

Прямое наблюдение квазилокализованной низкочастотной колебательной моды в спектре возбуждения флуоресценции одиночной примесной молекулы в полимерной матрице*

© А.О. Савостьянов^{1,2}, И.Ю. Еремчев^{1,3}, А.А. Горшелев¹, С.В. Орлов¹, А.С. Старухин⁴, А.В. Наумов^{1,3,5}

¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт (государственный университет),
141700 Долгопрудный, Россия

⁴ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

⁵ Московский педагогический государственный университет,
119991 Москва, Россия

e-mail: savostianov.a@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

Продемонстрирована возможность прямого детектирования квазилокализованного элементарного возбуждения фононного типа в полиизобутилене путем регистрации спектра возбуждения флуоресценции одиночной зондовой молекулы Mg-тетраазапорфирина в широком спектральном диапазоне при температуре 6 К. Измерены параметры квазилокализованной низкочастотной колебательной моды (НЧМ): частота (энергия) в возбужденном электронном состоянии примесной молекулы ($\omega_e = 13.94 \pm 0.21 \text{ cm}^{-1}$) и полуширина спектра НЧМ ($\gamma = 3.82 \pm 0.66 \text{ cm}^{-1}$). Измеренное значение энергии НЧМ совпадает с положением максимума бозонного пика в спектре колебательных состояний полимера, что свидетельствует о применимости приближения слабой связи к рассмотренному случаю электрон-фононного взаимодействия молекулы органического красителя с локальным окружением в полимерной матрице.

DOI: 10.21883/OS.2019.01.47053.286-18

Введение

Колебательная динамика неупорядоченных твердотельных сред (стекол) вообще и полимерных стекол в частности является предметом многочисленных исследований и дискуссий. Исследования разнообразных аморфных материалов с применением различных экспериментальных методов (в том числе с помощью неупругого нейтронного рассеяния [1,2], неупругого ядерного резонансного рассеяния [3], комбинационного рассеяния света [4–7], фотонного эха [8,9], терагерцовой спектроскопии поглощения [10]) продемонстрировали аномальный характер спектральной плотности колебательных состояний (ПКС), проявляющийся в появлении ярко выраженного асимметричного низкочастотного максимума, получившего название „бозонный пик“. Бозонный пик наблюдается для всех типов стекол, что, по видимому, означает, что его появление никак не связано с химической структурой определенного вещества, а определяется особенностями строения неупорядоченных сред на нанометровом масштабе. К настоящему времени существуют разнообразные подходы к объяснению возникновения бозонного пика, среди которых наиболь-

шее распространение получила концепция о существовании в стеклах помимо акустических фононов низкочастотных квазилокализованных колебательных мод (НЧМ) [11–14].

Среди экспериментальных методов исследования колебательной динамики стекол особое место занимает флуоресцентная спектроскопия одиночных молекул (СМОМ). В данном методе одиночные молекулы (ОМ), внедренные в исследуемую твердотельную матрицу (см. [15] и ссылки там), используются в качестве спектральных нанозондов. Чрезвычайная чувствительность бесфононных спектральных линий (БФЛ) хромофорных молекул при криогенных температурах к параметрам локального окружения позволяет исследовать колебательную динамику матрицы на масштабах от единиц до десятков нанометров, что по порядку величины соответствует рассчитанной области пространственной локализации НЧМ в стеклах [27,28].

Температурное уширение БФЛ ОМ, внедренных в полимерную матрицу, вызванное квадратичным электрон-фононным (ЭФ) взаимодействием, уже исследовалось ранее достаточно подробно [16–18]. Среди прочих поднимался вопрос о корректности применения приближения слабой связи, подразумевающего малость константы ЭФ взаимодействия и значительно упрощающего формулу, которая описывает зависимость ширины БФЛ от

* XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM-2018), August 6–12, 2018, Suzdal–Moscow, Russia.

температуры и параметров НЧМ. Как было наглядно продемонстрировано в работе [26] для ансамбля молекул, а в работе [19] для ОМ, вышеупомянутое приближение достаточно точно описывает экспериментальные зависимости лишь для определенных частот НЧМ в узком диапазоне температур. В связи с вышесказанным становится весьма актуальным вопрос о получении параметров НЧМ непосредственно из анализа фоновых крыльев (ФК), наблюдаемых в спектрах флуоресценции и спектрах возбуждения флуоресценции, в том числе и ОМ [20]. Извлеченные из эксперимента значения частоты НЧМ для основного и возбужденного электронных состояний примесной молекулы, а также значение полуширины спектра НЧМ позволяют точно вычислить величину константы квадратичного ЭФ взаимодействия, что далее может быть использовано для расчета температурной зависимости уширения БФЛ при любой силе ЭФ взаимодействия.

В настоящей работе приведены результаты измерений спектра возбуждения флуоресценции органической ОМ в полимерной матрице при криогенной температуре, которые позволили впервые наблюдать ФК и проявление одиночной НЧМ в его структуре.

Экспериментальная часть

В настоящей работе параметры НЧМ были получены напрямую из спектров возбуждения флуоресценции ОМ Mg-тетраазапорфирина (Mg-TAP), внедренных в тонкие полимерные пленки полиизобутилена (ПИБ) производства Aldrich ($M_w = 420000$ g/mol). Измерения проводились при $T = 6$ К.

Mg-TAP был синтезирован по модифицированной методике [24] и тщательно очищен хроматографически. Структура полученных соединений была установлена с помощью спектроскопии ЯМР, а чистота подтверждена методами ИК, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Полимерные пленки изготавливались посредством центрифугирования: на вращающуюся тонкую стеклянную подложку наносилась капля растворенного в 2-метилтетрагидрофуране полимера с примесью молекул Mg-TAP. Остатки растворителя удалялись из образца с помощью вакуумирования. Концентрация примесных молекул подбиралась таким образом, чтобы в поле зрения микроскопа при перестройке частоты возбуждающего лазера всегда находилось небольшое (в пределах одного-двух десятков) число люминесцирующих ОМ.

Используемая экспериментальная установка была детально описана ранее в [25]. Измерения спектров возбуждения люминесценции осуществлялись путем синхронной перестройки частоты возбуждающего лазера и детектирования стоксовой компоненты люминесценции ОМ. В работе использовался перестраиваемый лазер на красителе (Р6Ж) Coherent CR-599 с эффективной шириной линии 10 GHz (~ 0.33 cm⁻¹). Перестройка частоты лазера производилась в широком (вплоть до

4000 GHz или ~ 133 cm⁻¹) спектральном диапазоне в области 575–595 nm, что соответствует неоднородно уширенному контуру поглощения Mg-TAP в ПИБ.

Для сбора и регистрации сигнала люминесценции от ОМ использовалась схема люминесцентного микроскопа (область фокусировки $\sim 30 \times 30$ μm) с ПЗС-камерой (Andor iXon Ultra). С помощью полосового интерференционного фильтра (Semrock SR628/32) из сигнала, приходящего на камеру, выделялся спектральный диапазон 612–644 nm, в котором находится достаточно интенсивный пик вибронной полосы молекул Mg-TAP.

Светосильный микрообъектив (MellisGriot, 40X, 0.65NA) и образец были зафиксированы на специально разработанном трансляционном модуле, который помещался на штоке в измерительной камере оптического терморегулируемого He-4-криостата (RTI, Россия), позволяющего осуществлять измерения в широком температурном диапазоне вплоть до 1.6 К. Опτικο-механический транслятор обеспечивал прецизионное перемещение (в том числе при криогенных температурах) образца относительно микрообъектива в аксиальном направлении для размещения полимерной пленки в фокальной плоскости люминесцентного микроскопа.

Результаты и их обсуждение

В работе были измерены и детально исследованы более тридцати спектров возбуждения флуоресценции для электронных переходов в ОМ Mg-TAP в тонких пленках ПИБ. Помимо узких БФЛ для части спектров были обнаружены спутники: широкие спектральные пики с малой (по сравнению с БФЛ) амплитудой, совершающие с соответствующими БФЛ синхронные во времени прыжки. Данные линии были сдвинуты относительно БФЛ в область больших энергий на величине ~ 10 –20 cm⁻¹, что соответствует характерным значениям энергий НЧМ в полимерах и непосредственно в ПИБ [18]. Данные факты позволяют нам сделать предположение о том, что наблюдавшиеся спутники являются ФК в вибронной полосе исследованной ОМ. Необходимо отметить, что обнаруженные пики хорошо аппроксимируются функцией Лоренца, что отличает их от типичных ФК, наблюдавшихся во многих экспериментах с использованием стандартных методов селективной лазерной спектроскопии с ансамблевым усреднением. Для такого рода экспериментов характерны асимметричные формы ФК, содержащие хорошо различимые в спектре длинные „хвосты“, удаленные от БФЛ „на расстоянии“ в несколько десятков обратных сантиметров. Как правило, появление столь широких ФК объяснялось линейным ЭФ взаимодействием электронного перехода примесной молекулы с широким спектром акустических фононов и полностью или частично локализованных колебательных возбуждений матрицы. В нашем же случае, по всей видимости, мы имеем дело с взаимодействием ОМ с одним ярко выраженным квазилокализованным

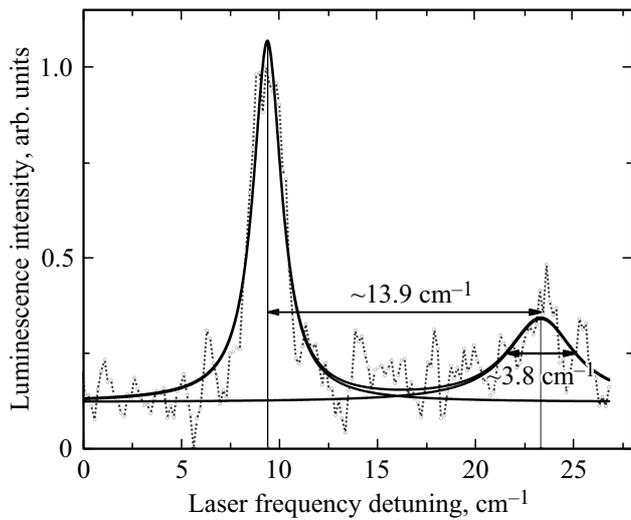


Рис. 1. Спектр возбуждения флуоресценции ОМ Mg-TAP в тонкой пленке ПИБ. БФЛ и ФК аппроксимированы с помощью функции Лоренца. Полуширина спектра НЧМ $\gamma \approx 3.8 \text{ cm}^{-1}$, частота $\omega_e \approx 13.9 \text{ cm}^{-1}$.

колебанием [21]. При этом влияние всех остальных элементарных возбуждений фононного типа оказывается малым вследствие весьма низкой температуры (6 К).

На рис. 1 показан спектр возбуждения флуоресценции ОМ Mg-TAP в ПИБ, содержащий БФЛ и ФК. Измеренный спектр был аппроксимирован с помощью двух функций Лоренца. Полученные в результате аппроксимации значения полуширины БФЛ и ФК составили $\Gamma_{ZPL} = 1.43 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$ и $\gamma = 3.82 \pm 0.66 \text{ cm}^{-1}$ соответственно (значения получены с учетом вклада от аппаратной функции лазера). Частота НЧМ в возбужденном электронном состоянии (сдвиг максимума ФК относительно БФЛ) составила значение $\omega_e = 13.94 \pm 0.21 \text{ cm}^{-1}$. Необходимо отметить, что измеренное значение Γ_{ZPL} значительно превосходит (в $\sim 5\text{--}50$ раз) ширины БФЛ, наблюдаемых ранее в ПИБ для ОМ тетра-трет-бутилтеррилена (ТБТ) и дибензоанттрена (ДБАТТ) [18]. Есть все основания предположить, что столь значительные отличия связаны с большим вкладом быстрой (по сравнению с характерным временем измерения) спектральной диффузии в уширение БФЛ.

Полученное в результате аппроксимации значение частоты НЧМ хорошо согласуется с данными, полученными ранее различными экспериментальными методами для ПИБ. Так, на рис. 2 показаны: энергетический спектр НЧМ, полученный из анализа измеренных зависимостей температурного уширения БФЛ (с использованием приближения слабой связи) для 155 молекул ДБАТТ и 281 молекулы ТБТ в ПИБ [18]; значение „эффективной“ фонной моды, измеренное с помощью метода фотонного эха для системы ТБТ/ПИБ [8]; бозонный пик, измеренный методом неупругого нейтронного рассеяния для чистого ПИБ без примесей [2]. Для удобства ПКС

приведена в нормированном виде ($g(\omega)/\omega^2$), чтобы наглядно продемонстрировать вклад в ПКС акустических фононов, чей спектр описывается функцией Дебая (пунктирная линия на рисунке).

Как хорошо видно из рис. 2, измеренный в эксперименте спектр одиночной НЧМ в полной мере соответствует диапазону энергий, в котором расположен бозонный пик для исследованного материала ПИБ. Найденное нами значение ω_e соответствует положению максимума бозонного пика, измеренного как для чистого, так и для примесного ПИБ. Этот результат свидетельствует о том, что внедренная примесная ОМ не оказывают значительного влияния на локальную колебательную динамику (как это было показано ранее в [18]).

Однородное уширение БФЛ ОМ Γ_{Phon} , вызванное квадратичным ЭФ взаимодействием, может быть описано в общем виде с помощью общей формулы, полученной Осадько [21] и позднее подтвержденной Скиннером и Хсу [22,23]:

$$\Gamma_{\text{Phon}} = \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \ln[1 + 4n(\omega)(n(\omega) + 1)W^2\Gamma^e(\omega)\Gamma^g(\omega)], \quad (1)$$

где $n(\omega)$ — бозе-фактор, W — константа квадратичного ЭФ взаимодействия, Γ^g и Γ^e — спектральные ПКС (фононов) соответственно для основного и возбужденного состояний примесных молекул. В случае взаимодействия электронного перехода примесной ОМ с квазилокализованным колебанием функция $\Gamma^g(\omega)$ обычно описывается функцией Лоренца, при этом значение W определяется

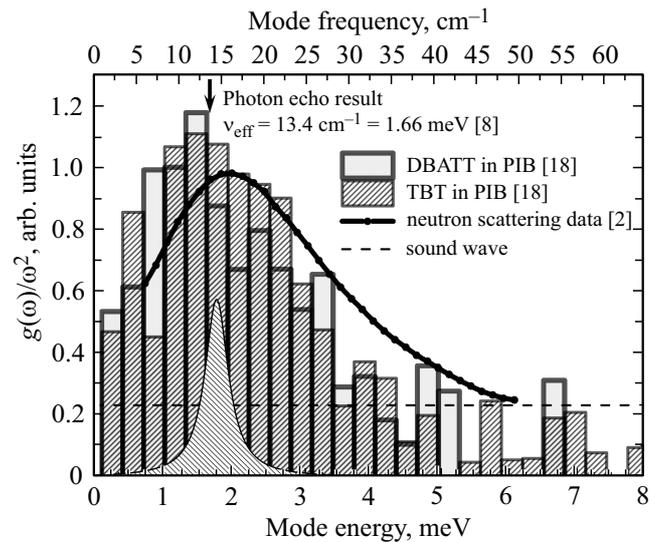


Рис. 2. Энергетический спектр НЧМ в ПИБ в нормированном виде $g(\omega)/\omega^2$ получен в различных экспериментах (подробности в тексте). Лоренцев профиль соответствует параметрам одиночной НЧМ, полученным из анализа спектров возбуждения флуоресценции Mg-TAP в ПИБ. Штрихованная прямая — плотность колебательных мод в приближении Дебая.

только параметрами НЧМ:

$$W = \frac{\omega_e^2 - \omega_g^2}{2}, \quad (2)$$

где ω_g и ω_e — частоты НЧМ в основном и возбужденном состояниях молекулы.

Универсальность выражения (1) состоит в том, что оно справедливо при любой силе ЭФ взаимодействия и любых температурах в отличие от широко используемого приближения слабой связи, при котором формула (1) значительно упрощается:

$$\Gamma_{\text{Phon}} = B \frac{\exp(-\hbar\omega/kT)}{[1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^2}, \quad (3)$$

где $B = W^2/\gamma\omega^2$, γ — ширина спектра НЧМ. Критерий применимости такого приближения — $b \ll 1$, где b — безразмерная константа связи, равная $b = W/\gamma\omega$. Частота $\omega = \omega_g \approx \omega_e$.

В общем случае частоты ω_g и ω_e заметно отличаются. Для того чтобы однозначно вычислить однородное уширение БФЛ по формуле (1), необходимо знать частоты НЧМ и для основного, и для возбужденного состояний примесной молекулы, что возможно при измерении сопряженных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции примесной ОМ. Подобный эксперимент ранее был проведен для ансамбля молекул 3,4,5,6-дибензпирена в н-октане [26]. Было показано, что даже в случае значительного ансамблевого усреднения, существует возможность нахождения всего набора параметров ω_g , ω_e , γ , что далее позволяет рассчитать температурное уширение БФЛ, вызванное ЭФ взаимодействием.

В нашем случае показано, что такие параметры могут быть напрямую измерены и для примесной ОМ, взаимодействующей с локальным окружением в полимерной матрице. При этом доминирующим оказывается влияние одиночной квазилокализованной НЧМ. Следует также отметить, что измеренное значение ω_e позволяет сделать вывод о справедливости приближения слабой связи для рассмотренного случая, поскольку ω_e соответствует положению максимума бозонного пика, измеренного для чистого ПИБ, т.е. $\omega_e \approx \omega_g$.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность прямого детектирования квазилокализованной колебательной НЧМ в спектре возбуждения флуоресценции ОМ Mg-TAP в прозрачной тонкой пленке аморфного полиизобутилена с использованием техники криогенной флуоресцентной спектроскопии. Спектр НЧМ удовлетворительно описывается функцией Лоренца, что дает возможность определить параметры этого элементарного возбуждения: частоту (энергию) НЧМ для возбужденного электронного состояния примесной молекулы ($\omega_e = 13.94 \pm 0.21 \text{ cm}^{-1}$), а также ширину спектра НЧМ ($\gamma = 3.82 \pm 0.66 \text{ cm}^{-1}$). Измеренные параметры могут быть использованы в расчетах уширения БФЛ примесной молекулы вследствие квадратичного ЭФ

взаимодействия. Полученное значение частоты НЧМ ω_e соответствует положению максимума в энергетическом спектре (плотности) колебательных состояний в низкотемпературном ПИБ, независимо измеренном ранее с использованием других методов. Этот факт свидетельствует о применимости приближения слабой связи ЭФ взаимодействия к рассмотренному случаю примесной ОМ Mg-TAP, взаимодействующей с локальным окружением матрицы ПИБ.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН I.7 „Актуальные проблемы фотоники, зондирование неоднородных сред и материалов“. Часть работы (А.С.С) выполнена при поддержке программы „Горизонт-2020“. Работа российских авторов проводилась в рамках выполнения Государственного задания Института спектроскопии РАН.

Список литературы

- [1] Buchenau U, Prager M, Nücker N, Dianoux A.J, Ahmad N, Phillips W.A // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 5665.
- [2] Inoue K., Kanaya T., Ikeda S., Kaji K., Shibata K., Misawa M., Kiyonagi Y. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5332.
- [3] Sette F., Krisch M.H., Masciovecchio C., Ruocco G., Monaco G. // Science. 1998. V. 280. P. 1550.
- [4] Shuker R., Gammo R. W. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 222.
- [5] Brodin A., Börjesson L., Engberg D., Torell L.M., Sokolov A.P. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 11511.
- [6] Wiedersich J., Surovtsev N.V., Rössler E. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1143.
- [7] Hehlen B., Courtens E., Vacher R., Yamanaka A., Kataoka M., Inoue K. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 5355.
- [8] Vainer Y.G., Kol'chenko M.A., Naumov A.V., Personov R.I., Zilker S.J. // J. Lumin. 2000. V. 86. P. 265.
- [9] Vainer Y.G., Kol'chenko M.A., Naumov A.V., Personov R.I., Zilker S.J., Haarer D. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 8959.
- [10] Nifitaly M., Miles R.E. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. P. 3341.
- [11] Graebner J.E., Golding B., Allen L.C. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 5696.
- [12] Duval E., Boukenter A., Achibat T. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 10227.
- [13] Laird B.B., Schober H.R. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 636.
- [14] Buchenau U, Galperin Yu.M., Gurevich V.L., Schober H.R. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 5039.
- [15] Наумов А.В. // УФН. 2013. Т. 183. Вып. 6. С. 633–652.
- [16] Naumov A.V., Vainer Y.G., Kador L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 145501.
- [17] Vainer Y.G., Naumov A.V., Kador L. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 224202.
- [18] Eremchev I.Y., Naumov A.V., Vainer Y.G., Kador L. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 184507.
- [19] Naumov A.V., Vainer Y.G., Kador L. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 132201.
- [20] Савостьянов А.О., Еремчев И.Ю., Горшелев А.А., Наумов А.В., Старухин А.С. // Письма в ЖЭТФ. 2018. № 107. С. 426.

- [21] *Осадько И.С.* Квантовая динамика молекул, взаимодействующих с фотонами, фононами и туннельными системами. М.: Физматлит, 2017. 368 с.
- [22] *Hsu D., Skinner J.L.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5471.
- [23] *Hsu D., Skinner J.L.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 2097.
- [24] *Linstead R.P., Whalley M.* // J. Chem. Soc. (Resumed). 1952. P. 4839.
- [25] *Naumov A., Eremchev I.Y., Gorshchev A.A.* // Eur. Phys. J. D. 2014. V. 68. P. 348.
- [26] *Кортаев О.Н., Калитеевский М.Ю.* // ЖЭТФ. 1980. № 79. С. 439.
- [27] *Schober H.R., Oligschleger C.* // Phys.Rev. B. 1996. V. 53. P. 11469.
- [28] *Schober H.R.* // J. Non-Cryst. Sol. 2002. V. 307. P. 40.