

## О ДВУХ МЕХАНИЗМАХ СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ

И.С.Осадько

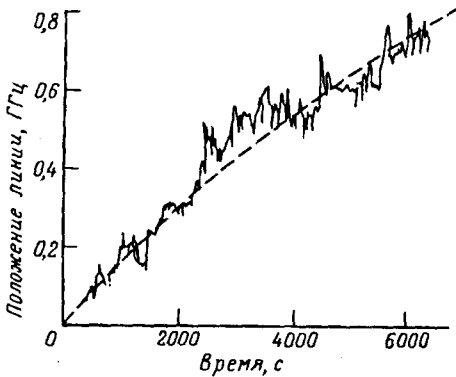
Московский педагогический государственный университет  
119882 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 1994 г.

Рассматривается влияние диагонального и недиагонального по электронным индексам взаимодействия примесного центра с туннельными возбуждениями растворителя на временное поведение спектральных линий молекул пентацена в кристалле паратерфенила. Показано, что эти взаимодействия проявляют себя по разному в эффекте спектральной диффузии.

1. Спектральная диффузия (СД) проявляется обычно в спонтанном уширении со временем спектральных провалов, выжженных в неоднородно уширенных оптических полосах примесных центров [1,2]. СД обычно связывают с изменением резонансной частоты  $\omega_0$  хромофора под влиянием релаксации двухуровневых систем (ДУС) полимеров и стекол.

Изменения резонансной частоты примеси недавно изучались на мономолекулярном уровне [3]. Для молекулы пентацена в кристалле паратерфенила было обнаружено три типа изменений со временем в спектральных линиях различных примесных центров [3]: а) скачки линии с  $\lambda = 592,404$  нм между двумя спектральными положениями; б) скачки линии с  $\lambda = 592,582$  нм между многими спектральными положениями; в) сползание линии с  $\lambda = 592,544$  нм в шкале частот на 0,6 ГГц за 1,6 ч – см. рисунок.



Сползание в фиолетовую сторону линии молекулы пентацена с  $\lambda = 592,544$  нм [3] и результат расчета по формулам (6) и (13) (штриховая линия)

В работах [4-6] была предложена теория для объяснения эффектов а) и б). Эта теория принимает во внимание, что фенильные кольца молекулы паратерфенила могут туннелировать с изменением их ориентации. Однако теория [4-6] не может объяснить эффект в).

В данной статье показывается, что существуют два механизма СД. Один из них был учтен в [4-6]. Он проявляется себя через "прыжки" спектральной линии. Второй механизм, не учтенный в [4-6], приводит к монотонному смещению резонансной частоты  $\omega_0$  со временем.

2. Оператор Гамильтона электронно невозбужденного примесного кристалла возьмем в следующем виде:

$$H^g = \sum_n \epsilon_n C_n^+ C_n + H_{rel}, \quad (1)$$

где фермиевские операторы  $C_n^+$  и  $C_n$  описывают рождение и уничтожение возбуждения в  $n$ -ой ДУС, которое дальше будет называться туннелом.  $\epsilon_n$  – энергия туннелона,  $H_{rel}$  определяет механизм релаксации туннелонов.

Адиабатический гамильтониан примесного кристалла, учитывающий электронные возбуждения, возьмем в виде

$$H^e = E_0 B_0^+ B_0 + \sum_n E_n B_n^+ B_n + \hat{D} + \hat{M} + H^g. \quad (2)$$

Здесь  $E_0, B_0^+, B_0$  и  $E_n, B_n^+, B_n$  – энергии электронного возбуждения, а также операторы рождения и уничтожения электронного возбуждения в примеси и молекуле растворителя, соответственно. Электрон-туннелонное взаимодействие имеет диагональную,  $\hat{D}$ , и недиагональную,  $\hat{M}$ , по электронным индексам части. В диагональном взаимодействии  $\hat{D}$  примем во внимание взаимодействие с туннелонами только примесного центра:

$$\hat{D} = B_0^+ B_0 \sum_{n=1}^N \Delta_n C_n^+ C_n. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta_n$  описывает добавку к туннелонной энергии  $\epsilon_n$ , появляющуюся при электронном возбуждении примеси.

Недиагональное взаимодействие  $\hat{M}$  возьмем в следующем виде:

$$\hat{M} = \sum_{n=1}^N M_{0n} (B_0^+ B_n C_n + B_0 B_n^+ C_n^+). \quad (4)$$

Это взаимодействие до сих пор не принималось во внимание при рассмотрении СД, но именно оно порождает эффект в). Рассмотрим этот вопрос подробнее.

3. СД обусловлена взаимодействием примесного центра с неравновесными туннелонами, которые стремятся к равновесию в течение всего времени эксперимента. Очевидно, что фазовая релаксация в системе таких туннелонов уже произошла и поэтому матрица плотности туннелонов имеет только диагональные элементы. Учитывая статистическую независимость туннелонов, их матрицу плотности можно записать так:  $\hat{\rho}(t, T) = \prod_n \hat{\rho}_n(t, T)$ , где

$$\hat{\rho}_n(t, T) = (1 - \rho_n(t, T)) C_n C_n^+ + \rho_n(t, T) C_n^+ C_n, \quad (5)$$

$$\rho_n(t, T) = f_n(T) + (\rho_n(0) - f_n(T)) e^{-R_n t}. \quad (6)$$

Здесь  $R_n$  – константа релаксации  $n$ -го туннелона, явный вид которой можно найти, если определен  $H_{rel}$ ;  $\rho_n(0)$  – начальное, а  $f_n(T) = [\exp(\epsilon_n/kT) + 1]^{-1}$  – конечное значение элемента матрицы плотности. При  $R_n t \gg 1$  матрица  $\hat{\rho}_n$  переходит в равновесную матрицу плотности.

Обозначим через  $\epsilon_\alpha$ ,  $|\alpha\rangle$  и  $\epsilon_\beta$ ,  $|\beta\rangle$  собственные значения и собственные функции операторов  $H^g$  и  $H^e$ . Тогда выражение для оптической полосы примесного центра можно записать так ( $\hbar = 1$ ):

$$I(\omega) = 2\pi \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \hat{\rho}(t, T) (dE) | \beta \rangle \langle \beta | (dE) | \alpha \rangle \delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta), \quad (7)$$

где  $\hat{\rho}(t, T)$  – матрица плотности неравновесных туннелонов, а оператор

$$(dE) = -i\Lambda(B_0 - B_0^+) \quad (8)$$

принимает во внимание взаимодействие со светом только примесного центра. Вычисление функции формы  $I(\omega)$  в нулевом приближении по  $\hat{M}$  может быть проведено точно [7-9]. Эти вычисления показывают, что диагональное взаимодействие  $\hat{D}$  хотя и приводит к уширению и сдвигу чисто электронной линии примеси, но полуширина и сдвиг ее пропорциональны обратному времени жизни туннелона  $R$  и поэтому для долгоживущих туннелонов, обуславливающих эффект СД, эти полуширина  $\gamma$  и сдвиг  $\delta$  исчезающе малы (для  $R^{-1} \equiv 200$  с,  $\gamma \propto \delta < 10^{-3}$  Гц). При  $\hat{M} = 0$ , но  $\hat{D} \neq 0$ , для функции формы полосы получается такой результат [4, 7-9] ( $\omega_0 = E_0/\hbar$ ):

$$I(\omega, t) = \Lambda^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot e^{i(\omega - \omega_0)x} I_D(x), \quad (9)$$

где

$$I_D(x) = \prod_{n=1}^N [1 + \rho_n(t, T)(e^{-i\Delta_n x} - 1)]. \quad (10)$$

Расчет формы электрон-туннелонной оптической полосы по формулам (9) и (10) проводился как для равновесных [7, 9], так и неравновесных [4, 8] туннелонов.

Теория Рэйли – Скиннера [4-6] для СД опирается на формулы (9) и (10). Если  $\Delta_n$  убывает при удалении от примеси как  $1/r^3$ , то

$$I_D(x) \simeq \exp(-a(t, T)|x|). \quad (11)$$

Это выражение приводит к спектральной линии лоренцевой формы, ширина которой зависит от времени, то есть к лоренцевой СД.

4. Вычисление функции  $I(\omega)$  с учетом оператора  $\hat{M}$  не удастся провести точно даже в нулевом приближении по  $\hat{D}$ . Однако в актуальном для нас нерезонансном случае имеется малый параметр  $M_{0n}/|E_0 - E_n - \epsilon_n| \ll 1$ , поскольку  $M_{0n} \simeq 10 - 100$  см<sup>-1</sup>, а  $E_0 - E_n \simeq 10^4$  см<sup>-1</sup>. Поэтому мы можем использовать теорию возмущений по оператору  $\hat{M}$ . В первом неисчезающем по  $\hat{M}$  приближении появляется зависящая от времени добавка к резонансной частоте, то есть частота  $\omega_0$  в формуле (9) должна быть заменена на  $\omega_0 - \Omega(t, T)$ , где

$$\Omega(t, T) = \sum_{n=1}^N \frac{M_{0n}^2 (1 - \rho_n(t, T))}{E_n + \epsilon_n - E_0}. \quad (12)$$

Эта добавка может очень медленно зависеть от времени, тем не менее ее величина может быть порядка ГГц. Оценим эту добавку. Поскольку  $M_{0n}^2$  спадает в пространстве как  $1/r^6$ , то в формуле (12) реальный вклад в  $\Omega$  вносят несколько слагаемых. Положим, что

$$\Omega(t, T) \simeq \frac{M^2}{E} (1 - \rho(t, T)). \quad (13)$$

Величина резонансного взаимодействия  $M$  между молекулами пентацена и паратерфенила нам неизвестна. Поэтому для оценки мы возьмем величину  $M = 20 \text{ см}^{-1}$ , которая была найдена для взаимодействия между двумя соседними молекулами в кристалле нафталина [10]. В системе пентацен-паратерфенил  $E = E_1 - E_0 \simeq 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку  $\rho(t, T) \simeq 1$ , то мы находим  $\Omega(t, T) \simeq 1 \text{ ГГц}$ . Именно такой порядок величины имеет сползание линии на рисунке. Прерывистой линией изображена функция  $\Omega(t, T)$ , рассчитанная по формулам (13) и (6) при  $M^2 f(T)/E = 1, 1 \text{ ГГц}$ ,  $1/R = 10^4 \text{ с}$  и  $\rho_n(0) = 0$ . Хаотические прыжки спектральной линии, по-видимому, могут быть описаны теорией [4-6], принимающей во внимание диагональное взаимодействие  $\hat{D}$ . Монотонное сползание линии с  $\lambda = 592,544 \text{ нм}$  удовлетворительно описывается простой формулой (13). При  $\rho_n(0) = 0$  и  $\rho_n(0) = 1$  линии примеси смещаются со временем в фиолетовую и красную стороны спектра, соответственно.

5. Рассмотрим эффект СД на примере линии поглощения света квазиоднородным ансамблем примесных молекул, которые при  $t = 0$  имеют частоту  $\omega_p$ , однако в локальном окружении которых имеются ДУС с различными значениями  $\rho(0)$  в интервале от 0 до 1. Поэтому с течением времени линии одних центров будут смещаться в красную сторону, а других – в фиолетовую. Если принять, что число тех и других центров одинаково, то форма линии ансамбля примесей может быть описана следующим выражением:

$$J(\omega, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} P(\Omega) \frac{\gamma(T)/2}{[\omega - \omega_p - \Omega \rho(t, T)]^2 + [\gamma(T)/2]^2}, \quad (14)$$

где  $P(\Omega)$  – плотность вероятности обнаружить примесный центр с данным значением  $\Omega = M^2/E$ , а  $\gamma(T)$  – полуширина, обусловленная электрон-фононным взаимодействием. Теперь в выражении для  $J(\omega, t)$  мы должны принять во внимание только фиолетовые сдвиги, соответствующие функции  $\rho(t, T) = f(T)(1 - e^{-Rt})$ . Возможность красных сдвигов учтена тем, что  $P(-\Omega) \neq 0$ . Лоренцева форма уширяющихся со временем провалов позволяет предположить, что распределение  $P(\Omega)$  имеет вид лоренциана:

$$P(\Omega) = \frac{\Gamma/2}{\Omega^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (15)$$

Подставляя (15) в (14), мы находим для формы линии молекулярного ансамбля  $J(\omega, t)$  следующее выражение:

$$J(\omega, t) = \frac{\Delta\omega(t, T)/2}{(\omega - \omega_p)^2 + (\Delta\omega(t, T)/2)^2}. \quad (16)$$

Полуширина лоренциана

$$\Delta\omega(t, T) = \Gamma \rho(t, T) + \gamma(T) \quad (17)$$

зависит от времени и температуры. Очевидно, что  $\Delta\omega(0, T) = \gamma(T)$ , а  $\Delta\omega(\infty, T) = \Gamma f(T) + \gamma(T)$ . Добавка  $\Gamma f(T)$  к однородной полуширине  $\gamma(T)$  обусловлена СД.

Автор благодарит Международный научный фонд Сороса (грант МК000) и Российский фонд фундаментальных исследований (грант 94-02-03334-ф) за поддержку данного исследования.

- 
1. W.Breinl, J.Friedrich, and D.Haarer, *J. Chem. Phys.* **81**, 3915 (1984).
  2. K.Littau, Y.S.Bai, and M.D.Fayer, *J. Chem. Phys.* **92**, 4145 (1990).
  3. W.P.Ambrose, Th.Basche, and W.E.Moerner, *J. Chem. Phys.* **95**, 7150 (1991).
  4. P.D.Reilly and J.L.Skinner, *J. Chem. Phys.* **101**, 959 (1994).
  5. P.D.Reilly and J.L.Skinner, *J. Chem. Phys.* **101**, 965 (1994).
  6. P.D.Reilly and J.L.Skinner, Препринт WIS-TCI-814, Madison, Wisconsin, October, 1994.
  7. И.С.Осадько, *ЖЭТФ* **90**, 1453 (1986).
  8. I.S.Osad'ko, *Phys. Rep.* **206**, 43 (1991).
  9. Н.Н.Зайцев, И.С.Осадько, *ЖЭТФ* **104**, 4042 (1993).
  10. В.Л.Броуде, Э.И.Рашба, Е.Ф.Шека, *Спектроскопия молекулярных экситонов*, М.: Энергоиздат, 1981, стр. 38.