

ИНДУЦИРОВАННОЕ СВЕТОМ ВРЕМЕННОЕ УШИРЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРАХ И СТЕКЛАХ

*И. С. Осадько**

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
117924, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 мая 2001 г.

Теория спектральной диффузии, развитая ранее для объяснения логарифмического временного уширения оптической линии одиночного примесного центра и основанная на спонтанных туннельных переходах в полимере или стекле, дополняется учетом туннельных переходов, происходящих в самом центре после поглощения им фотона. Это индуцированное светом дополнительное туннелирование приводит к резкому временному уширению оптической линии индивидуальной примесной молекулы, которое происходит на фоне более медленного логарифмического уширения линии. Показано, что учет индуцированного светом туннелирования может объяснить измеренное в экспериментах группы М. Оррита [14] различное временное уширение линий трех индивидуальных молекул терилена, внедренных в полиэтилен.

PACS: 42.70.Jk

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно стандартной теории уширения оптических линий примесных центров кристаллов, использующей электрон-фононное взаимодействие, полуширина бесфонной линии зависит от температуры, но не зависит от времени измерения [1]. Поэтому удвоенная скорость оптической дефазировки $2/T_2$, измеряемая в «быстрых» экспериментах, таких как фотонное эхо, должна совпадать с полушириной бесфонной линии, измеряемой в «медленных» экспериментах, таких как выжигание устойчивых спектральных провалов. И действительно, в примесных центрах кристаллов такое совпадение наблюдается, т. е. полуширина бесфонной линии не зависит от времени измерения [2].

Однако в полимерах и стеклах ситуация оказалась иной. Это долгое время оставалось неизвестным, потому что в этих растворителях существует сильное неоднородное уширение, которое скрывает однородное уширение бесфонной линии отдельной молекулы. Однако при облучении полимера с примесными молекулами светом лазера можно устранить неоднородное уширение, так как свет ла-

зера эффективно возбуждает только примесные молекулы, чьи бесфонные линии совпадают с частотой лазерной линии. Такая частотная селекция примесных молекул имеет место при выжигании спектральных провалов в неоднородно уширенных оптических полосах и при измерении сигнала фотонного эха. Поэтому в таких условиях мы имеем дело со спектрально-однородной системой, где можно, как надеялись, изучать однородную бесфонную линию.

Применение метода выжигания спектрального провала, а также фотонного эха к примесным центрам полимеров и стекол позволило обнаружить временную зависимость уширения спектрального провала [3, 4], выжженного в неоднородно уширенной оптической полосе, а также зависимость от времени скорости оптической дефазировки [5, 6] примесных центров в полимерах и стеклах. Зависимость полуширины спектрального провала от времени назвали спектральной диффузией.

Это явление было обнаружено почти сорок лет назад при исследовании микроволнового эха в спиновых системах [7]. Термин спектральная диффузия отражает существовавший в то время уровень понимания этого явления, которое трактовалось сле-

*E-mail: osadko@sci.lebedev.ru

дующим образом. В ансамбле спинов с совпадающими спектральными линиями, т.е. в однородном ансамбле, с течением времени под влиянием спин-спинового взаимодействия происходит смещение линий различных спинов на различное расстояние и в разном направлении по шкале частот. Это нарастающее со временем неоднородное уширение, напоминающее диффузионное расплывание в пространстве, например тепла от источника, и было тогда названо спектральной диффузией.

Когда позже было обнаружено уширение со временем провалов, выжженных в неоднородно уширенных оптических полосах примесных центров полимеров [3, 4], сразу же была подмечена аналогия с явлением спектральной диффузии, наблюдавшимся ранее в спиновых системах. Была позаимствована также и концепция спектральной диффузии как нарастающего со временем неоднородного уширения в первоначально спектрально-однородном молекулярном ансамбле. Она используется, например, и в некоторых современных обзорах, посвященных выжиганию спектральных провалов в неоднородно уширенных полосах примесных молекул в полимерах и стеклах [8]. Однако описанная выше концепция спектральной диффузии не в состоянии объяснить уширение со временем оптических линий одиночных молекул, наблюдавшееся в недавних экспериментах [9, 10].

Следует, однако, отметить, что уже в 60-х годах в теоретической работе [11] была дана и другая трактовка спектральной диффузии. Согласно ей это явление представляет собой уширение со временем резонансной линии спина, происходящее за счет дипольного магнитного взаимодействия резонансного спина с огромным числом спинов, нерезонансных возбуждающему электромагнитному полю. В применении к молекулам как двухуровневым системам такая концепция спектральной диффузии предполагает, что оптическая линия даже одной молекулы может уширяться со временем, если эта молекула взаимодействует с огромным ансамблем неравновесных двухуровневых систем (ДУС) стекол и полимеров.

Согласно динамической теории [12, 13] взаимодействие хромофора примесного центра с огромным ансамблем медленно релаксирующих ДУС, имеющих в изобилии в полимерах и стеклах, может приводить к уширению со временем бесфононной линии каждой молекулы. Это кардинально изменяет смысл термина спектральная диффузия в применении к оптическим спектрам, так как теперь им обозначается уширение со временем оптической линии каждой молекулы. Спектроскопия одиночных молекул

представляет убедительные экспериментальные доказательства такой интерпретации спектральной диффузии.

Однако недавние измерения временного уширения оптических линий одиночных молекул [14] обнаружили новые факты, которые не могут быть объяснены существующей теорией спектральной диффузии как динамического [12, 13], так и стохастического [4, 15, 16] типов. Следует отметить, что эти упомянутые теории пренебрегали светоиндуцированным туннелированием в ДУС. В данной статье мы дополняем динамическую теорию спектральной диффузии [12, 13] учетом светоиндуцированного туннелирования в ДУС и показываем, что при таком обобщении динамическая теория спектральной диффузии [12, 13] может успешно объяснить новые экспериментальные факты, обнаруженные в работе [14].

2. ФОРМУЛА ДЛЯ ПОЛУШИРИНЫ БЕСФОНОННОЙ ЛИНИИ ПРИМЕСНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Согласно динамической теории [1, 12, 13] полуширина бесфононной линии примесных центров в полимерах и стеклах описывается суммой следующих четырех слагаемых:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_1} + \gamma_{ph}(T) + \gamma_L(T) + \gamma_{TLS}(T, t). \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое описывает естественную полуширину линии, к которой стремится полуширина бесфононной линии при стремлении температуры T к нулю, т.е. T_1 определяет время жизни молекулы в возбужденном электронном состоянии. Второе слагаемое порождено квадратичным франк-кондоновским электрон-фононным взаимодействием. Именно это слагаемое определяет температурное уширение бесфононной линии примесных центров в кристаллах, где отсутствуют ДУС [1]. Третье и четвертое слагаемые появляются благодаря квадратичному франк-кондоновскому взаимодействию оптического электрона примесной молекулы с ДУС. Третье слагаемое появляется благодаря взаимодействию с несколькими ДУС из локального окружения примеси, а четвертое слагаемое порождено взаимодействием с огромным числом ДУС, удаленных от данной молекулы. Обращает на себя внимание то, что взаимодействие с ДУС из локального окружения примеси не приводит к зависимости полуширины бесфононной линии от времени. Только взаимодействие с огромным числом удаленных

ДУС, описываемое последним слагаемым, приводит к зависимости от времени.

Этот важный вывод динамической теории легко можно проиллюстрировать с помощью следующей формулы [12, 13]:

$$\gamma_j = \frac{\Delta_j^2 R_j}{\Delta_j^2 + R_j^2} \rho_j(T, t) (1 - \rho_j(T, t)), \quad (2)$$

которая описывает вклад в полуширину бесфоновой линии от j -ой ДУС. Здесь Δ_j — параметр, характеризующий силу квадратичного взаимодействия оптического электрона примесной молекулы с ДУС. Этот параметр определяет изменение расщепления в ДУС при электронном возбуждении примесной молекулы. Параметр R_j определяет скорость релаксации ДУС, а

$$\rho_j(T, t) = \rho_j(T, \infty) + (\rho_j(T, 0) - \rho_j(T, \infty)) \exp(-R_j t) \quad (3)$$

определяет вероятность обнаружения ДУС в возбужденном состоянии. Неравновесные ДУС должны обладать временами релаксации существенно большими времени жизни T_1 возбужденного электронного уровня. Из формулы (2) следует, что если, например, релаксация ДУС происходит в шкале микросекунд, то релаксационная константа R_j есть величина порядка 10^6 с^{-1} и поэтому вклад такой ДУС в полуширину γ_j бесфоновой линии есть величина того же порядка, т. е. $\gamma_j \ll 1/T_1$. Ее полуширина согласно (1) примерно на два порядка больше. Поэтому малое число неравновесных ДУС (т. е. ДУС с малыми R_j) дадут очень небольшой вклад в полуширину бесфоновой линии. Только ДУС с $R_j > 1/T_1$ дадут заметный вклад в полуширину этой линии. Однако такие ДУС очень быстро приходят в равновесие, т. е. могут рассматриваться, как и фононы, равновесными. Только взаимодействие хромофора с огромным числом неравновесных ДУС, описываемое членом $\gamma_{TLS}(T, t)$ в формуле (1), может привести к заметной временной зависимости полуширины бесфоновой линии, так как малый вклад в полуширину от каждой ДУС компенсируется огромным количеством таких ДУС. Очевидно, что вкладом в полуширину линии неравновесных ДУС из локального окружения примеси можно пренебречь. Это означает, что временное уширение оптической линии каждой молекулы должно быть идентичным.

Характер зависимости полуширины $\gamma_{TLS}(T, t)$ от времени определяется типом электростатического взаимодействия между примесью и ДУС [17, 18]. При диполь-дипольном типе этого взаимодействия

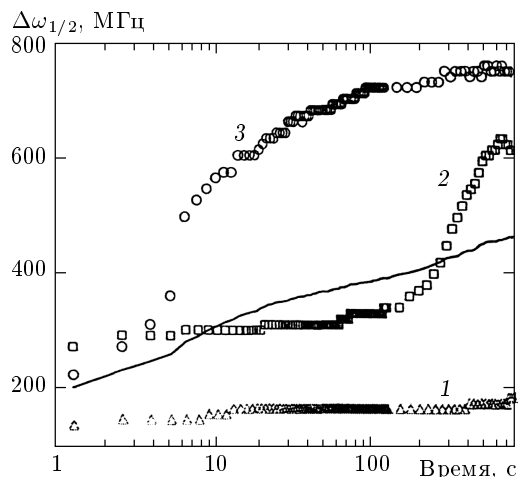


Рис. 1. Временное поведение полуширин оптических линий трех индивидуальных молекул террилена в полиэтилене и временное поведение полуширины линии ансамбля из восьми молекул — сплошная кривая [14]

полуширина нарастает со временем по логарифмическому закону, т. е.

$$\gamma_{TLS}(T, t) = aT \lg R_m t, \quad (4)$$

где R_m — максимальная скорость релаксации ДУС по порядку величины равная 10^9 – 10^{10} с^{-1} . Поскольку это слагаемое обусловлено взаимодействием с огромным числом ДУС, удаленных от данной примеси, оно должно быть практически одинаковым для всех примесных молекул. Однако рис. 1, вопреки сказанному выше, демонстрирует различное временное поведение полуширины различных индивидуальных молекул. В следующих разделах показано, что это противоречие может быть устранено, если принять во внимание, что формула (1) для полуширины линии учитывает только спонтанную релаксацию ДУС. Если же учесть также влияние светоиндуцированных переходов в ДУС на полуширину линии, то экспериментальные данные на рис. 1 могут быть успешно объяснены.

3. ПРОЯВЛЕНИЕ ВРЕМЕННОГО УШИРЕНИЯ ЛИНИИ В ДВУХФОТОННОМ КОРРЕЛЯТОРЕ

В экспериментах с одиночными молекулами приходится считать фотоны, испускаемые молекулой. Контур оптической линии одиночной молекулы можно измерять с помощью как одно-,

так и двухфотонных методов счета. При использовании однофотонного метода подсчитываются все фотоны, испущенные одиночной молекулой, т. е. измеряется интенсивность флуоресценции. В двухфотонных методах подсчитываются пары фотонов с определенной задержкой между фотонами пары. Как будет показано ниже, оба метода счета позволяют добывать одну и ту же информацию о динамике одиночного примесного центра.

При использовании однофотонных методов результатом измерения является, как правило, случайная величина. Таковой может быть, например, зависимость интенсивности испускаемого света или частоты поглощаемого света от времени, т. е. «спектральная траектория». Спектральная траектория является случайной функцией, которая не воспроизводится от опыта к опыту. Она не может быть рассчитана теоретически, потому что квантовая механика позволяет провести расчет только вероятности наблюдения определенного значения частоты. Информация о вероятностях добывается из измеренной спектральной траектории путем ее статистической обработки. Эти вероятности уже могут быть сравнены с рассчитанными. Двухфотонные методы в отличие от однофотонных, наоборот, позволяют сразу измерять вероятности в реальном времени эксперимента. Поэтому рассмотрим сначала, каким образом временную эволюцию ширины оптической линии, которая есть вероятностная характеристика, можно измерить с помощью двухфотонных методов счета.

Молекула, облучаемая светом непрерывного лазера, в случайные моменты времени испускает фотоны флуоресценции. Последовательность испущенных фотонов поступает на фотоприемник, который подсчитывает число пар фотонов с определенным временным интервалом t_0 между фотонами пары. Скорость счета таких пар $p(t_0)$ была названа в [19, 20] двухфотонным коррелятором. Такой коррелятор может быть рассчитан, если определен гамильтониан системы. Квантовая теория двухфотонных корреляторов была построена в работах [13, 19]. Согласно этой теории, двухфотонный коррелятор определяется простой формулой

$$p = \frac{n_1(t_0, \Delta, T)}{T_1}, \quad (5)$$

где n_1 — вероятность обнаружения примесного центра во флуоресцентном состоянии при условии, что при непрерывном лазерном возбуждении в момент времени $t_0 = 0$ он оказался в основном состоянии с вероятностью равной единице. Как показано в [13, 19], двухфотонный коррелятор является функ-

цией задержки t_0 между фотонами пары, разности Δ частоты лазера и частоты, отвечающей максимуму бесфоновой линии, а также функцией температуры, т. е. $p(t_0, \Delta, T)$.

В работе [20] коррелятор был вычислен для простого, но типичного для органических молекул случая, когда между основным и первым возбужденными синглетными уровнями расположен триплетный уровень. Коррелятор такой молекулы показан на рис. 2. Очевидно, что молекула при непрерывном лазерном возбуждении совершает многократные «прыжки» в случайные моменты времени между основным и возбужденным синглетными состояниями, попадая временами в триплетное состояние. Пока молекула находится в триплетном состоянии, фотоны флуоресценции не излучаются. Поэтому поток из следующих друг за другом фотонов будет прерываться паузами. Произойдет как бы группировка фотонов во временной шкале (photon bunching) [21]. Такого рода мерцающая флуоресценция характерна для нанобъектов. Например, она наблюдается также при регистрации излучения из квантовых точек полупроводников [22, 23], при исследовании с помощью флуоресценции кинетики химических реакций на одиночных молекулах [24, 25] и т. д. Эти временные интервалы с флуоресценцией и без нее принято называть соответственно *on*- и *off*-интервалами.

Коррелятор как функция частоты описывает форму линии поглощения. Поэтому, рассчитывая такой коррелятор при разных временах задержки между фотонами, мы можем получить информацию о временном поведении линии поглощения примесного центра. На рис. 2 приведена временная и частотная зависимости двухфотонного коррелятора, рассчитанные в [19, 20] для молекулы с триплетным уровнем. Экспоненциальное нарастание или экспоненциальное затухание в логарифмической временной шкале, использованной на рис. 2а, выглядит как гладкая ступенька, занимающая один порядок временной шкалы. Гладкая ступенька при временах порядка 10^{-4} с описывает экспоненциальное уменьшение вероятности обнаружения молекулы в возбужденном синглетном, т. е. флуоресцирующем, состоянии. Рисунок 2б показывает, что при том же времени порядка 10^{-4} с происходит и увеличение ширины коррелятора, рассматриваемого как функция частоты возбуждающего света. Это уширение линии поглощения имеет простой физический смысл: оно означает уширение провала в вероятности обнаружения молекулы в основном синглетном состоянии при данной частоте возбуждающего лазерного

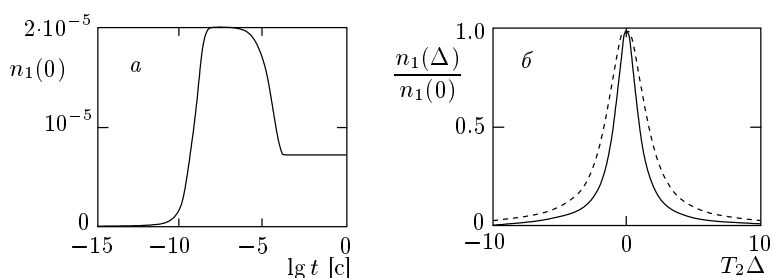


Рис. 2. Двухфотонный коррелятор одиночной молекулы, имеющей триплетный уровень, как функция временной задержки между фотонами пары (а) и частоты возбуждающего света (б) при $t_0 = 10^{-6}$ с (сплошная линия) и 10^{-4} с (штриховая линия)

света из-за возрастания вероятности обнаружения той же молекулы в триплетном, т. е. *off*-состоянии. Этот же эффект в спектроскопии провалов известен как эффект триплетного насыщения спектрального провала [26]. Уширение оптической линии из-за «утекания» вероятности в не флуоресцирующее триплетное *off*-состояние, происходящее на отрезке временной шкалы, равной одному порядку величины, очень напоминает то уширение, что представлено на рис. 1. Поскольку такое уширение линии поглощения происходит после перехода молекулы из возбужденного синглетного состояния в триплетное, оно зависит от интенсивности света, т. е. является светоиндуцированным уширением. Однако в данном случае уширение вызывается внутримолекулярным механизмом интеркомбинационной конверсии. Поэтому оно должно быть одинаковым у всех примесных молекул, что не согласуется с рис. 1. Но из сказанного выше становится ясным, что мы сможем объяснить экспериментальные данные, представленные на рис. 1, если сможем найти *off*-состояния другой физической природы, нежели триплетное состояние молекулы. Эти состояния должны отражать особенности локального окружения индивидуальной молекулы.

4. КАЧЕСТВЕННОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ИНДУЦИРОВАННОГО СВЕТОМ УШИРЕНИЯ ЛИНИИ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Поскольку ближайшее окружение индивидуальных примесных молекул в полимере различно, естественно предположить, что различное временное уширение линий индивидуальных молекул обусловлено взаимодействием хромофора примесной молекулы с ДУС из ближайшего окружения молекулы.

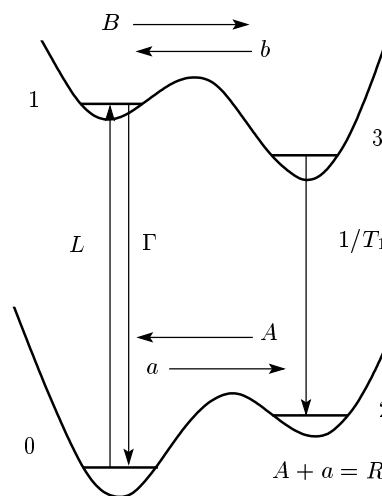


Рис. 3. Энергетическая схема хромофора, взаимодействующего с одной ДУС

Энергетическая схема хромофора, взаимодействующего с одной ДУС, приведена на рис. 3. Смысл всех констант, определяющих динамику ДУС, ясен из этого рисунка. Динамическая теория временного уширения оптических линий, развитая в [12, 13], принимает во внимание взаимодействие хромофора примеси, с огромным числом ДУС полимера, но при этом, однако, принимались во внимание туннельные переходы только между ямами в основном электронном состоянии хромофора, т. е. полагалось $B = b = 0$. Другими словами, эта теория не принимала во внимание светоиндуцированные перескоки в ДУС. Как будет показано в следующем разделе, пренебрежение светоиндуцированными переходами вполне оправдано, если мы интересуемся проблемой появления зависимости от времени в члене $\gamma_{TLS}(T, t)$, учитывающем влияние огромного числа ДУС на полуширину линии. Однако кривые на

Рис. 4. Следы, полученные при сканировании частоты света возбуждающего лазера, визуализирующие поглощение света одной молекулой террилена в полиэтилене [14]

рис. 1 нельзя объяснить, если пренебрегать светоиндуцированным туннелированием в ДУС.

Постараемся понять сначала на качественной основе, почему при увеличении времени измерения линия молекулы может уширяться, что демонстрирует рис. 1. Для этого необходимо сначала описать, каким образом были получены экспериментальные данные в работе [14]. Одиночная молекула облучалась светом непрерывного лазера, под влиянием которого она «прыгала» между основным и возбужденным электронными состояниями, многократно возбуждаясь и испуская каждый раз фотон флуоресценции. Регистрировалась последовательность всех испущенных молекулой фотонов, т. е. метод измерения был однофотонный. Частота лазерного света сканировалась, проходя за 1 с частотный интервал в несколько гигагерц. Когда частота лазерного света совпадала с бесфоновой линией молекулы, последняя испускала фотоны флуоресценции, которые и служили источником информации о поглощении све-

та молекулой. В эксперименте были получены двумерные картинки, типа изображенной на рис. 4. Черные вертикальные полосы с разрывами (трэйлы) визуализуют поглощение света одиночной молекулой в данный момент времени и на данной частоте. Видно, что молекула совершает прыжки в случайные моменты времени между двумя спектральными позициями. Согласно рис. 4 было проведено около 1000 лазерных сканов.

Полуширины линий, представленные на рис. 1, вычислялись в [14] после двойного усреднения. Первое усреднение осуществлялось по n лазерным сканам. Время t , отложенное по оси абсцисс на рис. 1, равно nt_{sc} , где t_{sc} — длительность скана. Форма спектральной линии, построенной в результате такого усреднения, была подвержена заметным флуктуациям, особенно при малых t , поэтому она усреднялась по всей длине трэйла. Полуширина такой усредненной линии и отложена на рис. 1.

Предположим, что рассматриваемый примесный центр, под которым мы понимаем примесную молекулу с ближайшим окружением, может трансформироваться с изменением расположения атомов, т. е. атомы примесного центра имеют пару равновесных положений. Тогда схема его электронных уровней соответствует изображенной на рис. 3. Такой примесный центр имеет две спектральные линии. Пусть мы возбуждаем этот примесный центр на частоте перехода 0–1, а частота перехода 2–3 находится за пределами частотного интервала лазерного скана, т. е. мы рассматриваем ситуацию, когда в пределах лазерного скана оказывается, например, только левый трэйл из двух, представленных на рис. 4. Тогда в каждом лазерном скане, длящемся секунду, наблюдается следующая картина. Когда частота лазера совпадает с оптической линией перехода 0–1, ФЭУ регистрирует последовательность фотонов флуоресценции со случайными интервалами. Каждый фотон флуоресценции испускается при переходе молекулы из состояния 1 в состояние 0. Следовательно, левая пара ям на рис. 3 описывает *on*-состояние хромофора. Однако, благодаря возможности туннелирования между левой и правой парой ям, система может перескочить в правую пару ям. Находясь в этом конформационном состоянии, примесный центр имеет другую резонансную частоту, находящуюся вне интервала, в котором сканируется частота лазерного света, т. е. он не возбуждается лазером и, следовательно, не излучает фотоны. Следовательно, правая пара ям на рис. 3 соответствует *off*-состоянию. Через некоторое время, примерно равное обратной вероятности туннелирования $1/A$ из состояния 2 в состояние 1,

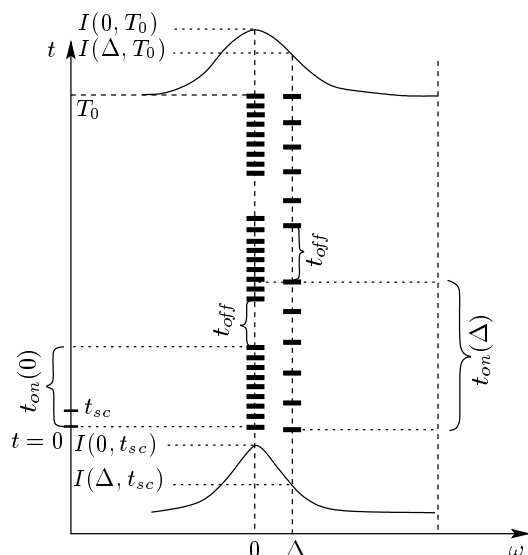


Рис. 5. Схема, объясняющая временное уширение линии одиночной молекулы за счет светоиндуцированного туннелирования

примесный центр снова окажется в состоянии, описываемом левой парой ям, и снова начнет излучать в каждом лазерном скане новую последовательность фотонов.

На рис. 5 изображена примерная последовательность фотонов, испущенных молекулой при непрерывном возбуждении в максимум линии поглощения молекулы и в крыло этой линии. Последовательность испущенных фотонов разбивается на группы, разделенные интервалами (photon bunching). На рис. 5 изображены средние значения *on*- и *off*-интервалов. В реальной системе длительность *on*- и *off*-интервалов флуктуирует, что видно на рис. 4. Замена флуктуирующих интервалов на их средние значения не влияет на суть объяснения, представленного ниже.

Очевидно, что при смещении лазерной линии на величину Δ от резонанса поглощение света примесным центром станет слабее. Поэтому интервалы между фотонами флуоресценции в группировке будут больше при нерезонансном возбуждении, как это показано на рис. 5. Следовательно, скорость счета фотонов $dN(0, t)/dt$ при возбуждении, соответствующем резонансному состоянию, будет больше, чем скорость счета при возбуждении в крыло линии. Кроме того, если в переходе системы из левой пары ям в правую главную роль играет туннелирование в возбужденном электронном состоянии, то скорость такого светоиндуцированного тун-

нелирования будет пропорциональна BL/Γ , где отношение L/Γ определяет заселенность уровня 1. Это означает, что чем слабее поглощение света на частоте перехода 0–1, т. е. чем меньше L , тем меньше скорость ухода примесного центра из оптически активного *on*-состояния в оптически не активное *off*-состояние. Следовательно, *on*-интервалы $\tau_{on}(\Delta)$ при возбуждении, соответствующем крылу оптической линии, будут длиннее, чем интервалы $\tau_{on}(0)$ при возбуждении в резонансное состояние. С другой стороны, скорость ухода из *off*-состояния, которому отвечает пара правых ям, будет определяться константой A , т. е. она не зависит от интенсивности поглощения. Поэтому длительность *off*-интервала τ_{off} не зависит от того, возбуждаем ли мы с частотой, соответствующей максимуму линии или ее крылу. Все эти детали отражает рис. 5.

Если время $t = nt_{sc}$ измерения значительно меньше времени жизни молекулы в *on*-состоянии, т. е. $t \ll \tau_{on}$, то измеряемые фотоны принадлежат одной из групп, изображенных на рис. 5. В этом случае сигнал на ФЭУ пропорционален скорости испускания фотонов молекулой, а для отношения сигналов при резонансном и нерезонансном возбуждениях мы имеем такое выражение:

$$\frac{I(0, t)}{I(\Delta, t)} = \frac{dN(0, t)/dt}{dN(\Delta, t)/dt}. \tag{6}$$

При накоплении сигнала за длительный промежуток времени $T_0 \gg \tau_{on}, \tau_{off}$, показанный на рис. 5, имеем следующее отношение для сигналов:

$$\frac{I(0, T_0)}{I(\Delta, T_0)} = \frac{3\tau_{on}(0)dN(0, t)/dt}{2\tau_{on}(\Delta)dN(\Delta, t)/dt} < \frac{I(0, t)}{I(\Delta, t)}. \tag{7}$$

Действительно, из рис. 5 следует, что $3\tau_{on}(0) < 2\tau_{on}(\Delta)$. Формула (7) свидетельствует, что полуширина оптической линии поглощения, измеряемая за время t , меньше чем τ_{on} , будет меньше, чем полуширина, измеряемая за время T_0 , превышающее время τ_{on} . Именно такую картину мы и видим на рис. 1.

5. ТЕОРИЯ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО УШИРЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ

Выведем теперь формулу, которая смогла бы описать экспериментальные результаты по уширению линий излучения трех одиночных молекул, представленные на рис. 1. Рассмотрим примесную молекулу, взаимодействующую с множеством ДУС полимера. Пусть в локальной окрестности имеется

всего лишь одна ДУС, т. е. такой примесный центр будет иметь только две оптические линии, т. е. описывается энергетической схемой рис. 3.

Рассмотрим случай, когда возбуждение светом осуществляется только на частоте перехода 0–1. Тогда система балансных уравнений с переходами, изображенными на рис. 3, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -(\Gamma + B)\rho_1 + L\rho_0 + b\rho_3, \\ \dot{\rho}_3 &= B\rho_1 - \left(\frac{1}{T_1} + b\right)\rho_3, \\ \dot{\rho}_0 &= \Gamma\rho_1 - (L + a)\rho_0 + A\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= a\rho_0 + \frac{\rho_3}{T_1} - A\rho_2,\end{aligned}\quad (8)$$

где $L = k_{0-1}$, а $\Gamma = L + 1/T_1$. Будем полагать, что константы, описывающие скорость переходов, удовлетворяют следующим неравенствам:

$$\Gamma \gg L \gg A, B > a, b, \quad (9)$$

что обычно происходит в реальных системах. При таком соотношении между константами процесс временной эволюции вероятностей ρ_j имеет два этапа: короткий и длительный, отражающий быструю и медленную эволюции вероятностей ρ_j . Быстрая эволюция происходит за времена порядка T_1 . Этой эволюции отвечает нарастание коррелятора, например, такое, как на рис. 2б. Нас же интересует медленная релаксация, которая наблюдается после установления квазиравновесия между населенностями электронно-возбужденных состояний ρ_1 и ρ_3 , с одной стороны, и населенностью ρ_0 — с другой. Связь между вероятностями в состоянии квазиравновесия можно найти, положив $\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_3 = 0$. Тогда, учитывая неравенства (9), находим из первого и второго уравнений следующую связь:

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \frac{(1/T_1 + b)L\rho_0}{(\Gamma + B)/T_1 + b\Gamma} \approx \frac{L}{\Gamma}\rho_0, \\ \rho_3 &= \frac{BL\rho_0}{(\Gamma + B)/T_1 + b\Gamma} \approx \frac{L}{\Gamma}T_1B\rho_0.\end{aligned}\quad (10)$$

Подставляя соотношения (10) в два последних уравнения системы (8), приходим к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_0 &= -(\tilde{B} + a)\rho_0 + A\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= (\tilde{B} + a)\rho_0 - A\rho_2,\end{aligned}\quad (11)$$

описывающих медленную релаксацию в примесном центре с ДУС. Из этой системы уравнений, используя соотношение $\rho_2(t) = 1 - \rho_0(t)$, мы легко находим следующее уравнение:

$$\dot{\rho}_0 = -(\tilde{B} + R)\rho_0 + A, \quad (12)$$

которое включает функцию частоты \tilde{B} , зависящую от интенсивности лазерного света. Решением уравнения (12) является

$$\rho_0(t) = \frac{A}{\tilde{B} + R} + \left(\rho_0(0) - \frac{A}{\tilde{B} + R}\right) \times \exp\left[-(\tilde{B} + R)t\right]. \quad (13)$$

Здесь

$$\tilde{B} = \frac{L}{\Gamma}B, \quad R = A + a. \quad (14)$$

Согласно формулам (10) и (13), медленная релаксация всех населенностей определяется туннелированием как между состояниями 0 и 2, так и 1 и 3. Переход между состояниями 1 и 3 является светоиндуцированным туннелированием. Его скорость \tilde{B} пропорциональна накачке L .

Как уже отмечалось выше, в полимере и стекле существует множество ДУС, присущих растворителю, существование которых не обусловлено наличием в полимере примеси. Число таких ДУС огромно и может существенно превышать число примесных центров. В этих ДУС константы спонтанного туннелирования b и B при возбужденном хромофоре сопоставимы по величине с константами туннелирования A и a в основном электронном состоянии хромофора. При учете влияния этих ДУС светоиндуцированными переходами между состояниями 1 и 3 согласно формулам (10) и (14) можно пренебречь, так как $L/\Gamma \ll 1$. Такая ситуация реализуется для хромофора, взаимодействующего с ДУС полимеров и стекол, и вклад именно этих ДУС в полуширину $\gamma_{TLS}(T, t)$ приводит к зависимости полуширины линии от времени.

Однако вероятность светоиндуцированных переходов может превышать вероятность спонтанных. Это имеет место в ДУС, моделирующих примесный центр. Именно эти ДУС принимают участие в процессе фотохимического выжигания стабильных спектральных провалов в неоднородно уширенных оптических полосах. В спектроскопии одиночных молекул выжигание выглядит как исчезновение оптической линии молекулы из рассматриваемой спектральной области на долгое время. Эти ДУС, как правило, описывают состояния самого хромофора, т. е. они принадлежат к типу ДУС, внесенных примесной молекулой в растворитель. Очевидно, что число таких ДУС примерно равно числу примесных центров. В этой ситуации, как показывает эксперимент, имеет место выжигание стабильного спектрального провала в неоднородно уширенной оптической полосе за счет именно светоиндуцированно-

го туннелирования. Поскольку этот провал в отсутствие световой накачки и при низких температурах существует в течение дней и даже недель, это свидетельствует о чрезвычайно низкой эффективности такого туннелирования в основном электронном состоянии, т. е. малости констант A и a в ДУС, связанной с примесью. Следовательно, в таких ДУС светоиндуцированным туннелированием пренебречь нельзя. Именно оно играет решающую роль для объяснения характера кривых 2 и 3 на рис. 1.

Очевидно, что линия поглощения, полученная в результате n лазерных сканов, отражает зависимость вероятности наблюдения фотона флуоресценции от частоты света возбуждающего лазера. Вероятность испускания фотона пропорциональна вероятности обнаружить хромофор возбужденным, т. е. вероятности $\rho_1(t)$, где $t = nt_{sc}$. Используя формулы (10) и (13), мы находим

$$\rho_1(\Delta, t) = \frac{L}{\Gamma} \times \left[\frac{A}{\tilde{B}+R} + \left(1 - \frac{A}{\tilde{B}+R}\right) \exp\left[-(\tilde{B}+R)t\right] \right], \quad (15)$$

где использовано начальное условие $\rho_0(0) = 1$. Если подставить сюда \tilde{B} , определенное формулой (14), и принять во внимание, что

$$L = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{\Delta^2 + 1/T_2^2}, \quad (16)$$

где $\chi = dE/\hbar$ — частота Раби, то приходим к следующим выражениям для населенности при малых и больших временах наблюдения:

$$\rho_1(\Delta, t) = \begin{cases} \frac{L}{\Gamma} \approx 2\chi^2 \frac{T_1/T_2}{\Delta^2 + 1/T_2^2}, & t \approx 0, \\ 2\chi^2 \frac{T_1/T_2}{\Delta^2 + 1/T_2^2(1 + 2\chi^2 T_2 T_1 B/R)}, & t \gg \frac{1}{\tilde{B}+R}, \end{cases} \quad (17)$$

причем переход от лоренциана с полушириной $2/T_2$ к лоренциану с полушириной

$$\Delta\omega_{1/2}(\infty) = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \frac{2\chi^2 T_2 T_1 B}{R}} \quad (18)$$

происходит при $t \propto 1/(\tilde{B} + R)$.

6. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Измеряемая с помощью сканирования частоты лазера за время $t = nt_{sc}$ спектральная функция $F(\Delta, t)$ пропорциональна функции $\rho_1(\Delta, t)$, описываемой формулой (15), т. е.

$$\rho_1(\Delta, t) = 2\chi^2 T_1 T_2 F(\Delta, t). \quad (19)$$

Если пренебречь светоиндуцированными переходами, приравняв нулю константу B в формуле (15), то верхняя и нижняя формулы в (17) совпадают, т. е. полуширина спектральной функции $\Delta\omega_{1/2}$ равняется $2/T_2$ и может зависеть от времени только благодаря зависимости от него полуширины $\gamma_{TLS}(T, t)$, входящей в $2/T_2$, т. е. она одинакова для каждой молекулы. Тогда формула (1) может быть преобразована к следующему виду:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{2}{T_2(t)} = \frac{2}{T_2(1)}(1 + C \lg t). \quad (20)$$

Коэффициенты $1/T_2(1)$ и C могут быть различными для различных индивидуальных примесных молекул в полимере. Формула (20) хорошо описывает уширение со временем линии молекулы 1 на рис. 1 при $1/T_2(1) = 1.9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и $C = 0.08$. Это означает, что молекула 1 не взаимодействует с ДУС, имеющей заметную вероятность светоиндуцированного туннелирования. Очевидно, что уширение линии будет хорошо описываться формулами (1) и (4) в рассматриваемом временном интервале даже и тогда, когда примесный центр все же взаимодействует с ДУС, но последняя имеет очень большую константу релаксации R в основном состоянии. В этом случае согласно (18) мы имеем $\Delta\omega_{1/2}(\infty) = 2/T_2$.

Рассмотрим теперь временное уширение оптической линии молекулы 2, представленное на рис. 1. Оно не может быть описано только формулами (1) и (4). В этом примесном центре полуширину оптической линии надо рассчитывать с помощью формул (15)–(18). При наличии оптически неактивного состояния последовательность фотонов будет прерываться паузами, т. е. будут существовать *on*- и *off*-интервалы. Найдем средние значения и длительности *on*- и *off*-интервалов.

Очевидно, что все время, пока молекула скачет между состояниями 0 и 1, представленными на рис. 3, излучающая система находится в *on*-состоянии, т. е.

$$\rho_{on} = \rho_0 + \rho_1 \quad (21)$$

— вероятность найти систему в *on*-состоянии. Предполагая, что система с вероятностью равной единице находится в *on*-состоянии, найдем среднее время

жизни τ_{on} в этом состоянии. Кинетика ухода системы из *on*-состояния будет определяться следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -(\Gamma + B)\rho_1 + L\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \Gamma\rho_1 - (L + a)\rho_0.\end{aligned}\quad (22)$$

Складывая эти уравнения, находим

$$\dot{\rho}_{on} = -B\rho_1 - a\rho_0. \quad (23)$$

Учитывая неравенства (9), мы находим (так же, как это было сделано в разд. 5), что

$$\rho_1 \approx \frac{L}{\Gamma}\rho_0. \quad (24)$$

С помощью формул (21) и (24) можно преобразовать уравнение (23) к следующему виду:

$$\dot{\rho}_{on} = -\frac{\rho_{on}}{\tau_{on}}, \quad (25)$$

где τ_{on} , определенное формулой

$$\frac{1}{\tau_{on}(\Delta)} = \frac{BL + a\Gamma}{L + \Gamma}, \quad (26)$$

— время жизни системы в *on*-состоянии. Оно зависит от разности частот лазера и максимума бесфоновной линии. Из уравнения (25) находим следующую плотность вероятности найти *on*-интервал длительностью t :

$$w_{on}(t) = \frac{1}{\tau_{on}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{on}}\right). \quad (27)$$

Здесь τ_{on} определено формулой (26). С помощью этой плотности вероятности находим для среднего значения *on*-интервалов следующее выражение:

$$\int_0^{\infty} tw_{on}(t)dt = \tau_{on}. \quad (28)$$

Очевидно, что после того как система совершила квантовый скачок в *off*-состояние, она за время порядка нескольких наносекунд попадет в состояние 2. Поэтому можем положить

$$\rho_{off} = \rho_2. \quad (29)$$

Кинетика ухода системы из *off*-состояния определяется уравнением

$$\dot{\rho}_{off} = -A\rho_{off}. \quad (30)$$

следовательно, время жизни в *off*-состоянии, а значит, и среднее значение *off*-интервала определяются следующей формулой:

$$\tau_{off} = 1/A \approx 1/R. \quad (31)$$

Рассмотрим формулы (26) и (31), описывающие средние значения *on*- и *off*-интервалов. Из формулы (26) следует, что при $B = a$ средняя длительность *on*-интервалов не зависит от лазерной накачки и равна $\tau_{on} = 1/a$. В этом случае согласно рис. 5 длительность испускания группы фотонов в правом столбце будет такой же, как и в левом столбце. Следовательно, лоренциан, соответствующий верхней части на рис. 5, измеренный за время T_0 , будет иметь ту же полуширину, что и нижний, измеренный за более короткое время. Таким образом, при $B = a$ результаты на рис. 1 не могут быть объяснены. Однако из схемы на рис. 3 видно, что вероятности B и a определяют скорости переходов соответственно с рождением и уничтожением фононов. Следовательно, они не совпадают друг с другом, так как по-разному зависят от температуры. Они могут совпасть лишь случайно при определенной температуре. Сказанное выше означает, что равенство $B = a$, если и возможно, то в другой энергетической схеме, а именно, если в верхней паре потенциальных ям на рис. 3 левая яма окажется энергетически ниже правой.

Вернемся снова к энергетической схеме рис. 3. В этом случае $B \gg a$. Это наверняка справедливо при низкой температуре, потому что a стремится к нулю при понижении температуры, а B остается конечной величиной. В этом реальном случае формула (26) принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\tau_{on}(\Delta)} \approx B\frac{L}{\Gamma} \approx BLT_1, \quad (32)$$

т. е. длительность среднего *on*-интервала обратно пропорциональна лазерной накачке. По этому признаку легко определяется индуцированный светом характер перехода из *on*- в *off*-состояние. В этом случае, учитывая, что

$$\frac{1}{\tau_{on}(0)} = 2\chi^2 T_2 T_1 B, \quad \frac{1}{\tau_{off}} \approx R, \quad (33)$$

мы можем переписать формулу (18) в следующем виде

$$\Delta\omega_{1/2}(\infty) = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \frac{\tau_{off}}{\tau_{on}(0)}}. \quad (34)$$

Очевидно также, что временной интервал, на котором происходит увеличение полуширины оптической линии, определяется следующей формулой:

$$\frac{1}{\tau} = \tilde{B} + R \approx \frac{1}{\tau_{on}(\Delta)} + \frac{1}{\tau_{off}}. \quad (35)$$

Последние две формулы удобны тем, что не содержат неизвестных параметров типа вероятностей туннельных переходов. Все величины, входящие в них,

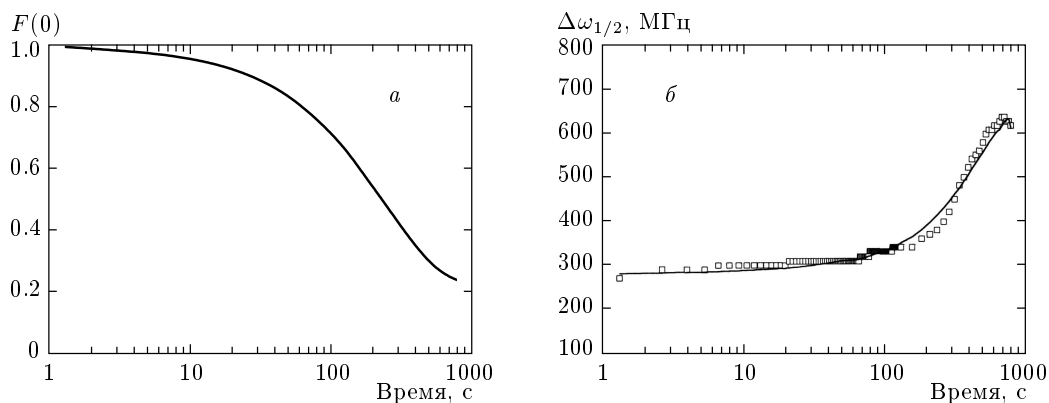


Рис. 6. Зависимость населенности флуоресцентного состояния молекулы 2 от времени (а) и сравнение измеренной полуширины линии молекулы 2 (кружки) с рассчитанной по формулам (15) и (20) (б) при $1/\pi T_2 = 280$ МГц, $C = 0.01$, $r = \tau_{off}/\tau_{on} = 3.7$, $\tau = 234$ с

могут быть сравнительно просто измерены в одном эксперименте. К сожалению, в работе [14] средние интервалы τ_{on} и τ_{off} не были измерены, поэтому нам пришлось подбирать параметры τ и $r = \tau_{off}/\tau_{on}$. Первый параметр определяет время, при котором на рис. 1 начинается рост уширения. Второй параметр определяет как бы амплитуду изменения полуширины. Зная эти параметры, можно по формулам (33) найти константы релаксации B и R .

Согласие теоретической кривой с экспериментальными данными для полуширины на рис. 6б было достигнуто при следующих значениях параметров: $r = 3.7$, $\tau = 234$ с. Им соответствуют $\tau_{on} = 297$ с, $\tau_{off} = 1100$ с. Используя эти значения, мы можем найти константы туннелирования B и R примесного центра 2. Обратное значение τ_{off} является искомой скоростью R_2 туннелирования в основном электронном состоянии. Для нахождения константы B необходимо знать частоту Раби. Она выражается через длину волны λ поглощаемого света и интенсивность I света возбуждающего лазера, выраженную в фот/см²·с, следующим образом:

$$\chi^2 = \frac{3}{4\pi} \frac{\lambda^2}{T_1} I. \quad (36)$$

В работе [14] использовался лазер с интенсивностью света 1 мВт/см², дающий поток фотонов интенсивностью $I \approx 2.5 \cdot 10^{15}$ фот/см²·с. Подставляя эту величину в формулу (36) и беря $\lambda = 500$ нм, $T_1 = 3 \cdot 10^{-9}$ с [27], мы находим $\chi \approx 2.2 \cdot 10^7$ с⁻¹. С помощью кривой 2 на рис. 1 можно определить параметр T_2 . Находим $1/\pi T_2 = 280$ МГц, т. е. $T_2 \approx 10^{-9}$ с. Подставляя найденное выше значение частоты Раби

и значения констант T_2 фазовой релаксации в формулу (33), находим $B = 1.1$ с⁻¹.

Рисунок 6а показывает изменение населенности флуоресцирующего состояния 1. Резкому убыванию кривой при $\lg(t) > 1.5$ отвечает переход молекулы в *off*-состояние. Сравнение рис. 6а с 6б показывает четкую корреляцию между временем, когда совершается переход с уровня 1 в *off*-состояние и временем, когда происходит резкое увеличение полуширины линии 2.

С более сложной ситуацией мы сталкиваемся при рассмотрении уширения линии молекулы 3 на рис. 1. Оно увеличивается сначала быстро, а потом медленнее на временном интервале примерно равном двум порядкам величины. Поскольку экспоненциальное увеличение занимает только один порядок времени, следует ожидать, что кривая 3 не может быть достаточно хорошо описана с помощью формулы (15), имеющей только одну экспоненту. И действительно, как показывает рис. 7б, теоретическая кривая в состоянии удовлетворительно описать только начальный участок уширения линии молекулы 3, занимающий только один порядок временной шкалы. Очевидно, что имеется какой-то дополнительный механизм светоиндуцированного туннелирования, проявляющийся при больших временах, который не охватывается простейшей моделью ДУС, представленной на рис. 3. Следует заметить, что исследования следов (trail) нескольких десятков индивидуальных молекул террилена в полиэтилене, проведенное в работе [14], показывает, что встречаются случаи, действительно не описываемые моделью ДУС, например, когда оптическая линия молекулы соответствует трем спектральным позициям. Чем

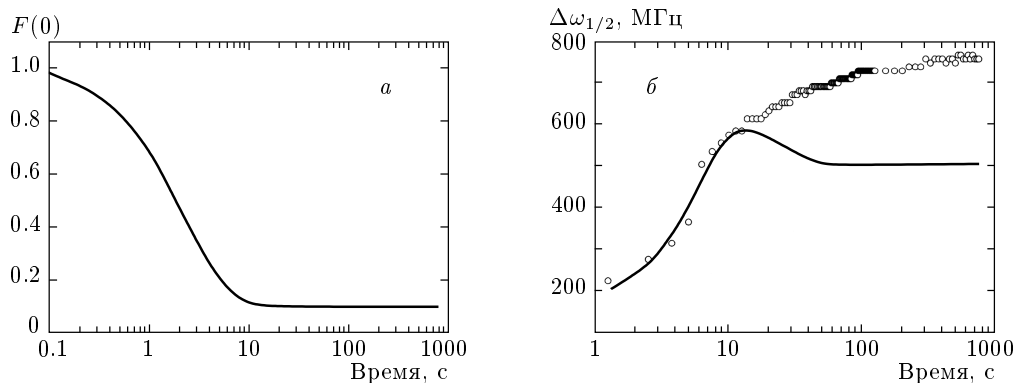


Рис. 7. То же, что на рис. 6, но для молекулы 3 при $1/\pi T_2 = 238$ МГц, $C = 0.02$, $r = \tau_{off}/\tau_{on} = 9.2$, $\tau = 2.35$ с

обусловлено дополнительное уширение на рис. 7б при больших временах, пока не ясно.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное выше рассмотрение позволяет дать следующее объяснение весьма необычному временному поведению полуширины линий трех индивидуальных молекул террилена в полиэтилене, изображенному на рис. 1.

Слабое логарифмическое возрастание полуширины, одинаковое для всех трех линий, объясняется взаимодействием хромофора молекул с огромным числом ДУС полимера, среди которых множество неравновесных. Этот эффект обычно и называется спектральной диффузией. Он уже неоднократно наблюдался ранее при исследовании спектральных провалов и оптических линий одиночных молекул.

Резкое возрастание полуширины линии молекулы 2 террилена на рис. 1 удовлетворительно объясняется эффектом, который аналогичен эффекту насыщения спектральной линии, существующему у молекул с большим квантовым выходом в триплетное состояние молекулы. Только в данном случае роль триплетной ловушки играет второе состояние ДУС, которая моделирует два возможных конформационных состояния примесного центра. Переход во второе конформационное состояние примесного центра после поглощения фотона и обуславливает резкое уширение линии. Если бы в работе [14] были измерены средние длины *on*- и *off*-интервалов, входящие в формулы (34) и (35), то формулы (34) и (35) не содержали бы свободных параметров. К сожалению, измерения средних длин *on*- и *off*-интервалов в работе [14] не были сделаны. Поэтому эти параметры пришлось подбирать. Обработка измеренных

зависимостей полуширины линий молекулы 2 от времени позволила определить скорости туннелирования $R = 1/\tau_{off}$ в основном и B — в возбужденном электронном состояниях молекулы 2.

Рисунок 7 демонстрирует, что резкое одновременное изменение как населенности, так и полуширины линии молекулы 3 тоже вызвано светоиндуцированным туннелированием. Однако оно не может быть описано простой моделью ДУС в полной мере, так как у данной молекулы существует дополнительное уширение неясной природы при больших временах.

Автор благодарит Л. Б. Ершову и Е. В. Хоц за помощь в подготовке рисунков, а РФФИ (проект 01-02-16580) за финансовую поддержку данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. S. Osad'ko, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, ed. by V. Agranovich and R. Hochstrasser, North Holland, Amsterdam (1983), p. 437 [*Спектроскопия и динамика электронных возбуждений в конденсированных молекулярных системах*, под ред. В. Аграновича и Р. Хохштрассера, Наука, Москва (1987)].
2. K. Duppen, L. W. Molenkamp, J. B. L. Morsink, D. A. Wiersma, and H. P. Trommsdorff, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 421 (1981).
3. W. Breinl, J. Friedrich, and D. Haarer, *J. Chem. Phys.* **81**, 3915 (1984).
4. K. Littau, Y. S. Bay, and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **92**, 4145 (1990).

5. H. C. Meijers and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **101**, 6927 (1994).
6. S. Zilker and D. Haarer, *Chem. Phys.* **220**, 167 (1997).
7. W. B. Mims, K. Nassau, and J. D. McGee, *Phys. Rev.* **123**, 2059 (1961).
8. H. Maier, B. Kharlamov, and D. Haarer, in *Tunnelling Systems in Amorphous Solids*, ed. by P. Esquinazi, Springer-Verlag, Berlin (1998).
9. L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown, and J. Bernard, *J. Lumin.* **56**, 15 (1993).
10. R. Kettner, J. Tittel, Th. Basche, and C. Brauchle, *J. Phys. Chem.* **98**, 6671 (1994).
11. R. Klauder and P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 912 (1962).
12. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **109**, 805 (1996).
13. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **116**, 962 (1999).
14. A. M. Boiron, Ph. Tamarat, B. Lounis, R. Brown, and M. Orrit, *Chem. Phys.* **247**, 119 (1999).
15. T. L. Reineke, *Solid State Comm.* **32**, 1103 (1979).
16. E. Geva and J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **109**, 4920 (1998).
17. I. S. Osad'ko and N. N. Zaitsev, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 138 (1998).
18. I. S. Osad'ko and L. V. Yershova, *J. Chem. Phys.* **112**, 9645 (2000).
19. И. С. Осадько, *Селективная спектроскопия одиночных молекул*, Физматлит, Москва (2000).
20. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **113**, 1606 (1998).
21. J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **98**, 859 (1993).
22. M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Nature* **383**, 802 (1996).
23. M. E. Pistol, P. Castrilo, D. Hessman, J. A. Prieto, and L. Samuelson, *Phys. Rev. B* **59**, 10725 (1999).
24. H. P. Lu, L. Xun, and X. S. Xie, *Science* **282**, 1877 (1998).
25. X. S. Xie and H. P. Lu, *J. Biological Chem.* **274**, 15962 (1999).
26. О. Н. Коротаев, Е. И. Донской, В. И. Глядко́вский, В. Н. Копраненков, *Опт. и спектр.* **57**, 145 (1984).
27. W. E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irgartinger, M. Croci, V. Palm, and U. Wild, *J. Phys. Chem.* **98**, 7382 (1994).