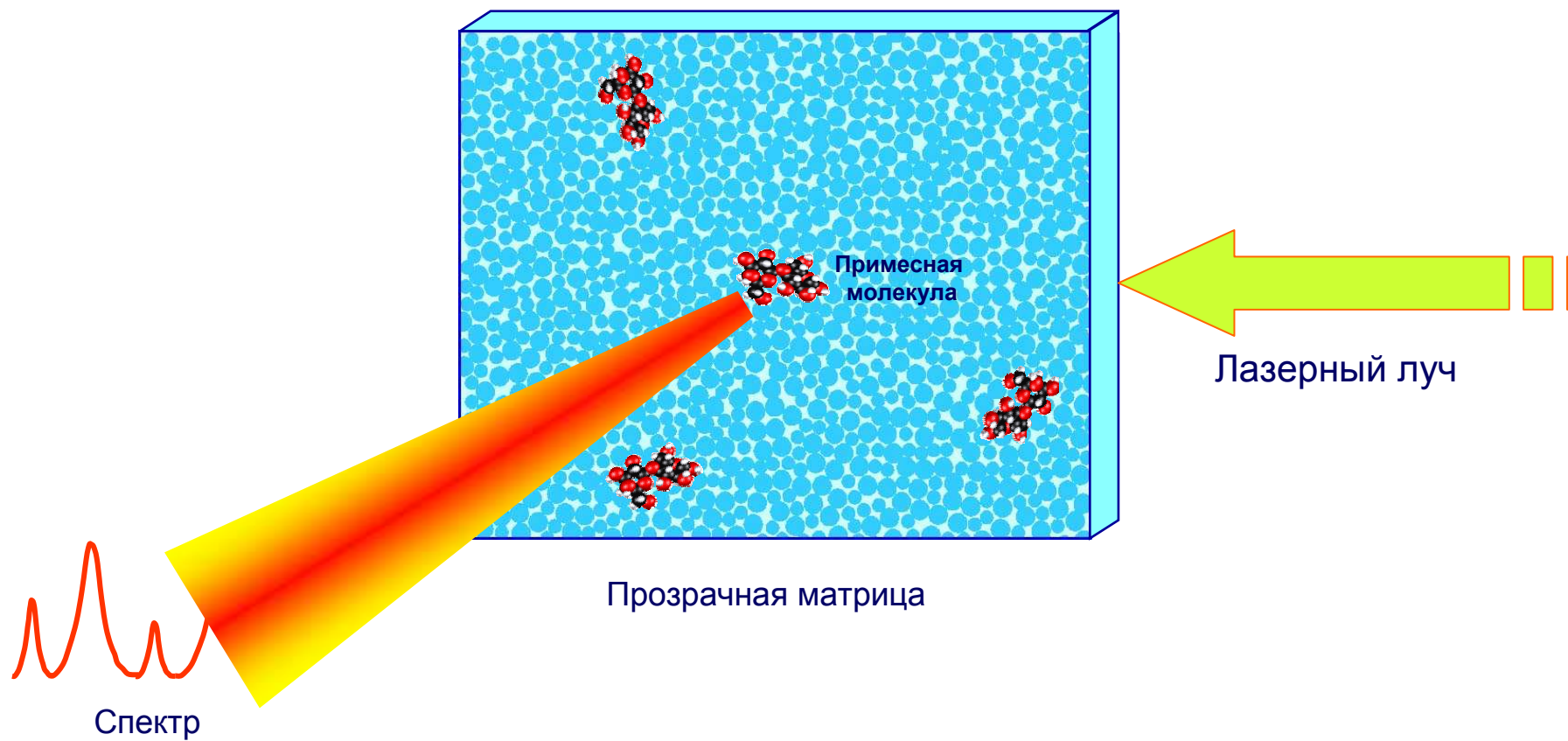


Низкотемпературная динамика неупорядоченных твердых тел и ее изучение методом спектроскопии одиночной молекулы



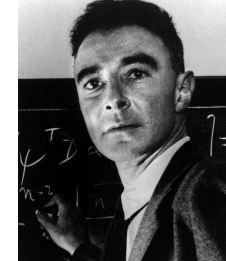
Адиабатическое приближение
Приближение Борна-Оппенгеймера
(для случая свободных молекул)

Born M., Oppenheimer R.I., Ann. d. Physik, v.84, p.457 (1927).

$$m_e/M_{\text{пр}} = 1/1836 \ll 1,$$
$$E_e/E_{\text{кол}} = \sqrt{M_{\text{пр}}/m_e} \gg 1$$



Max Born
1882-1970 гг.



Robert Oppenheimer
1904-1967гг.

$$H_{\text{п}} = H_0 + \beta H_1 + \beta^2 H_2 + \beta^3 H_3 + \beta^4 H_4 + \dots \quad \text{где } \beta = \sqrt{\frac{m_e}{M_{\text{я}}}}$$

$$E_{\text{п}} = E_e + \beta^2 E_{\text{к}} + \beta^4 E_{\text{вр}} + \dots \quad E_e \ll E_{\text{к}} \ll E_{\text{вр}}$$

Электроны в молекуле, имеющие существенно меньшую массу чем ядра, движутся гораздо быстрее последних.

Энергия электронного движения намного превосходит энергию колебательного движения, которое в свою очередь значительно превосходит энергию вращательного движения.

Адиабатическое приближение
Приближение Борна-Оппенгеймера
(для случая свободных молекул)

Никольский К.В. Квантовая механика молекулы. ГТТИ, 1934.

Крониг Р. Полосатые спектры и строение молекул. ГНТИУ, 1935.

$$\hat{H}_{\Pi} = \hat{T}_{\Pi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_{\text{я}}(\mathbf{R}) + \hat{T}_{\text{э}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{э}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{я}}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \dots$$

где :

$$\hat{T}_{\text{я}}(\mathbf{R}) = \hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}; \quad \hat{T}_{\text{э}}(\mathbf{r}) = \hbar^2 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

$$\hat{V}_{\text{э}}(\mathbf{r}) = - \sum_{i>j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}; \quad \hat{V}_{\text{я}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\beta>\alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}; \quad \hat{V}_{\text{эя}} = \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}}.$$

Адиабатическое приближение
Приближение Борна-Оппенгеймера
(для случая свободных молекул)

$$\hat{H}_{\Pi}(x, v, \rho) = \underbrace{\hat{T}_{\text{э}}(x) + \hat{V}(x, \rho)}_{H_{\text{э}}(x, \rho)} + \hat{T}_{\text{к}}(\rho) + \hat{T}_{\text{в}}(v, \rho).$$

$$\hat{H}_{\Pi} \Psi(x, \rho, v) = E_{\Pi} \Psi(x, \rho, v)$$

$$\hat{H}_{\text{э}}(x, \rho) \psi_{\text{э}}^j(x, \rho) = E_{\text{э}} \psi_{\text{э}}^j(x, \rho)$$

Электронный оператор $H_{\text{э}}(x, \rho)$ - учитывает внутри и межмолекулярное кулоновское взаимодействие. Он описывает движение электронов в поле ядер, закрепленных в положениях ρ . Ядерные координаты в этом гамильтониане не являются динамическими переменными, а являются параметрами, определяющими электронное состояние.

Оператор $\hat{T}_{\text{к}}(\rho)$ содержит дифференцирование по координатам ρ , а в $\hat{V}(x, \rho)$ и $\hat{T}_{\text{в}}(v, \rho)$ эти координаты входят как параметры. Медленно движущиеся ядра атомов в молекуле образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер. Поэтому в первом приближении ядра можно считать фиксированными и рассматривать движение электронов в их поле.

При таком приближении электроны нечувствительны к **импульсам** ядер, т. е. **ядра движутся настолько медленно**, что электроны ощущают только их координаты, а не скорости.

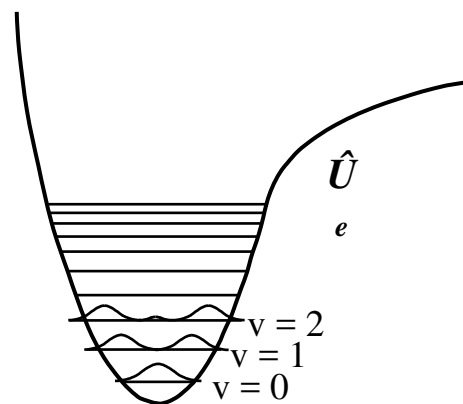
Адиабатическое приближение
Приближение Борна-Оппенгеймера
(для случая свободных молекул)

Основной результат

$$\Psi_{\Pi}(x, \rho, v) = \psi_{\text{э}}(x, \rho) \psi_{\text{к}}(\rho) \psi_{\text{в}}(v)$$

$$E_{\Pi}(x, \rho, v) = E_{\text{э}}(x, \rho) + E_{\text{к}}(\rho) + E_{\text{в}}(v)$$

$$E_{\text{э}}(\rho, q) = E_{\text{э},0} + U(q)$$



Г. Лонге-Хиггинс, Современные достижения теории энергетических уровней молекул.
УФН, том LXXXIII, вып. 1, с. 137-170 (1964).

Гамильтониан примесного кристалла (сверхмолекулы), *исключая спин*:

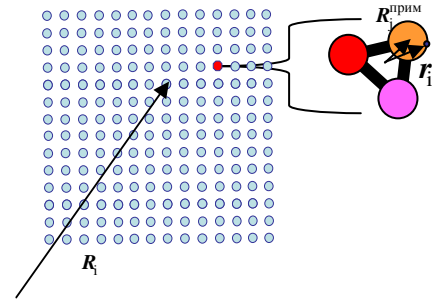
Born M., Huang K., Dynamical theory of crystal lattices. Oxford: Clarendon Press. 1954.

$$\hat{H}_{\Pi} = \hat{T}_{\Pi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \underbrace{\hat{T}_{\text{я}}(\mathbf{R})}_{H_{\text{я}}(\mathbf{R}, P)} + \underbrace{\hat{T}_{\text{э}}(\mathbf{r}) + V_{\text{э}}(\mathbf{r}) + V_{\text{я}}(\mathbf{R}) + V_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}_{H_{\text{э}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, p)} + \dots$$

где :

$$\hat{T}_{\text{я}}(\mathbf{R}) = \hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}; \quad \hat{T}_{\text{э}}(\mathbf{r}) = \hbar^2 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

$$V_{\text{э}}(\mathbf{r}) = - \sum_{i>j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}; \quad V_{\text{я}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\beta>\alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}; \quad V_{\text{эя}} = \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}}.$$



Электронный оператор $H_{\text{э}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, p)$ - учитывает внутри и межмолекулярное кулоновское взаимодействие. Он описывает движение электронов в поле ядер, закрепленных в положениях \mathbf{R} . Ядерные координаты в этом гамильтониане не являются динамическими переменными, а являются параметрами, определяющими электронное состояние.

$$H_{\Pi} = H_{\text{яд}}(\mathbf{R}, P) + H_{\text{э}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, P)$$

При таком приближении электроны нечувствительны к **импульсам** ядер, т. е. **ядра движутся настолько медленно**, что электроны ощущают только их координаты, а не скорости.

Волновая функция примесного кристалла $\Phi_{\Pi}^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ должна удовлетворять уравнению:

$$H_{\Pi}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_{\Pi}^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_{\Pi}^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Ее можно искать в виде разложения по “электронным” волновым функциям $\psi_{\alpha}^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ кристалла, в котором ядра закреплены в положениях \mathbf{r} и \mathbf{R} :

$$\Phi_{\Pi}^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\beta} \Psi_{\alpha}^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\alpha}^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

где $\Psi_{\alpha}^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, ядерная волновая функция. Функция $\psi_{\alpha}^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ должна удовлетворять уравнению:

$$H_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\alpha}^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\alpha}^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Найти явный вид решения последнего уравнения из-за сложности объекта и недостаточной информации о его параметрах не удастся. В рамках феноменологической теории вид электронной функции полагают известным.

При рассмотрении одиночного f -го электронного уровня примесной молекулы, далеко отстоящего от ближайших электронных уровней ($\Delta E \gg V_{\text{кол}}$), в пренебрежении неадиабатичностью ($V_{\text{неад}} = 0$), уравнение для такой молекулы отделяется. Тогда, в рамках использованного приближения можно получить следующее выражение для волновой функции примесного кристалла:

$$\Phi_{\Pi}^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\kappa}^f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\alpha}^f(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{R}_{\Pi})$$

:

В кристаллах адиабатическое приближение применимо для описания электронных спектров примесных молекул в случае, когда расстояние от электронного уровня такой молекулы до ближайших уровней превышает энергию кванта внутримолекулярных колебаний (т.е. спектр поглощения молекулы должен лежать в более длинноволновой области, чем спектр поглощения кристалла).

Адиабатическое приближение не справедливо при наличии в системе вырождения (или квазивырождения), когда разность энергий двух электронных состояний молекулы или кристалла сопоставима с энергией колебательного кванта (фонона): $h\nu_{\text{кол}} \ll E'_\vartheta - E''_\vartheta$

$$\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_k^f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_\vartheta^f(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{R}_\Pi)$$

Таким образом, до тех пор, пока движение ядер ограничено конфигурациями \mathbf{R} , в которых электронные уровни энергии не вырождены, можно надеяться, что допустима аппроксимация электронно-колебательной волновой функции простым произведением электронной и колебательной волновых функций.

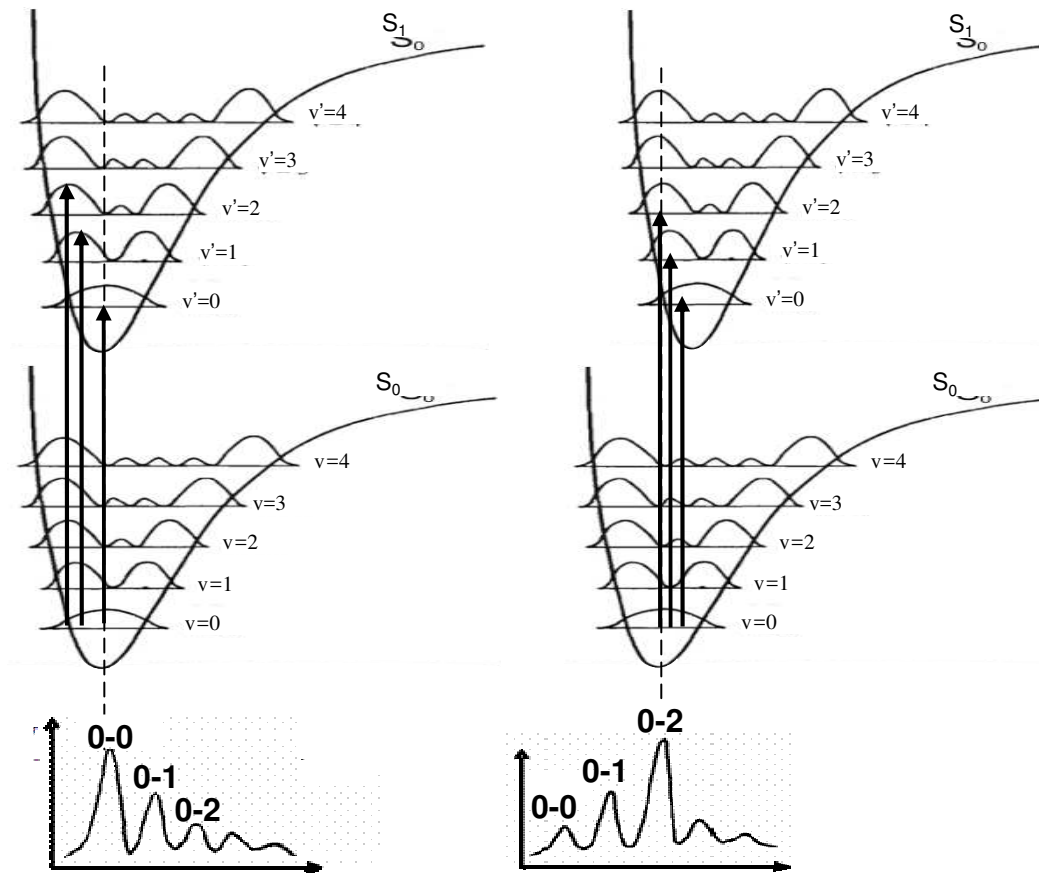
Та часть полного электронно-колебательного взаимодействия, которая учитывается с помощью функции $\Phi_a(r, R)$ называется **адиабатическим взаимодействием**. Оно характеризует степень влияния электронного и ядерного движений друг на друга.

Каждому электронному состоянию системы соответствует разный адиабатический потенциал - многомерная поверхность, называемая **Франк-Кондоновской**.

Разность адиабатических потенциалов, (которая учитывает влияние электронного состояния на колебания ядер) называется **Франк-Кондоновским взаимодействием**. Оно описывает сдвиг положений равновесия: $\Delta a = a^e - a^g$, что называется **линейным** (по ядерным координатам) **электронно-колебательным взаимодействием**, и изменение формы (силовой матрицы) $W = V_e - V_g$ при электронном возбуждении, что называется **квадратичным** (также по ядерным координатам) **электронно-колебательным взаимодействием**.

Обратное явление: влияние колебательного движения ядер на электронное состояние называется **Герцберг-Теллеровским** или **модуляционным взаимодействием**.

Принцип Франка-Кондона и форма полос в спектре поглощения молекулы



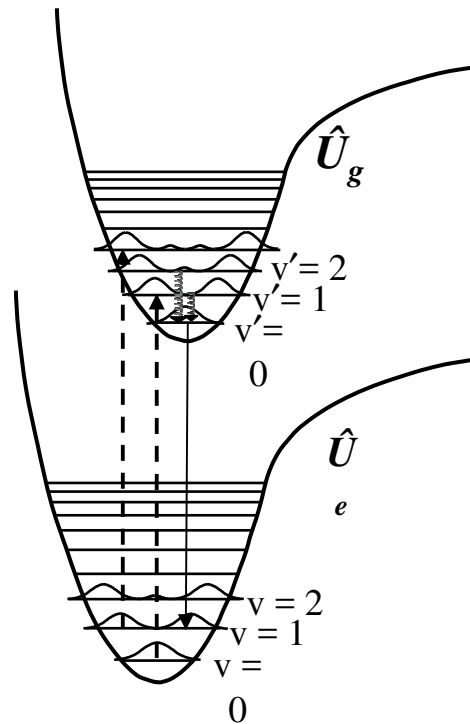
Потенциальная форма поверхности основного и возбужденного состояния двухатомной молекулы и наиболее вероятные электронно-колебательные переходы при разном сдвиге равновесного расстояния в возбужденном электронном состоянии молекулы

- Первое.** Электронно-колебательные переходы происходят **вертикально** при неизменных межъядерных расстояниях.
- Второе.** Наиболее вероятны и интенсивны переходы с колебательных уровней основного электронного состояния, которые начинаются в области максимальной вероятности нахождения колеблющегося ядра.
Для нулевого колебательного уровня ($v = 0$) это расположение ядер **вблизи равновесного состояния r_0** .
Для более высоких колебательных уровней ($v = 1, 2, 3, \dots$)- **вблизи потенциальной кривой**. Следует помнить, что при комнатной температуре только часть молекул может находиться на низшем колебательном уровне.
- Третье.** При прочих равных условиях наиболее вероятны и интенсивны такие переходы, которые заканчиваются в области максимальной вероятности нахождения ядер на соответствующем колебательном уровне возбужденного состояния. Поэтому электронный переход **обычно заканчивается вблизи потенциальной кривой возбужденного состояния** (левой его ветви).

Принцип Франка-Кондона и форма полос в спектре поглощения молекулы

Электронные переходы в молекуле и примесных кристаллах являются настолько быстрыми (10^{-14} - 10^{-15} с) по сравнению с колебательным движением ядер в молекуле (10^{-11} - 10^{-12} с), что за время перехода относительное расположение ядер и их кинетическая энергия практически не изменяются.

В конденсированной фазе релаксация электронной и колебательной энергий возбужденных состояний является существенно более быстрым процессом по сравнению с излучением.



Потенциальные кривые двухатомной молекулы

Гармоническое приближение

В гармоническом приближении адиабатический потенциал $U(\mathbf{R})$ является квадратичной функцией ядерных координат

При условии, что молекулярная конфигурация \mathbf{R} достаточно близка к конфигурации \mathbf{R}_0 , в которой $E_0(\mathbf{R})$ имеет минимальное значение $E_0(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) = E_0$ волновое уравнение для колебаний ядер можно разделить:

$$U_0(\mathbf{R}) \approx E_0(\mathbf{R}) \approx E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} (\mathbf{R}_{\alpha}^2) \quad (1)$$

где координаты \mathbf{R}_{α} выбраны так, чтобы: а) значения их были равны нулю в конфигурации \mathbf{R}_0 , б) отсутствовали перекрестные члены в правой части формулы (1) и в) кинетическая энергия ядер была бы диагональна по отношению к P_{α} .

В гармоническом приближении волновая функция колебаний разбивается на произведения функций гармонических осцилляторов, зависящих от координат колебаний \mathbf{R}_α :

$$\psi_n(\mathbf{R}) = \prod_{\alpha} \psi_{v_\alpha}(\mathbf{R}_\alpha),$$

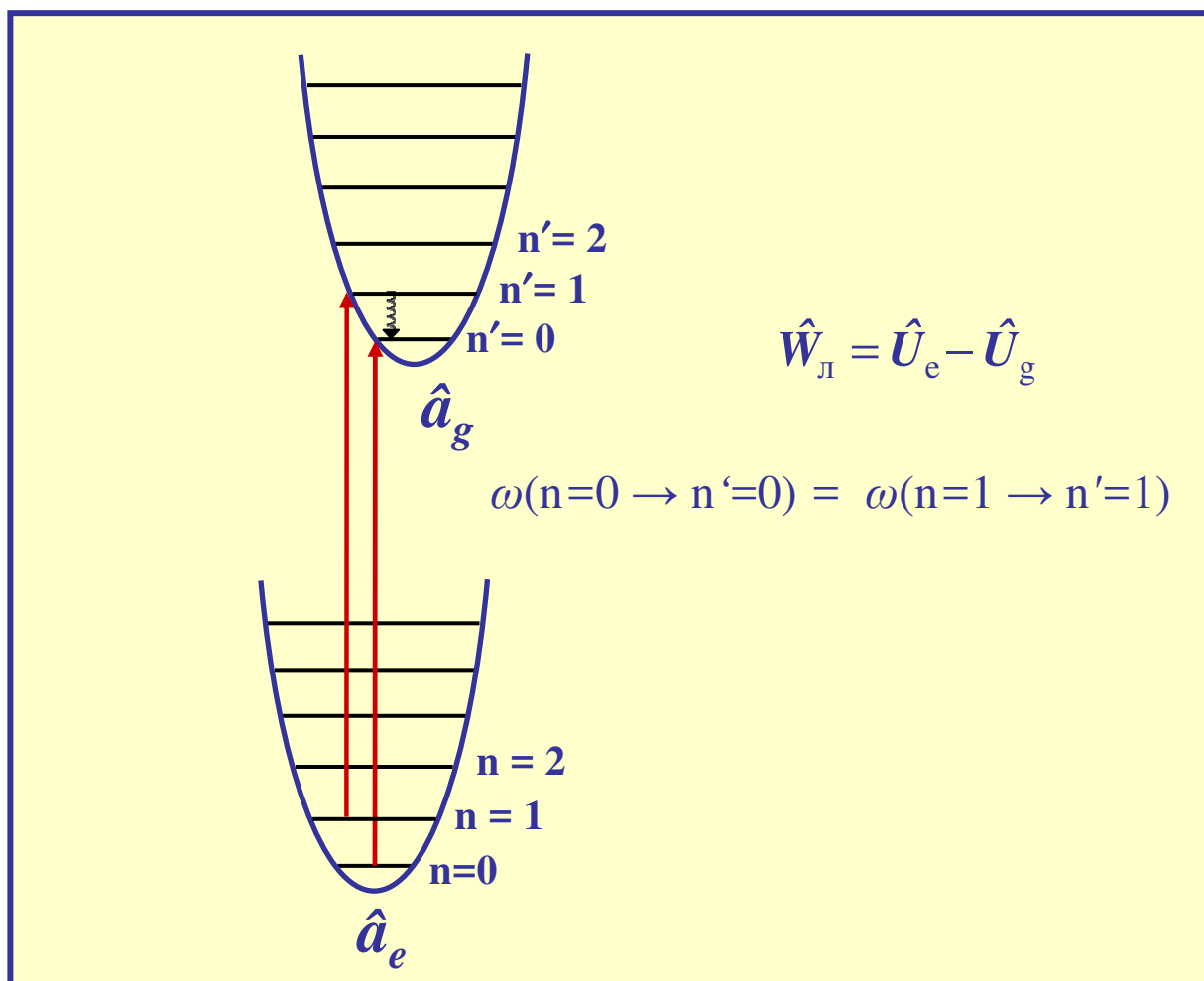
а общая энергия E_Σ равна:

$$E_\Sigma = E_0 + \sum_{\nu} E_\nu, \quad \text{где:}$$

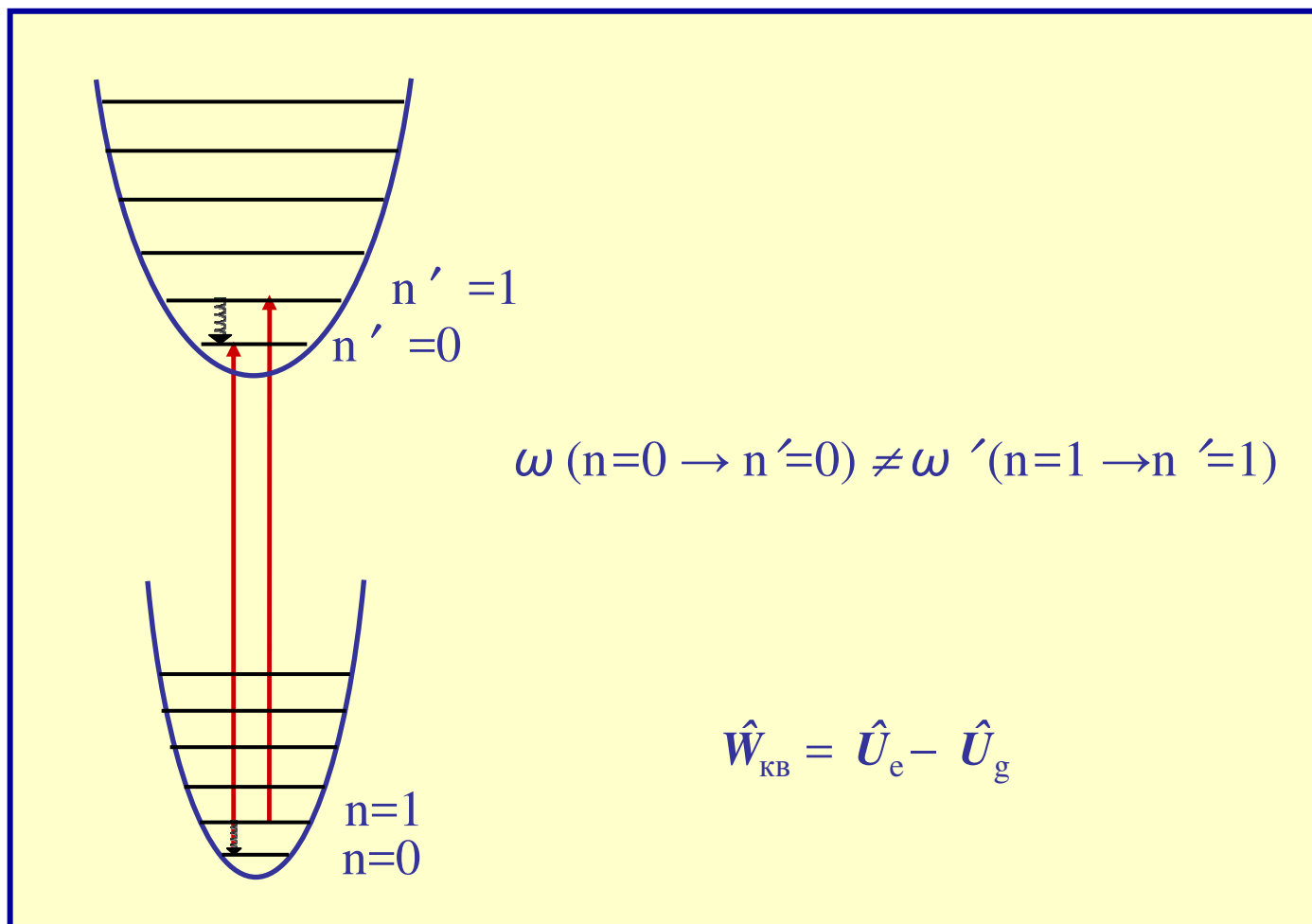
$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} d_\nu \right) \hbar \sqrt{\frac{\lambda_\nu}{M_\nu}}.$$

При анализе реальных спектров примесного кристалла необходимо учитывать:

- 1) Изменение упругих постоянных при электронном возбуждении примесной молекулы.
- 2) Ангармонизм кристаллических колебаний.
- 3) Отклонения от приближений Франк-Кондона.
- 4) Взаимодействие с фононами и квазилокальными колебаниями матрицы.
- 5) Неадиабатическое электрон-фононное взаимодействие.



Линейное электрон-фононное взаимодействие при электронном возбуждении примесной молекулы в твердой матрице в рамках приближения Франка-Кондона и гармонического приближения



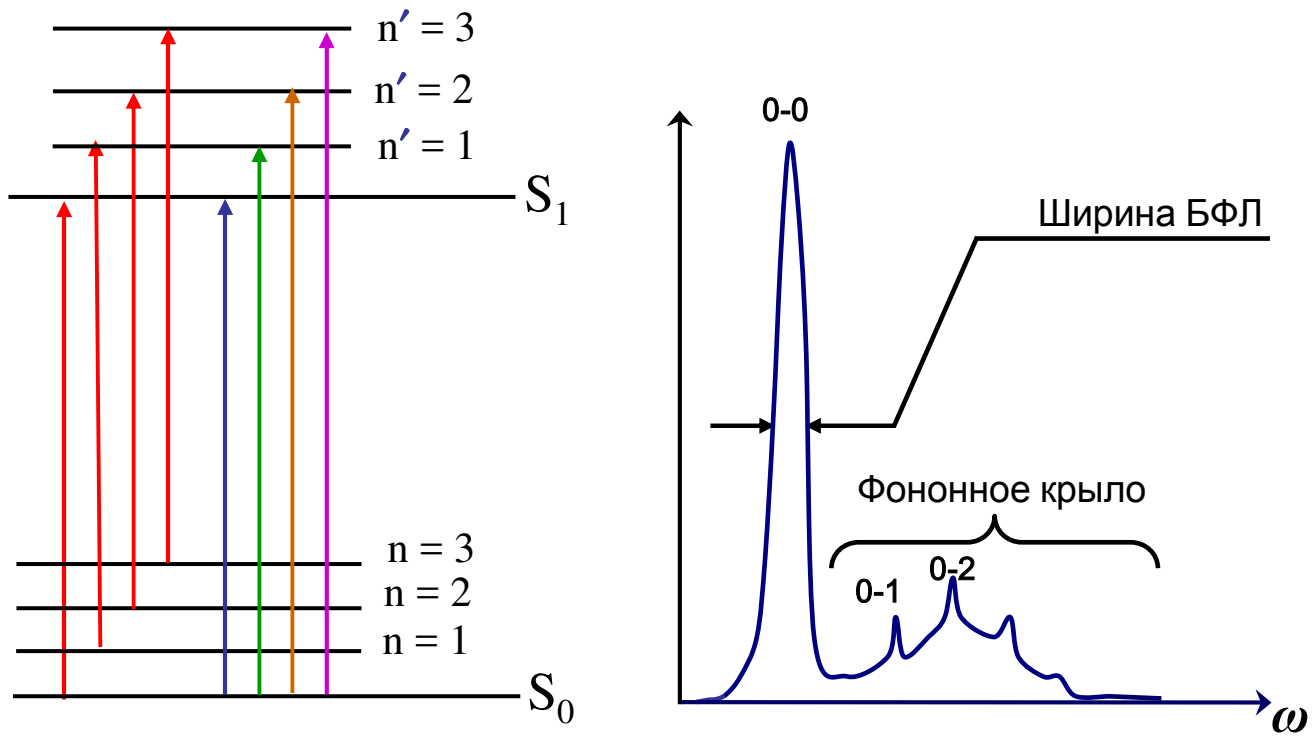
Квадратичное электрон-фононное взаимодействие в рамках приближения Франка-Кондона

$$I(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt} \left\langle \left\langle e^{-iH_{\sigma}t} e^{-iH_{\pi}t} \right\rangle \right\rangle dt$$

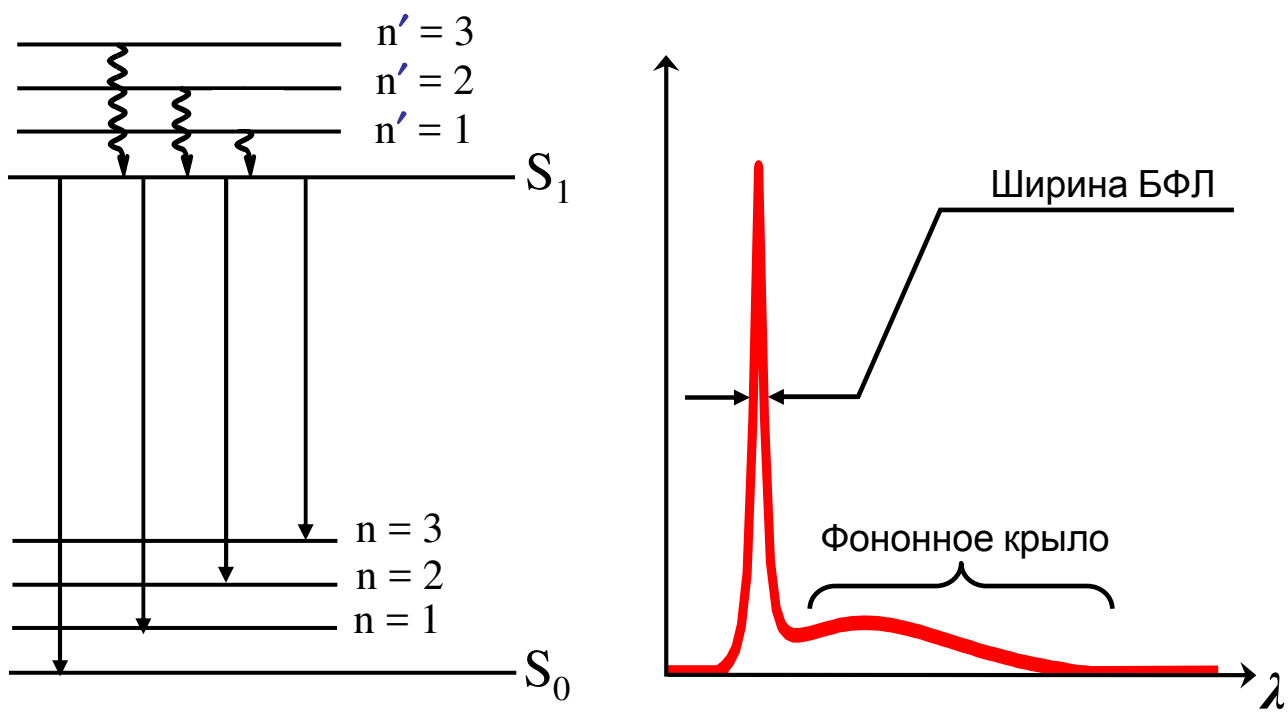
Марадудин А. “Дефекты и колебательный спектр кристаллов”, гл. 8, Изд-во Мир, Москва 1968.

Lax M., *J. Chem. Phys.* v. 20, p. 1752 (1952).

Бесфононная линия (БФЛ) и фононное крыло (ФК) в спектре поглощения примесной молекулы



Бесфононная линия (БФЛ) и фононное крыло (ФК)
примесных молекул в спектре люминесценции кристалла



**Спектроскопии одиночных молекул при низких температурах
и её применение для изучения вещества**



Стефан Хэлл



Эрик Бетциг



Вильям Мёрнер



2014г.

**Стефан Хелл, Эрик Бетциг и Вильям Мёрнер
награждены Нобелевской премией по химии за**

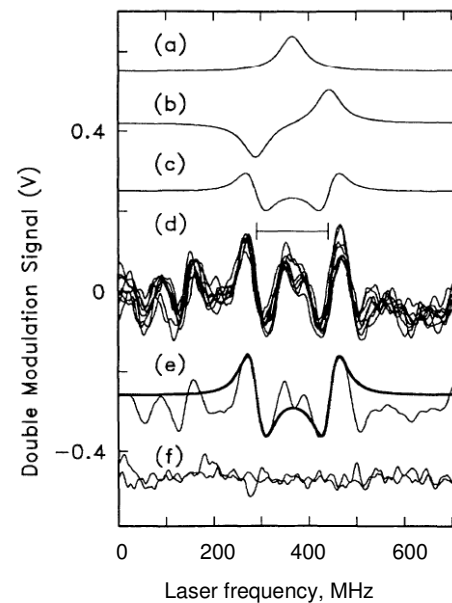
**“ ... за развитие флуоресцентной микроскопии
сверхвысокого разрешения”**

Первые эксперименты по детектированию одиночных молекул в твердотельной матрице

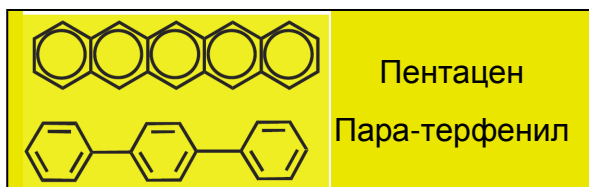
W. E. Moerner and L. Kador, "Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid" *PRL*, Vol.2, No 21, pp. 2535-2538 (1989).



W. E. Moerner and L. Kador



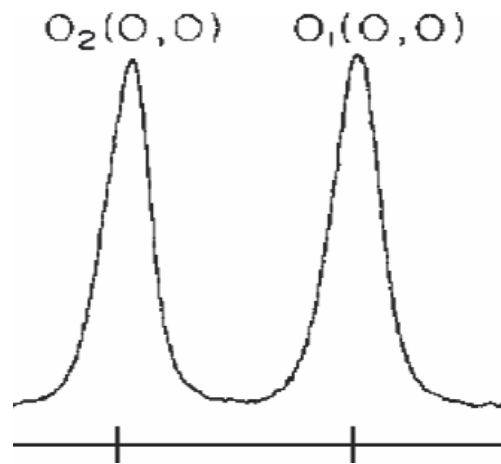
Регистрация одиночных молекул пентацена в пара-терфениле методом двойной модуляции света



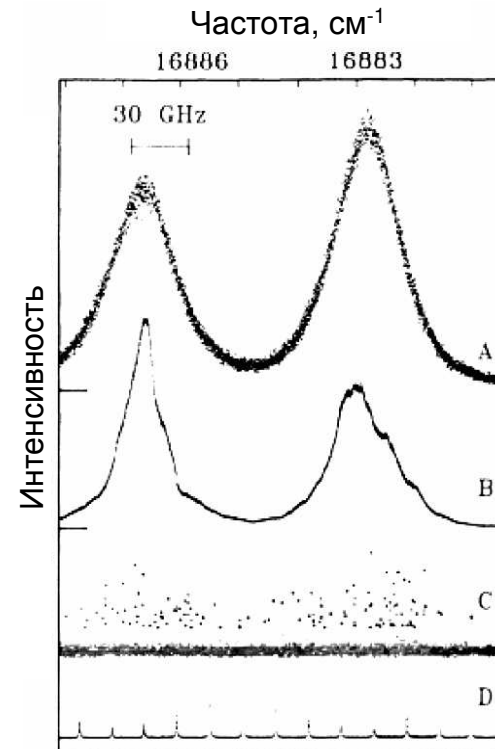


Мишель Оррит

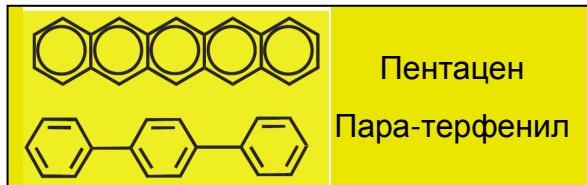
M. Orrit, J. Bernard. "Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystals" *PRL*, Vol. 65 No 21, pp. 2716-2719 (1990).



Спектр поглощения пентацена в пара-терфениле



Регистрация одиночных молекул пентацена в пара-терфениле методом флуоресценции



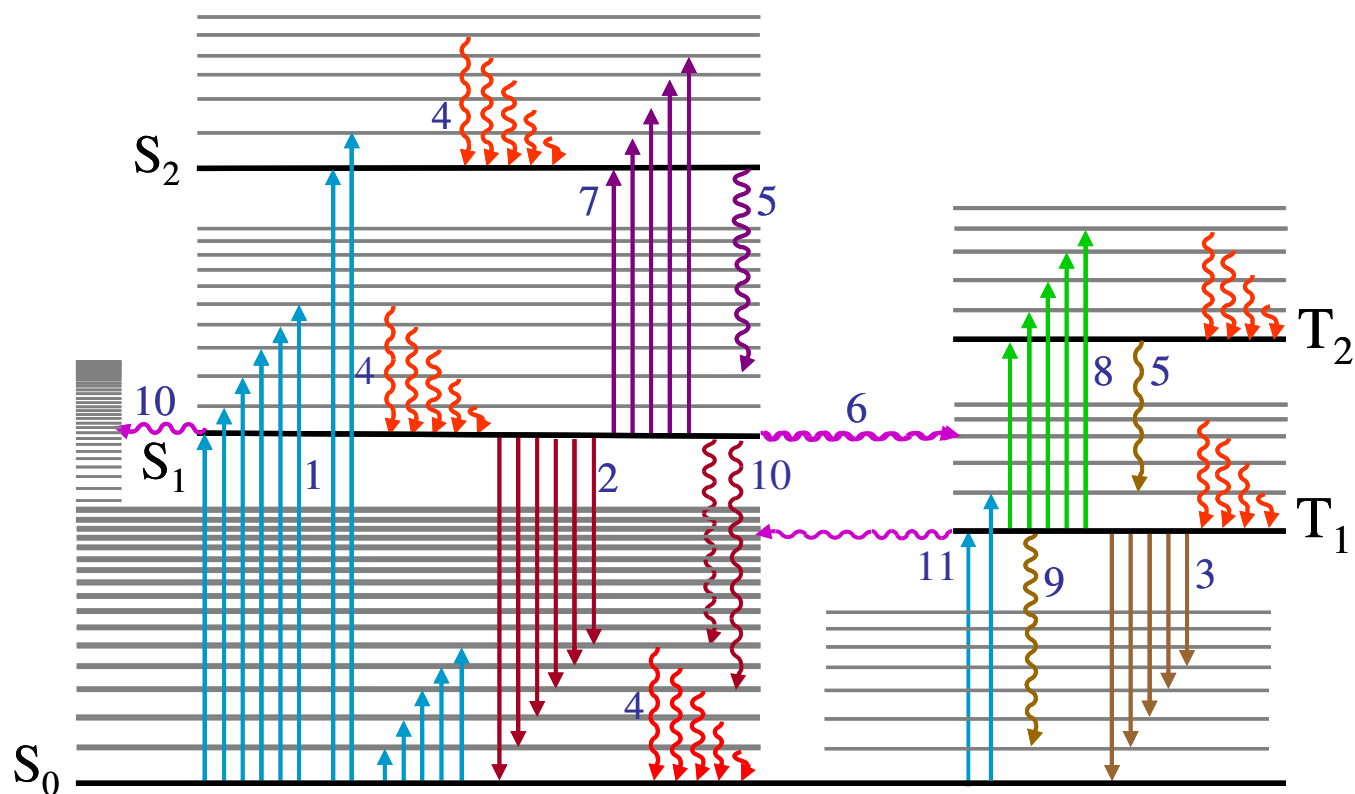
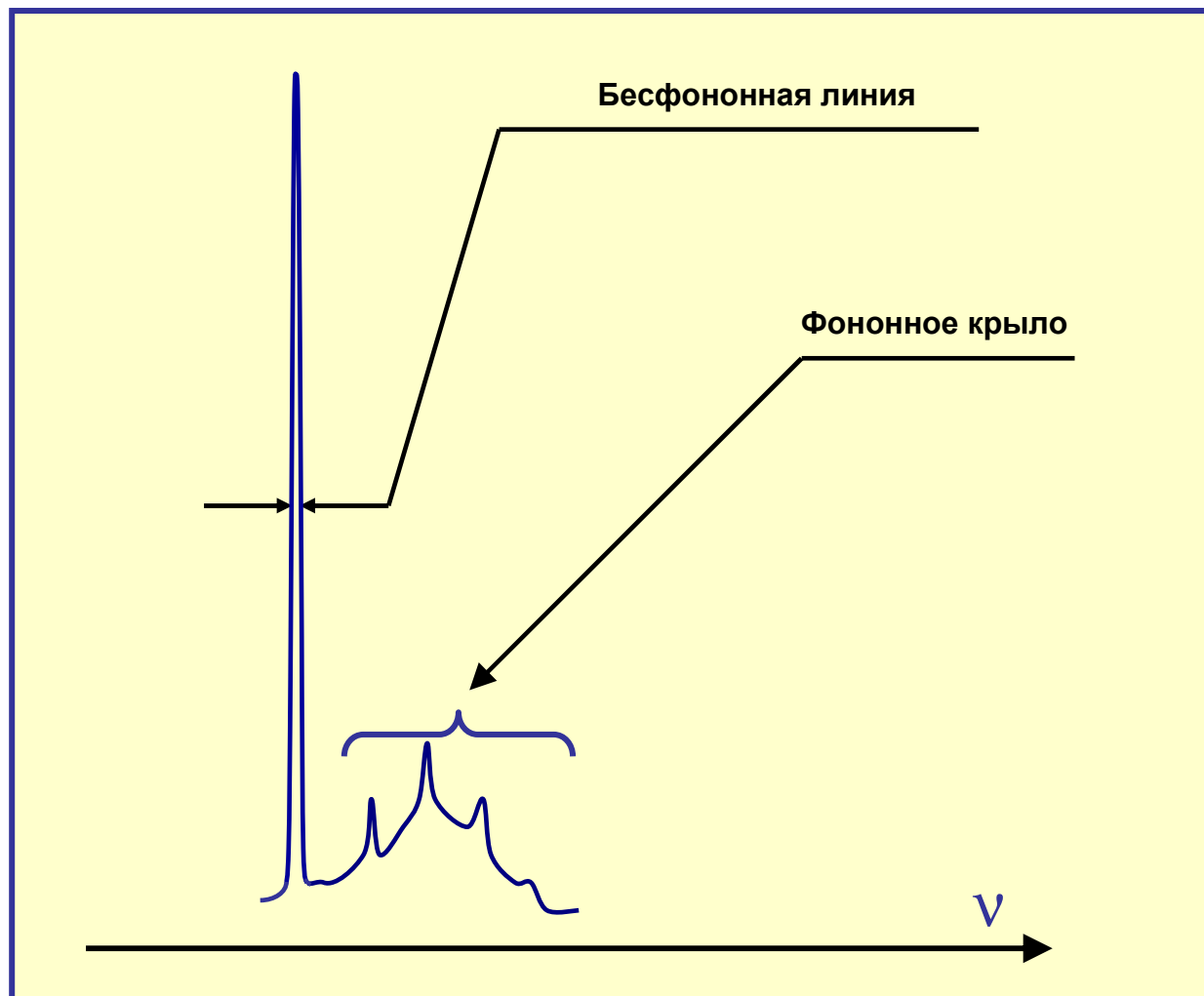


Диаграмма Яблонского, показывающая основные уровни и переходы в молекулах:

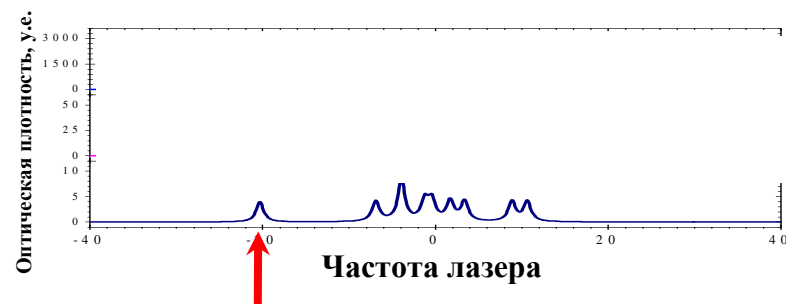
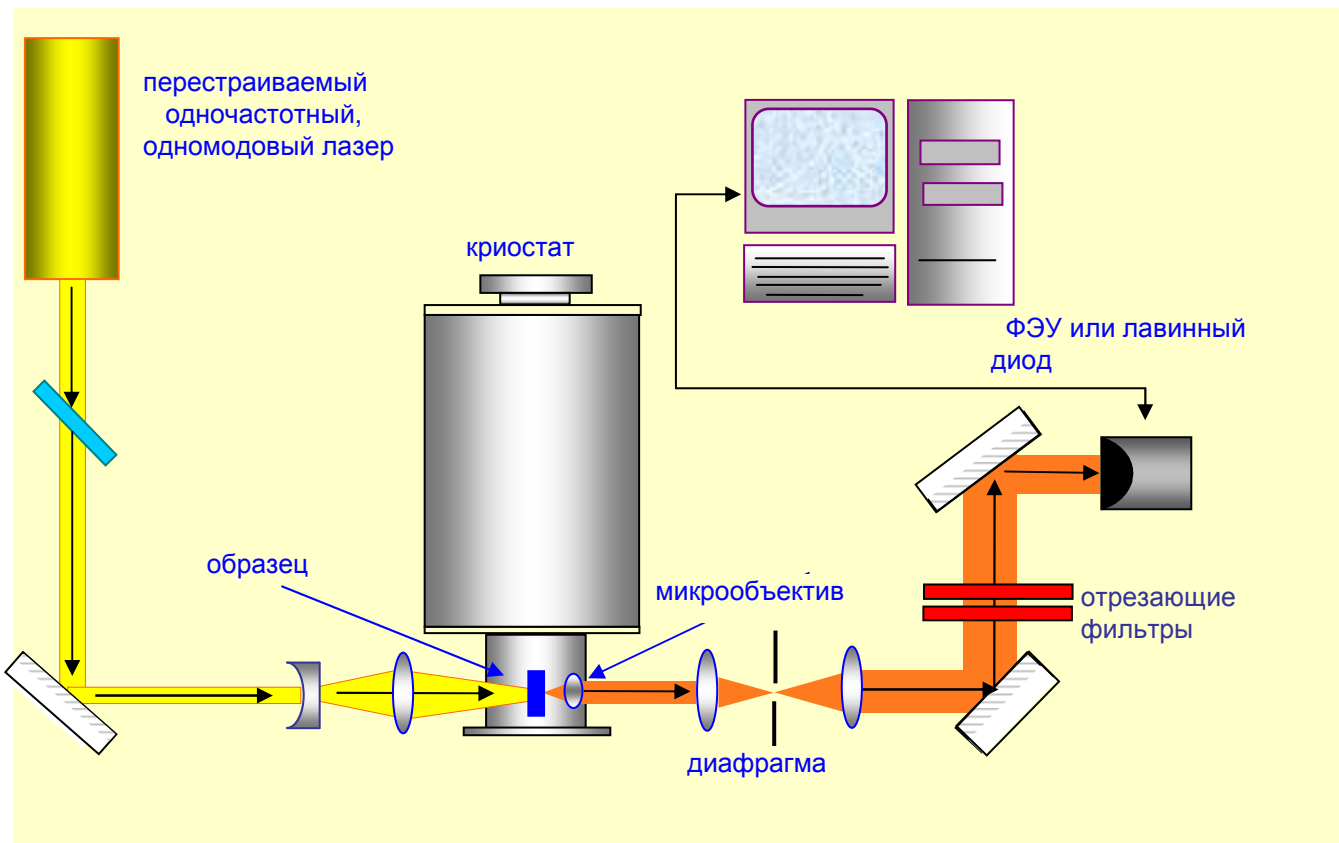
1 – поглощение, 2 – флуоресценция, 3 – фосфоресценция, 4 – колебательная релаксация, 5 – внутренняя конверсия, 6 – синглет-триплетная (интеркомбинационная) конверсия, 7 – синглет-синглетное перепоглощение, 8 – триплет-триплетное перепоглощение, 9 – $T_1 \rightarrow S_0$ конверсия, 10 – $S_1 \rightarrow S_0$ (внутренняя) конверсия, 11 – поглощение $S_0 \rightarrow T_1$.



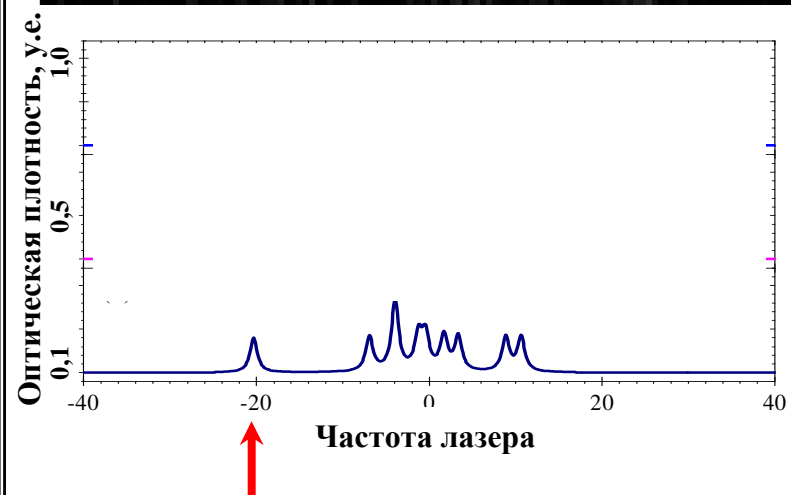
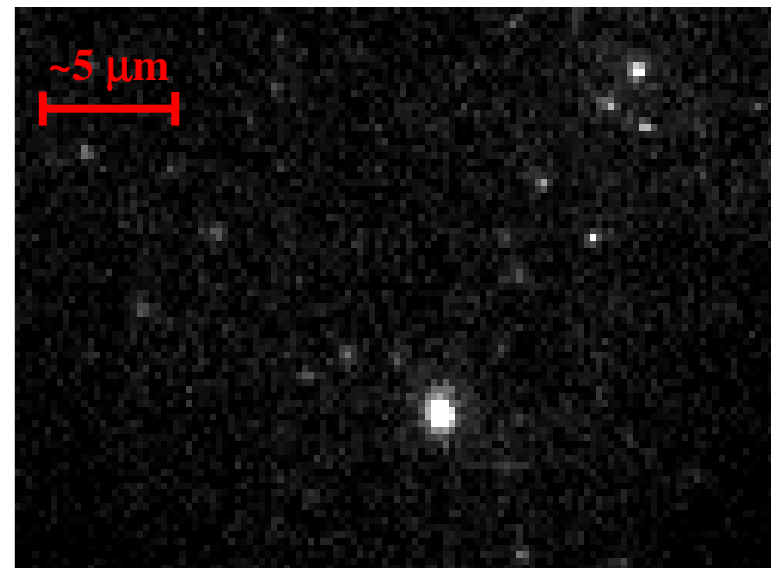
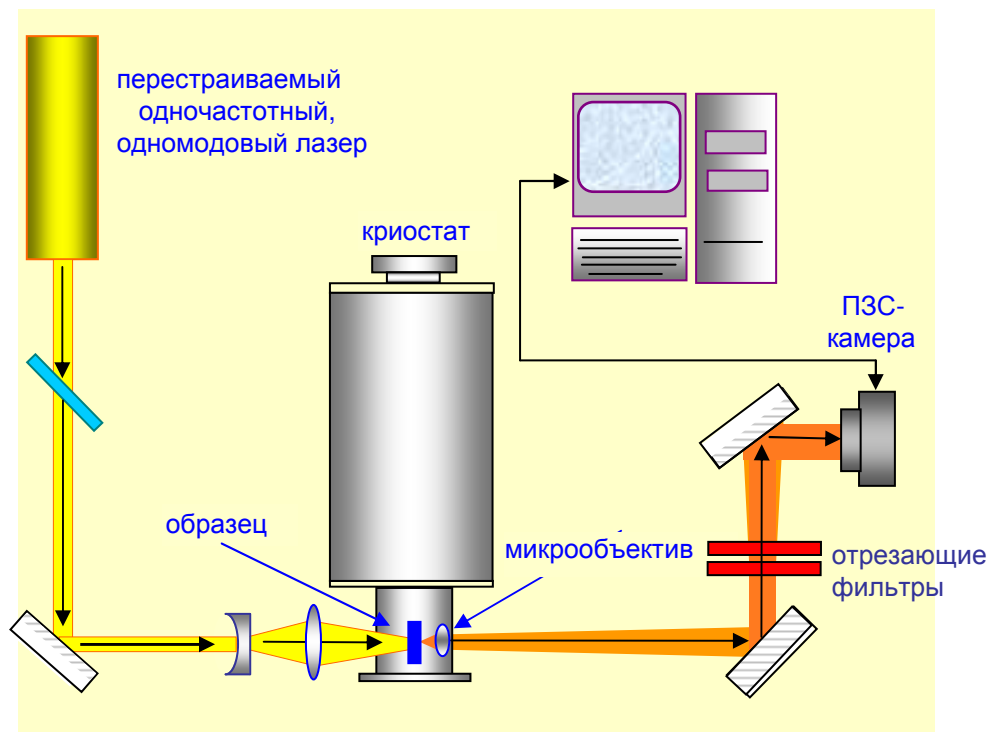
Форма спектра поглощения одиночной молекулы

**Неоднородное уширение в оптическом спектре флуоресценции
неупорядоченной твердотельной матрицы, допированной хромофорными
молекулами**

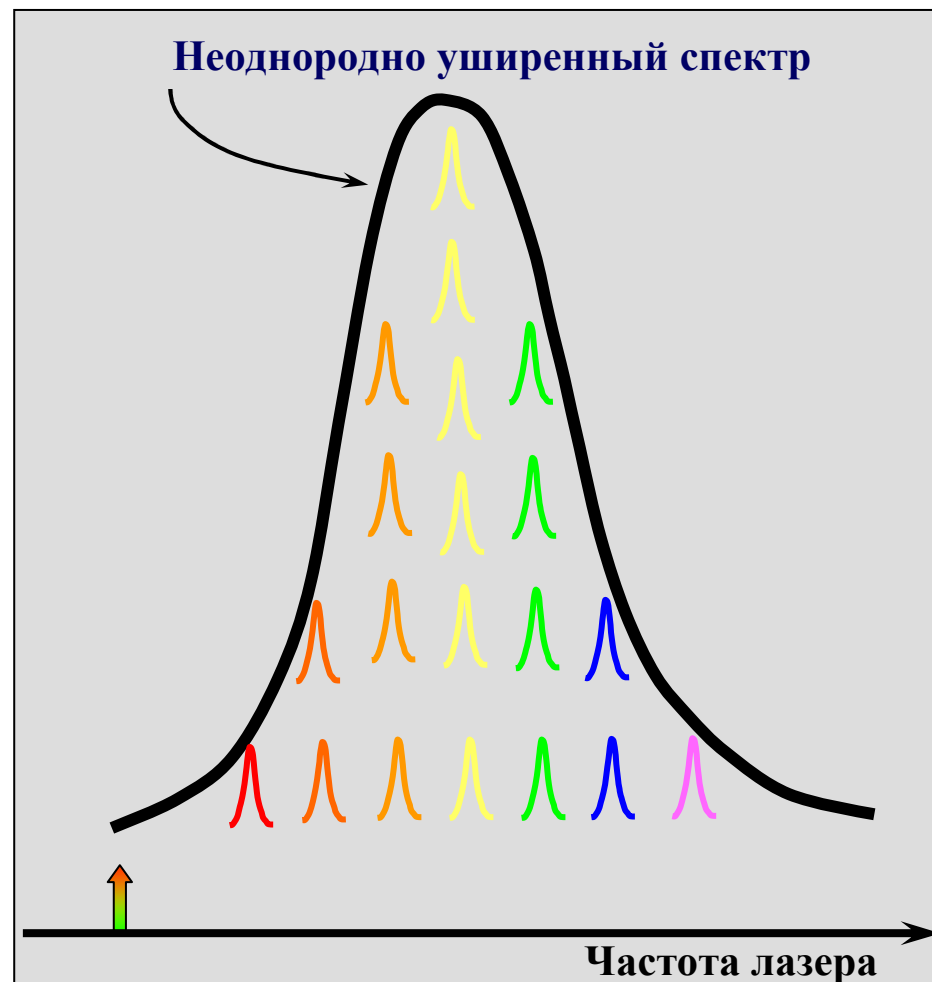
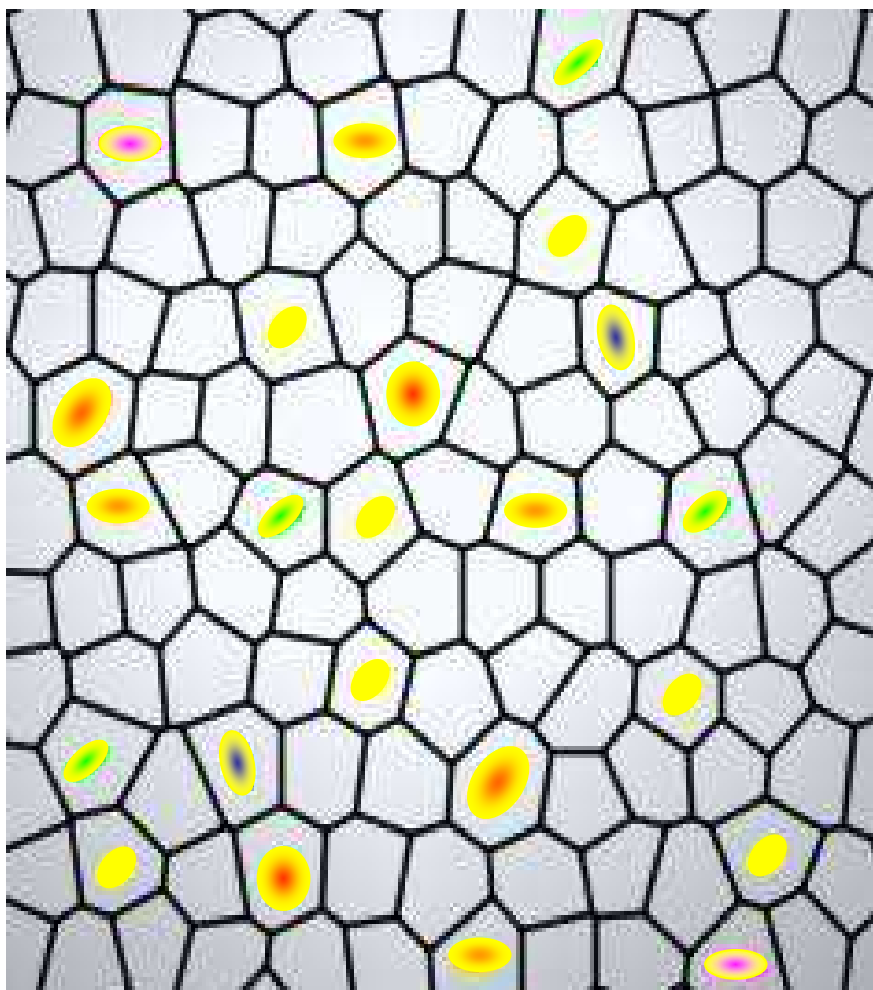




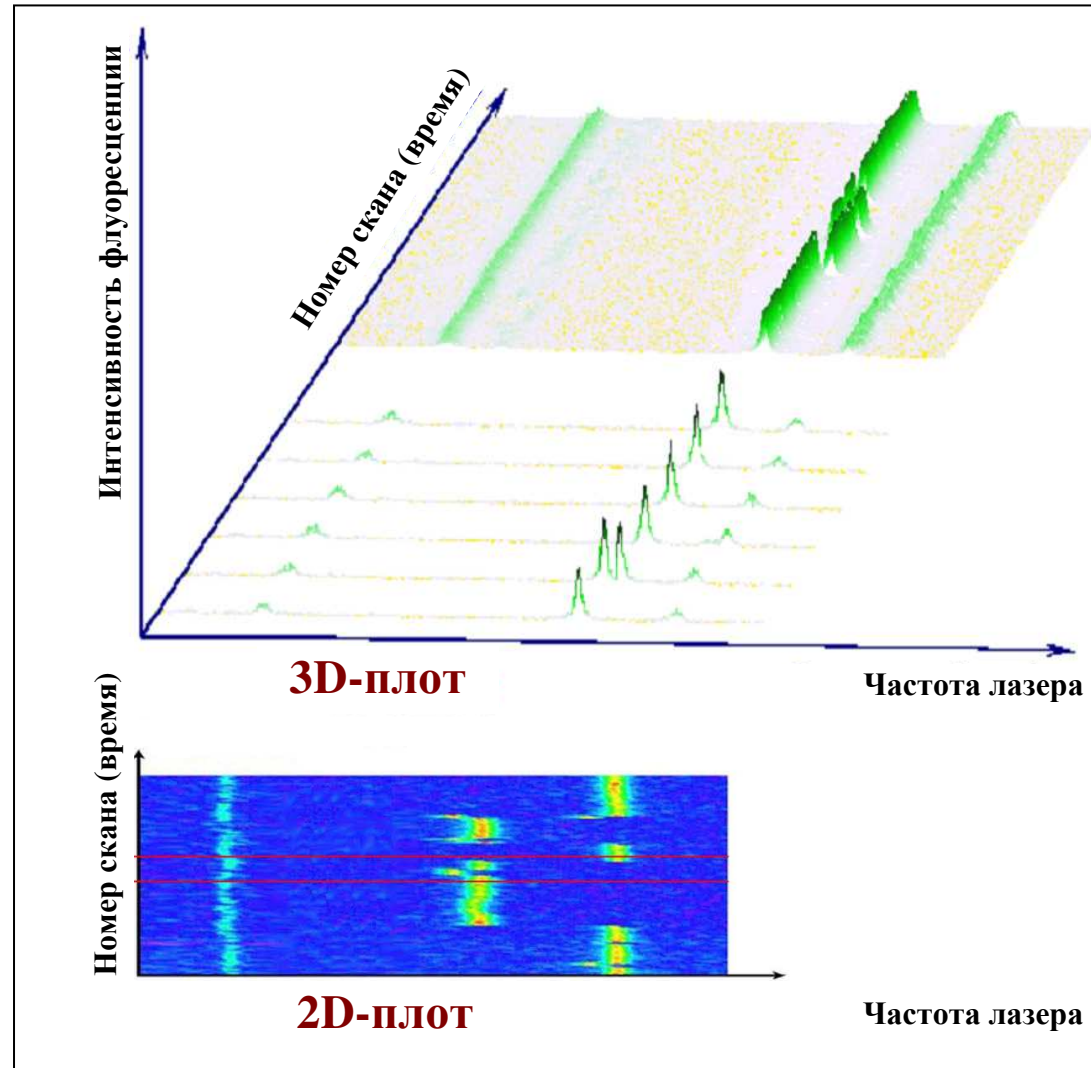
Последовательная регистрация флуоресцентных сигналов от одиночных хромофорных молекул



**Параллельная регистрация индивидуальных флуоресцентных изображений
 одиночных хромофорных молекул**

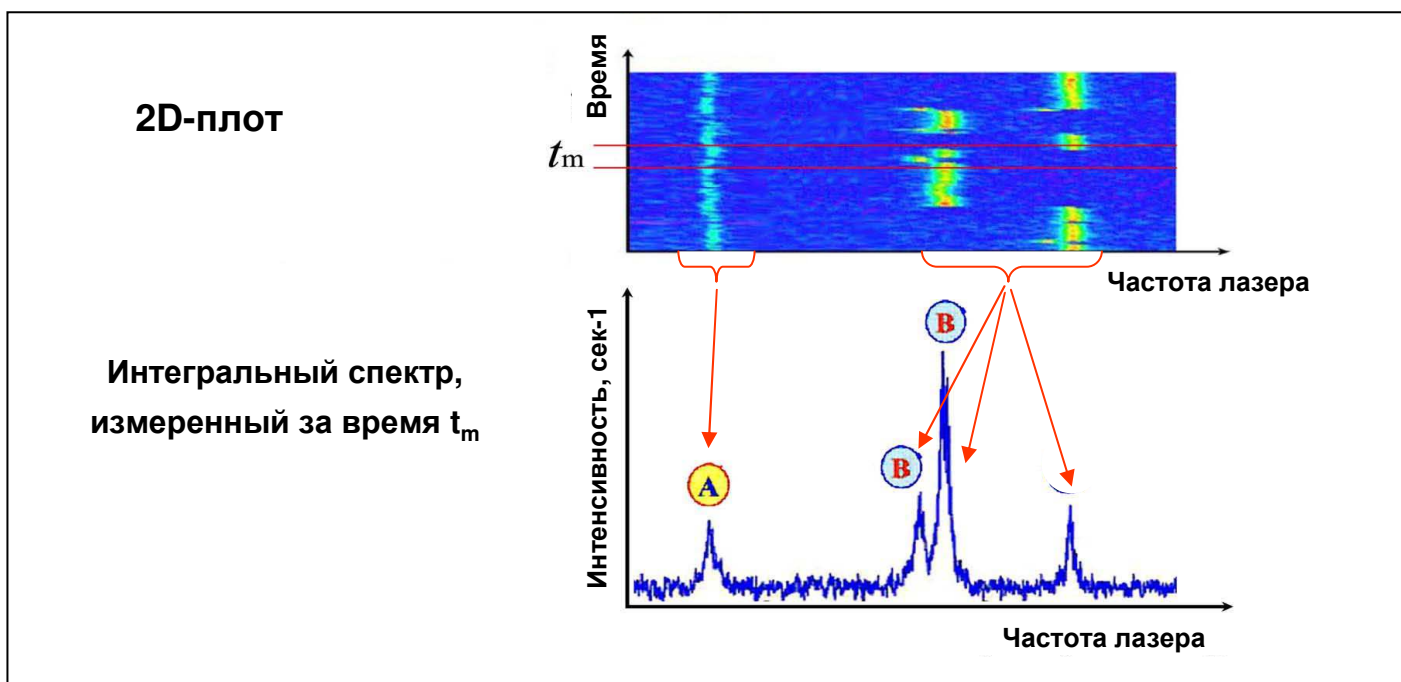


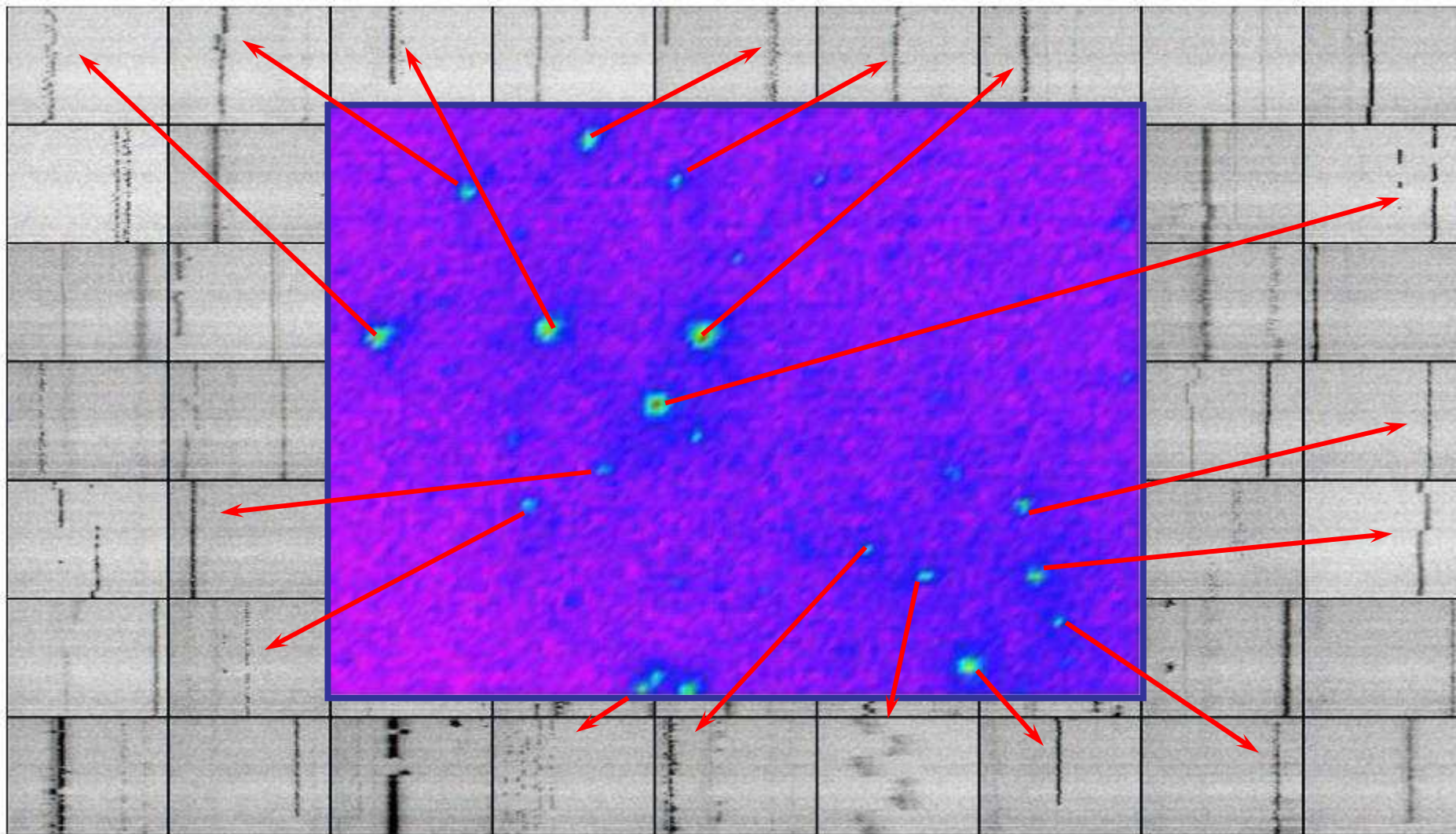
Возбуждение спектра люминесценции в ансамбле хромофорных молекул узкополосным перестраиваемым излучением в случае неоднородного уширения в неупорядоченной твердотельной матрице



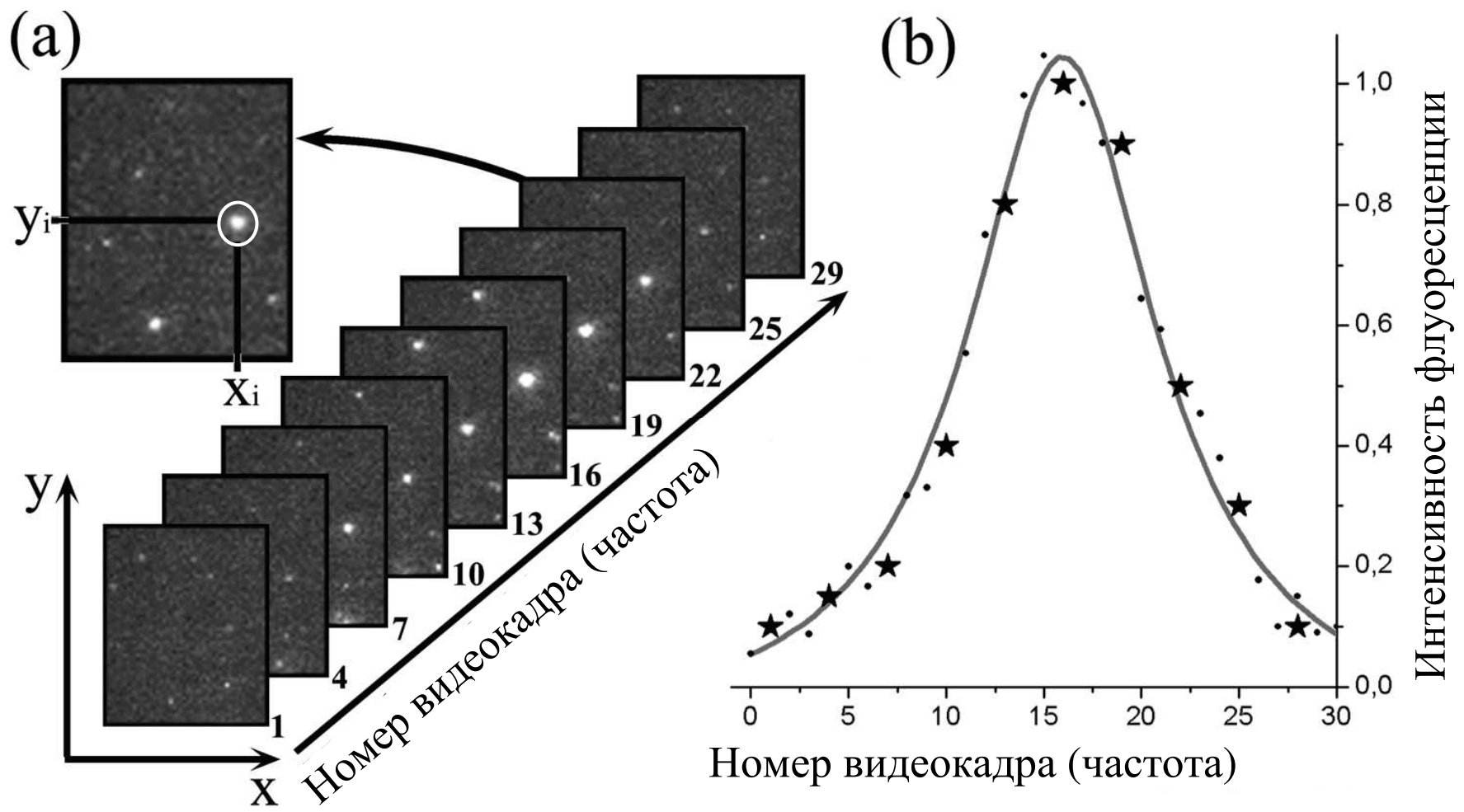
Повторяющееся измерение временной зависимости спектров возбуждения флуоресценции одиночных молекул (спектральных траекторий).

Идентификация интегральных спектров одиночных
флуоресцентных молекул с помощью спектральных историй



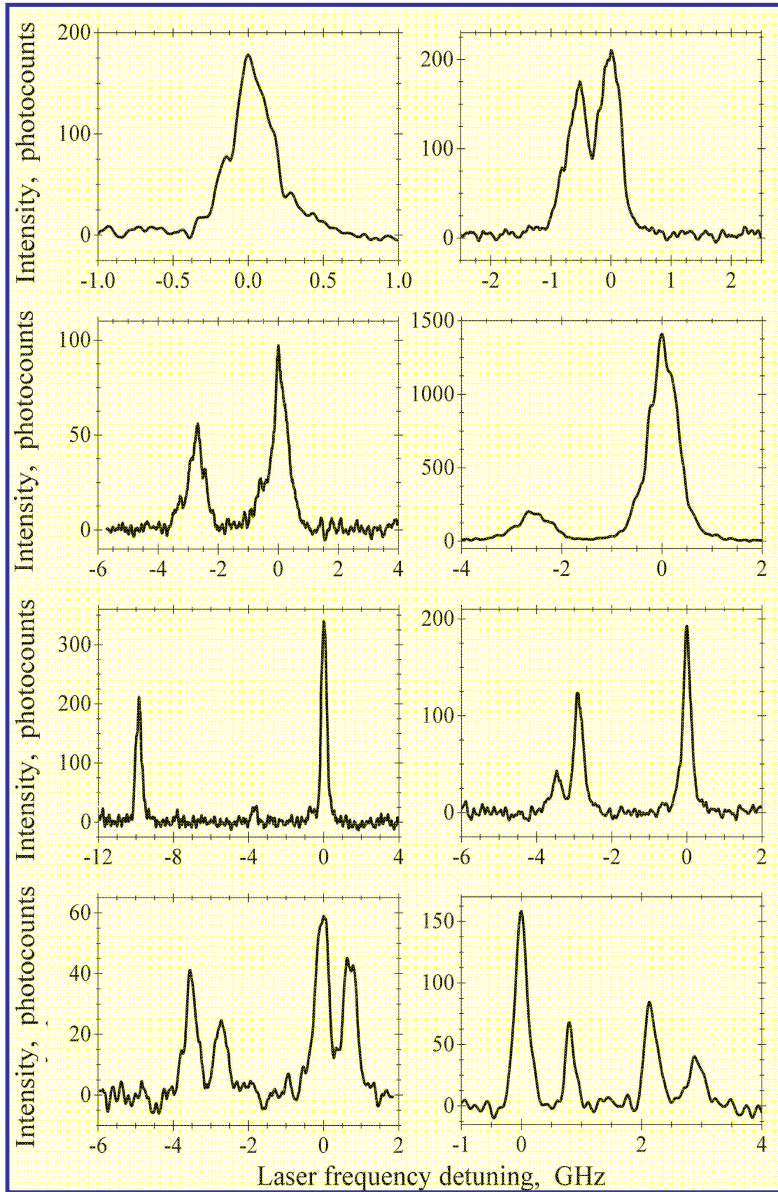


Параллельная регистрация индивидуальных спектральных историй большого числа одиночных молекул

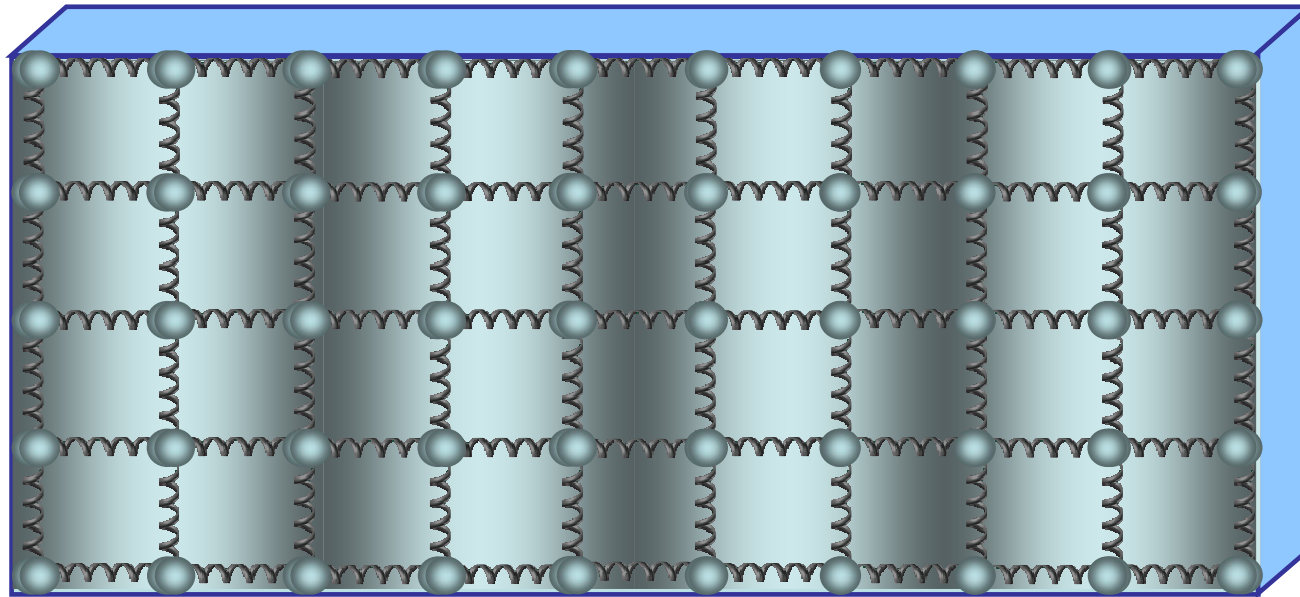


Выделение индивидуального спектра одиночной молекулы из последовательности видеокadров

**Примеры индивидуальных спектров
возбуждения флуоресценции примесных
молекул ТБТ, внедренных в ПИБ при 2 К**



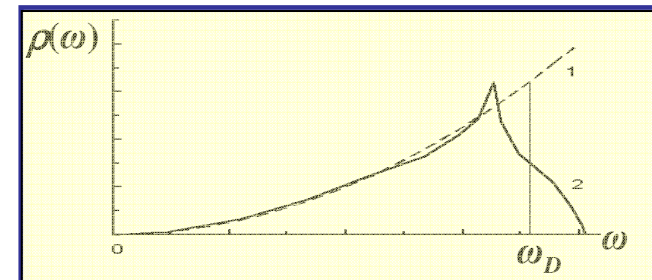
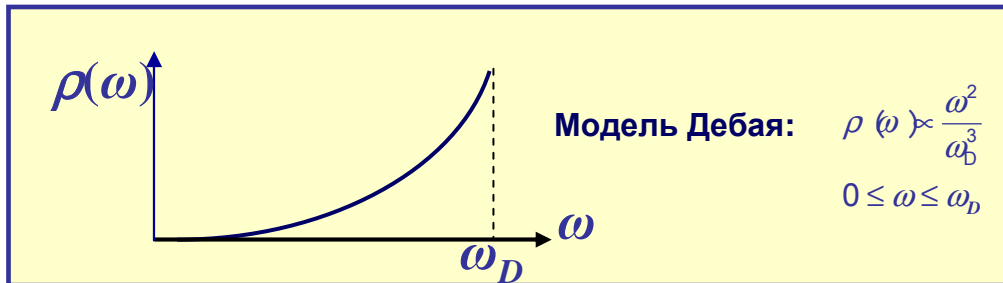
Коллективные колебания атомов в совершенном кристалле (акустические фононы)



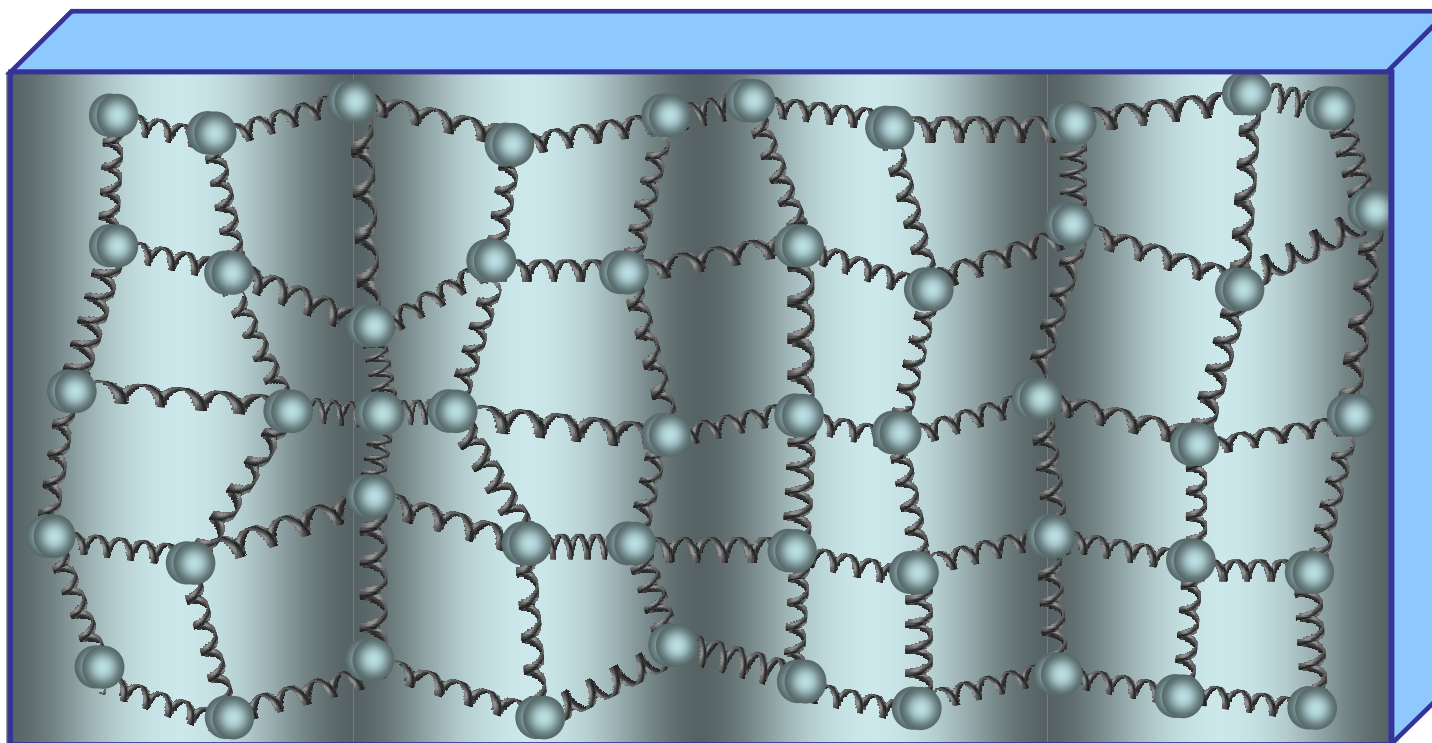
$$\vec{A}_{j,l}(t) = \vec{A}_0 \exp[i(\vec{k}\vec{x}_{j,l} - \omega t)]$$

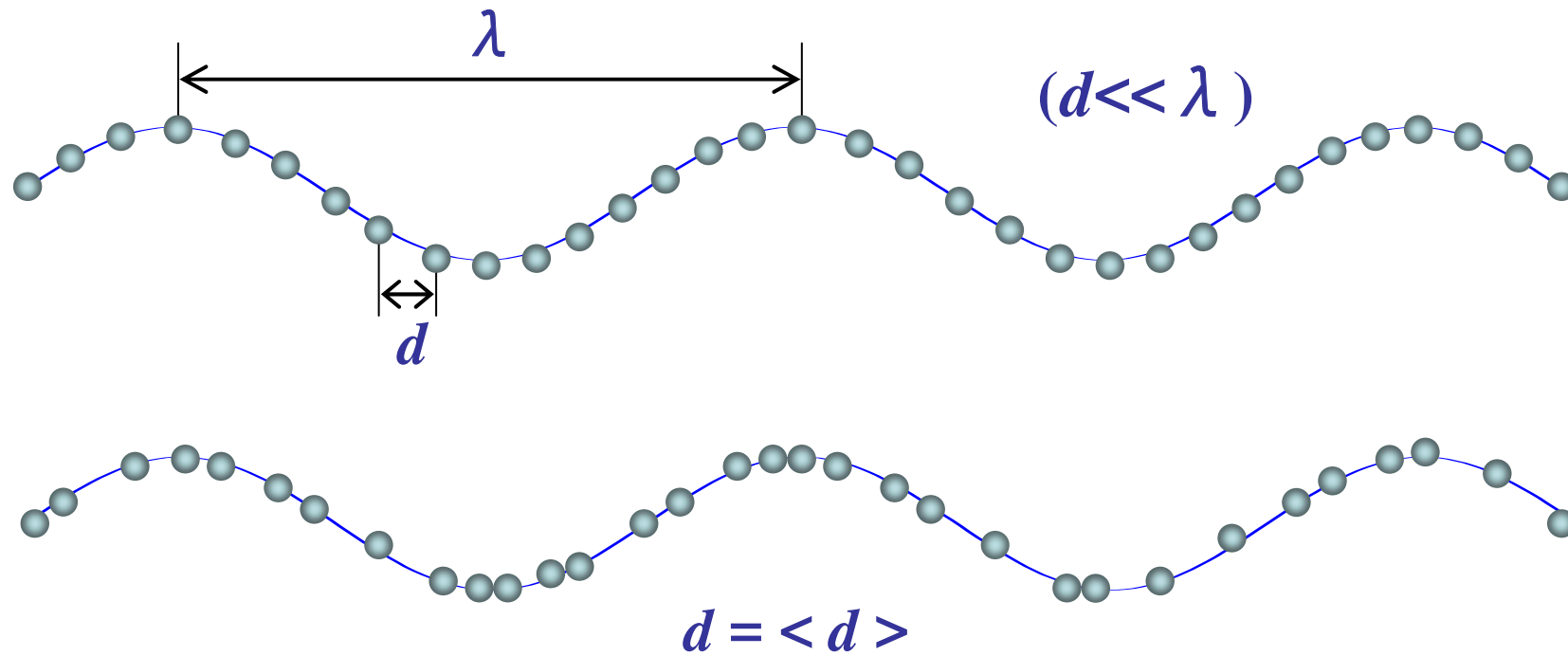
λ

$$\vec{k}(x) = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$$



Акустические колебания в неупорядоченном твердом теле





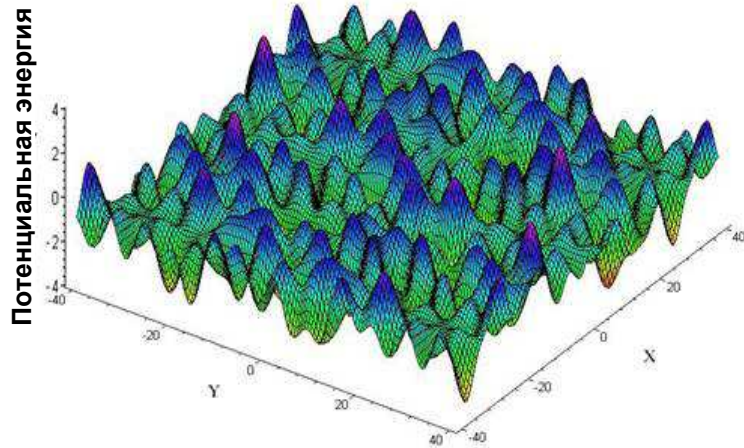
Колебания атомов в одномерной решетке в длиноволновом приближении

Модели низкотемпературных стекол:

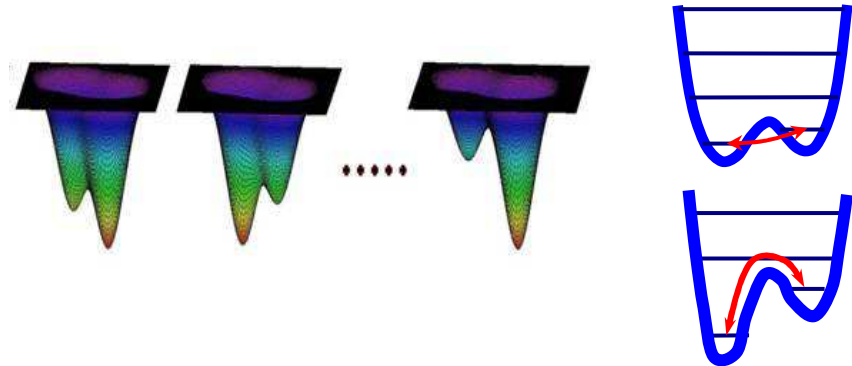
Модель ДУС (туннелирующие двухуровневые системы) - *Anderson u Philips* – 1972

Модель мягких мод - *Klinger, Ignat'ev, Parshin* - 1984

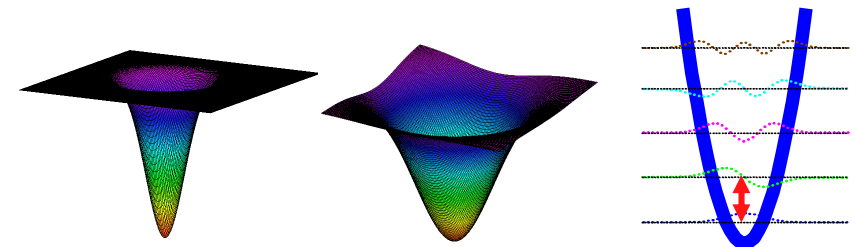
Многомерная потенциальная поверхность стекла



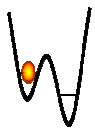
ДУСы и релаксационные системы (РС)



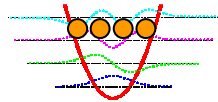
Квазилокальные колебательные моды (НЧМ)



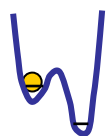
ДУС



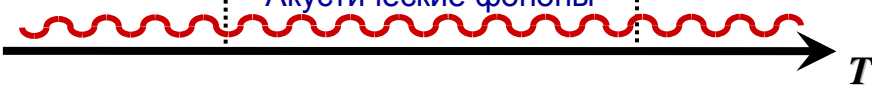
НЧМ



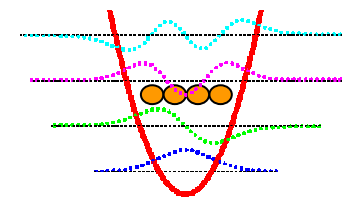
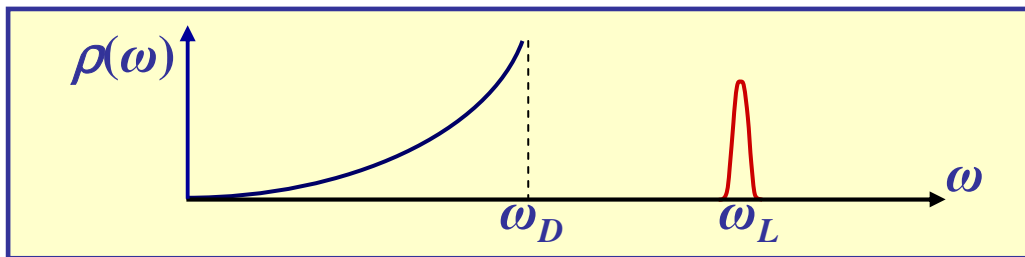
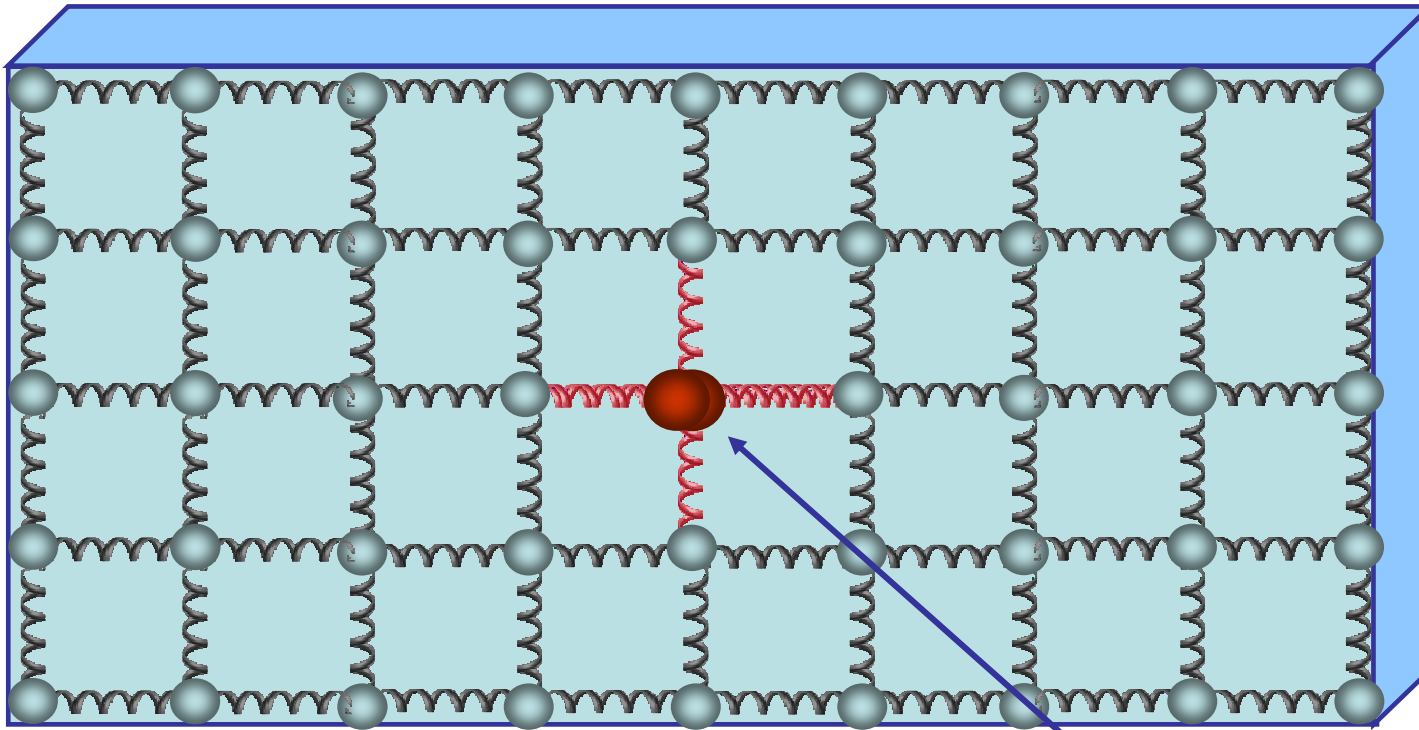
РС



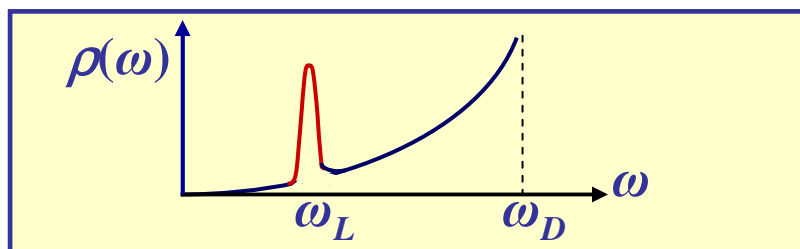
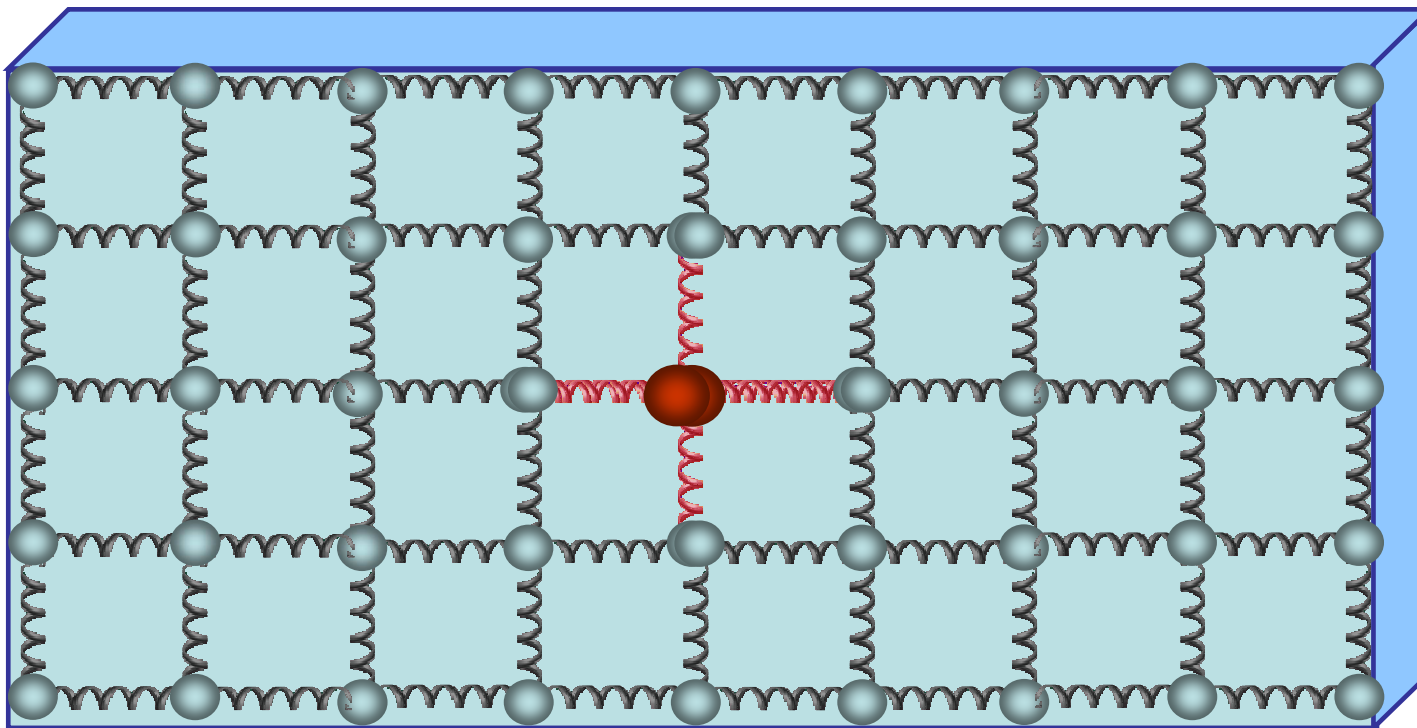
Акустические фононы



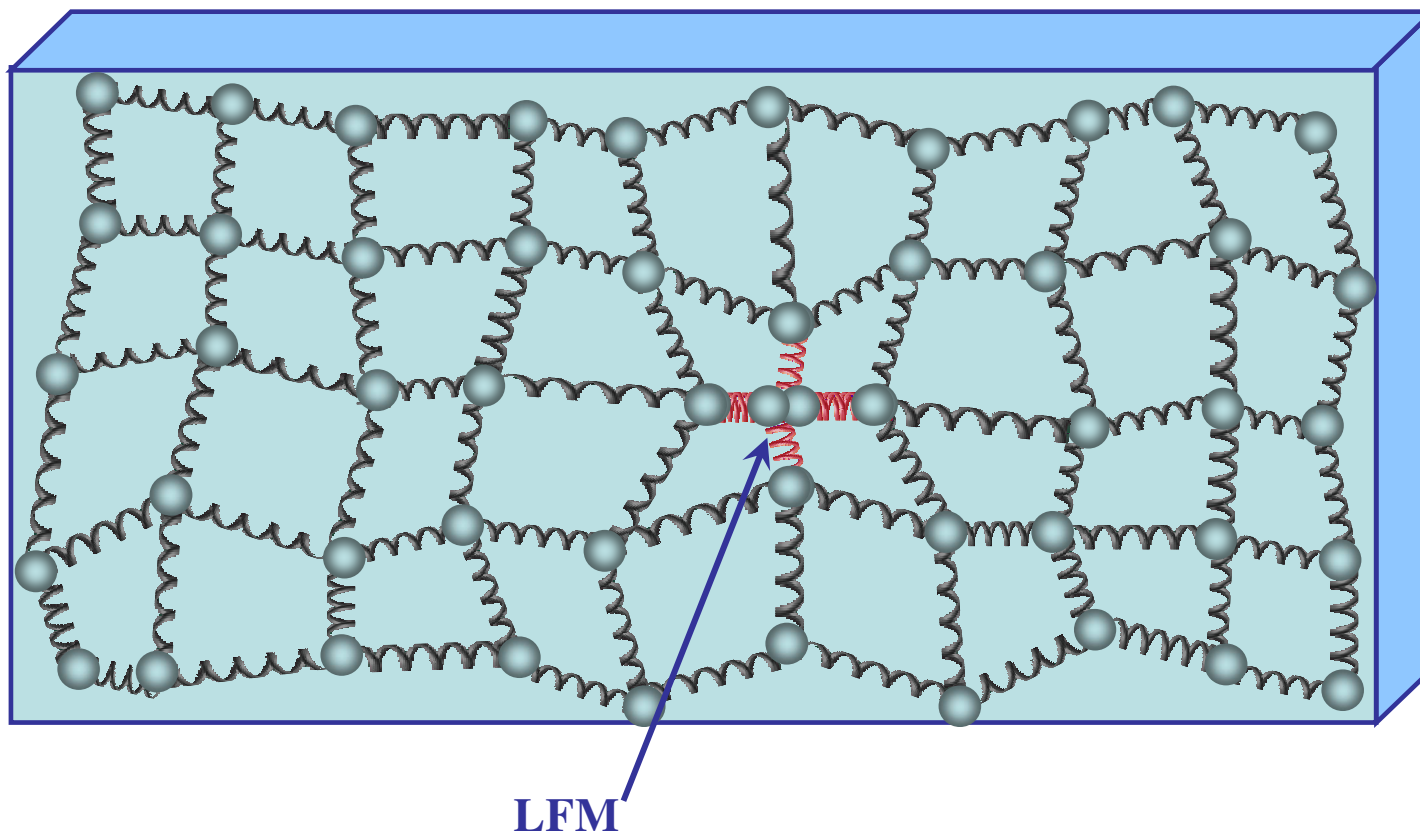
Локальные колебательные моды в кристаллической матрице



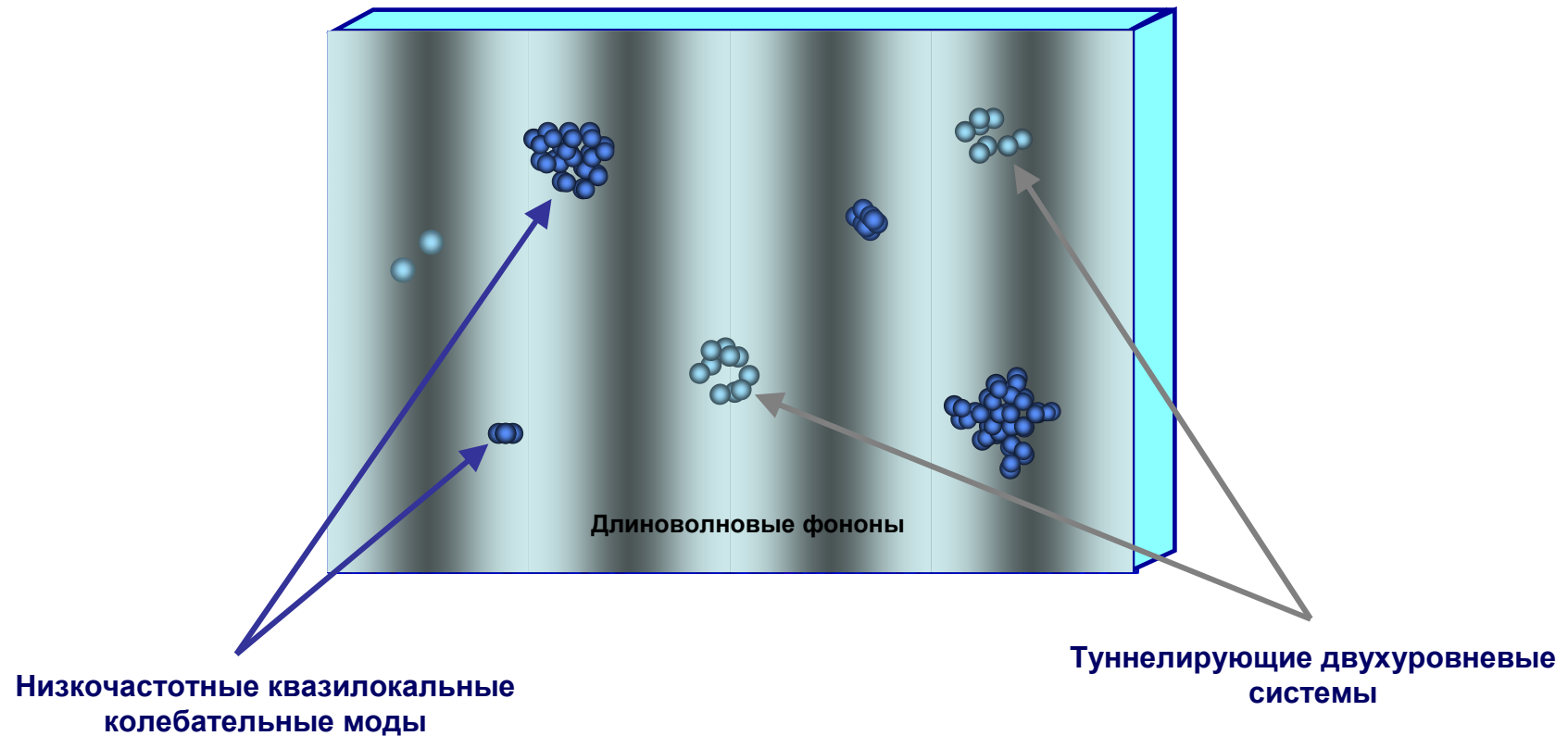
Квазилокальные низкочастотные колебательные моды в примесной кристаллической матрице

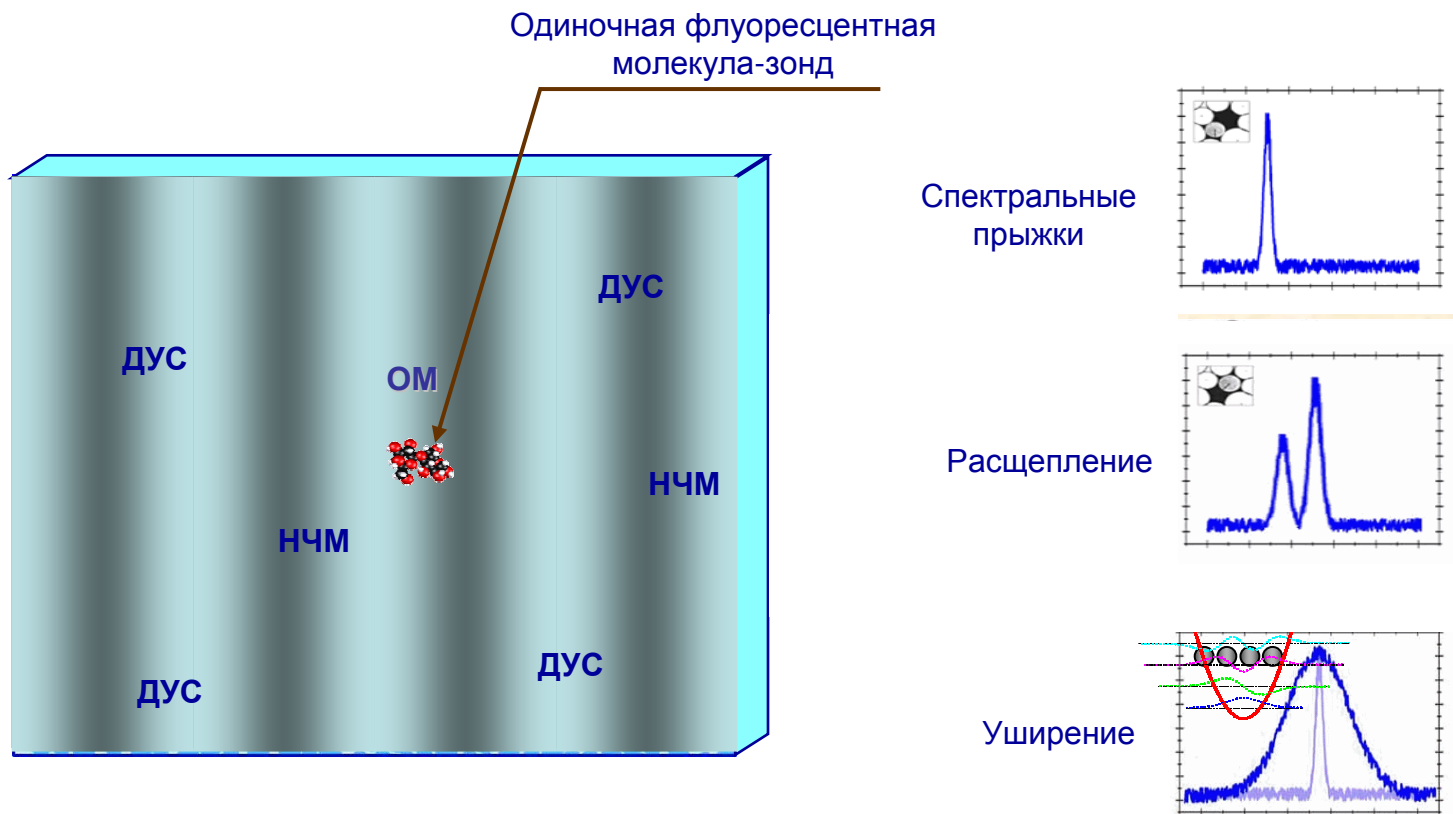


Квазилокальные низкочастотные колебательные
моды в неупорядоченной матрице



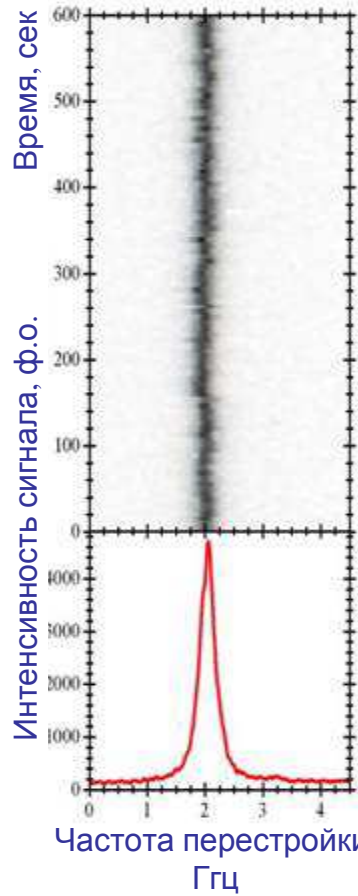
Элементарные низкоэнергетические возбуждения в неупорядоченных средах
при низких температурах ($T < 30-50$ К)



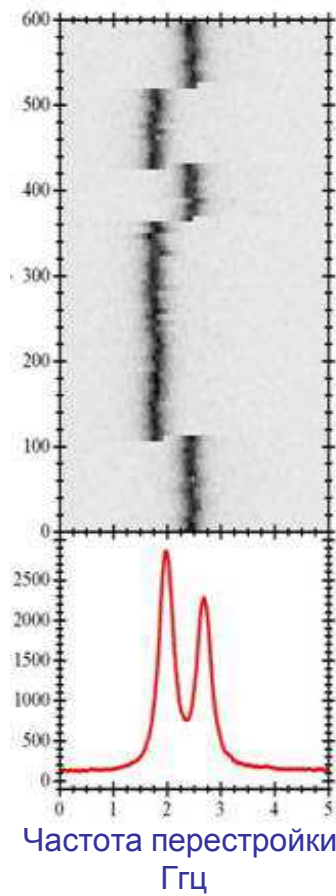


Флуоресцентные спектры возбуждения одиночных молекул в неупорядоченных твердотельных средах при низких температурах

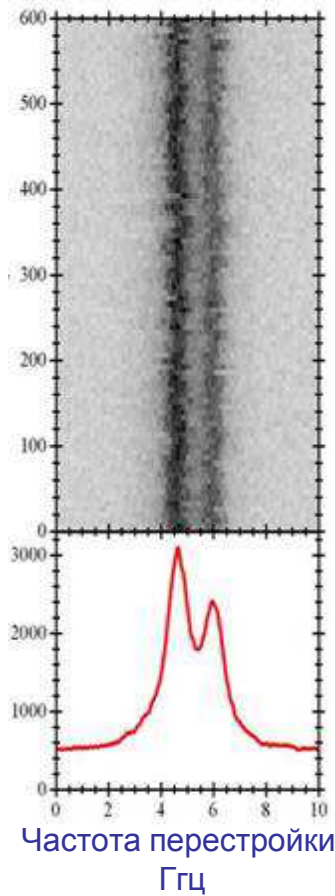
Примеры временных траекторий спектров одиночных молекул, зарегистрированные в ТБТ в ПИБ при $T = 4,5$ К, которые согласуются с предсказаниями стандартной модели низкотемпературных стекол



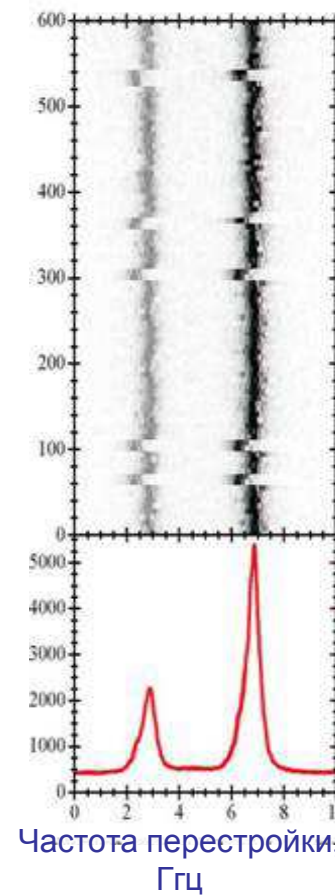
Взаимодействие только с дальними ДУС



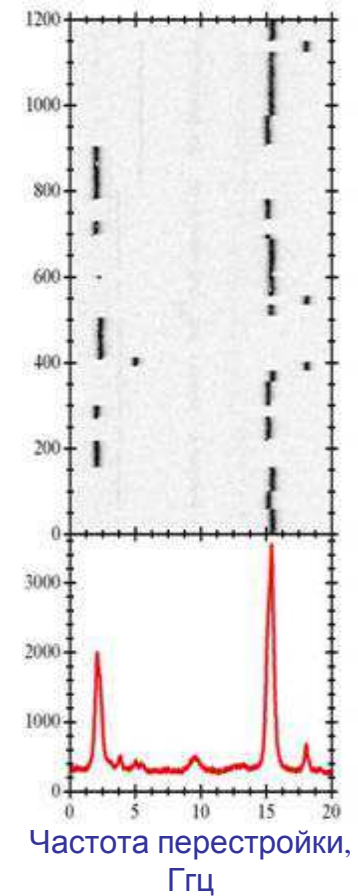
Взаимодействие с одной близкой ДУС



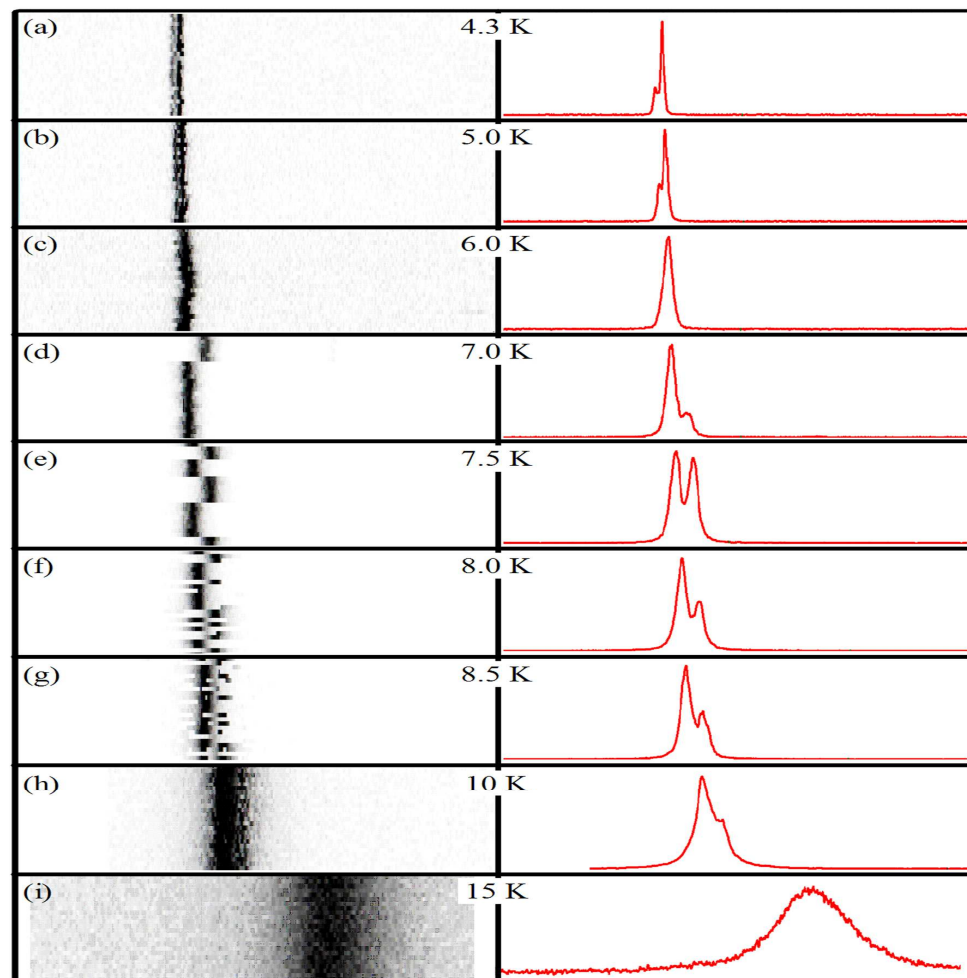
Взаимодействие с одной быстрой ДУС



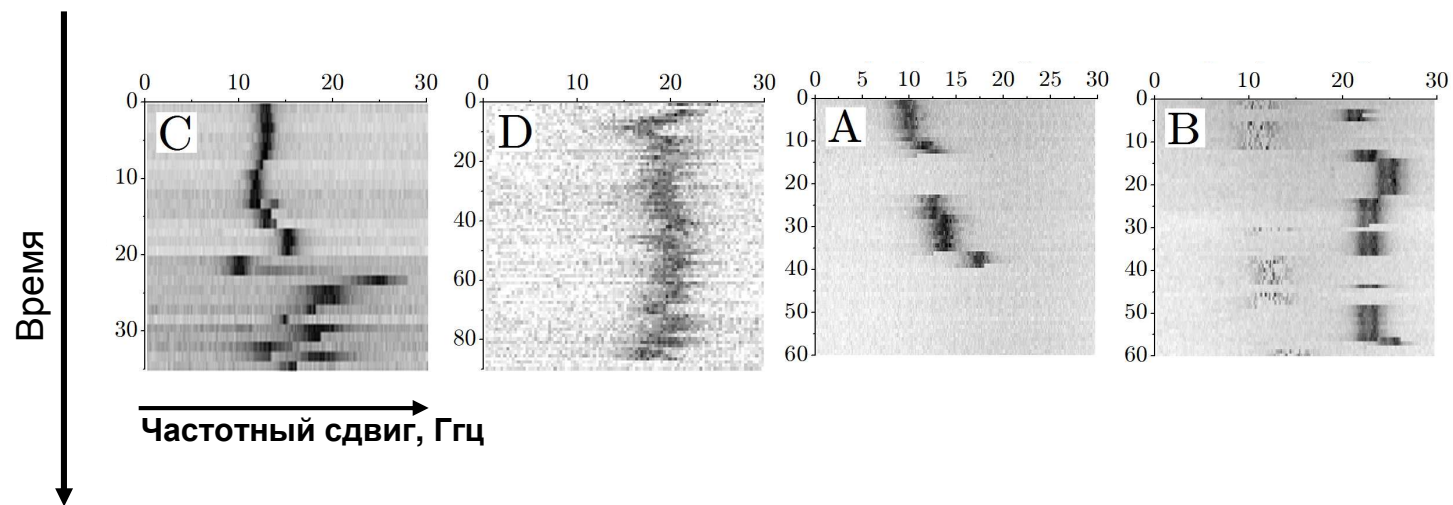
Взаимодействие с двумя (быстрой и медленной) ДУС



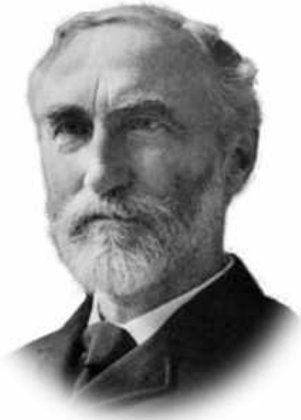
Взаимодействие с тремя ДУС



**Пример зависимости индивидуальной ширины спектральной линии
одиночной молекулы ТБТ в аморфном полиизобутилене от температуры**



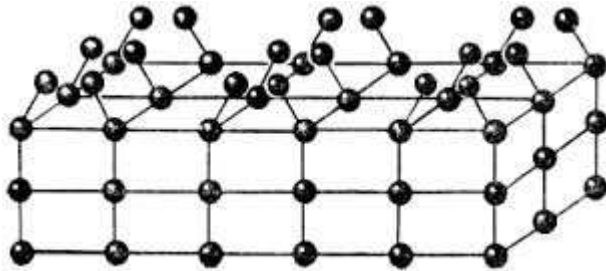
Примеры временных траекторий спектров одиночных молекул ТБТ в ПИБ и при $T = 4,5$ К, которые не согласуются с предсказаниями стандартной модели низкотемпературных стекол



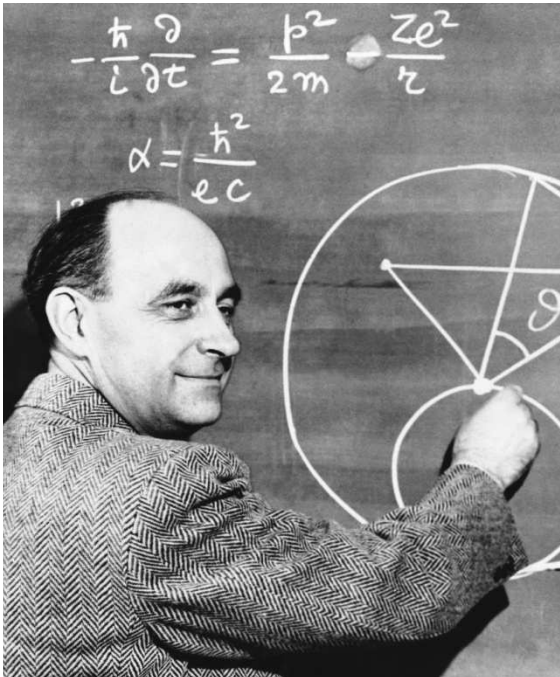
Гиббс Джозэ Вильард
1839-1903

«О равновесии гетерогенных веществ»

“Поверхность это самостоятельная подсистема, отличная от разделяемых ею термодинамических фаз. Поверхностный слой представляет собой вполне определенную «фазу», то есть состояние вещества с присущими ему энергией, энтропией и другими термодинамическими величинами.....”



Оборванные химические связи на поверхности кристалла



Энрико Ферми

Энрико Ферми:

«Поверхности очень интересны, но ведь их так мало...»

$N_{\text{атомов}} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ или 10^{10} мкм^{-3}

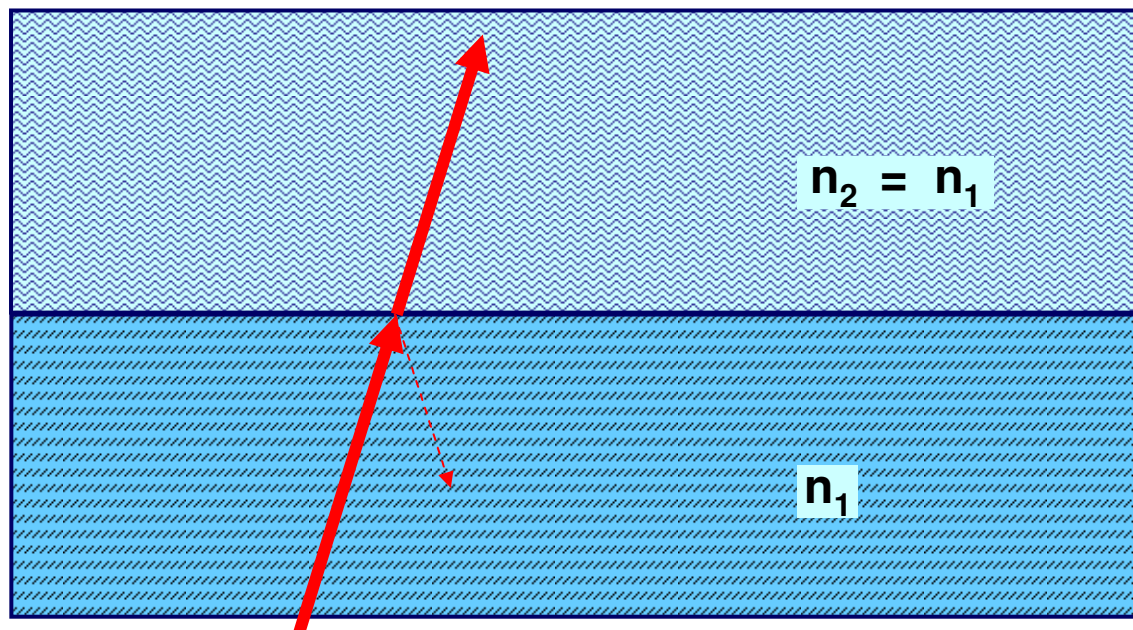
$N_{\text{поверхность}} \sim 3 \cdot 10^{15}$ или $3 \cdot 10^{-7}$



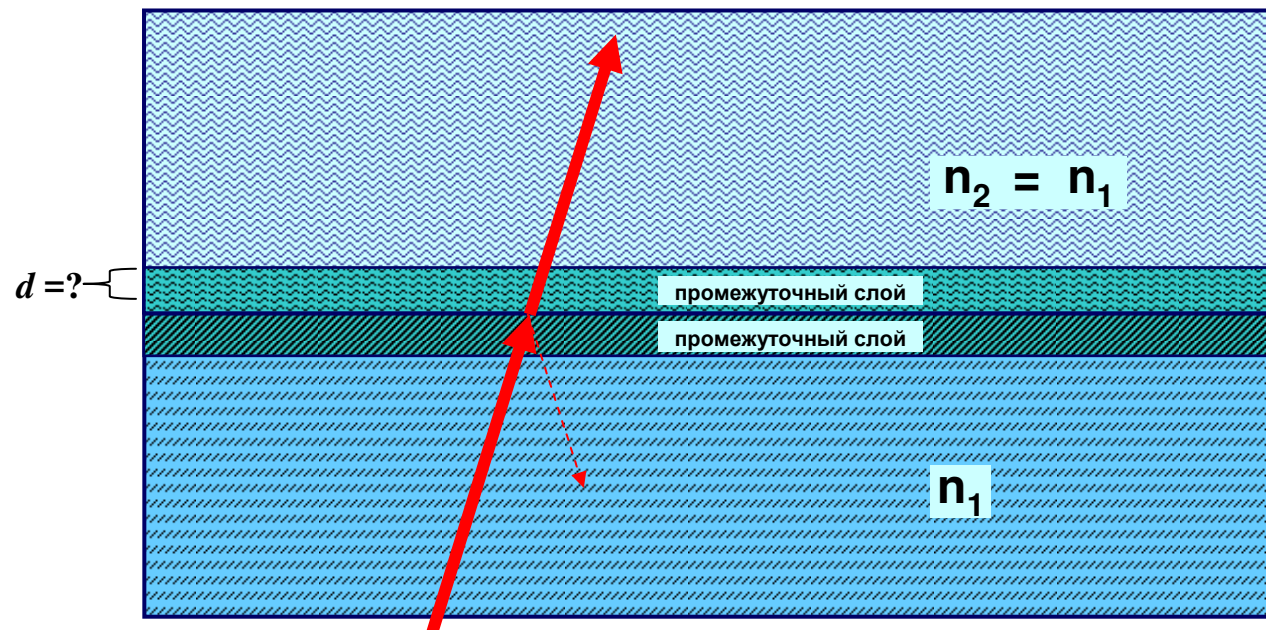
Вольфганг Эрнст Паули

Вольфганг Паули:

«Поверхность создана дьяволом!»

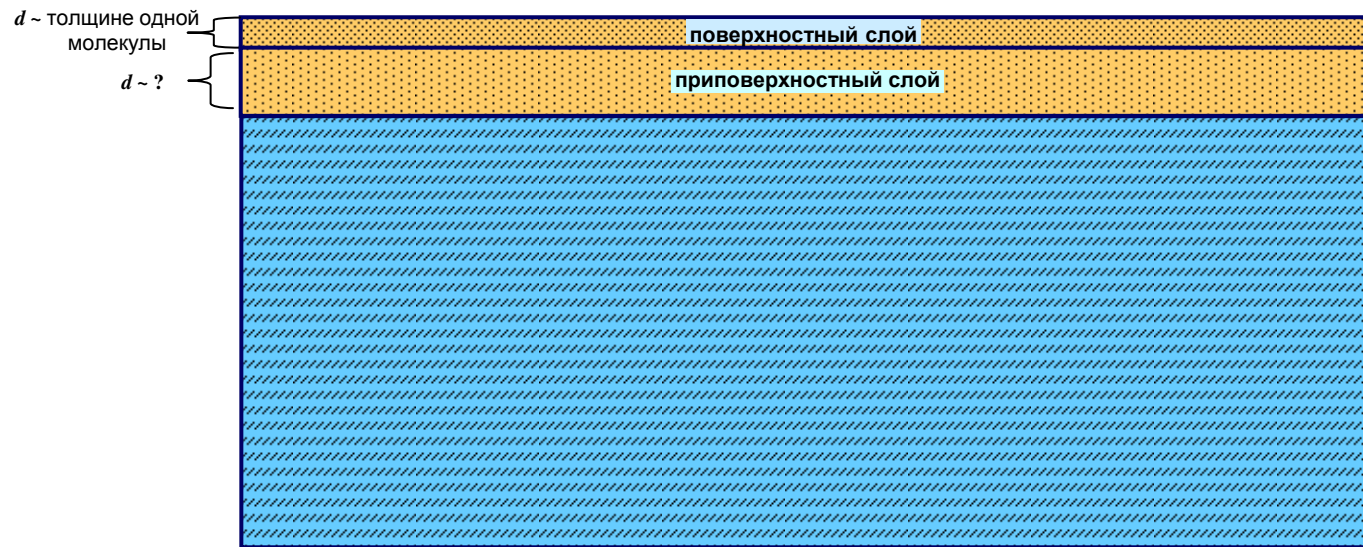


Прохождение света через оптический контакт между двумя телами с одинаковыми значениями коэффициента преломления

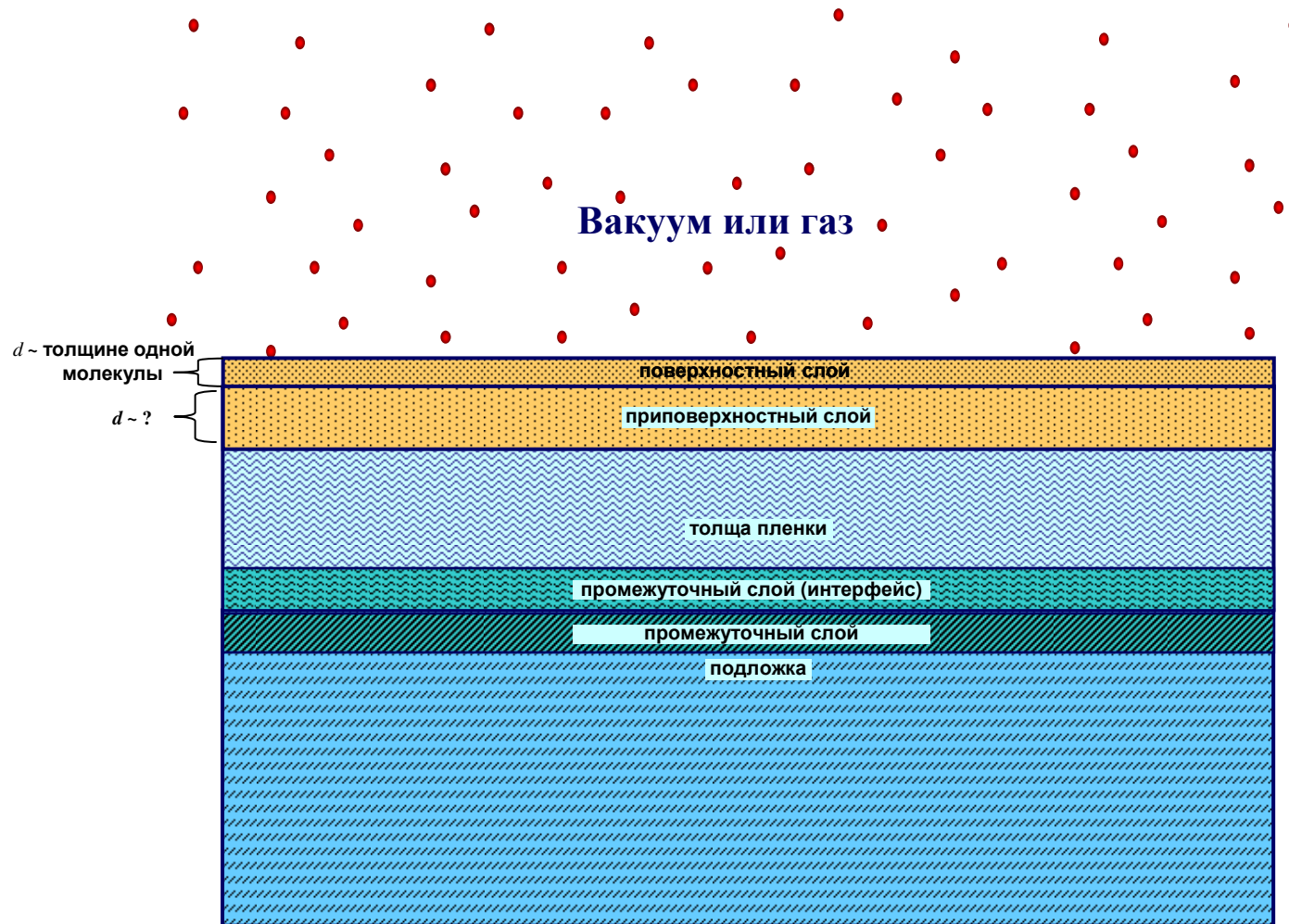


Прохождение света через оптический контакт между двумя телами с одинаковыми значениями коэффициента преломления

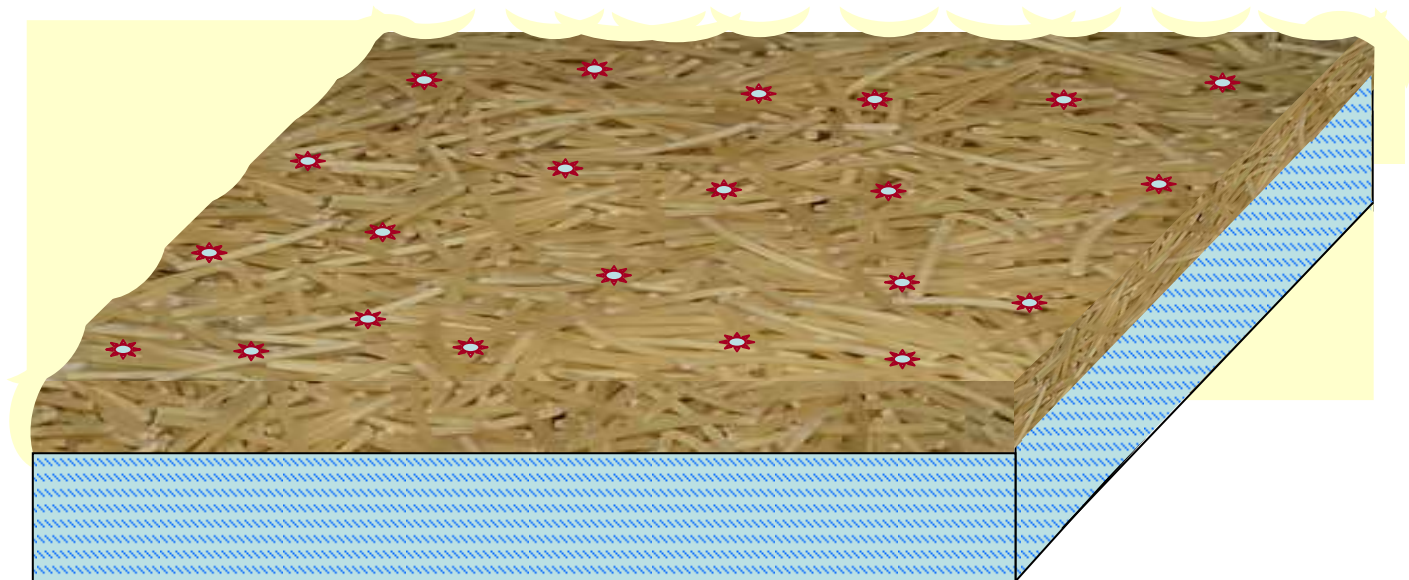
поверхностный слой



Простейшая структура приповерхностных слоев твердотельного образца



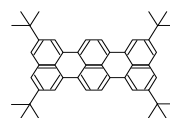
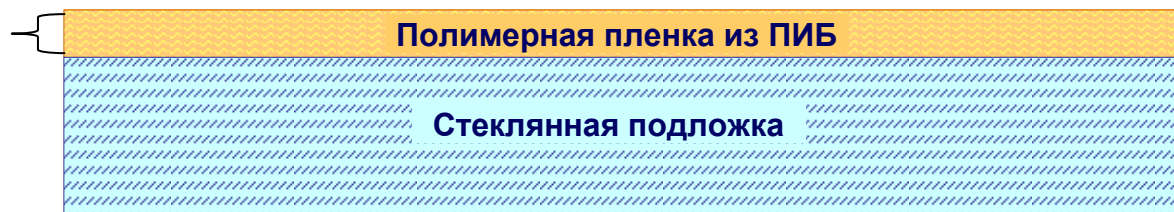
Характерные слои в пленке, помещенной на твердую подложку, которые могут давать разные вклады в наблюдаемую динамику



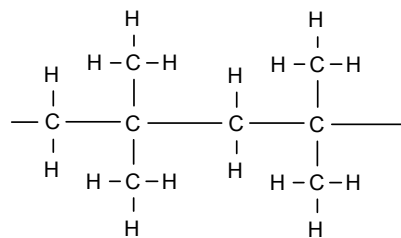
Полимерная пленка на стеклянной подложке

Исследуемые системы

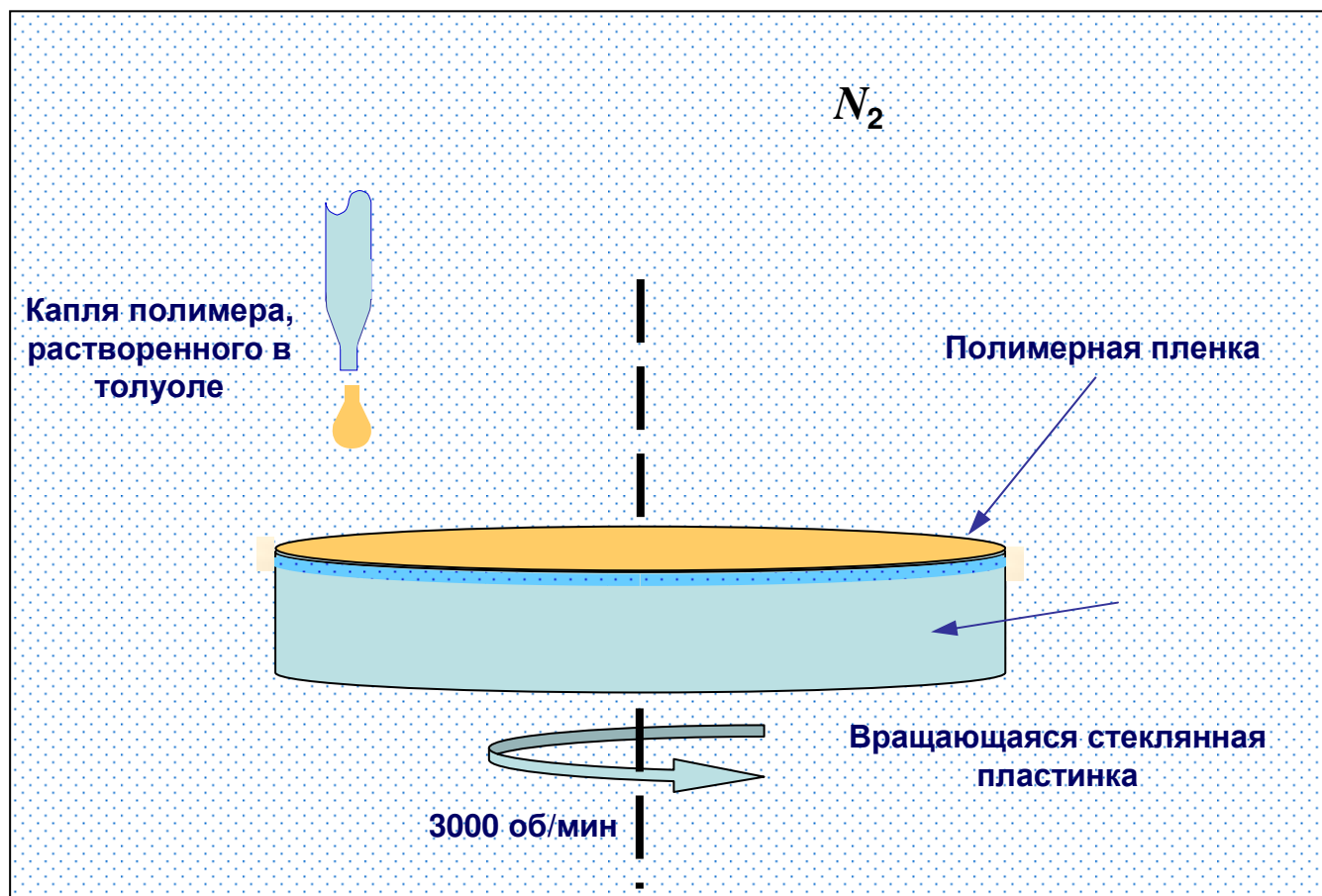
Толщина 5-500 нм



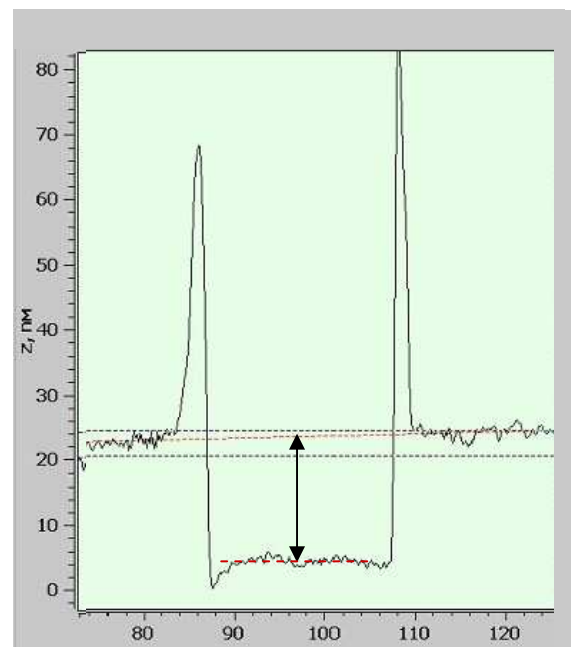
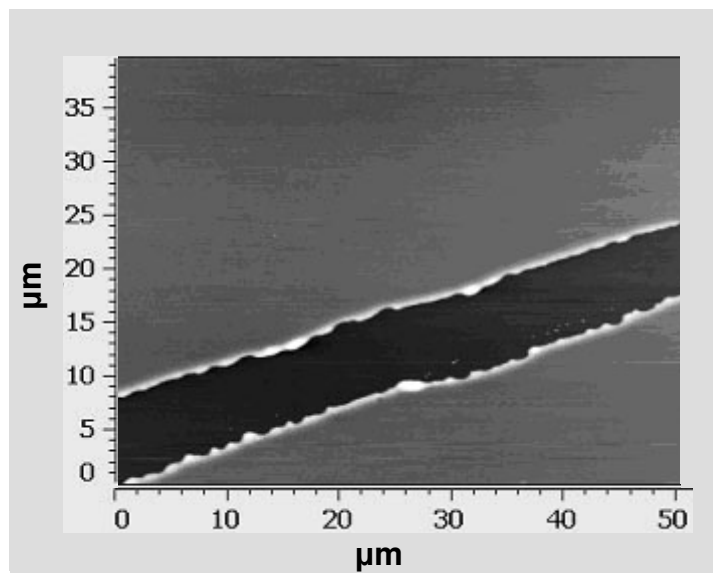
Хромофорные молекулы - тетратертбутилтеррилен (ТБТ)



Полимер – аморфный полиизобутилен (ПИБ),
с молекулярным весом $4,7 \cdot 10^6$ г/моль



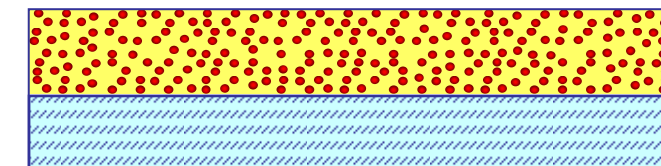
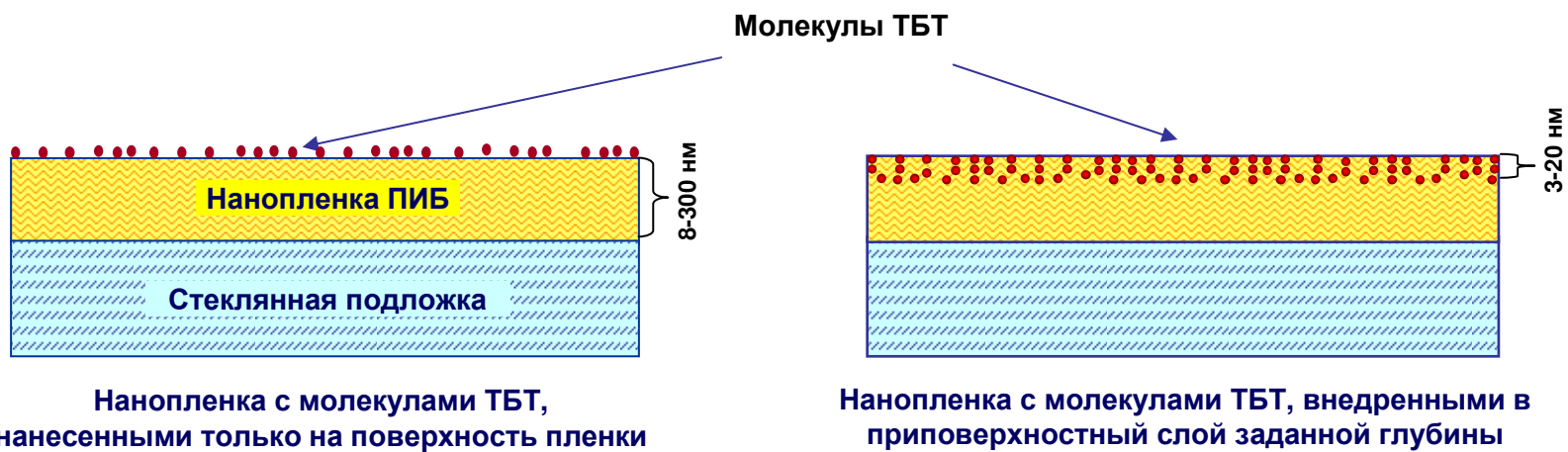
Приготовление нанопленок методом "spin-coating"



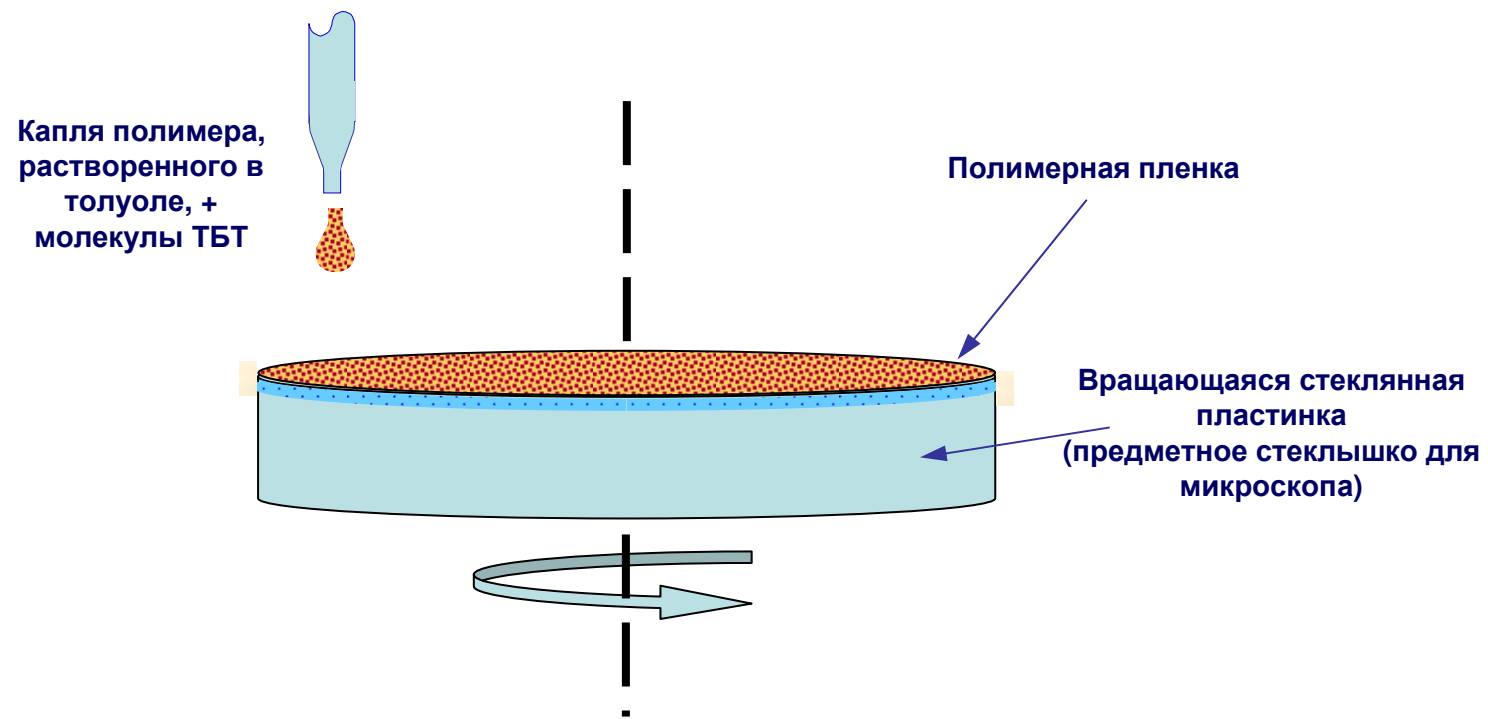
Пример измерения толщины полимерной нанопленки с помощью профилометра (Dektak 150, фирма Veeco)



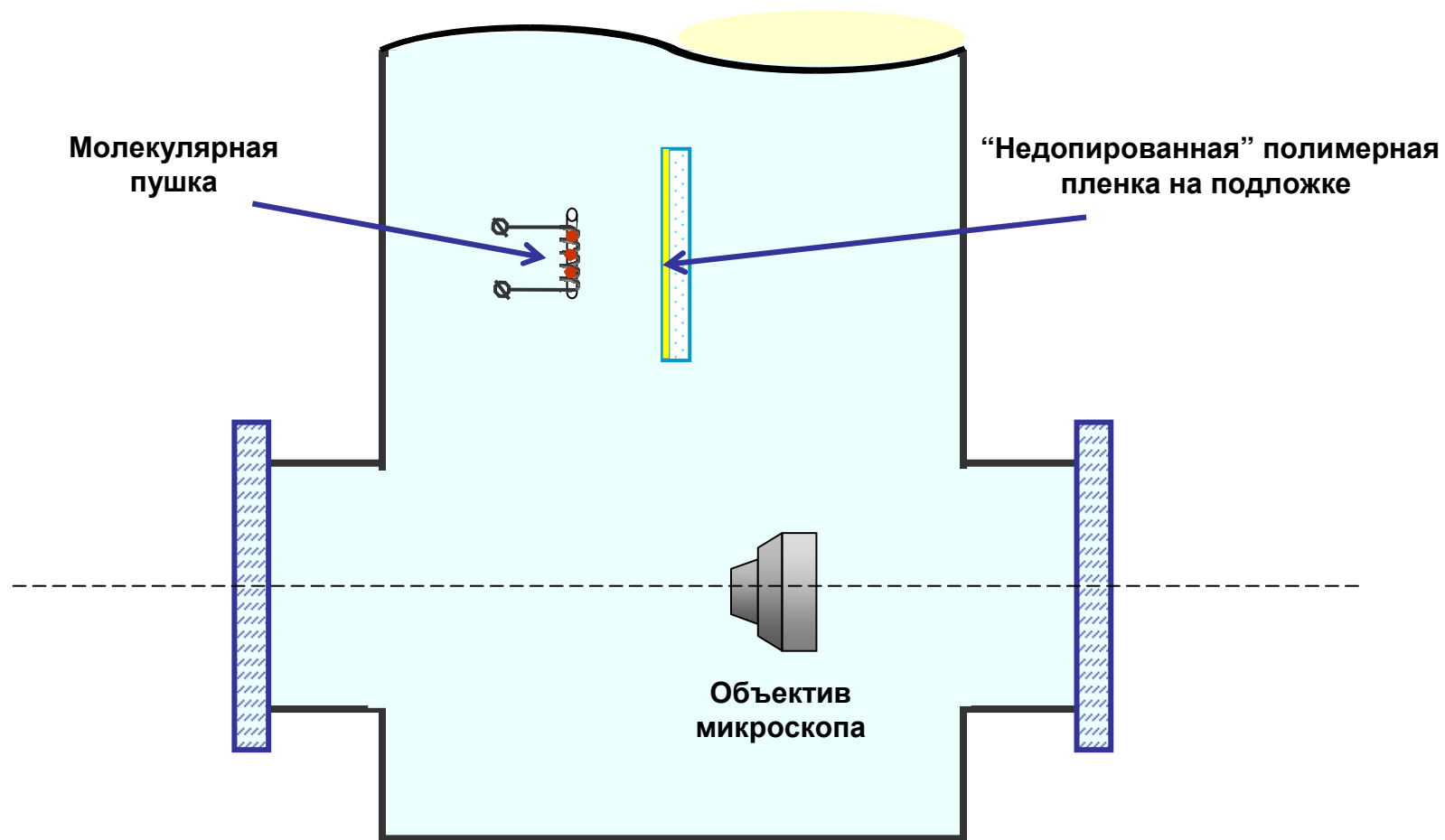
Различные способы внедрения хромофорных молекул в изучаемые полимерные нанопленки



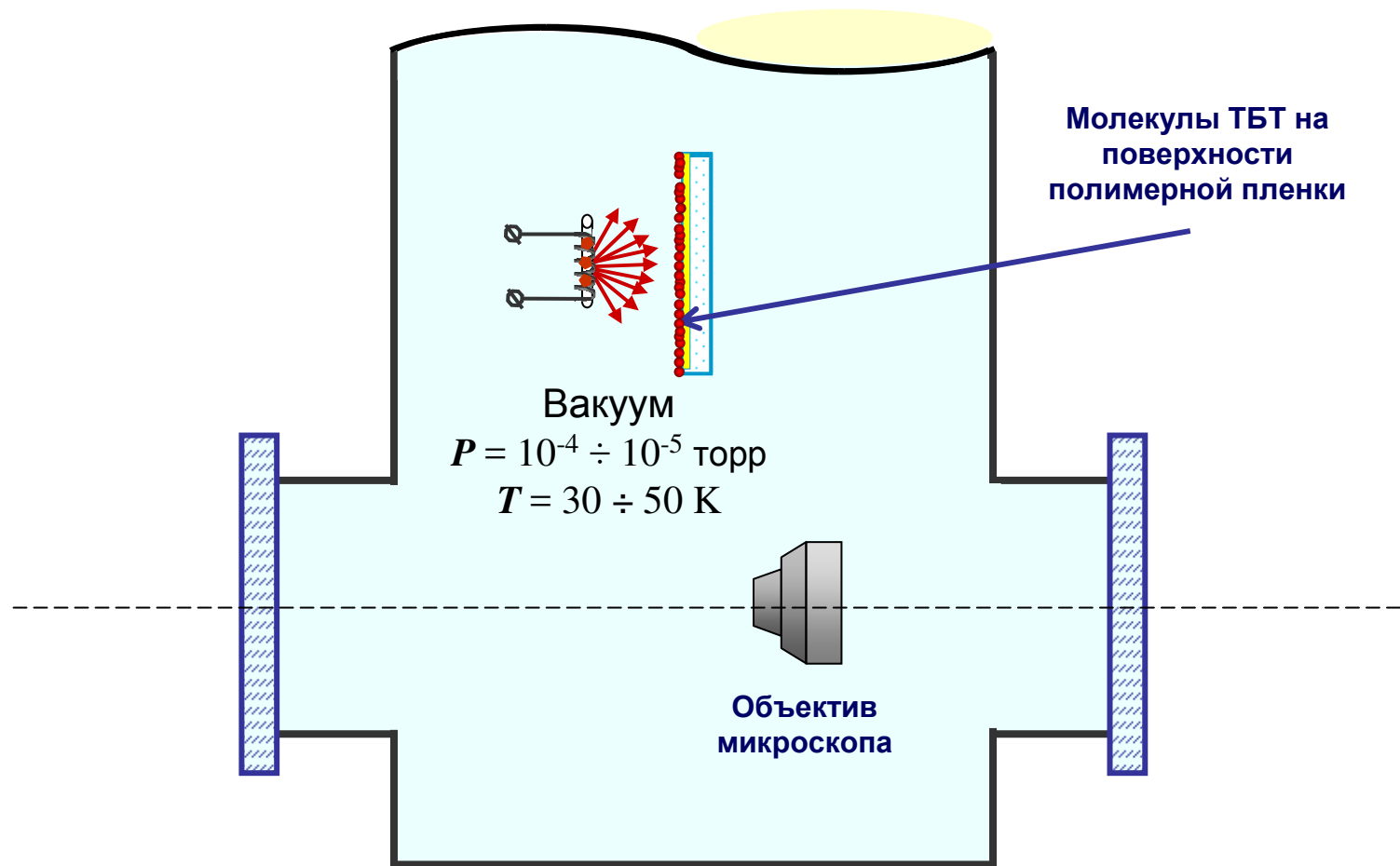
Нанопленки с молекулами ТБТ, внедренными во всю толщу пленок



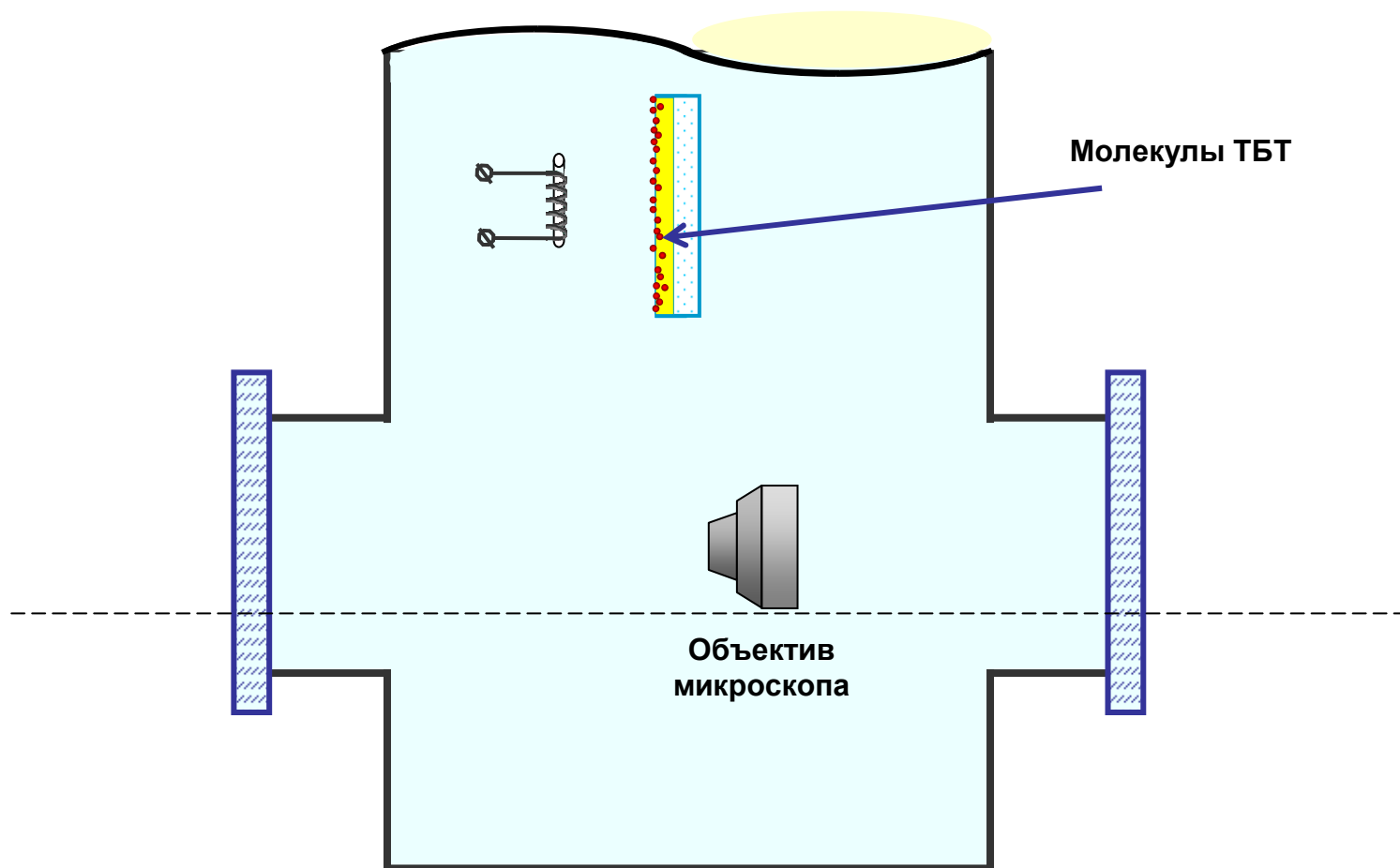
Приготовление допированных нанопленок методом "spin-coating"



Процедура нанесения хромофорных молекул непосредственно в холодной камере гелиевого криостата



Процедура нанесения хромофорных молекул непосредственно в холодной камере гелиевого криостата



Процедура нанесения хромофорных молекул непосредственно в холодной камере гелиевого криостата

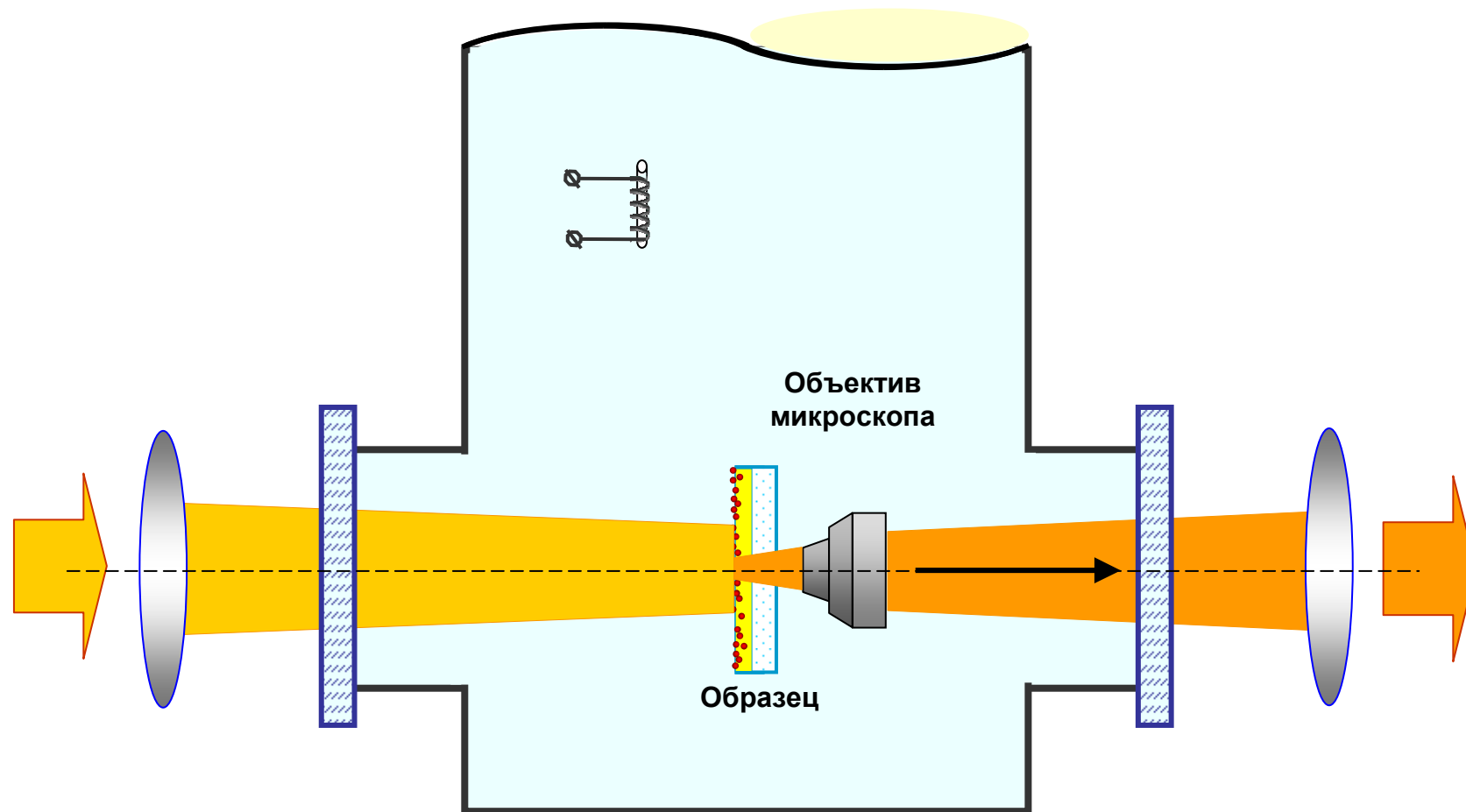
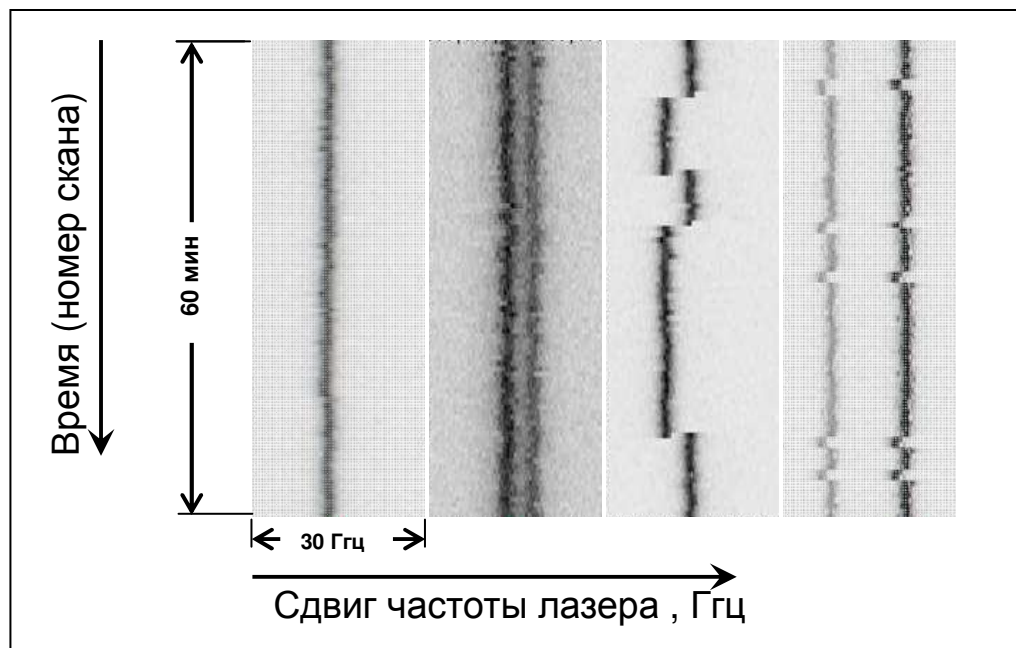
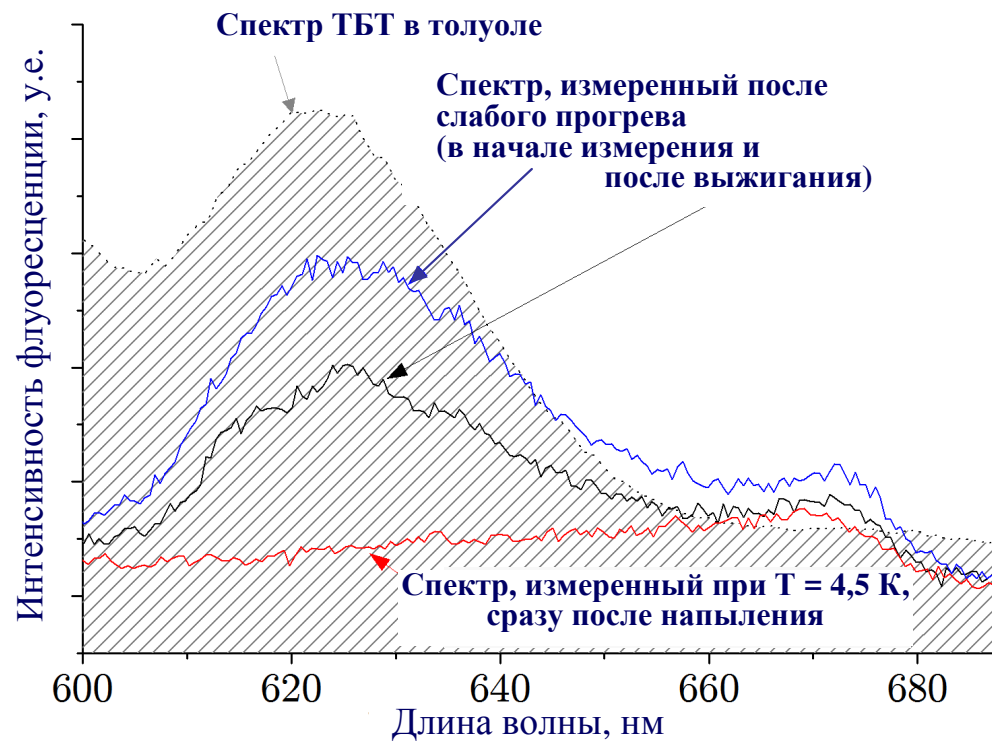


Схема измерения оптических спектров одиночных молекул ТБТ, внедренных в приповерхностный слой полимерной пленки



Примеры спектральных историй одиночных молекул ТБТ, внедренных в пленки ПИБ толщиной более 200 нм, измеренных при $T = 4,5$ К.



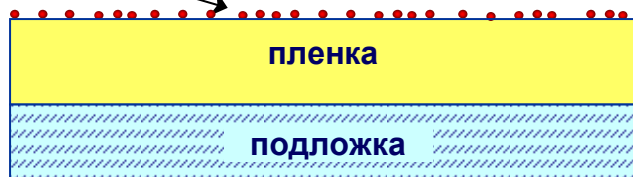
Спектры широкополосной флуоресценции молекул ТБТ, напыленных на холодную поверхность полимерной пленки (красный, черный и синий цвета), измеренные при $T = 4,5$ К, и спектр поглощения ТБТ в толуоле (штрих пунктир), измеренный при $T = 300$ К

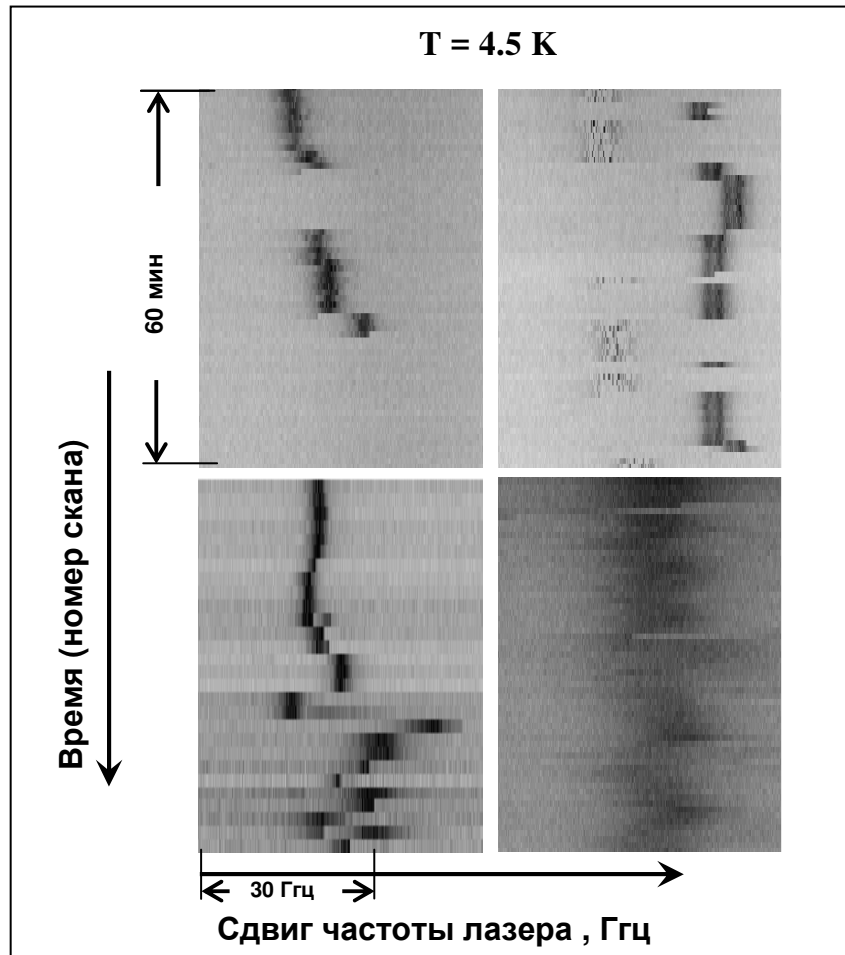
Интригующий результат, полученный при измерениях молекул нанесенных только на поверхность пленки из аморфного полимера!

Бесфононные линии одиночных молекул ТБТ, нанесенных только на поверхность пленки не детектируются

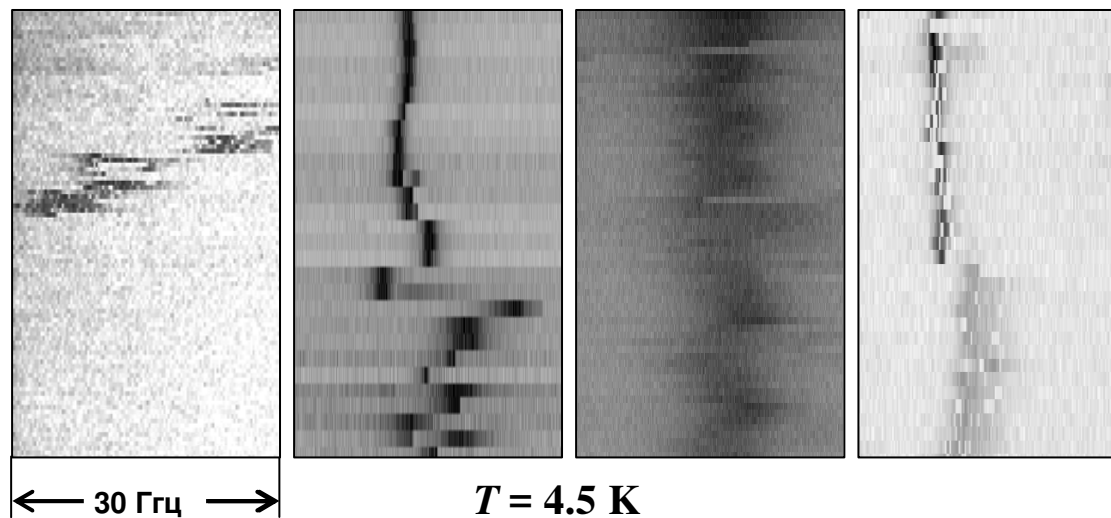
После проникновения молекул ТБТ с поверхности пленки в толщу полимера, на глубину более 0,12 нм тут же появляются бесфононные линии молекул ТБТ

Молекулы ТБТ на поверхности пленки

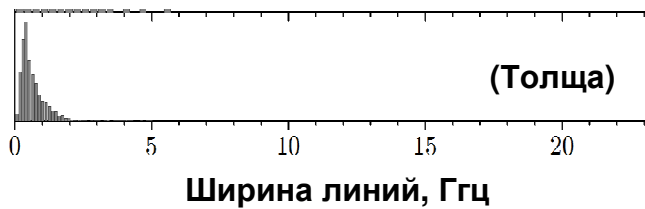
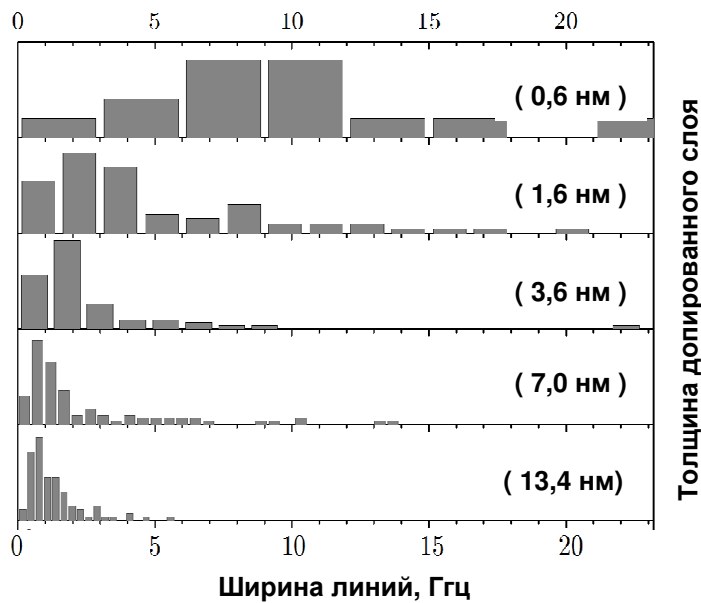




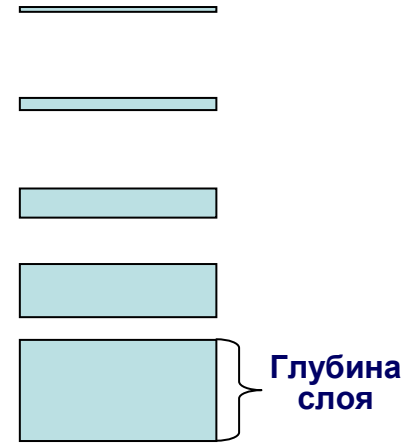
Примеры “аномальных” спектральных траекторий одиночных молекул ТБТ, внедренных в приповерхностные слои пленок ПИБ на глубину $d < 20$ нм



Примеры спектральных траекторий одиночных молекул ТБТ, введенных в приповерхностные слои полиизобутилена толщиной 1-3 нм



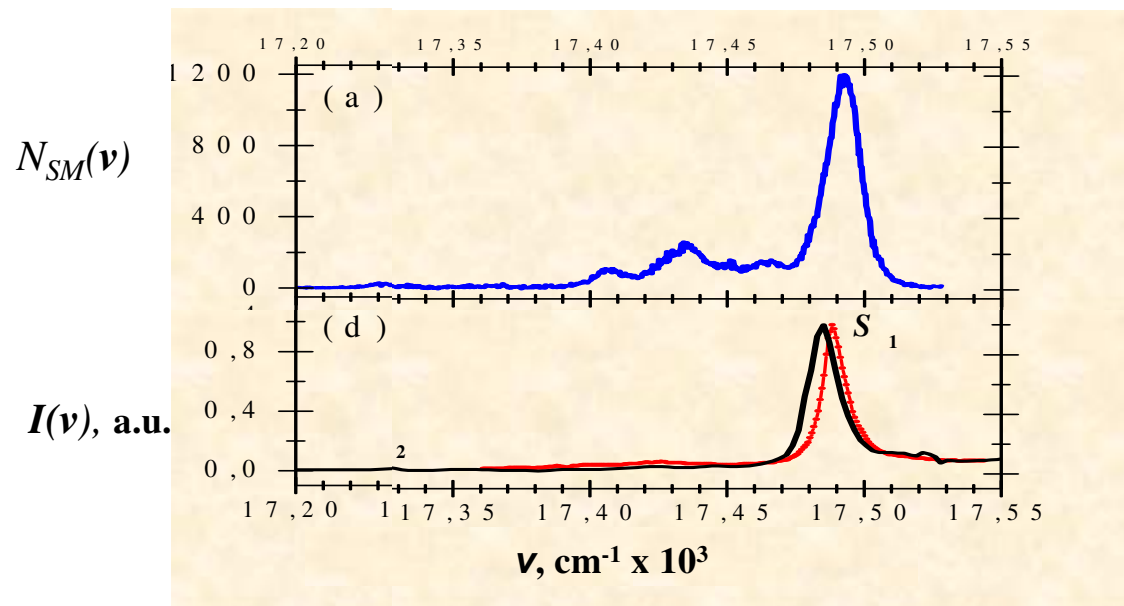
Молекула ТБТ



Относительные размеры молекулы ТБТ (красный цвет) и глубины допированного слоя (голубой цвет).

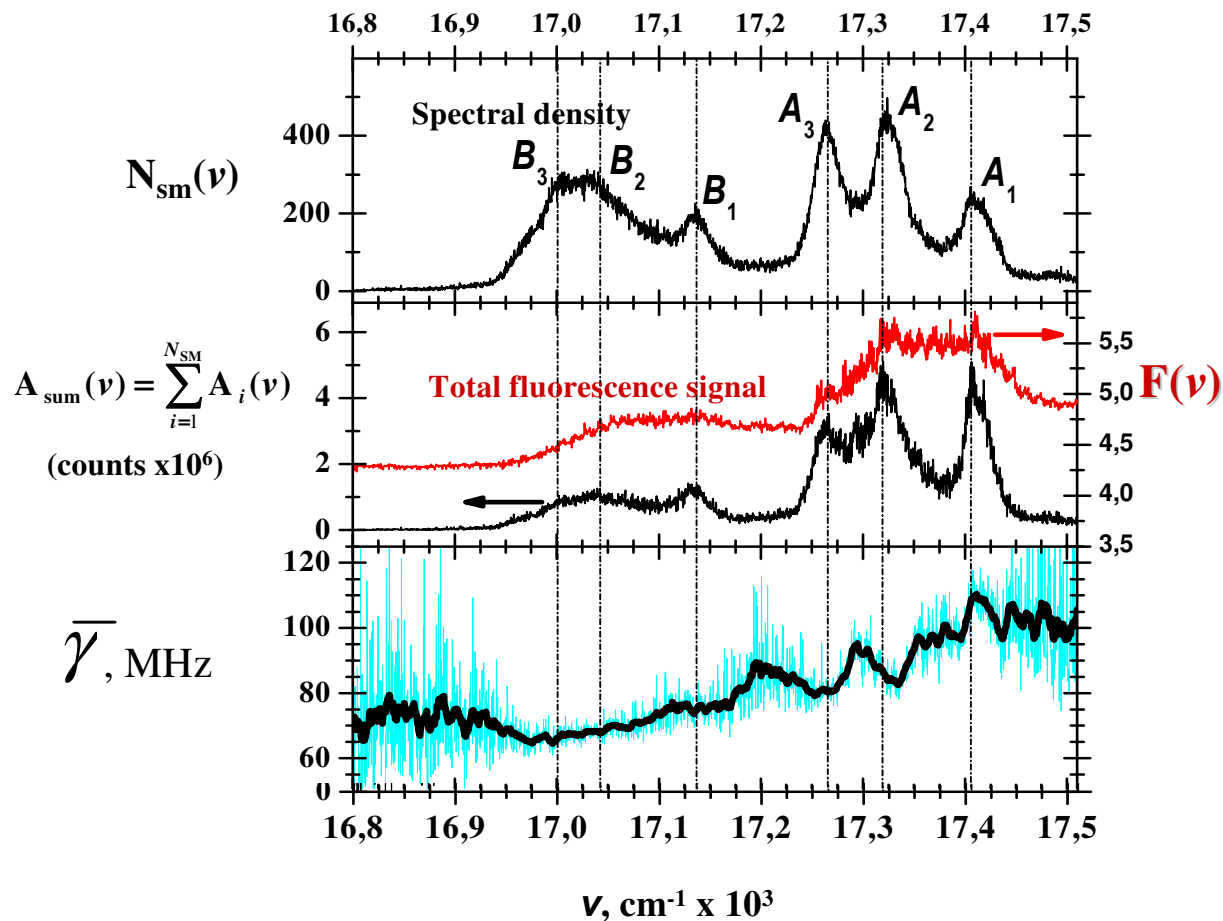
Распределения ширин бесфононных линий одиночных молекул ТБТ, внедренных в приповерхностные слои пленок ПИБ на глубину $d < 20$ нм (верхняя панель) и в толщу толстых пленок (нижняя панель)

Спектральная плотность излучения одиночных примесных молекул террилена, введенных в кристалл н-гексадекана, измеренный методом СМ Т=1.5 К (на основе спектров 105332 одиночных молекул) и спектры возбуждения флуоресценции для такой же системы измеренные стандартным методом при Т = 4.2 К.



Moerner et al (1994) – **красный цвет**
Sigl et al (2007) - **черный**

Spectral distributions for terrylene in quickly frozen *o*-dichlorobenzene (composed from spectra of **286931** SMs)



The calculated distributions have a quasi-site structure, which is best resolved in the case of $N_{\text{SM}}(\nu)$. There is striking difference between $N_{\text{SM}}(\nu)$ and $A_{\text{sum}}(\nu)$

$\bar{\nu}$ is slowly increasing from the red to the blue edge of the band. One can see the pronounced fine structure in this parameter which exhibits some correlations with the site structure of the inhomogeneous band

