

# Широкодиапазонная спектральная диффузия одиночных молекул Mg-тетраазопорфирина в полимерной матрице при криогенных температурах

А. О. Савостьянов<sup>+</sup>, И. Ю. Еремчев<sup>+</sup>\*, А. А. Горшелев<sup>+</sup>, А. В. Наумов<sup>+#1)</sup>, А. С. Старухин<sup>×</sup>

<sup>+</sup>Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

\*Московский физико-технический институт, 141701 Дологопрудный, Россия

#Московский педагогический государственный университет, 119435 Москва, Россия

<sup>×</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 19 февраля 2018 г.

После переработки 28 февраля 2018 г.

Зарегистрированы бесфононные спектральные линии (БФЛ) и спектральные траектории одиночных молекул (ОМ) Mg-тетраазопорфирина в полимерной матрице с использованием техники криогенной флуоресцентной наноскопии при температуре 6 К. Обнаружена спектральная диффузия (стохастические прыжки БФЛ) в аномально широком спектральном диапазоне вплоть до нескольких десятков см<sup>-1</sup>. Осуществлено прямое наблюдение структуры электронно-колебательной полосы в спектре возбуждения флуоресценции ОМ, включающей как узкую БФЛ, так и широкое фононное крыло.

DOI: 10.7868/S0370274X18070044

Флуоресцентная спектроскопия одиночных молекул (ОМ) при криогенных температурах зарекомендовала себя в многочисленных исследованиях как уникальный инструмент для исследования внутренней динамики примесных твердотельных сред на микроскопическом уровне (см., например, [1, 2] и ссылки там). Возможность зондирования локальной динамики среды с помощью примесных ОМ обусловлена высочайшей чувствительностью бесфононных спектральных линий (БФЛ) к параметрам ближайшего (единицы-десятки нанометров) окружения [3, 4]. Так, туннельные переходы групп атомов матрицы в двухуровневых системах (ДУС) будут приводить к спектральной диффузии – стохастическим прыжкам БФЛ [5], а взаимодействие электронного перехода ОМ с возбуждениями фононов среды – к однородному уширению и сдвигу БФЛ [6, 7]. Параметры БФЛ также существенно зависят от температуры и других термодинамических параметров и внешних полей. Так, при повышении температуры уменьшается относительная интенсивность БФЛ в связи с резким уменьшением значения фактора Дебая–Валлера [7, 8], появляется дополнительное уширение, вызванное взаимодействием электронного

перехода ОМ с возбуждениями туннельного и фононного типа [1, 2].

Одним из наиболее информативных методов исследования внутренней локальной динамики сложных молекулярных систем является повторяющееся детектирование спектров возбуждения флуоресценции примесных ОМ с использованием широкопольного люминесцентного микроскопа, поскольку в таком режиме анализ временной эволюции сочетается с контролем положения спектрального зонда с нанометровой точностью [9].

Анализ временных спектральных траекторий БФЛ ОМ и их зависимостей от внешних параметров в рамках разработанных моделей позволяет измерить индивидуальные параметры туннелирующих ДУС, возбуждений фононного типа – квазилокализованных низкочастотных мод (НЧМ) матрицы, т.е. напрямую исследовать микроскопическую природу указанных возбуждений, их связь со структурой материала, что само по себе является весьма актуальной задачей в современной физике твердого тела [10]. Кроме того, могут быть получены данные и о динамике возбужденного состояния самой примесной молекулы, влиянии локальных полей на кинетику люминесценции, наведенных светом процессах, фотохимических и фотофизических трансформациях.

<sup>1)</sup>e-mail: a\_v\_naumov@mail.ru; www.single-molecule.ru

Одним из стратегически важных направлений развития тематики селективной спектроскопии и микроскопии одиночных люминесцирующих квантовых объектов и наноструктур является поиск новых эффективных люминофоров с заданными свойствами.

Среди огромного разнообразия возможных люминесцирующих материалов особое место занимают сопряженные гетероциклические хлорофиллоподобные соединения (порфирины) и, в частности, металлокомплексы порфиринов и их аналогов [11]. Данные соединения широко распространены в природе (хлорофилл, гем, нефтяные пигменты), как следствие, являются идеальными модельными средами для изучения процессов оксигенации при фотосинтезе; изучения процессов светозахвата, преобразования энергии в биологических объектах; при разработке новых препаратов для фототерапии и тераностики; как основа каталитических систем нового поколения. Особый интерес новые люминофоры представляют для создания эффективных источников неклассического света для задач квантовой информатики.

Соединения класса металлопорфинов стали одним из наиболее популярных модельных объектов в спектроскопии примесного центра, поскольку соединения этого ряда проявляют высокий квантовый выход в бесфонную люминесценцию в широком диапазоне низких температур, позволяют напрямую исследовать внутри- и межмолекулярные процессы, также как процессы взаимодействия молекулы с матрицей. В частности, особый интерес представляют вопросы: о фотосенсибилизации синглетного кислорода при переходе молекулярных комплексов в триплетное состояние; о возможности детектирования БФЛ при относительно высоких температурах (выше температур жидкого азота).

Одновременно, к настоящему времени опубликовано весьма малое количество работ, посвященных детектированию свечения одиночных молекулярных комплексов этого класса, несмотря на то, что подобные эксперименты позволяют напрямую наблюдать/контролировать квантовые процессы на уровне отдельной молекулы. Например, в недавней работе (отмеченной как одно из наиболее перспективных направлений СОМ) [12], была осуществлена прямая флуоресцентная визуализация процесса таутомеризации в одиночных порфириновых комплексах, а в [13] методом сканирующей туннельной микроскопии с субмолекулярным разрешением исследована собственная колебательная динамика молекулы Zn-фталочианина. При криогенных же температурах регистрация БФЛ ОМ порфирина была осуществле-

на, фактически, в единственном эксперименте, при этом примесные молекулы внедрялись в изотропную упорядоченную матрицу конденсированного ксенона Хе [14].

Отдельный интерес спектроскопия одиночных примесных молекул в твердых матрицах представляет для исследования микроскопической природы динамических процессов в неупорядоченных твердотельных средах, поскольку вплоть до последнего времени остается актуальным вопрос о микроскопической природе низкоэнергетических элементарных возбуждений туннельного и колебательно-го типа в стеклах и полимерах [15]. Наблюдение временной динамики спектров ОМ-зондов дает возможность напрямую характеризовать процессы с участием туннельных систем и локализованных (квази-)фонных состояний.

В настоящей работе были осуществлены первые эксперименты по регистрации спектров возбуждения флуоресценции одиночных молекул Mg-тетраазопорфирина (Mg-TAP) в тонкой полимерной пленке полиизобутилена (ПИБ) в широком спектральном диапазоне (до нескольких нм) при температуре 6 К. Была проанализирована временная эволюция БФЛ одиночных молекул.

Mg-TAP был синтезирован по модифицированной методике [16] и тщательно очищен хроматографически. Структура полученного продукта установлена методом ЯМР-спектроскопии, а чистота подтверждена методами ИК, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. В качестве полимерной матрицы использовался полиизобутилен (ПИБ) фирмы Aldrich. Для получения полимерных пленок предварительно приготовленный раствор молекул Mg-TAP в 2-метилтетрагидрофуране (МТГФ) разбавлялся раствором ПИБ в МТГФ, после чего с помощью стандартной техники центрифугирования (spincoating) наносился на покровное стекло микроскопа. Концентрация Mg-TAP подбиралась таким образом, чтобы при заданной температуре в поле зрения микроскопа находилось небольшое (от нескольких до нескольких десятков) излучающих молекул на весь диапазон сканирования возбуждающего лазера. При этом необходимо было добиться, чтобы внутри любого дифракционно ограниченного объема образца на каждой частоте лазера возбуждалось свечение только одной молекулы.

Экспериментальная установка [9] представляет собой криогенный люминесцентный микроскоп-спектрометр, позволяющий регистрировать спектры возбуждения флуоресценции ОМ, а также их изображения в поле зрения микроскопа ( $\sim 30 \times 30$  мкм).

Исследуемый образец (тонкая полимерная пленка с толщиной порядка нескольких сотен нм на покровном стекле) размещался с помощью держателя в фокальной плоскости светосильного микрообъектива Melles Griot (40×, 0.65NA). Держатель, образец и микрообъектив были закреплены на специально разработанном оптико-механическом узле, позволяющем осуществлять фокусировку микроскопа на образце во время измерения. Узел (вместе с образцом и объективом) помещался внутрь оптического терморегулируемого He-4 криостата (компании РГТ, Россия, Черноголовка), позволяющего производить измерения в широком температурном диапазоне от комнатной температуры вплоть до 4.2 К. Для измерения температуры в криостате использовался контроллер температуры Lakeshore 93С. Возбуждение одиночных молекул осуществлялось с помощью перестраиваемого лазера на красителе (Родамин 6ж) Coherent CR-599 с эффективной шириной линии 10 ГГц ( $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$ ). Перестройка длины волны осуществлялась с помощью внутривибрационного двулучепреломляющего фильтра (birefringent filter). В эксперименте длина волны лазерного излучения сканировалась в широком спектральном диапазоне (570–595 нм), соответствующем расположению Q-полосы поглощения молекул Mg-TAP в МТГФ. Шаг перестройки лазера составлял 0.0055 нм ( $\sim 5 \text{ ГГц}/\sim 0.15 \text{ см}^{-1}$  в области 580 нм).

Для автоматизации процесса перестройки длины волны генерации лазера узел двулучепреломляющего фильтра был дополнен микрометрическим линейным транслятором с шаговым двигателем. Управление процессом сканирования длины волны осуществлялось с помощью платы Arduino. Для регистрации спектральных траекторий одиночных молекул проводилась процедура многократного сканирования одного и того же выбранного спектрального диапазона синхронно с измерением стоковой компоненты люминесценции одиночных молекул. Калибровка системы автоматического сканирования длины волны лазера и контроль длины волны лазерного излучения во время эксперимента осуществлялись с помощью портативного эшелле-спектрометра (МОРС, Россия).

Интенсивность лазерного излучения контролировалась с помощью измерителя мощности Newport 2930С. Интенсивность лазерного излучения, сфокусированного на образце в небольшую область размерами  $\sim 30 \text{ мкм}$  на  $30 \text{ мкм}$ , составляла в эксперименте 100–200 Вт/см<sup>2</sup> (в зависимости от спектрального диапазона).

Люминесцентные изображения одиночных молекул в криогенном микроскопе регистрировались с помощью высокочувствительной камеры (Andor Ixon Ultra, QE > 90%) с охлаждаемой ( $-80^\circ\text{C}$ ) ПЗС-матрицей с электронным размножением. Регистрация стоковой компоненты люминесценции одиночных молекул при сканировании возбуждающего лазерного излучения осуществлялась в диапазоне длин волн от 612 нм до 644 нм. Для выделения люминесценции одиночных молекул, отрезания рассеянного лазерного излучения, а также нежелательной люминесценции образца, использовался набор фильтров: дихроичное зеркало Thorlabs DMLP605 и полосовой интерференционный фильтр Semrock SR628/32. В эксперименте осуществлялось повторяющееся сканирование частоты возбуждающего лазера с временем накопления сигнала на один кадр 100 мс.

Для обработки и распознавания флуоресцентных изображений отдельных молекул, идентификации и анализа их спектральных траекторий использовалось специально разработанное оригинальное программное обеспечение [3]. Таким образом, были измерены спектральные траектории для нескольких десятков ОМ Mg-TAP в ПИБе при  $T = 6 \text{ К}$ .

На рис. 1 приведены характерные спектральные траектории для трех ОМ Mg-TAP в ПИБе, демонстрирующие различную временную динамику. Спектр ОМ1 (см. рис. 1а) не проявляет заметных прыжков. Подобное поведение представляет значительный интерес при обсуждении вопроса создания источников неклассического света на основе одиночных молекул, молекулярных комплексов и/или других квантовых излучателей. Действительно, ОМ является по сути своей идеальным источником одиночных фотонов, поскольку для большинства соединений вероятность двухквантовых переходов весьма мала. Также можно подобрать соединения с низкой эффективностью безызлучательных переходов, т.е. с высоким квантовым выходом люминесценции. В случае бесфононной люминесценции можно добиться высокой спектральной селективности, поскольку БФЛ может быть чрезвычайно узкой. Однако на этом пути обычно возникали несколько мешающих факторов. Наличие мерцающей люминесценции и/или спектральная диффузия, а также необходимость работы в области низких (криогенных) температур, где возможно наблюдение БФЛ. Ультростабильные во времени БФЛ уже были обнаружены при температуре 1.5 К для молекул террилена в молекулярном кристалле 1,2-орто-дихлоробензоле [17]. Здесь мы видим, что стабильные во времени БФЛ могут наблюдаться для молекул металло-порфиринов,

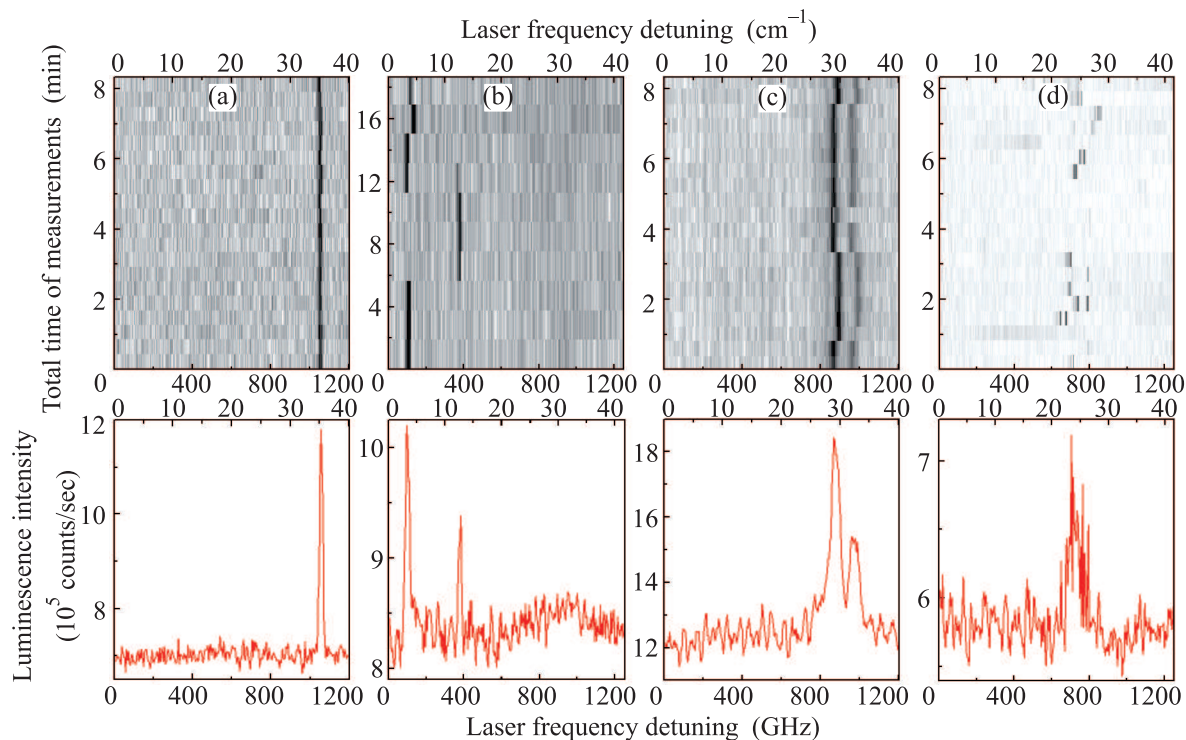


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектральные траектории (верхние рисунки) и соответствующие интегральные спектры возбуждения флуоресценции (нижние рисунки) для трех одиночных молекул Mg-TAP в полиизобутилене, измеренные при  $T = 6$  К. Молекулы проявляют различную спектральную динамику: отсутствие явно выраженных спектральных прыжков (а), прыжки между двумя спектральными положениями (б), коррелированные прыжки между четырьмя спектральными положениями (с), хаотические невоспроизводимые прыжки между множеством спектральных положений (д)

в том числе и в полимерной матрице. Кроме того, потенциальная возможность регистрации БФЛ ОМ при относительно высоких температурах делает данные металлоорганические комплексы перспективными для создания источников одиночных фотонов.

Бесфононная люминесценция ОМ2 (см. рис. 1b) испытывает прыжки между двумя положениями, что свидетельствует о туннельных переходах в эффективной двухуровневой системе с характерными временами нахождения ДУС в обоих состояниях, превышающими время перестройки частоты лазера в скане.

Бесфононная люминесценция ОМ3 (см. рис. 1c) испытывает коррелированные прыжки между четырьмя положениями, что свидетельствует о туннельных переходах в двух ДУС. Параметры первой ДУС таковы, что при выбранной температуре переходы осуществляются значительно быстрее скорости сканирования лазера, таким образом, это приводит к расщеплению спектра на две компоненты. Вторая ДУС испытывает прыжки на временах, заметно превышающих время сканирования лазера.

Взаимодействие электронного перехода с указанными ДУС приводит к наблюдению спектрального следа, представляющего собой повторяющиеся “прыжки” дублета.

Наконец, для нескольких ОМ наблюдалась аномальная динамика, проявляющаяся в хаотических невоспроизводимых прыжках между множеством спектральных положений (см. рис. 1d). Отсутствие спектральной динамики свойственно хорошо упорядоченным кристаллическим средам; воспроизводимые прыжки между определенными спектральными положениями соответствуют стандартной модели невзаимодействующих туннелирующих ДУС, что наблюдается в примесных полимерах и ряде матриц Шпольского; аномальная же хаотическая динамика свойственна низкомолекулярным органическим стеклам и олигомерам, а также примесным молекулам, находящимся в приповерхностных слоях материала или в ультратонких пленках [9, 18].

В рамках модели невзаимодействующих туннелирующих ДУС и стохастической модели случайных прыжков каждый из переходов в  $j$ -ой ДУС, взаи-

модействующей с электронным переходом молекулы примеси, приводит к сдвигу частоты электронного перехода примесного центра на величину  $v_j$ . Таким образом, частота электронного перехода примесного центра в момент времени  $t$  определяется совокупностью независимых переходов во всех окружающих его ДУС и может быть записана в виде [19]:

$$\omega(t) = \omega_0 + \sum_j \zeta_j(t)v_j, \quad (1)$$

где стохастическая переменная  $\zeta_j(t) = 0$  или 1 (когда  $j$ -я ДУС находится в основном или возбужденном состоянии, соответственно);  $\omega_0$  – частота 0-0 перехода ОМ при условии, что все ДУС, взаимодействующие с ней, находятся в основном состоянии. Вид выражения, описывающего  $v_j$  в приближении диполь-дипольного взаимодействия:

$$v_j = 2\pi\Lambda \frac{A_j \varepsilon_j}{E_j r_j^3}, \quad (2)$$

где  $\Lambda$  – константа силы взаимодействия хромофор-ДУС;  $\varepsilon_j$  – ориентационный параметр,  $r_j$  – расстояние между ДУС и молекулой,  $A_j$  и  $E_j$  – параметр асимметрии и энергия ДУС.

Многочисленные исследования с примесными молекулами (в основном, риленовых красителей) в твердых матрицах с различной степенью неупорядоченности в структуре (матрицы Шпольского, полимеры, органические стекла) показали, что при температурах жидкого He-4 вплоть до нескольких градусов Кельвина прыжки и расщепления электронных спектров редко превышают несколько ГГц. Порядок величины таких прыжков можно оценить, вычисляя моменты спектров ОМ, измеренных за выбранный промежуток времени: первый и второй моменты будут отражать спектральный диапазон прыжков [20].

Сценарии развития процессов спектральной диффузии (воспроизводимость спектральных положений, наличие дрейфов, статистические и корреляционные характеристики) зависят от типа матрицы. В хорошо упорядоченных молекулярных кристаллах спектральная диффузия может отсутствовать, в длинноцепочечных полимерах наблюдаются повторяющиеся прыжки между фиксированным набором спектральных положений (что соответствует стандартной модели ДУС), а в короткоцепочечных олигомерах и молекулярных стеклах присутствует невоспроизводимая динамика БФЛ [21].

Анализ спектров ОМ для ряда примесных полимеров и стекол показывает, что подобные величины соответствуют энергиям ДУС от долей до единиц

см<sup>-1</sup>, при этом расстояние от ДУС до ОМ варьируется в диапазоне от нескольких до нескольких десятков нм [22]. Микроскопическая природа ДУС связывается с наличием групп атомов матрицы, для которых возможны туннельные переходы между двумя локализованными потенциальными минимумами, разделенными потенциальным барьером. Вклад в спектральную диффузию изомерных конформационных изменений самой молекулы-примеси обсуждается достаточно редко [23]. В то же время следует отметить, что в большинстве подобных измерений непрерывное сканирование частоты лазера проводилось в диапазоне, не превышающем 30 ГГц (в силу технических особенностей используемых лазерных источников). В этом случае, диффузия БФЛ за пределы диапазона сканирования будет выглядеть как эффект мерцающей люминесценции [5].

Представленные в настоящей работе результаты измерений спектров ОМ Mg-TAP в ПИБе свидетельствуют о наличии спектральных прыжков БФЛ в существенно более широком диапазоне – вплоть до сотен ГГц. На рис. 2а представлена гистограмма распределения амплитуд 120 спектральных сдвигов

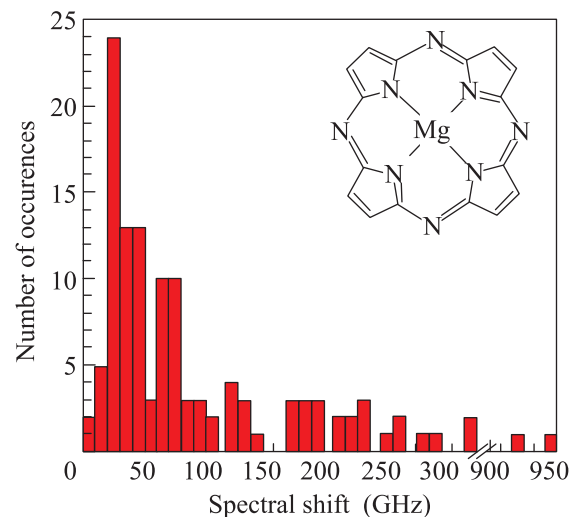


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Гистограмма распределения амплитуд 120 спектральных сдвигов БФЛ, наблюдаемых в спектральных траекториях (повторяющихся спектров возбуждения флуоресценции) одиночных молекул Mg-TAP в ПИБе при температуре 6 К

БФЛ для одиночных молекул Mg-TAP в ПИБе. Видно, что максимум распределения попадает в диапазон 20–30 ГГц, что превышает характерные значения для аналогичных измерений БФЛ ОМ риленовых молекул в ПИБе при аналогичных условиях [20]. Необходимо отметить, что при повышении температуры в результате локальных процессов структурной

релаксации количество прыжков с амплитудой более 30 ГГц будет возрастать [24].

Особенно intriguingе выглядит “хвост” распределения, свидетельствующий о широкодиапазонной спектральной диффузии. Максимальный прыжок, обнаруженный в эксперименте, имел величину  $\sim 950$  ГГц, что соответствует  $\sim 32$  см $^{-1}$  или 1 нм в данном спектральном диапазоне.

В рамках диполь-дипольного приближения (2) подобный прыжок при температуре 6 К будет соответствовать характерному расстоянию между ДУС и ОМ заметно меньше 1 нм. Подобная оценка дает основания предположить, что зарегистрированная спектральная диффузия обусловлена изменениями в самой молекуле Mg-ТАП. Среди возможных механизмов – конформационные изомерные трансформации и/или таутомеризация, характерная для порфириновых соединений. Внутренняя динамика сложных молекулярных комплексов, приводящая к широкодиапазонной спектральной диффузии, обнаруживалась для макромолекул, например, в светопоглощающих макромолекулярных комплексах LH2 [25]. Именно внутренняя динамика макромолекулярных систем может приводить к спектральной диффузии в аномально широком спектральном диапазоне.

Рассмотрим более подробно спектральную траекторию ОМ Mg-ТАП, БФЛ которой испытывает спектральные прыжки с максимальным значением  $\nu_j \approx 950$  ГГц (рис. 3). Помимо указанного выше рассуждения о возможности широкодиапазонного перехода только в случае малых расстояний ОМ-ДУС, зарегистрированная траектория демонстрирует наличие в спектре ОМ не только узкой БФЛ, но и расположенного в более высокоэнергетичной стороне широкого пика, который может быть интерпретирован как фонное крыло (ФК).

Соотношение между интегральной интенсивностью БФЛ и полной интенсивностью спектральной полосы (фактор Дебая–Валлера) определяется электрон-фонным взаимодействием и в общем виде выражается как:

$$\alpha_{\text{DW}}(T) = \frac{I_{\text{ZPL}}}{I_{\text{ZPL}} + I_{\text{FW}}} = \exp\left(-\int_0^{\infty} g(\nu) \left[\frac{2}{\exp(h\nu/kT) - 1} + 1\right] d\nu\right). \quad (3)$$

где  $g(\nu)$  – плотность фонных состояний в матрице. Исследования неупорядоченных твердых сред (см. [26] и ссылки там) показывают, что при низких температурах (от нескольких до нескольких десятков К) в  $g(\nu)$  наблюдается аномальный (т.н. “бозонный”) пик

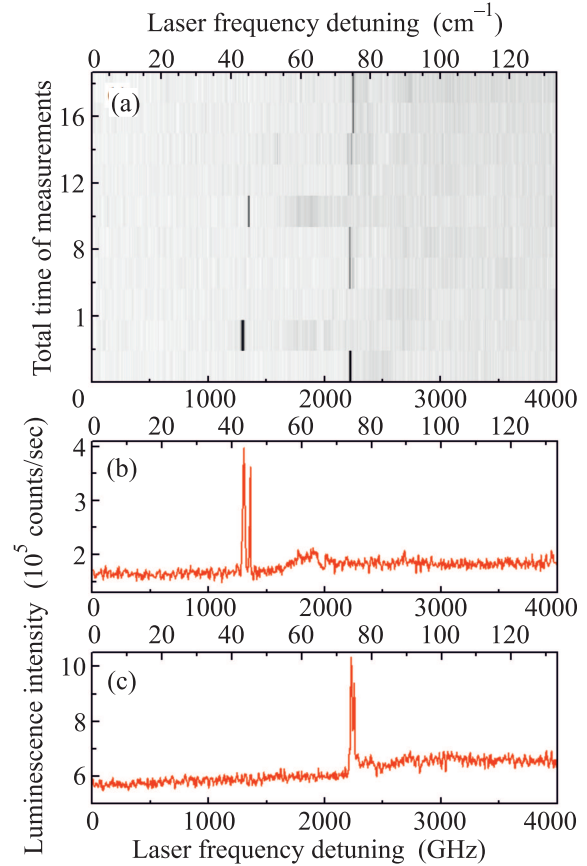


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Спектральная траектория одиночной молекулы Mg-ТАП в ПИБе при температуре 6 К, проявляющая спектральные прыжки с аномально большой амплитудой ( $\sim 950$  см $^{-1}$ ). (b, c) – Вибронная полоса, состоящая из узкой бесфонной линии и широкого фонного крыла для двух положений БФЛ

в диапазоне от нескольких до нескольких десятков см $^{-1}$ . Методы селективной спектроскопии позволяют найти в эксперименте  $g(\nu)$  путем детектирования фонного крыла, наблюдаемого в однородной вибронной полосе селективно возбуждаемого ансамбля молекул [27].

В данной работе нам удалось впервые зарегистрировать однородную вибронную полосу для одиночной молекулы в полимерной матрице. Наблюдаемое фонное крыло является неотъемлемой частью спектра и испытывает прыжки в те же моменты времени, что и БФЛ. Кроме того, положение максимума ФК по отношению к БФЛ имеет значение  $\omega_{\text{FW}} \approx 15$  см $^{-1}$ , т.е. соответствует положению максимума бозонного пика, определяющего плотность фонных состояний в ПИБе, измеренной в независимых экспериментах [26]. Интересно отметить, что спектральный прыжок приводит как к заметному



изменению величины фактора Дебая–Валлера, т.е. к изменению эффективности линейного электрон-фононного взаимодействия в системе, так и к изменению формы ФК. По всей видимости, существенная конформационная перестройка молекулы Mg-TAP и ее локального окружения, приводящая к широкодиапазонному сдвигу БФЛ, вызывает заметное изменение параметров электрон-фононного взаимодействия и/или изменение локальной плотности фононных состояний.

Таким образом, в данной работе впервые осуществлено детектирование бесфононных спектральных линий одиночных молекул Mg-тетраазопорфирина в аморфном полиизобутилене при криогенной температуре (6 К). Повторяющееся детектирование спектров возбуждения флуоресценции ОМ проводилось в спектральном диапазоне вплоть до 4000 ГГц. Была зарегистрирована спектральная диффузия в аномально широком спектральном диапазоне (вплоть до 950 ГГц), что, по всей видимости, свидетельствует о наличии внутримолекулярных конформационных изменений примесной молекулы. Гистограммы распределений амплитуд спектральных сдвигов БФЛ свидетельствуют об аномальной туннельной динамике в исследуемой примесной системе на уровне одиночной молекулы порфирина и ее ближайшего окружения. Наличие стабильных во времени БФЛ ОМ, т.е. спектральных траекторий ОМ с отсутствием заметной спектральной динамики, представляет значительный прикладной интерес для создания источников неклассического света (одиночных фотонов). В вибронной полосе одной из молекул Mg-TAP впервые зарегистрировано фононное крыло, положение которого по отношению к БФЛ соответствует положению максимума бозонного пика в плотности фононных состояний полиизобутилена ( $15 \text{ см}^{-1}$ ).

Исследования металлорганических молекулярных комплексов были поддержаны грантом в рамках программы совместных исследований Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ # 16-52-00102 и проект БРФФИ # Ф16Р-084). Частично (А.С.С.) работа была поддержана средствами гранта ЕС в рамках программы Horizon 2020 (грант 645628). В части развития методики криогенной флуоресцентной наноскопии одиночных квантовых излучателей работа выполнялась в рамках Государственного задания Института спектроскопии РАН (А.О.С., И.Ю.Е., А.А.Г., А.В.Н.).

1. T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, and U.P. Wild, *Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy*, Weinheim; Cambridge: VCH. 1997.
2. M. Orrit and W.E. Moerner, *High Resolution Single-Molecule Spectroscopy in Condensed Matter*, in *Physics and Chemistry at Low Temperatures*, ed. by L. Khriachtchev, Pan Stanford Publishing, Singapore (2011).
3. A. V. Naumov, *Physics-Uspekhi* **56**, 605 (2013).
4. K. K. Rebane, *J. Luminescence* **100**, 219 (2002).
5. S. V. Orlov, A. V. Naumov, Y. G. Vainer, and L. Kador, *J. Chem. Phys.* **137**, 194903 (2012).
6. A. V. Naumov, Y. G. Vainer, M. Bauer, and L. Kador, *Phys. Stat. Sol. B-Basic Research* **241**, 3487 (2004).
7. I. S. Osad'ko, *Selective Spectroscopy of Single Molecules*, Springer (2003).
8. S. Saikan, A. Imaoka, Y. Kanematsu, K. Sakoda, K. Kominami, and M. Iwamoto, *Phys. Rev. B* **41**, 3185 (1990).
9. A. V. Naumov, I. Y. Eremchev, and A. A. Gorshchev, *European Physical Journal D* **68**, 348 (2014).
10. J. F. Gebbia, M. A. Ramos, D. Szewczyk, A. Jezowski, A. I. Krivchikov, Y. V. Horbatenko, T. Guidi, F. J. Bermejo, and J. L. Tamarit, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 215506 (2017).
11. Y. G. Gorbunova, A. Martynov, P. Stuzhin, and O. I. Koifman, *Macrocyclics* **10**, 400 (2017).
12. A. M. Chizhik, R. Jager, A. I. Chizhik, S. Bar, H. G. Mack, M. Sackrow, C. Stanciu, A. Lyubimov, M. Hanack, and A. J. Meixner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1722 (2011).
13. B. Doppagne, M. C. Chong, E. Lorchat, S. Berciaud, M. Romeo, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 127401 (2017).
14. A. Starukhin, A. Shulga, J. Sepiol, R. Kolos, V. Knyukshto, A. Renn, and U. P. Wild, *Chem. Phys.* **285**, 121 (2002).
15. M. A. Ramos, T. P. Perez-Castaneda, R. J. Jimenez-Rioboo, C. Rodriguez-Tinoco, and J. Rodriguez-Viejo, *Low Temperature Phys.* **41**, 412 (2015).
16. R. P. Linstead and M. Whalley, *J. Chemical Society (Resumed)*, 4839 (1952).
17. A. A. Gorshchev, A. V. Naumov, I. Y. Eremchev, Y. G. Vainer, L. Kador, and J. Kohler, *Chem. Phys. Chem.* **11**, 182 (2010).
18. Y. I. Sobolev, A. V. Naumov, Y. G. Vainer, and L. Kador, *J. Chemical Phys.* **140**, 204907 (2014).
19. T. L. Reinecke, *Solid State Commun.* **32**, 1103 (1979).
20. A. V. Naumov, Y. G. Vainer, M. Bauer, and L. Kador, *J. Chemical Phys.* **116**, 8132 (2002).
21. I. Y. Eremchev, Y. G. Vainer, A. V. Naumov, and L. Kador, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1843 (2011).
22. Y. G. Vainer, A. V. Naumov, M. Bauer, and L. Kador, *Optics and Spectroscopy* **94**, 873 (2003).

23. A. Sigl, C. Scharnagl, J. Friedrich, A. Gourdon, and M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **128**, 044508 (2008).
24. I.Y. Eremchev, Y.G. Vainer, A.V. Naumov, and L. Kador, *Phys. Solid State* **55**, 710 (2013).
25. R. Kunz, K. Timpmann, J. Southall, R.J. Cogdell, A. Freiberg, and J. Kohler, *Biophysical J.* **106**, 2008 (2014).
26. I.Y. Eremchev, A.V. Naumov, Y.G. Vainer, and L. Kador, *J. Chemical Phys.* **130**, 184507 (2009).
27. I. Renge, *J. Chemical Phys.* **106**, 5835 (1997).