоглощающей среде получается следующее выражение:

$$T_1(n) = \left[ n \text{Re } f_L + (\varkappa + 2\tau_0 \delta_0) \text{Im } f_L \right]^{-1} \tau_0, \quad (12)$$



**Рис. 1.** (В цвете онлайн) Зависимости времен жизни флуоресценции примесных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в неорганических стеклах и кристаллах с различными показателями преломления  $n$ . Результаты взяты из работ [20, 21]. Приведены кривые, аппроксимирующие экспериментальные зависимости  $T_1(n)$  с использованием нескольких моделей учета локального поля (упомянутых и выведенных в настоящей работе): модель VC — красная сплошная линия; модель EC — зеленая штрихпунктирная линия; модель SEM — синяя штриховая линия

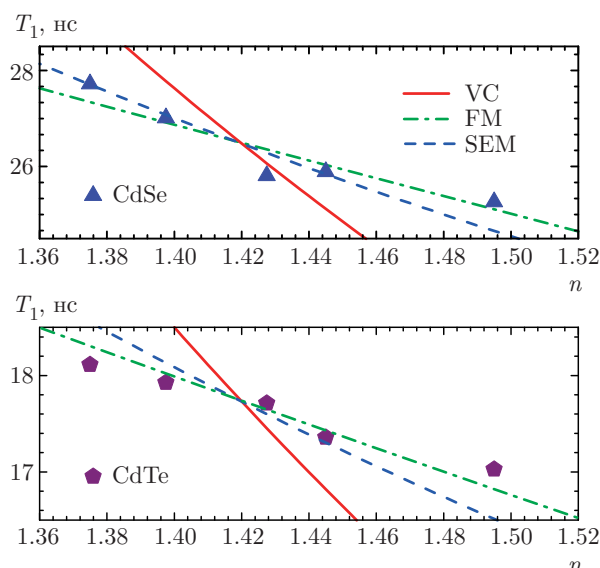
где  $\varkappa$  — коэффициент экстинкции,  $\varkappa = \text{Im} \sqrt{\varepsilon(\omega_a)}$ , а  $\delta_0$  — величина радиационного сдвига частоты перехода,  $\delta_0 \sim \text{Re} \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a, \omega_a)$ . Далее, в приближении полностью прозрачной матрицы выражение (12) сводится к

$$T_1(n) = (nf_L)^{-1} \tau_0 \quad (13)$$

с соответствующим выбором  $f_L$  из (8). Зависимости  $T_1(n)$  в виде (13) будем далее называть моделью внедренного излучателя (interbedded emitter, IEM) для  $R \rightarrow 0$  и моделью замещающего излучателя (substitutional emitter, SEM) для  $R \ll \lambda$ .

### 3. ОБЗОР ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ОБЪЕМНЫХ ПРИМЕСНЫХ ОБРАЗЦАХ

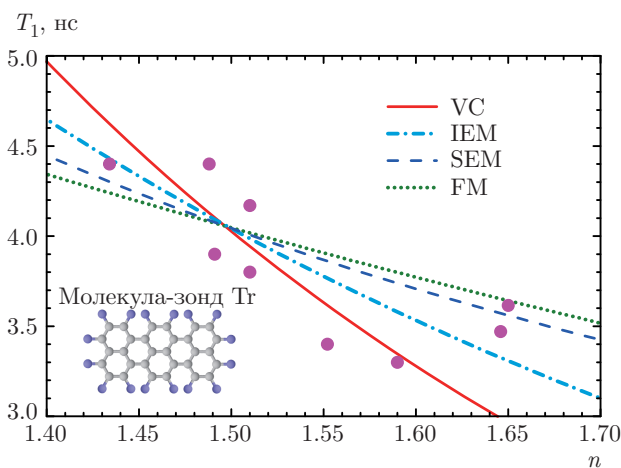
На рис. 1 приведены экспериментальные результаты по измерению зависимости  $T_1(n)$  для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , внедренных в качестве примесей в бинарные стекла  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  с различными показателями преломления, зависящими от соотношения компонентов  $\text{PbO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  [20, 21]. На рис. 2 показаны полученные в эксперименте зависимости  $T_1(n)$



**Рис. 2.** (В цвете онлайн) Зависимости времен жизни флуоресценции квантовых точек  $\text{CdTe}$  и  $\text{CdSe}$  в различных растворителях. Результаты взяты из работы [22]. Приведены кривые, аппроксимирующие экспериментальные зависимости  $T_1(n)$  с использованием нескольких моделей учета локального поля: модель VC — красная сплошная линия; модель FM — зеленая штрихпунктирная линия; модель SEM — синяя штриховая линия

для квантовых точек  $\text{CdTe}$  и  $\text{CdSe}$  в пяти различных органических растворителях [22], а на рис. 3 — для органических хромофорных молекул террилена, внедренных в различные матрицы [14]. Эти эксперименты были выполнены в объемных примесных образцах для ансамблей точечных излучателей.

Анализ экспериментально полученных зависимостей  $T_1(n)$  для примесных излучателей, сильно различающихся по своей природе, показал (см. рис. 1–3), что перечисленные модели аппроксимируют измеренные кривые  $T_1(n)$  с разной степенью соответствия. Например, зависимости  $T_1(n)$  для примесных редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  хорошо аппроксимируются с использованием моделей EC и SEM и плохо — с использованием модели VC. Зависимости  $T_1(n)$  для квантовых точек хорошо аппроксимируются с использованием моделей FM и SEM и плохо — с использованием модели VC. А для органических хромофорных молекул террилена, внедренных в различные матрицы, напротив, модели VC и IEM наилучшим образом аппроксимируют экспериментальные данные, в то время как применение моделей FM и SEM дает неудовлетворительный результат.



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Зависимости времен жизни флуоресценции молекул террилена в различных органических матрицах. Результаты взяты из работы [14]. Приведены кривые, аппроксимирующие экспериментальные зависимости  $T_1(n)$  с использованием нескольких моделей учета локального поля: модель VC — красная сплошная линия; модель IEM — голубая штрихпунктирная линия; модель SEM — синяя штриховая линия; модель FM — зеленая пунктирная линия

Все обсуждаемые выше зависимости  $T_1(n)$  были получены для ансамблей примесных излучателей, т. е. во всех случаях измерялось среднее по образцу время жизни возбужденного состояния излучателей. К этому следует добавить, что при выводе теоретических моделей, связывающих значение  $T_1$  с величиной показателя преломления среды  $n$ , молчаливо предполагалось, что эффекты локальных полей в одинаковой степени влияют на все излучатели в данном примесном макроскопическом образце, т. е. наличие какой-либо пространственной дисперсии у параметров рассматриваемых эффектов не предполагалось. В то же время, оказывается, что даже в макроскопически-однородных образцах на уровне различных одиночных примесных излучателей существует большой разброс значений  $T_1$ . Данный факт был установлен в результате проведения экспериментов по измерению БФЛ примесных одиночных молекул террилена при ультранизких температурах вплоть до 30 мК (детали см. в работах [15, 16]). Измерения были выполнены в двух матрицах: стеклообразном полиэтилене и поликристаллическом нафталине.

#### 4. СПЕКТРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

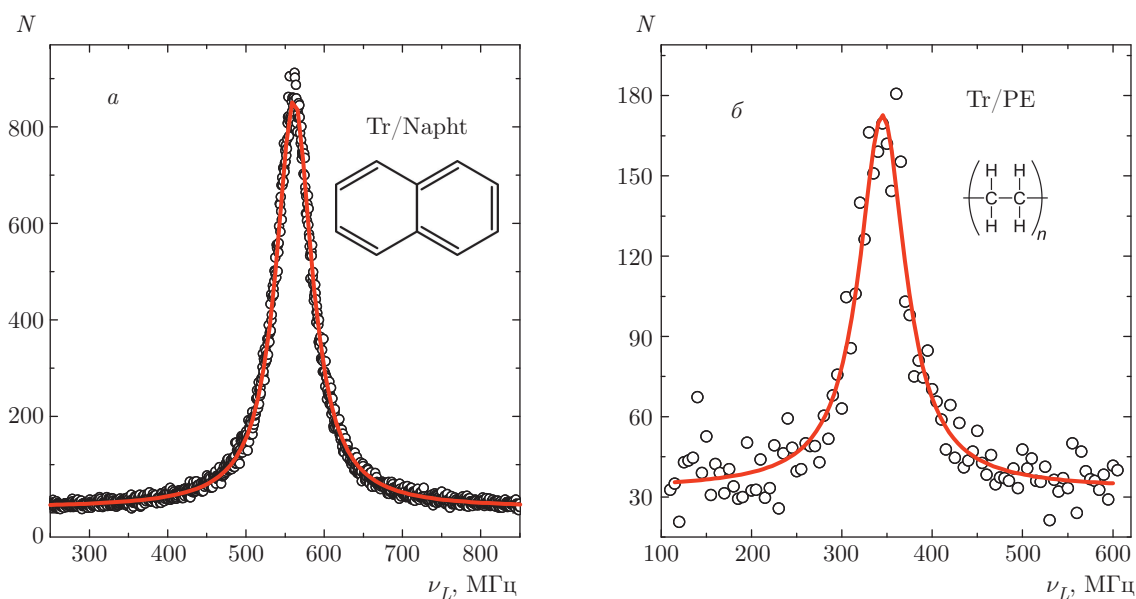
Террилен (Tr) — органическое соединение, входящее в семейство риленовых красителей [23], кото-

рые в широком температурном диапазоне устойчивы к фотовыцветанию, характеризуются более редким «мерцанием» по сравнению с другими хромофорами. Благодаря большому сечению поглощения, высокому квантовому выходу флуоресценции, пренебрежимо малой вероятности заселения триплетного состояния и слабому взаимодействию с возбуждениями матрицы при низких температурах, террилен получил широкое распространение в спектроскопии буквально с первого экспериментального наблюдения на уровне одиночной молекулы [24]. Интенсивность флуоресценции одиночных молекул Tr варьируется в широком диапазоне ( $10^2$ – $10^6$  отсчетов в секунду), при этом в некоторых матрицах они высвечивают до  $10^{11}$ – $10^{12}$  фотонов без фоторазрушения и спектральной диффузии [25].

Молекулы Tr внедрялись в две сильно различающиеся по типу матрицы: кристаллический нафталин (Napht) и стеклообразующий полимер полиэтилен (PE). Примесный монокристалл Tr/Napht (толщина около 10 мкм, диаметр примерно 1 мм, концентрация молекул Tr порядка  $10^{-8}$  моль/л) был изготовлен путем совместной сублимации в азотной атмосфере [15]. Образец Tr/PE (концентрация Tr порядка  $10^{-6}$  М) приготавливался путем диффузии при совместном нагревании при  $180^\circ\text{C}$  в вакууме в течение нескольких часов. Для получения тонкой пленки толщиной около 2 мкм небольшое количество горячей смеси Tr/PE зажимали между двумя полированными поверхностями из нержавеющей стали. Для исключения влияния поверхностных эффектов полученная легированная пленка была вплавлена между двумя пленками чистого PE. В итоге все примесные одиночные молекулы находились на расстояниях не менее 10 мкм от поверхности образца [16].

Для нахождения значений естественных (радиационных) ширин БФЛ одиночных молекул Tr в обоих приготовленных образцах были проведены эксперименты по регистрации спектров возбуждения флуоресценции одиночных молекул при  $T = 30$  мК. В обоих случаях исследуемый образец устанавливался на сферическое зеркало объектива микроскопа и погружался в смесительную камеру криостата растворения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (Oxford Instruments). Температура образца измерялась калиброванным термометром RuO<sub>2</sub>. Для устранения неравновесных эффектов образцы выдерживались при температуре измерения (30 мК) в течение нескольких дней.

Измерения спектров проводились с использованием техники спектроскопии одиночных молекул, позволяющей параллельно при одинаковых



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Типичные контуры регистрируемых БФЛ ( $N$  — число фотоотсчетов в секунду,  $\nu_L$  — частота лазерной отстройки) в спектрах возбуждения флуоресценции одиночных молекул Tr в матрицах поликристаллического нафталина (а) и аморфного стеклообразующего полиэтилена (б). Красным цветом выделены результаты аппроксимаций линий функцией Лоренца

экспериментальных условиях регистрировать БФЛ большого числа одиночных молекул, расположенных в различных частях образца. Длина волны возбуждающего лазера варьировалась в окрестностях 572 нм и 574 нм для Tr/PE и 574.3 нм для Tr/Napht. Спектры возбуждения флуоресценции извлекались из оцифрованных флуоресцентных изображений образца (кадров ССD-камеры), регистрировавшихся последовательно и синхронно с перестройкой частоты возбуждающего лазерного излучения. Диапазон перестройки частоты лазера составлял 2 ГГц для Tr/Napht и от 1 до 4 ГГц для Tr/PE. Перестройка осуществлялась дискретно за 1000 шагов (кадров) с экспозицией 100–200 мс на кадр, характерное время измерения спектра одиночной молекулы при однократном сканировании составило примерно 5 с. Для получения значений ширин зарегистрированных БФЛ одиночных молекул каждый спектр был аппроксимирован функцией Лоренца (рис. 4). Таким образом были измерены ширины БФЛ для 54 молекул Tr в Napht и для 380 молекул Tr в PE.

Хорошо известно [1–5], что ширина  $\Gamma_{ZPL}$  БФЛ в общем случае определяется тремя вкладками:

$$\Gamma_{ZPL}(T) = \Gamma_0 + \Delta\Gamma_{e-tun}(T, t_m) + \Delta\Gamma_{e-phon}(T), \quad (14)$$

где естественная ширина  $\Gamma_0$  связана с временем жизни  $T_1$  возбужденного состояния:

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{T_1}. \quad (15)$$

Уширение БФЛ обусловлено двумя следующими процессами: взаимодействием одиночных молекул с туннельными возбуждениями матрицы (туннелирующими двухуровневыми системами, ДУС), которое оценивается как

$$\Delta\Gamma_{e-tun}(T, t_m) \propto T^a \ln(t_m), \quad (16)$$

и квадратичным электрон-фононным взаимодействием с одиночной квазилокализованной низкочастотной колебательной НЧ-модой, которое выражается как

$$\Delta\Gamma_{e-phon}(T) \propto \frac{\exp(-\Delta E/kT)}{[1 - \exp(-\Delta E/kT)]^2}. \quad (17)$$

В этих формулах  $t_m$  — полное время измерения, параметр  $a$  — эмпирический параметр, характеризующий туннельную динамику матрицы,  $\Delta E$  — эффективная энергия НЧ-моды,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Такое разделение на три вклада, строго говоря, является приближением, которое тем точнее, чем сильнее различаются характерные времена процессов, приводящих к соответствующему вкладу в уширение линии. Разделение обычно дает хорошие результаты для фононов (характерное время — пикосекунды) и электронных переходов (характерное



время — наносекунды). Вклад ДУС описывается очень широким распределением времен, и точный учет этого вклада требует рассмотрения корреляций интенсивности [26].

Необходимо отметить, что температурные диапазоны, в которых преобладают различные вклады в уширение линий для разных комбинаций люминофоров и матриц, могут существенно различаться [27] в зависимости от структуры и химического состава примесной твердотельной среды. Так, например, мало исследован вопрос о различных механизмах уширения спектров люминесценции в нанокompозитах с полупроводниковыми квантовыми точками [28].

Также необходимо учитывать, что ширина БФЛ  $\Gamma_{ZPL}$  является функцией интенсивности  $P_{LAS}$  лазерного возбуждения:

$$\Gamma_{ZPL}(T, P_{LAS}) = \Gamma_{ZPL}(T, 0) \sqrt{1 + \frac{P_{LAS}}{P_S}}, \quad (18)$$

где  $P_S$  — интенсивность насыщения и  $\Gamma_{ZPL}(T, 0)$  — ширина БФЛ в отсутствие светонаведенного уширения.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРОМИКРОСКОПИИ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ И ВЫВОДЫ

Из формул (14)–(18) следует, что если  $P_{LAS} \ll P_S$  и температура находится в диапазоне очень низких значений, то вкладом  $\Delta\Gamma_{e-tun}$  и  $\Delta\Gamma_{e-phon}$  можно пренебречь и для каждой одиночной молекулы возможно измерить ширину БФЛ, обусловленную только временем жизни  $T_1$  возбужденного состояния. Эти условия были реализованы в обсуждаемых в настоящей работе экспериментах: вклады  $\Delta\Gamma_{e-tun}$  и  $\Delta\Gamma_{e-phon}$  для обеих примесных систем при  $T = 30$  мК являются пренебрежимо малыми, а плотность мощности возбуждающего лазерного излучения выбиралась много меньше  $300$  мВт/см<sup>2</sup> (значение интенсивности насыщения). Таким образом, полученные в эксперименте ширины БФЛ одиночных молекул можно считать зависящими только от времени жизни возбужденного состояния соответствующих молекул, значения  $\Gamma_0$  можно пересчитать в значения  $T_1$  и найти распределения как ширины БФЛ (рис. 5), так и радиационных времен  $T_1$  (рис. 6) для обеих систем.

На рис. 6 видно, что в обеих примесных системах присутствует заметная дисперсия времен  $T_1$  примесных одиночных молекул террилена, причем в стек-

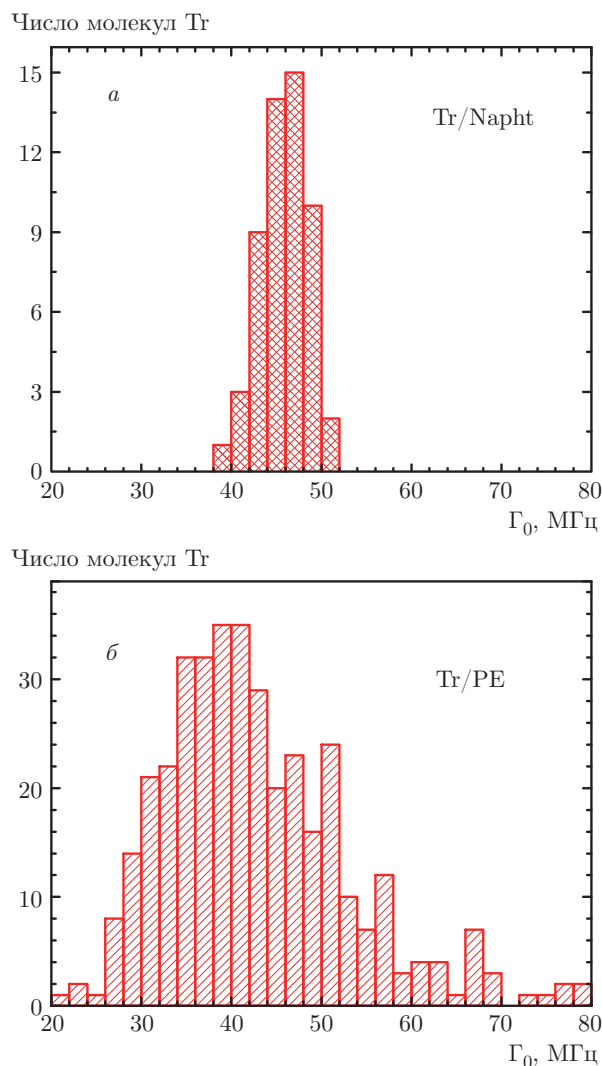
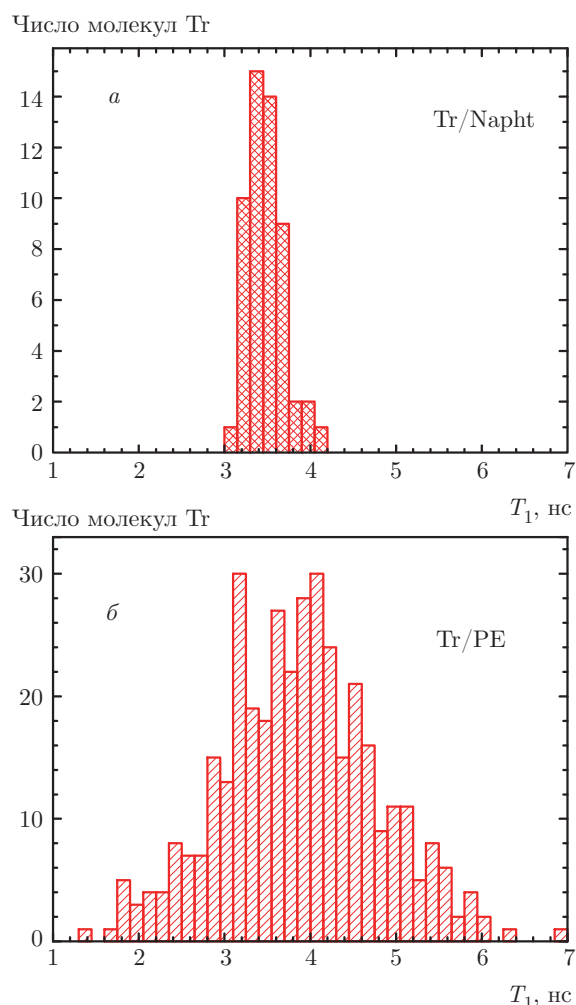


Рис. 5. Распределения однородных ширин бесфонновых линий 54 одиночных молекул террилена в поликристаллическом нафталине (а) и 380 молекул террилена в стеклообразующем полиэтилене (б). Измерения проводились при  $T = 30$  мК

лообразующем (т. е. в более разупорядоченном) полиэтилене наблюдаемая дисперсия более выражена, чем в сравнительно упорядоченном монокристалле нафталина. Это означает, что в этих образцах, с точки зрения обсуждаемых эффектов локального поля и их влияния на времена жизни возбужденных состояний одиночных излучателей, имеется существенная пространственная неоднородность, приводящая к дисперсии  $T_1$  для различных одиночных молекул. В работе [14] продемонстрировано, как подобные экспериментальные результаты, а также разработанные теоретические модели, описывающие зависимость  $T_1(n)$ , могут быть использо-



**Рис. 6.** Распределения времен жизни возбужденного состояния  $T_1$  для систем Tr/Naphth (а) и Tr/PE (б), полученные путем пересчета из однородных ширин БФЛ, приведенных на рис. 5 с использованием формулы (15)

ваны для определения пространственных флуктуаций значения эффективного показателя преломления  $n$  в исследуемых образцах. В недавней работе [29] эта идеология была использована для картирования (mapping)  $n$  в матрице Шпольского — циклогексане с зондовыми молекулами террилена.

Таким образом, в настоящей работе проведен анализ спектров флуоресценции одиночных молекул террилена, измеренных в прозрачных матрицах нафталина и полиэтилена при ультранизких (30–100 мК) температурах, когда ширины бесфонных спектральных линий определяются только временем жизни  $T_1$  возбужденного электронного состояния. В обеих примесных системах — макроскопически однородных образцах — обнаружена заметная дисперсия времен  $T_1$  примесных

одиночных молекул. Выявленная дисперсия  $T_1$  связывается с эффектами локального поля, приводящими к зависимости  $T_1$  от значения показателя преломления  $n$  матрицы. Развитая квантово-кинетическая теория, определяющая зависимости  $T_1(n)$  с применением моделей учета локального поля, известных как модель виртуальной полости (VC) и модель замещающего излучателя (SEM), может быть использована для определения пространственных флуктуаций значения показателя преломления  $n$  в исследуемых образцах.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-02-01174). Техника флуоресцентной микроскопии разрабатывается в рамках Государственного задания Института спектроскопии Российской академии наук.

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Orrit, J. Bernard, and R. I. Personov, *J. Phys. Chem.* **97**, 10256 (1993).
2. *Single-Molecule Optical Detection, Imaging, and Spectroscopy*, ed. by T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and U. P. Wild, Wiley-VCH, New York (1996).
3. И. С. Осадько, *Селективная спектроскопия одиночных молекул*, Физматлит, Москва (2000).
4. А. В. Наумов, *УФН* **183**, 633 (2013).
5. A. V. Naumov, I. Y. Eremchev, and A. A. Gorshelev, *Eur. Phys. J. D* **68**, 348 (2014).
6. E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
7. P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113002 (2006).
8. M. Y. Shalaginov, V. V. Vorobyov, J. Liu et al., *Laser Photonics Rev.* **9**(1), 120 (2015).
9. С. В. Зайцев, А. Н. Грузинцев, Ю. В. Ермолаева и др., *Письма в ЖЭТФ* **106**, 138 (2017).
10. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, and H. B. Yuan, *Phys. Rev. B* **60**, 14012 (1999).
11. T. Senden, F. T. Rabouw, and A. Meijerink, *ACS Nano* **9**, 1801 (2015).
12. K. Dolgaleva and R. W. Boyd, *Adv. Opt. Photonics* **4**, 1 (2012).
13. Д. В. Кузнецов, Вл. К. Рерих, М. Г. Гладуш, *ЖЭТФ* **140**, 742 (2011).

14. T. A. Anikushina, M. G. Gladush, A. A. Gorshelev, and A. V. Naumov, *Faraday Discuss.* **184**, 263 (2015).
15. E. A. Donley, V. Burzomato, U. P. Wild, and T. Plakhotnik, *J. Lumin.* **83–84**, 255 (1999).
16. E. A. Donley, S. Bonsma, V. Palm, V. Burzomato, U. P. Wild, and T. Plakhotnik, *J. Lumin.* **87–89**, 109 (2000).
17. Ho Trung Dung, S. Y. Buhmann, and D.-G. Welsch, *Phys. Rev. A* **74**, 023803 (2006).
18. R. Carminati, A. Cazé, D. Cao, F. Peragut, V. Krachmalnicoff, R. Pierrat, and Y. De Wilde, *Surf. Sci. Rep.* **70**, 1 (2015).
19. E. A. Muljarov and W. Langbein, *Phys. Rev. B* **94**, 235438 (2016).
20. G. M. Kumar, D. N. Rao, and G. S. Agarwal, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 203903 (2003).
21. G. M. Kumar and D. N. Rao, *Opt. Mater.* **31**(9), 1343 (2009).
22. S. F. Wuister, C. D. Donega, and A. Meijerink, *J. Chem. Phys.* **121**, 4310 (2004).
23. E. Clar and A. Mullen, *Tetrahedron* **27**, 5239 (1971).
24. M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch, and R. I. Personov, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 595 (1992).
25. A. A. Gorshelev, A. V. Naumov, I. Y. Eremchev, Y. G. Vainer, L. Kador, and J. Kohler, *Chem. Phys. Chem.* **11**, 182 (2010).
26. T. Plakhotnik, *J. Lumin.* **83–84**, 221 (1999).
27. К. Р. Каримуллин, А. И. Аржанов, А. В. Наумов, *Изв. РАН, сер. физ.* **81**, 1581 (2017).
28. K. R. Karimullin and A. V. Naumov, *J. Luminesc.* **152**, 15 (2014).
29. A. V. Naumov, A. A. Gorshelev, M. G. Gladush, T. A. Anikushina, A. V. Golovanova, J. Koehler, and L. Kador, *Nano Lett.* **18**, 6129 (2018).