

# О роли спектральной диффузии в спектроскопии одиночной примесной молекулы

© В.В. Пальм, К.К. Ребане

Институт физики Тартуского университета,  
51014 Тарту, Эстония

E-mail: rebanek@fi.tartu.ee

(Поступила в Редакцию 7 сентября 1999 г.)

Измерены спектры возбуждения флуоресценции одиночных примесных молекул террилена в н-декане при  $T = 1.7\text{ K}$ . В спектрах, измеренных для одного и того же спектрального интервала в различные последовательные моменты времени, наблюдаются бесфонные линии (БФЛ) индивидуальных примесных молекул нескольких типов — с различным временным поведением формы и частоты линии. С одной стороны, наблюдаются стабильные БФЛ, хорошо описываемые лоренцевой формой. С другой стороны, наблюдаются спектральные особенности с меняющимся от спектра к спектру контуром, причем лишь отдельные фрагменты такого контура могут быть описаны лоренцианом — такие особенности интерпретируются, исходя из предположения о наличии нестабильных примесных молекул, БФЛ которых совершают небольшие (десятки МГц) спектральные прыжки с временным интервалом порядка  $10\text{ s}$ . Для подобной молекулы зарегистрировано существенное уменьшение частоты спектральных прыжков за время измерений порядка  $5000\text{ s}$ , что интерпретируется как уменьшение вклада спектральной диффузии при релаксации структуры образца.

Спектроскопия одиночной примесной молекулы (СОМ) (примесного центра) [1–5] не есть просто предельный по точности измерения вариант традиционной спектроскопии. Она имеет несколько отличительных черт. Ими нельзя пренебречь при интерпретации результатов измерения спектров [6].

Например, если молекула поглотила фотон и перешла в возбужденное состояние, то в течение времени нахождения в этом состоянии плюс время колебательной релаксации на наинизший колебательный уровень основного электронного состояния, поглощение изучаемой молекулы на частоте ее бесфонной линии (БФЛ) вовсе отсутствует.

## 1. Теоретические соображения

Обычная для СОМ спектральная ширина линии возбуждения лазера составляет  $1\text{--}2\text{ MHz}$ , минимальная ширина измеренных этим методом БФЛ — порядка  $5\text{--}10\text{ MHz}$ . Предельно возможная добротность измерений ширины БФЛ определяется отношением частоты электронного перехода  $\nu$  к однородной ширине его линии  $\Gamma_h$ . СОМ использует эту возможность и уже реализует добротность измерений порядка  $10^7\text{--}10^8$ .

Очевидно, что высокая точность — важное преимущество СОМ как источника информации. С другой стороны, из-за ее чрезвычайной чувствительности возникают и специфические осложнения при измерениях и интерпретации. Частота и форма БФЛ чувствительны к весьма малым изменениям полей (деформационного, электрического и др.) в месте расположения примесной молекулы, т.е. к изменению структуры и состояния образца. В отсутствие фазового перехода эти изменения связаны с неоднородностями в строении образца — изменениями

положения ориентации и электронных состояний соседних примесей и точечных дефектов, движения дислокаций и т.п. Эта "динамическая неоднородность" (ДНО) отражает тепловые флуктуации, процессы релаксации на пути к тепловому равновесию, а также изменения, вызванные возбуждающим люминесценцию лазерным излучением. Спектральная диффузия, наблюдаемая в спектрах СОМ, есть проявление ДНО. Измерение положения и контура БФЛ в СОМ основано на накоплении сигнала флуоресценции в схеме счета фотонов и занимает время от миллисекунды до десятков секунд. Как показывает эксперимент, этого времени вполне достаточно для проявления динамической неоднородности и обусловленной ею спектральной диффузии.

Процессы ДНО весьма разнообразны, их влияние на примесные молекулы в высокой степени индивидуально. Разумеется, есть зависимость от рода матрицы и примеси, от процедуры охлаждения образца, от промежутка времени, прошедшего с момента охлаждения. В СОМ весьма четко проявляется индивидуальность молекулы и ее окружения.

Теоретически понятно, и эксперимент это подтверждает, что в зависимости от строения ближайшего окружения конкретной примесной молекулы, а также от стадии протекания релаксационных и др. процессов (т.е. от времени конкретного измерения), есть как почти нечувствительные к ДНО примесные молекулы, обладающие относительно устойчивыми БФЛ (молекулы типа 1), так и настолько чувствительные, что из-за частого изменения положения БФЛ в спектре сигнал флуоресценции безнадежно сливается с шумовым фоном (тип 2). Такие молекулы для СОМ потеряны; не исключено, однако, что прогресс эксперимента (более быстрые измерения, более низкие температуры и т.п.) сделает многие из них доступными для СОМ. Возможно также множество

промежуточных (и более интересных) ситуаций: из-за ДНО положение БФЛ в спектре или ее контур скачкообразно изменяются (амплитуда скачков частоты может быть как малой по сравнению с  $\Gamma_h$ , так и существенно превосходить  $\Gamma_h$ ) во время измерения спектра (сканирования частоты лазерного возбуждения и регистрации фотонов флуоресценции) либо в промежутке времени между двумя последовательными измерениями в том же спектральном интервале (молекулы типа 3; см., например, [1,7]).

Понятно, что для исследования СД в СОМ в основном выбираются молекулы третьего типа. Вопрос о том, в какой мере они представительны для всей совокупности примесных молекул в образце, практически до сего времени не обсуждался. Очевидно, что они не обязательно представительны, а в деталях заведомо не представительны даже для молекул третьего типа: индивидуальные черты каждой примесной молекулы, формируемые окружающей ее матрицей, соседними примесями и дефектами (примесь того же сорта, другие точечные, линейные, поверхностные дефекты) ярко и индивидуально проявляются в СОМ.

Высокая индивидуальность примесных центров означает, что в СОМ привычными для теории обычной спектроскопии приемами усреднения можно пользоваться далеко не всегда. Фактически разумность усреднения по различным конфигурациям дефектов и других элементов неоднородного строения требует рассмотрения и доказательства в каждой конкретной задаче. Например, если молекула взаимодействует даже с большим числом двухуровневых систем (в данной работе этот термин используется как обобщенное название для множества дефектов весьма различной природы), то одна из них расположена наиболее близко и оказывает в случае изменения своего состояния существенно преобладающее влияние, другая расположена несколько дальше, но может быть подвергнута более частым изменениям своего состояния, вызванным процессом ДНО. Отметим, что в случае другого распространенного варианта спектроскопии БФЛ — выжигания устойчивых спектральных провалов — в процессе участвует много примесных молекул и усреднение применимо более широко, но и здесь надо иметь в виду сказанное выше.

Общепризнано, что СОМ — весьма чувствительный зонд для детального исследования примесной молекулы и ее окружения на индивидуальном уровне; в этом сила и значение СОМ. При этом "окружение" — это не только 1–2 ближайших слоя соседних молекул матрицы, а намного более обширная область. К примеру, изменение энергии взаимодействия между двумя дипольными молекулами, даже при расстоянии между ними 50–100 nm, может сдвинуть частоту БФЛ на величину, сравнимую с ее однородной шириной  $\Gamma_h$ . Следует напомнить, что дипольное взаимодействие сильно зависит от взаимной ориентации диполей — достаточно лишь поворота оси одного из них, чтобы взаимодействие изменилось заметно для СОМ.

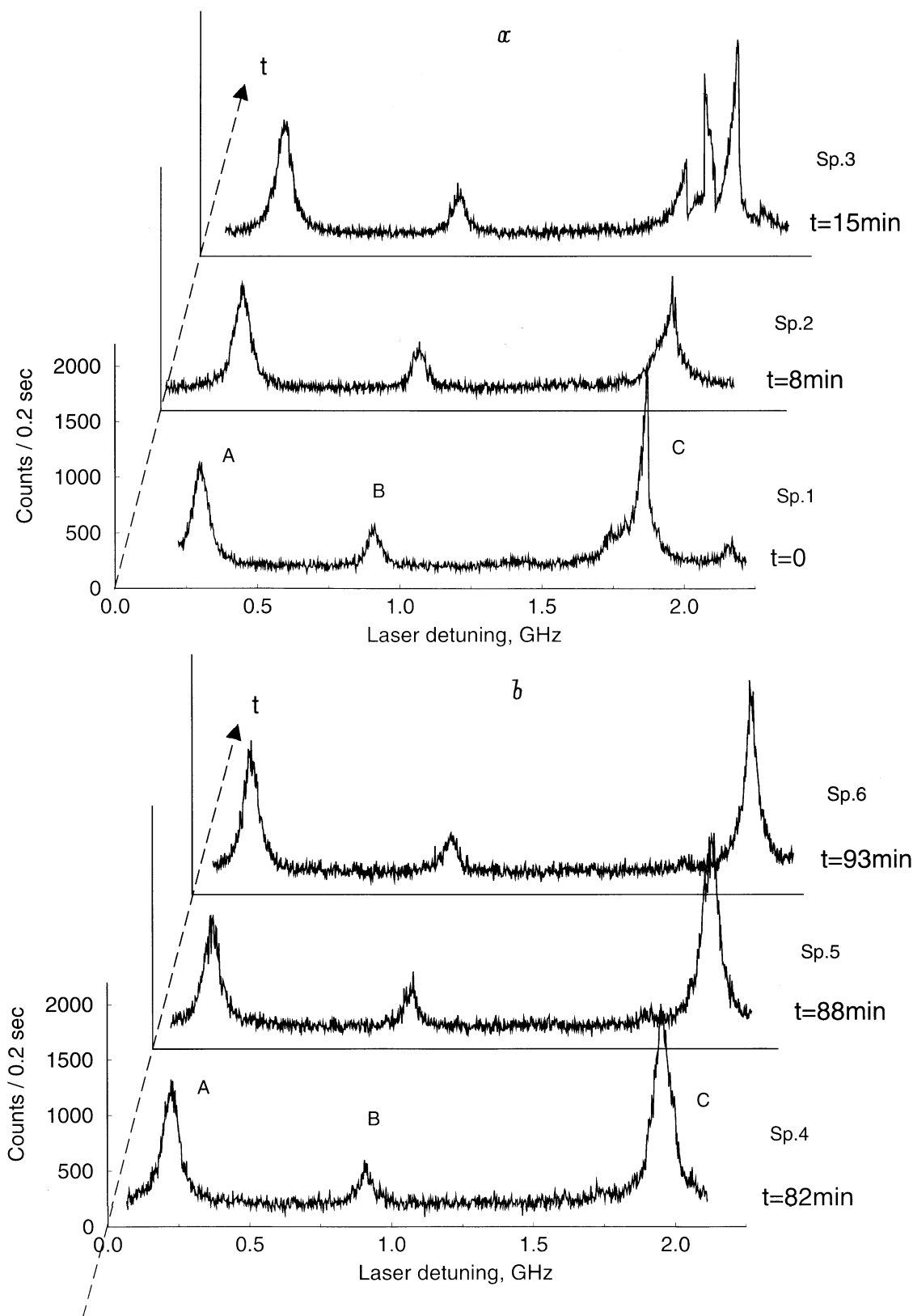
## 2. Экспериментальные спектры и обсуждение

В работе [8] приведены спектры СОМ, измеренные при  $T = 1.7\text{ K}$  для относительно устойчивого индивидуального примесного центра, образованного молекулой террилена в *n*-декане ( $\text{Tg-C}_{10}$ ). Для этой системы была сделана грубая оценка, согласно которой подобной устойчивостью, позволяющей в течение нескольких часов наблюдать близкую к лоренцевой БФЛ определенного примесного центра в пределах узкого фиксированного спектрального интервала, обладает приблизительно один центр из 30. Следует отметить весьма низкую концентрацию молекул террилена в нашем образце, составляющую около  $10^{-7}\text{ mol/l}$ .

Интересный пример проявления спектральной неустойчивости в  $\text{Tg-C}_{10}$  и ее эволюции во времени показан на рисунке, где приведено несколько спектров СОМ, измеренных для фиксированной точки на объекте и одного и того же спектрального интервала длиной около 2 GHz в разные моменты времени. Экспериментальные условия измерения спектров и характеристики объекта совпадают с описанными в [8].

На рисунке (а) приведены три спектра (Sp.1–Sp.3), последовательно измеренные с интервалом в несколько минут, начиная с момента времени  $t = 0$ ; на рисунке (б) — три спектра (Sp.4–Sp.6), измеренные аналогичным образом по прошествии определенного промежутка времени, начиная с момента  $t = 82\text{ min}$ . Время регистрации одного спектра составляло около 200 s. Во всех спектрах наблюдаются две стабильные линии *A* и *B*, относимые нами к одиночным примесным молекулам террилена, и (также относимая к одиночной молекуле) спектральная особенность *C*, на интерпретации которой мы остановимся далее. Линии *A* и *B* хорошо описываются лоренцевым контуром, полуширина которого сохраняется с точностью около 5%, составляя  $65.4 \pm 2.6\text{ MHz}$  для *A* и  $54.6 \pm 2.8\text{ MHz}$  для *B*. Расстояние между линиями *A* и *B* сохраняется постоянным с точностью до нескольких MHz как для спектров на рисунке (а), так и для спектров на рисунке (б), что с большой вероятностью свидетельствует об отсутствии для молекул *A* и *B* заметных спектральных прыжков, проявляющихся на временных интервалах порядка 10 min. За время же порядка 70 min, прошедшее между двумя сериями измерений, произошло скачкообразное увеличение расстояния между линиями *A* и *B* на  $\sim 80\text{ MHz}$ , по видимому, вызванное спектральным прыжком линии *A*. В этом случае линия *A*, очевидно, соответствует молекуле типа 3, линия *B* — молекуле типа 1.

На рисунке в частотную координату спектров Sp.2–Sp.6 внесена поправка сдвига с целью компенсации аппаратной ошибки (неопределенность до  $\pm 60\text{ MHz}$  в измерении абсолютной частоты лазера в момент начала нового сканирования, см. [8]) в предположении, что линия *B* стабильна и ее можно использовать как репер с фиксированной частотой.



Спектры возбуждения флуоресценции террилена в *n*-декане при  $T = 1.7$  К, измеренные для одного и того же спектрального интервала в разные моменты времени. Концентрация примеси составляет около  $10^{-7}$  mol/l; толщина образца  $1-3$   $\mu\text{m}$ ; интенсивность возбуждения — около  $0.5$  W/cm<sup>2</sup>. Началу сканирования лазера (частота 0) соответствует  $17422.13$  cm<sup>-1</sup> ( $\lambda \approx 573.98$  nm). Лазер сканировался со скоростью 10 MHz/s; спектральное разрешение 2 MHz. Каждому спектру соответствует свой параметр  $t$  — время, прошедшее с начала измерения первого спектра (Sp.1) до момента начала измерения данного спектра: *a* — начальная серия измерений; *b* — вторая серия измерений с началом при  $t = 82$  min. В спектрах наблюдаются стабильные линии одиночных примесных молекул террилена *A* и *B*, а также нестабильная на начальном этапе линия *C*.

В трех спектрах на рисунке (а) спектральная особенность  $C$  не описывается лоренцевым контуром. Однако она содержит пики, которые можно описать как лоренциан с резко обрезанным красным или синим крылом. Это особенно хорошо видно в Sp.3, где  $C$  содержит три острых пика.

Согласно нашей интерпретации, мы имеем здесь дело со спектрально нестабильной линией примесной молекулы  $C$ , оценочно совершающей в среднем один прыжок за  $\sim 10$  s. Наблюдаемое в спектре Sp.3 "расщепление" спектральной особенности  $C$  на несколько компонент свидетельствует о том, что молекула  $C$  или ситуация в ее окрестности менялись не только за 7 min, прошедших между измерениями спектров Sp.2 и Sp.3, но и во время измерения линии  $C$ , и что по крайней мере часть из упомянутых спектральных прыжков происходит на расстоянии менее 100 MHz.

Такая интерпретация подтверждается спектрами на рисунке (b), снятыми позже. В них вместо "обрезанных лоренцианов" наблюдается линия  $C$ , удовлетворительно описываемая лоренцевым контуром, причем расстояние между линиями  $B$  и  $C$  сохраняется постоянным с точностью до нескольких MHz. Если на спектрах Sp.4 и Sp.5 в контуре линии  $C$  с полушириной около 70 MHz можно еще различить следы малых скачков частоты линии, то на последнем в серии измерений спектре Sp.6 (измерен через 78 min после Sp.3) контур этой линии вполне симметричен и хорошо описывается лоренцианом с полушириной всего 54 MHz.

Описанная выше эволюция спектрального поведения линии одиночной примесной молекулы  $C$  в спектрах Sp.1–Sp.6 (рис. 1) подтверждает нетривиальную, глубоко индивидуальную природу спектральной диффузии, обусловленной динамикой неоднородностей. Поведение БФЛ  $C$  во времени можно понять, если предположить, что в какой-то момент времени до начала измерений ( $t < 0$ ) в "сфере чувствительности" молекулы  $C$  произошел акт "изменения динамической неоднородности", например сдвиг дислокации или поворот диполя соседней примеси, положившие начало "беспокойному" периоду времени, в течение которого сравнительно легко происходят последующие быстрые процессы изменений. Последние и приводят к "расщеплению" линии и к контуру в виде "однобокого лоренциана". За время порядка 1 h молекула и ее "сфера чувствительности" "успокаиваются".

Дальнейшее рассмотрение динамической неоднородности, в частности процесса фёрстеровской передачи энергии, имеется в [6].

Авторы признательны за поддержку направления спектроскопии одиночных молекул и данного исследования Эстонскому фонду науки, фонду Александра фон Гумбольдта и Международному центру научной культуры — Мировой лаборатории.

## Список литературы

- [1] Single-Molecule Optical Detection. Imaging and Spectroscopy / Ed. by Th. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, U.P. Wild. VCH, Weinheim (1996).
- [2] W.E. Moerner, L. Kador. Phys. Rev. Lett. **62**, 2535 (1989).
- [3] M. Orrit, J. Bernard. Phys. Rev. Lett. **65**, 2716 (1990).
- [4] L. Kador. Phys. Stat. Sol. **B189**, 11, 11 (1995).
- [5] V. Palm, K.K. Rebane, A. Suisalu. J. Phys. Chem. **98**, 9, 2219 (1994).
- [6] K.K. Rebane, подготовлено к печати.
- [7] W.E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger, M. Croci, V. Palm, U.P. Wild. J. Phys. Chem. **98**, 30, 7382 (1994).
- [8] К.К. Ребане, О. Олликайнен, В.В. Пальм. Оптика и спектроскопия. **84**, 3, 431 (1998); [English translation: K.K. Rebane, O. Ollikainen, V.V. Palm. Optics and Spectroscopy. **84**, 3, 374 (1998)].