

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА С ДВУХУРОВНЕВЫМИ СИСТЕМАМИ В СТЕКЛАХ И ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

© 2012 г. М. А. Михайлов, канд. физ.-мат. наук; Д. А. Яшкина, студентка

Московский педагогический государственный университет, Москва

E-mail: mmihail66@yandex.ru

На основе сравнительного анализа формул стохастической и динамической теорий для однородной оптической полосы примесного центра исследованы взаимодействия примесного центра с туннельными возбуждениями, которые существуют в стеклах и полимерах. Показано, что формулы динамической теории позволяют выяснить вклад в эффект спектральной диффузии от отдельных групп двухуровневых систем и судить о характере взаимодействия примесного центра с туннельными возбуждениями в стеклах и полимерах.

Ключевые слова: примесный центр, спектральная диффузия, двухуровневая система.

Коды OCIS: 300.0300

Поступила в редакцию 30.01.2012

Введение

Полимеры и стекла являются метастабильными системами, для которых характерны различные процессы релаксации – от сверхбыстрых (короче нескольких пикосекунд) до сверхмедленных (несколько недель и даже месяцев). Процессы релаксации сопровождаются взаимодействием примесной молекулы (примесного центра) с туннельными возбуждениями, существующими в стеклах и полимерах [1]. Такие возбуждения могут быть описаны с помощью модели двухуровневых систем (ДУС). Согласно этой модели в стеклах и полимерах имеются системы (атомы, ионы, молекулы или их группы), которые могут находиться в двух устойчивых состояниях, разделенных между собой потенциальным барьером. Такая система моделируется двухъямным потенциалом, а ее два низших энергетических уровня образуют ДУС. Переходы с одного энергетического уровня на другой при низких температурах в системе осуществляются квантовомеханическим туннелированием.

При низких температурах плотность состояний ДУС превышает плотность состояний фононов. Поэтому они в основном определяют низкотемпературные свойства стекол и полимеров [2].

Наличие ДУС в стеклах и полимерах приводит, в частности, к явлению спектральной диффузии (СД), которая в последнее время

привлекает все большее внимание как экспериментаторов, так и теоретиков [3–9]. Под СД понимается зависимость оптической линии примесного центра (ее полуширины и резонансной частоты) от характерного времени эксперимента. Проявляет себя СД в спонтанном уширении во времени провалов, выжигаемых в сильно неоднородно уширенных оптических полосах примесных центров [8], в сигнале долгоживущего стимулированного фотонного эха – зависимости времени оптической дефазировки T_2 от длительности паузы t_w между вторым и третьим лазерными импульсами [9] и др.

Явление СД может быть описано как на основе стохастических теорий [10–12], так и на основе динамической теории [1, 13]. В настоящей работе проведен сравнительный анализ стохастического и динамического подходов, который позволяет выделить ряд существенных особенностей взаимодействия примесного центра с матрицей твердого раствора.

Основные формулы для оптической полосы примесного центра (стохастический и динамический подходы)

Форма оптической полосы примесного центра может быть выражена через преобразование Фурье дипольного коррелятора – $\langle d(t)d(0) \rangle = d^2 I(t)$

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (1)$$

Если примесный центр не взаимодействует с матрицей раствора, то $I(t) \sim \exp(-i\omega_0 t)$ и, следовательно, $I(\omega) \sim \delta(\omega - \omega_0)$. Полоса имеет дельтаобразную форму. Уширение линии отсутствует.

Конечное время жизни примесного центра в возбужденном состоянии по отношению к спонтанному радиационному переходу в основное состояние определяет конечную ширину линии, которая не зависит от температуры и времени (естественная ширина линии).

Взаимодействие примесного центра с матрицей раствора вызывает дополнительное уширение оптической линии и ее сдвиг относительно шкалы частот, которые, вообще говоря, зависят от температуры и времени.

Полуширина линии рассчитывается как

$$\gamma(T, t_w) = 2/T_2(T, t_w) = 2/T_2^*(T, t_w) + 1/T_1. \quad (2)$$

Здесь константа T_1 описывает энергетическую релаксацию в системе (релаксацию атомной населенности), которая обусловлена спонтанными радиационными переходами (T_1 -процессами). Константа $T_2^*(T, t_w)$, зависящая от температуры T и характерного времени эксперимента t_w , описывает вклад взаимодействия примесного центра с матрицей раствора в фазовую релаксацию системы.

Вычисление уширения оптической линии и ее сдвига за счет взаимодействия примесного центра с матрицей раствора зависит от выбора используемой модели взаимодействия.

Согласно стохастическому подходу решающий вклад в СД вносят спонтанные релаксации ДУС. Под их влиянием резонансная частота ω_0 электронного перехода примеси между основным и возбужденным состояниями флуктуирует, что приводит к уширению во времени оптической полосы.

Предположим, что примесный центр взаимодействует только с одной ДУС. За счет этого взаимодействия резонансная частота ω_0 изменяется и становится равной $\omega_0 + \Delta$. В этом случае

$$I(t) = \exp(-i\omega_0 t)(1 - \rho) + \exp[-i(\omega_0 + \Delta)t]\rho. \quad (3)$$

Здесь ρ – вероятность обнаружения частоты $\omega_0 + \Delta$. Очевидно, $(1 - \rho)$ определяет вероятность обнаружения значения ω_0 .

Если примесный центр взаимодействует одновременно с несколькими ДУС, то формулу (3) следует заменить на следующую:

$$I(t) = \exp(-i\omega_0 t) \prod_j^N \{1 - \rho_j [1 - \exp(-i\Delta_j t)]\}. \quad (4)$$

Здесь Δ_j – сдвиг линии вследствие взаимодействия примесного центра с j -ой ДУС, N – количество ДУС, с которыми взаимодействует примесный центр. Формула (4) является основополагающей формулой для всех стохастических теорий. В дальнейшем ее применении считается, что константа релаксации j -ой ДУС $R_j \neq 0$ и вероятность ρ_j зависит от характерного времени эксперимента $\rho_j = \rho_j(t_w)$

$$\rho_j(t_w) = f(\varepsilon_j) + [\rho_j(0) - f(\varepsilon_j)] \exp(-R_j t_w), \quad (5)$$

где

$$f(\varepsilon_j) = [\exp(\varepsilon_j/kT) + 1]^{-1} \quad (6)$$

есть конечная вероятность обнаружения j -го туннелона (возбуждение с энергией ε_j в j -й ДУС) в системе.

Если считать, что примесный центр взаимодействует с большим числом ДУС и взаимодействие носит диполь–дипольный характер, то из данных формул следует выражение для полуширины оптической линии [9]

$$\Gamma_s/2 = \sum_j \rho_j(t_w) = \int [N(\varepsilon, R) f(\varepsilon) [1 - \exp(-R t_w)] d\varepsilon dR, \quad (7)$$

и оптическая линия примесного центра имеет лоренцевский вид.

Таким образом, вклад в уширение оптической полосы обусловлен взаимодействием примесного центра с большим количеством ДУС, который создается произведением в формуле (4). Такая ситуация наблюдается в целом ряде экспериментов по выжиганию оптических провалов, где в процессе участвует большое количество примесных центров [8].

В динамической теории [1, 6, 7, 13] эволюция системы примесный центр–матрица раствора определяется ее гамильтонианом и матрицей плотности. Матрица плотности системы в предположении, что туннельные возбуждения в ДУС являются статистически независимыми, имеет вид

$$\rho(t_w, T) = \prod_j \rho_j(t_w, T), \quad (8)$$

где

$$\rho_j(t_w, T) = [1 - \rho_j(t_w, T)] C_j^+ + \rho_j(t_w, T) C_j, \quad (9)$$

и $\rho_j(t_w, T)$ определяется формулой (5). Здесь C_j^+ , C_j – фермиевские операторы рождения и уничтожения возбуждения в j -ой ДУС.

Рассмотрим гамильтониан системы. В основном состоянии возьмем его в виде

$$H^g = \sum_j \varepsilon_j C_j^+ C_j + H_{\text{rel}}, \quad (10)$$

где оператор H_{rel} описывает механизм релаксации туннельных возбуждений.

При электронном возбуждении гамильтониан системы изменяется и записывается как

$$H^e = E_0 B_0^+ B_0 + \sum_j E_j B_j^+ B_j + H^g + D + M. \quad (11)$$

Здесь E_0 , B_0^+ , B_0 – соответственно, энергия электронного возбуждения примесного центра и операторы рождения и уничтожения данного возбуждения, E_j , B_j^+ , B_j – соответствующие энергии и операторы электронного возбуждения в j -ой ДУС. Взаимодействие примесного центра с туннельными возбуждениями (электрон–туннельное взаимодействие) в двухуровневых системах состоит из двух слагаемых – диагонального по электронным индексам

$$D = B_0^+ B_0 \sum_j \Delta_j C_j^+ C_j \quad (12)$$

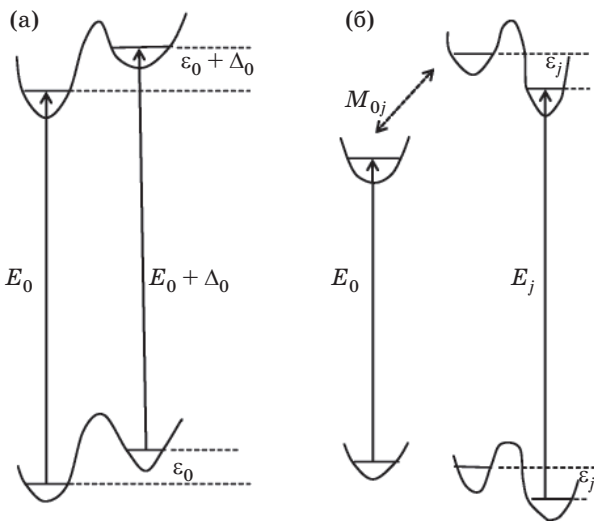
и недиагонального

$$M = \sum_j M_{0j} (B_0^+ B_j C_j + B_0 B_j^+ C_j^+). \quad (13)$$

Здесь Δ_j описывает добавку к туннельной энергии ε_j при электронном возбуждении примеси (рисунок).

Выражение, описывающее форму оптической полосы поглощения примесного центра, представляется как следующее:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(i\omega t) I(t, t_w, T), \quad (14)$$



Диагональное (а) и недиагональное (б) взаимодействия примесного центра с ДУС.

где

$$I(t, t_w, T) = \text{Sp}[\rho(t_w, T)(d, E) \exp(-iH^e t)(d, E) \exp(iH^g t)]. \quad (15)$$

Здесь

$$(d, E) = -i\Lambda(B_0 - B_0^+) \quad (16)$$

– оператор взаимодействия примесного центра с электромагнитной волной, Sp – означает сумму диагональных элементов, t – время, по которому идет интегрирование.

Вычисление формулы (15) дает следующий результат [7]:

$$I(t, t_w, T) = \exp[-i(\omega_0 + \delta)t - \Gamma_d/2] \prod_j \times \{1 - \rho_j \Delta_j [1 - \exp(-i\Delta_j - R_j t)] (\Delta_j - iR_j)^{-1}, \quad (17)$$

где

$$\delta(t_w, T) = \sum_j \Delta_j R_j^2 \rho_j (1 - \rho_j) (\Delta_j^2 + R_j^2)^{-1}, \quad (18)$$

$$\Gamma_d(t_w, T)/2 = \sum_j \Delta_j^2 R_j \rho_j (1 - \rho_j) (\Delta_j^2 + R_j^2)^{-1}. \quad (19)$$

Здесь ρ_j зависит от t_w и T .

Формулы (17)–(19) являются основополагающими для анализа оптической полосы примесного центра и взаимодействия примесного центра с матрицей раствора.

Анализ формул стохастической и динамической теории

Формулы (17)–(19) динамической теории позволяют отдельно рассматривать вклад в уширение оптической полосы примесного центра ДУС, близко расположенных от примесного центра, и удаленных от него ДУС.

Рассмотрим диагональное взаимодействие (12) и его влияние на оптическую полосу.

При $R_j = 0$ формулы динамической теории воспроизводят результаты стохастической теории (4). Однако в этом случае мы не можем считать, что вероятность ρ_j зависит от времени, как это делается в стохастической теории. Следовательно, вероятности ρ_j следует рассматривать как независимые от времени. Таким образом, формулы (4) и (7) не согласованы полностью. Покажем с помощью формул динамической теории, что выражения (4) и (7), однако, могут быть использованы при описании оптической полосы примесного центра. Для этого следует рассмотреть вклад различных ДУС в формулу (17).

Рассмотрим вклад ДУС в произведение в формуле (17). Большинство ДУС располага-

ются вдали от примесного центра. Поэтому они имеют малые значения Δ_j . При $R_j \neq 0$ и малых Δ_j произведение в формуле (17) равно единице, поскольку

$$\Delta_j/(\Delta_j - iR_j) \rightarrow 0, \quad (20)$$

так как $\Delta_j \rightarrow 0$. Видно, что далекие от примесного центра ДУС не вносят вклада в произведение в формуле (17). Назовем их ДУС первой группы. Именно такие ДУС играли существенную роль в стохастической теории и при усреднении давали в результате уширение оптической линии примесного центра (7). Ко второй группе отнесем ДУС, которые сильно связаны с примесным центром и располагаются вблизи него. Для малого количества таких ДУС переход от суммирования к интегрированию по пространству в формуле (7) оказывается несправедлив. При этом формула (4) остается в силе. Но ее следует использовать в случаях, когда примесный центр сильно взаимодействует с близлежащими ДУС и когда $R_j \rightarrow 0$. Для таких ДУС

$$\Delta_j > \Gamma_m, \quad (21)$$

где Γ_m – полная полуширина чисто электронной линии, обусловленная всеми механизмами уширения. Такое взаимодействие примесного центра с ДУС второй группы приводит не к уширению во времени оптической полосы примесного центра, а к “скачкам” резонансной частоты линии между двумя или несколькими положениями относительно шкалы частот. Подобное поведение оптической полосы примесного центра неоднократно наблюдалось в экспериментах [3, 5].

Рассмотрим теперь вклад ДУС первой и второй групп на экспоненциальный множитель в формуле (17). Для такого анализа разобьем каждую из сумм (18) и (19) на две суммы

$$\sum_j \dots = \sum_n \dots + \sum_1 \dots \quad (22)$$

В первой сумме осуществляется суммирование по ДУС первой группы (удаленные ДУС), во второй – суммирование по ДУС второй группы (близлежащие ДУС).

ДУС второй группы, в которых выполняется соотношение (21) и $R_j \rightarrow 0$ (долгоживущие туннелоны), не вносят вклад в сдвиг и изменение полуширины линии (напомним, они приводят к “скачкам” резонансной частоты). Короткоживущие туннелоны быстро релаксируют, и для них $\rho_j(0) = f_j(0)$. Сдвиг и полуширина линии, обусловленные взаимодействием с такими туннелонами, не зависят от времени и не

равны для разных примесных центров вследствие различного локального окружения. Они зависят от температуры, и именно они исследовались ранее в рамках динамической теории на предмет температурного уширения [14].

ДУС первой группы очень много. Поэтому их влияние на сдвиг и ширину полосы не зависит от локального окружения примесного центра. Пренебрегая ρ_j^2 в формуле (19), получим

$$\Gamma_d(t_w, T)/2 = \sum_j \Delta_j^2 R_j \rho_j (\Delta_j^2 + R_j^2)^{-1} = [d\varepsilon dRN(\varepsilon, R) [1 - \exp(-Rt_w)]/f(\varepsilon)I(R), \quad (23)$$

где

$$I(R) = Rn_0 \int dr \Delta^2(r) [\Delta^2(r) + R^2]^{-1}. \quad (24)$$

Здесь n_0 – объемная плотность ДУС. В случае диполь–дипольного взаимодействия примесный центр–ДУС интеграл в формуле (24) практически не зависит от R , и мы получаем формулу (7) стохастической теории. Следовательно, формулы стохастической и динамической теорий дают одинаковые результаты для ширины линии, обусловленной взаимодействием примесного центра с удаленными от него ДУС. Формула (7) стохастической теории может быть использована для описания временного поведения ширины провалов [8].

Рассмотрим теперь влияние на оптическую полосу примесного центра недиагонального взаимодействия M (13). Его влияние на оптическую полосу можно учесть с помощью теории малых возмущений по малому параметру

$$M_{0j}/|E_0 - E_j| \lll 1, \quad (25)$$

поскольку $M_{0j} \approx 10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$, а $E_0 - E_j \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$. При этом оказывается, что взаимодействие M не вносит вклада в полуширину линии отдельного примесного центра, а его вклад в сдвиг в первом неисчезающем приближении сводится к замене в выражении (4) ω_0 на

$$\omega_0 \rightarrow \omega_0 + \Omega(t, T), \quad (26)$$

где дополнительный сдвиг, зависящий от времени, представляется как

$$\Omega(t, T) = \sum_j M_{0j}^2 [1 - \rho_j(t, T)] (E_0 - E_j)^{-1}, \quad (27)$$

где $\rho_j(t, T)$ описывается формулой (5). Добавка (27) к частоте может очень медленно изменяться во времени, однако ее значение может составлять несколько ГГц. Так как величина M_{0j}^2 убывает в пространстве как r^{-6} , то реальный вклад в формулу (27) вносят только те туннельные системы, которые располагаются вблизи

примесного центра. Предположим, что вблизи примесного центра имеется всего одна туннельная система. В этом случае

$$\Omega(t, T) = (M^2/E) [1 - \rho(t, T)]\rho(t, T). \quad (28)$$

Данная формула позволяет описать эффект смещения максимума оптической линии примесного центра относительно шкалы частот, который наблюдается в экспериментах [15].

Таким образом, недиагональное взаимодействие не приводит к уширению оптической линии отдельного примесного центра. Однако это взаимодействие может привести к уширению во времени оптической линии квазиоднородного ансамбля примесных центров. Пусть имеется квазиоднородный ансамбль примесных центров, которые при $t = 0$ имеют одну и ту же резонансную частоту, однако в их локальном окружении имеются туннельные системы со значениями $\rho(0)$ от 0 до 1. При этом оптические линии одних примесных центров во времени будут смещаться в длинноволновую сторону, а других – в коротковолновую сторону видимого спектра. Если принять, что тех и других примесных центров одинаковое количество, то форма оптической линии квазиоднородного ансамбля может быть описана следующим выражением:

$$I_a(\omega, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} (d\Omega/2\pi) P(\Omega) \gamma(t, T) \{[\omega - \omega_0 - \Omega\rho(t, T)]^2 + [\gamma(t, T)/2]^2\}^{-1}, \quad (29)$$

где $P(\Omega)$ – вероятность обнаружения примесного центра с определенным значением $\Omega = M^2/E$, а $\gamma(T)$ – полуширина оптической линии, обусловленная диагональным электрон-туннельным взаимодействием. Если взять

$$P(\Omega) = (\Gamma/2)[\Omega^2 + (\Gamma/2)^2]^{-1}, \quad (30)$$

подставить в выражение (29) и провести интегрирование, то найдем что

$$I_a(\omega, T) = [\Delta\omega(t, T)/2] \{(\omega - \omega_0)^2 + [\Delta\omega(t, T)/2]^2\}^{-1}, \quad (31)$$

где полуширина линии квазиоднородного ансамбля примесных центров

$$\Delta\omega(t, T) = \Gamma\rho(t, T) + \gamma(T) \quad (32)$$

зависит от времени и температуры. Добавка к однородной полуширине $\gamma(T)$ обусловлена СД. Так как этот тип СД проявляется только в оптических линиях молекулярных ансамблей, то назовем его неоднородным.

Итак, динамическая теория СД предсказывает, что существует несколько механизмов СД.

1. Диагональное взаимодействие по электронным индексам между примесным центром и туннельными долгоживущими системами из его ближайшего окружения приводят к “скачкам” резонансной частоты оптической линии примесного центра между несколькими положениями.

2. Диагональное взаимодействие между примесным центром и туннельными короткоживущими системами из его ближайшего окружения приводят к уширению и сдвигу линии, которые не зависят от времени и различны для разных молекул.

3. Диагональное взаимодействие с основной массой туннельных систем (удаленные системы) приводит к появлению сдвига и уширению линии одиночного центра, которые зависят как от времени, так и от температуры и одинаковы для всех примесных молекул (однородная СД).

4. Недиагональное взаимодействие приводит не к уширению во времени линии одиночного центра, а к ее сдвигу относительно шкалы частот. Неоднородная СД проявляется в уширении во времени линии квазиоднородного ансамбля примесных центров.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Osad'ko I.S.* Optical dephasing and homogeneous optical bands in crystals and amorphous solids // *Phys. Rev.* 1991. V. 43. № 2. P. 45–97.
2. *Heuer A., Silbey R.J.* Collective dynamics in glasses and its relation to the low-temperature anomalies // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 2. P. 609–618.
3. *Наумов А.В.* Низкотемпературная оптическая динамика примесных органических стекол: исследования методами спектроскопии одиночных молекул и фотонного эха // Канд. диссерт. Троицк, Моск. обл., 2003. 145 с.

4. *Вайнер Ю.Г.* Динамика неупорядоченных молекулярных твердотельных сред: исследования методами фотонного эха и спектроскопии одиночных молекул // Доктор. диссерт. Троицк, Моск. обл., 2005. 251 с.
 5. *Наумов А.В.* Спектроскопия одиночных молекул как метод исследования низкотемпературной динамики неупорядоченных твердотельных сред // Доктор. диссерт. Троицк, Моск. обл., 2009. 235 с.
 6. *Osad'ko I.S., Mikhailov M.A.* Dynamical theory for spectral diffusion in optical spectra of single molecules and molecular ensembles // *Phys. Lett. A.* 1995. V. 208. P. 231–236.
 7. *Осадько И.С., Михайлов М.А., Зайцев Н.Н.* Исследование спектральной диффузии методами стимулированного фотонного эха и выжигания провалов // *Известия АН. Сер. физ.* 1998. Т. 62. № 2. С. 268–274.
 8. *Littau K.A., Fayer M.D.* Probing low temperature glass dynamics by fast generation and detection of optical holes // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 176. № 6. P. 551–558.
 9. *Meijers H.C., Wiersma D.A.* Glass dynamics probed by the long-lived stimulated photon echo // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. № 3. P. 381–384.
 10. *Hu P., Hartmann S.R.* Theory of spectral diffusion decay using an uncorrelated-sudden-jump model // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 9. № 1. P. 1–13.
 11. *Hu P., Walker L.R.* Spectral-diffusion decay in echo experiments // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. № 3. P. 1300–1305.
 12. *Bai Y.S., Fayer M.D.* Time scales and optical dephasing measurements: Investigation of dynamics in complex systems // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. № 15. P. 11066–11084.
 13. *Осадько И.С.* Теория поглощения и испускания света органическими примесными центрами // *Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах* / Под ред. Аграновича В.М. и Хохштрассера Р.М. М: Наука, 1987. С. 263–314.
 14. *Осадько И.С.* Исследование электронно-колебательного взаимодействия по структурным оптическим спектрам примесных центров // *УФН.* 1979. Т. 128. В. 1. С. 31–67.
 15. *Ambrose W.P., Basche Th., Moerner W.E.* Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a p-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation // *J. Chem. Phys.* V. 95. № 10. 1991. P. 7150–7163.
-