

УДК 535.2

ПАРАМЕТРЫ КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ НИЗКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД В СТЕКЛАХ: ИЗМЕРЕНИЕ МЕТОДАМИ ФОТОННОГО ЭХА И СПЕКТРОСКОПИИ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2006 г. А. В. Наумов, Ю. Г. Вайнер

Институт спектроскопии РАН, Троицк
e-mail naumov@isan.troitsk.ru

Проведено сравнение результатов экспериментальных исследований квазилокальных низкочастотных колебательных мод (НЧМ) в аморфном полимере методами спектроскопии одиночных молекул и фотонного эха при низких температурах. Показано, что индивидуальные параметры НЧМ в аморфном полимере имеют значительное распределение, что можно рассматривать как непосредственное доказательство локализованной природы НЧМ в полимерных стеклах.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проявляется все больший интерес к исследованиям динамики сложных молекулярных систем и, в частности, органических стекол, полимеров, биологических сред. Все эти среды характеризуются наличием локальной неупорядоченности. Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования динамики неупорядоченных твердых тел, микроскопическая природа низкоэнергетических возбуждений в таких средах остается неизвестной. Теории базируются на феноменологических моделях и применимы в узких температурных и временных диапазонах. В частности, аномальные свойства стекла описываются в рамках модели двухуровневых систем (ДУС) [1, 2], которая применима лишь при температурах ниже 2–3 К. Динамические явления в стеклах в диапазоне температур от нескольких Кельвин до нескольких десятков Кельвин объясняют наличием в стеклах дополнительно к акустическим фононам и ДУС еще одного типа низкоэнергетических возбуждений – квазилокальных низкочастотных колебательных мод [3, 4]. Имеющаяся экспериментальная информация об этих возбуждениях ограничена. Из того, что НЧМ – это локализованные низкоэнергетические возбуждения, следует, что исследования, направленные на выяснение их микроскопической природы и свойств, чрезвычайно важны. Информация может быть получена с использованием техники спектроскопии одиночных молекул (СОМ). Возможность измерения оптических спектров одиночных хромофорных молекул (ОМ), помещенных в качестве спектрального зонда в прозрачные твердотельные матрицы, появилась недавно [5, 6]. Этот метод дает возможность исследовать ближайшее окружение одиночной молекулы в масштабе нескольких нанометров, что открывает возможности для исследования конденсированного состояния

вещества (см. [7, 8] и ссылки там). Одно из принципиальных преимуществ метода СОМ – возможность полностью устранить усреднение по ансамблю хромофорных молекул; СОМ позволяет устранить усреднение по ансамблю локализованных возбуждений и получить информацию об одиночных ДУС [9, 10] и НЧМ [11–13].

Техника фотонного эха (ФЭ) [14, 15] дает возможность полностью отказаться от временного усреднения и достичь ультравысокого временного разрешения (вплоть до единиц фемтосекунд). Использование метода ФЭ позволяет получить информацию о динамических процессах в твердом теле, обусловленных быстрыми динамическими процессами, в частности оптической дефазировкой, вызываемой элементарными возбуждениями фоннного типа (например, НЧМ), и отделить их от медленных процессов с участием ДУС.

В работе представлен краткий анализ результатов измерений параметров НЧМ в одном и том же примесном аморфном полимере, проведенных с использованием методов спектроскопии одиночных молекул [12, 13] и фотонного эха [16, 17]. Исследования проводили на примере аморфной матрицы полиизобутилена (ПИБ), допированной молекулами тетра-терт-бутилтеррилена (ТБТ).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОДНОРОДНОЙ ШИРИНЫ БФЛ

Ценная информация о процессах фазовой релаксации в примесных системах содержится в температурной зависимости обратного времени оптической дефазировки T_2 (которое можно рассматривать как ширину бесфоннной линии (БФЛ), соответствующей чисто электронному переходу в примесных молекулах). Анализ зависимостей, выполненный нами [16–18] с использованием техники ФЭ для многих примесных аморфных систем, позволил четко разделить температурные области, где

преобладают различные механизмы дефазировки (уширения БФЛ): от взаимодействия примеси с ДУС (при T меньше 2–4 К) и от взаимодействия примеси с НЧМ (от 2–4 К до нескольких десятков градусов Кельвина). Показано, что температурная зависимость однородной ширины линии (обратного времени дефазировки) хорошо описывается формулой [18]:

$$\Gamma_{\Phi\Omega}(T) = \Gamma_0 + bT^\alpha + w \frac{\exp(-\Delta E/kT)}{[1 - \exp(-\Delta E/kT)]^2}, \quad (1)$$

где первое слагаемое $\Gamma_0 = 1/2\pi T_1$ – естественная ширина БФЛ, второе – уширение БФЛ от взаимодействия примеси с ДУС и третье – дефазировку вследствие взаимодействия хромофора с локальным колебанием с некоторой эффективной частотой ΔE .

Высокотемпературная (от нескольких Кельвин и выше) часть температурной зависимости обратного времени оптической дефазировки, измеренной методом ФЭ, несет интересную информацию о спектральной динамике изучаемой среды. Делаются успешные попытки описания процессов дефазировки, вызываемой взаимодействием электронных переходов хромофорных молекул с НЧМ матрицы, с использованием данных о распределении плотности НЧМ, полученных в экспериментах по спектроскопии низкочастотного комбинационного рассеяния света [19–21] и неупругого нейтронного рассеяния. В последние годы для объяснения процессов оптической дефазировки в обсуждаемом диапазоне температур применяют модель мягких потенциалов [21–23], что позволяет рассматривать процессы уширения линий как при низких, так и при более высоких (вплоть до десятков Кельвин) T в рамках единого подхода. Исследования дают лишь опосредованную информацию о природе НЧМ в стеклах (например, об энергетическом спектре НЧМ) и ничего не говорят о микроскопической природе возбуждений (например, об индивидуальных параметрах НЧМ).

СПЕКТРЫ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ В ПРИМЕСНЫХ СТЕКЛАХ И КВАЗИЛОКАЛЬНЫЕ НЧМ

Многочисленные исследования показывают, что спектры ОМ в аморфных матрицах при низких температурах могут быть сложными (асимметричными, состоящими из нескольких пиков) и меняются во времени вследствие динамических процессов в случайных окружениях хромофоров. Взаимодействие хромофорной молекулы с малым числом ближайших ДУС приводит к прыжкам и расщеплениям ее оптических спектров, а взаимодействие с огромным числом дальних ДУС вызывает уширение спектров. Взаимодействие хромофора с НЧМ, являющихся возбуждениями фононного типа, приводит к однородному уширению

спектров и их частотному сдвигу. О механизмах такого взаимодействия известно очень мало.

По аналогии с кристаллами уширение спектральной линии, вызванное взаимодействием примесного центра с НЧМ можно описать формулой

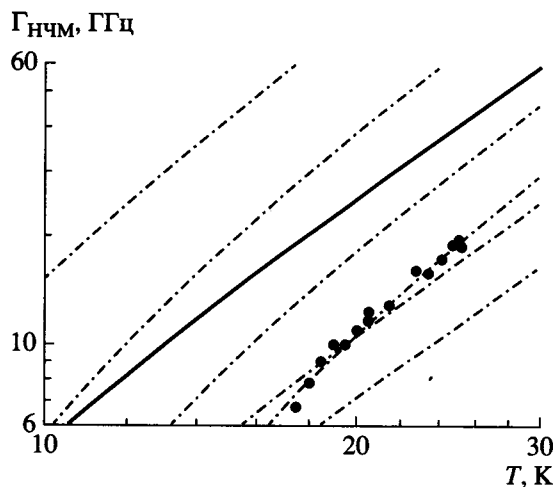
$$\Gamma_{\text{НЧМ}} = w \frac{\exp(-\Delta E/kT)}{[1 - \exp(-\Delta E/kT)]^2}, \quad (2)$$

где ΔE – энергия НЧМ, w – константа взаимодействия НЧМ–хромофор, k – постоянная Больцмана. Анализируя температурную зависимость однородной ширины линии $\Gamma(T)$ в диапазоне температур от нескольких Кельвин до нескольких десятков Кельвин, где вклад в процессы уширения спектров примесных молекул от взаимодействия с НЧМ преобладает, получим данные о локальных параметрах НЧМ.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НЧМ В АМОРФНОМ ПОЛИМЕРЕ

В ранних исследованиях измеренные температурные зависимости однородной ширины бесфонной линии в примесных стеклах обычно описывали взаимодействием примесных центров с одной-двумя изолированными низкочастотными колебательными модами в диапазоне частот порядка 10–30 см^{-1} [17, 24]. Но эксперименты по низкочастотному рассеянию света и неупругому нейтронному рассеянию, дающие непосредственную информацию об энергетическом (частотном) спектре НЧМ, не подтвердили существование таких дискретных мод. Они показали, что в аморфных твердотельных системах НЧМ имеют широкий непрерывный спектр, лежащий в частотном диапазоне вплоть до десятков обратных сантиметров и более [25, 26]. Но в большинстве исследований по ФЭ концепцию одиночной эффективной НЧМ использовали как удобный параметр, характеризующий спектр НЧМ, проявляющийся в форме температурной зависимости однородной ширины бесфонной линии в широком интервале промежуточных температур, т.е. полученную частоту НЧМ рассматривали как эффективный параметр оптической дефазировки в исследуемой системе. Параметр для исследуемой системы ТБТ/ПИБ был измерен в [16]: $\Delta E = 13.4 \text{ см}^{-1}$, вместе с эффективной константой взаимодействия хромофор–НЧМ: $w = 24.5 \text{ ГГц}$. Было интересным проанализировать, в каком соответствии находятся эти данные с индивидуальными параметрами НЧМ, полученными методом СОМ для той же системы.

В соответствии с теорией и рядом экспериментов НЧМ – локализованные низкоэнергетические возбуждения. Их размеры достаточно малы по сравнению с расстояниями между ними [28]. Итак, СОМ позволяет получить информацию о параметрах ближайших (буквально одной–двух) НЧМ. В [12, 13] измерены температурные зависимости ши-



Температурные зависимости ширины спектральных пиков для 6 одиночных молекул ТБТ в аморфном полиизобутилене (штрихпунктирные линии), полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных с использованием (2) (см. табл.). Приведены экспериментальные данные для одной из молекул (кружки). Сплошная линия – температурная зависимость обратного времени оптической дефазировки (по данным измерений методом фотонного эха [16]).

рин спектров одиночных молекул ТБТ в аморфной матрице ПИБ в температурном интервале от нескольких Кельвин до 40 К, где вклад НЧМ в процессы уширения спектральных линий преобладает. Обнаружено, что большинство температурных зависимостей моноэкспоненциальны и хорошо описываются (2) (см. рис.). Это свидетельствует о том, что в большинстве случаев уширение спектра ОМ определяется взаимодействием с одной ближайшей НЧМ (в случае двух НЧМ с разными параметрами эта зависимость была бы биэкспоненциальной). В экспериментах обнаружена значительная дисперсия индивидуальных параметров НЧМ. Так, значения энергий НЧМ, измеренные в окрестности девяти одиночных хромофорных молекул, были распределены в диапазоне значений 9–30 см⁻¹, а значения константы взаимодействия НЧМ-хромофор – от 3 до 110 ГГц:

ΔE , см ⁻¹	15	22	9.5	30	23	21	20	13	15.5
w , ГГц	105	72	3.5	73	63	108	23	10	15.8

Это можно рассматривать как прямое экспериментальное доказательство локализованной природы НЧМ в полимерных стеклах. Из этого следует, что для корректного анализа результатов, полученных в экспериментах по ФЭ, дающих усредненные значения параметров НЧМ, необходимо учитывать значительную дисперсию индивидуальных параметров НЧМ.

Заключение. Сравнились результаты экспериментальных исследований НЧМ в стеклах с использованием методов спектроскопии одиночных

молекул и фотонного эха. Обнаружено, что индивидуальные параметры НЧМ в полимерном стекле при низких температурах обладают значительной дисперсией. Этот факт можно рассматривать как непосредственное доказательство локализованной природы НЧМ в полимерных стеклах.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (гранты № 04-02-16822, 05-02-16521), (А.Н.) грант Президента РФ (МК-968.2005.2), Фонд содействия отечественной науке и INTAS (04-83-3765).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson P.W. et al. // *Phil. Mag.* 1972. V. 25. P. 1.
2. Philips W.A. // *J. Low Temp. Phys.* 1972. V. 7. P. 351.
3. Jackson B., Silbey R. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 99. P. 331.
4. Карнов В.Г., Клинггер М.И., Игнатъев Ф.Н. // *ЖЭТФ.* 1983. Т. 84. С. 760.
5. Moerner W.E., Kador L. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 2535.
6. Orrit M., Bernard J. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 2716.
7. Moerner W.E., Orrit M. // *Science.* 1999. V. 283. P. 1670.
8. Tamarat Ph., Maali A., Lounis B., Orrit M. // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. P. 1.
9. Bauer M., Kador L. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 9069.
10. Bauer M., Kador L., Naumov A.V., Vainer Yu.G. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 3836.
11. Kummer S. et al. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 7673.
12. Naumov A.V., Vainer Yu.G., Bauer M., Kador L. // *Phys. Status. Solidi (b).* 2004. V. 241. P. 3487.
13. Vainer Yu.G., Naumov A.V., Bauer M., Kador L. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 244705.
14. Kurnit N.A., Abella I.D., Hartmann S.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1964. V. 13. P. 567.
15. Манькин Э.А., Самарцев В.В. *Оптическая спектроскопия.* М.: Наука, 1984.
16. Zilker S.J., Haarer D., Vainer Yu.G., Personov R.I. // *J. Lumin.* 1998. V. 76–77. P. 157.
17. Vainer Yu.G. et al. // *J. Lumin.* 2000. V. 86. P. 265.
18. Zilker S.J., Kador L., Friebel J. et al. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 6780.
19. Vainer Yu.G., Kol'chenko M.A., Naumov A.V. et al. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 8959.
20. Вайнер Ю.Г. и др. // *ФТТ.* 2003. Т. 45. С. 215.
21. Vainer Yu.G., Kol'chenko M.A., Naumov A.V., Personov R.I. // *Phys. Status. Solidi (b).* 2004. V. 241. P. 3480.
22. Вайнер Ю.Г., Кольченко М.А., Персонов Р.И. // *ЖЭТФ.* 2001. Т. 119. С. 738.
23. Карнов В.Г. и др. // *ЖЭТФ.* 1983. Т. 84. С. 760.
24. Elschner A., Narasimhan L.R., Fayer M.D. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 171. P. 19.
25. Buchenau U., Zhou H.M., Nucker N. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 1318.
26. Surovtsev N.V., Wiedersich J., Novikov V.N. et al. // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 14888.
27. Wiedersich J., Surovtsev N.V., Rössler E. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 1143.
28. Galperin Yu.M. et al. // *Adv. Phys.* 1989. V. 38. P. 669.