

04.08.10

Наблюдение структурных релаксаций в неупорядоченных твердых средах по спектральным историям одиночных примесных молекул

© И.Ю. Ерёмчев¹, Ю.Г. Вайнер¹, А.В. Наумов^{1,2}, L. Kador³

¹ Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Московская обл., Россия

² Московский Педагогический Государственный Университет,
Москва, Россия

³ Institute of Physics and BIMF, University of Bayreuth
Bayreuth, Germany

E-mail: naumov@isan.troitsk.ru, web-site: www.single-molecule.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2012 г.)

Представлены методика и результаты исследования процессов структурной релаксации в неупорядоченных твердых средах (полиизобутилен, толуол, орто-дихлорбензол) при температурах ниже точки стеклования по спектрам и люминесцентным изображениям одиночных примесных флуоресцирующих молекул (террилен, тетра-трет-бутилтеррилен). Применение техники температурных циклов позволило значительно расширить температурный диапазон исследования (от 4.5 К до температуры стеклования). Исследованы изменения индивидуальных параметров низкоэнергетических элементарных возбуждений туннельного и колебательного типа в результате процессов структурной релаксации. Обнаружена пространственная неоднородность значений температур активации локальных релаксационных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft, № КО 1359/24-1), РФФИ (№ 11-02-00816, 12-02-91330, 12-02-33027), грантов Президента РФ (МК-6382.2012.2, МД-465.2012.2).

1. Введение

Одним из существенных отличий неупорядоченных твердотельных сред (аморфные среды, стекла, полимеры, кристаллы с большим количеством внутренних дефектов и др.) от совершенных кристаллов является наличие процессов структурной релаксации. К ним относят необратимые процессы пространственного перемещения и внутреннего вращения атомов, молекул или их групп, направленные на установление полного или частичного равновесия в системе. Скорость процессов структурной релаксации существенно зависит от температуры, резко понижаясь при температурах ниже точки стеклования или плавления. Вопрос о микроскопической природе этих процессов и их роли в наблюдаемой динамике неупорядоченных твердотельных сред, несмотря на многочисленные исследования, остается открытым. В частности, это объясняется трудностью получения микроскопической информации о процессах структурных преобразований в твердотельных средах. Особо сложным для экспериментального изучения является область низких температур, когда характерные времена процессов структурной релаксации становятся очень большими, а их вклад в наблюдаемую динамику среды чрезвычайно малым.

Исследования процессов релаксации в стеклах и аморфных средах, большая часть которых была проведена при температурах, близких к точке стеклования T_g , показали, что по наблюдаемым признакам релаксационные процессы в таких средах при указанных температурах можно разделить на три группы. Это процессы,

названные процессами α -релаксации (или первичными процессами), процессы β -релаксации (или вторичные процессы), а также группа процессов, отнесенных к процессам суб- T_g -релаксации [1–6]. Первичные процессы доминируют при температурах выше T_g . Характерные времена этих процессов резко (экспоненциально) увеличиваются с понижением температуры, что приводит к образованию неравновесного стекольного состояния, которое характеризуется отсутствием дальнего порядка в среде. Процессы β -релаксации наблюдаются как ниже, так и выше T_g и тоже резко спадают при $T < T_g$. Несмотря на большое количество экспериментальных данных и предложенных моделей, конкретные механизмы перечисленных процессов релаксации в большинстве изученных систем остаются невыясненными.

Особенно мало к настоящему времени получено экспериментальных данных о микроскопической природе процессов структурной релаксации, протекающих в стеклах и аморфных средах при очень низких, в частности при криогенных, температурах. Считается, что основной вклад в указанные процессы обусловлен термонаведенными переходами между разделенными энергетическим барьером ближайшими локальными минимумами на сложной потенциальной поверхности неупорядоченной твердотельной среды.

Локальные перемещения атомов или молекул в неупорядоченных твердых средах можно грубо разделить на необратимые и обратимые (по крайней мере, во временных рамках эксперимента). Первый тип связан с релаксационными процессами, вызванными неравновесной природой изучаемых сред. Второй тип включает

в себя обратимые молекулярные движения в квазиравновесном „замороженном“ состоянии образца при $T \ll T_g$. Примером процессов второго типа являются туннелирующие двухуровневые системы (ДУС) [7,8], которые определяют динамику стекол при $T < 2-3$ К, и колебательные низкочастотные моды (НЧМ) при более высоких температурах [9–14]. Необходимо отметить, что упомянутые колебательные возбуждения приводят к ультрабыстрым динамическим процессам в стеклах. Также к обратимым процессам можно отнести термически наведенные переходы в двухъямных потенциалах. Данный тип возбуждений привносит вклад в динамику среды при более высоких температурах (от нескольких десятков градусов Кельвина) [15]. Существование ДУС предсказывает большинство моделей низкотемпературных стекол, включая такие широко используемые модели как стандартная модель низкотемпературных стекол, предложенная независимо Андерсоном [7] и Филипсом [8], модель мягких потенциалов [16,17] и модель Любченко и Волинеса [18]. Обратимость локальных молекулярных движений, связанных с переходами в ДУС и колебаниями в НЧМ, базируется на утверждении о неизменности энергетического ландшафта среды в стекловом состоянии при $T \ll T_g$, заложенной в перечисленные модели. Однако вопрос о том, насколько основные концепции динамики стекол, заложенные в эти модели, соответствуют реальной картине, до сих пор остается открытым (см., например, [19]).

Одной из серьезных причин того, что в настоящее время нет достаточно адекватного теоретического описания процессов структурной релаксации в стеклах, является практическое отсутствие экспериментальной информации об указанных процессах на микроуровне. Эта проблема может быть решена с использованием методов спектроскопии и микроскопии (визуализации) одиночных молекул (ОМ), внедренных в прозрачные твердые среды в качестве локальных зондов (см. работы [20–22] и ссылки там). Существенно, что такие методы позволяют получить информацию о локальной динамике в твердотельных матрицах, не искаженную ансамблевым/пространственным усреднением. Так, спектроскопия ОМ (СОМ) подтвердила наличие обратимых прыжков спектральных линий примесных молекул, внедренных в длинноцепочечные аморфные полимеры. Прыжки преимущественно происходят между 2^N дискретными частотными позициями, где N — число ДУС, взаимодействующих с примесной молекулой, а относительное число случаев отклонения спектральной динамики (необратимые изменения спектра) от картины, предсказываемой стандартной моделью ДУС, невелико [23,24]. Существенные отличия в спектральной динамике были обнаружены в низкомолекулярном стекле (быстро замороженном толуоле) [25,26]: необратимые изменения спектрального положения линий практически всех ОМ, а также медленный плавный дрейф частот. Позднее в эксперименте было подтверждено, что подобная „аномальная“ динамика типична для низкомолекулярных стекол и олигомеров [27]. Одной из веро-

ятных причин упомянутого аномального спектрального поведения являются необратимые перемещения атомов (или молекул) в результате локальных структурных релаксаций в ближайшем окружении ОМ.

Серьезным препятствием на пути изучения высокотемпературной динамики с применением техники спектроскопии возбуждения флуоресценции ОМ является резкое уменьшение фактора Дебая–Валлера (α_{DW}) с ростом температуры. Данный параметр определяется электрон-фононным взаимодействием и выражает отношение между интегральной интенсивностью спектральной бесфононной линии (БФЛ) ОМ, регистрируемой в эксперименте, и фононным крылом. Таким образом, с ростом температуры интенсивность БФЛ падает, при этом ширина БФЛ квазиэкспоненциально увеличивается [28,29], а время оптической дефазировки уменьшается [30]. Например, в полиизобутилене БФЛ (и спектральную динамику) примесных одиночных хромофорных молекул удается наблюдать лишь при $T < 20-30$ К [24,28,29,31,32]. В связи с этим для исследования высокотемпературной динамики в районе точки стеклования используют корреляционную спектроскопию ОМ и технику детектирования изображений ОМ (см., например, [33]).

Еще один способ обойти проблему резкого уменьшения интенсивности БФЛ с ростом температуры — использование техники температурных циклов [34–36]. В настоящей работе мы применили методику температурных циклов (T -циклов) к спектроскопии возбуждения флуоресценции ОМ, что позволило существенно увеличить температурный диапазон исследования динамических процессов. Новая техника позволила провести экспериментальные исследования микроскопической природы процессов структурной релаксации в органических твердотельных средах: полиизобутилене (ПИБ), толуоле, орто-дихлорбензоле (о-ДХБ), легированных в малой концентрации молекулами террилена (ТЕР) и тетра-трет-бутилтеррилена (ТБТ) в широком диапазоне низких температур (от 4.5 К до температур стеклования).

2. Эксперимент

Экспериментальная установка была детально описана в работе [26]. Здесь мы приведем ее основные параметры. Флуоресценция ОМ, внедренных в прозрачный твердотельный образец, возбуждалась перестраиваемым одномодовым одночастотным лазером на красителе Coherent CR599-21 с шириной спектральной линии менее 2 МГц. В эксперименте частоту лазерного излучения можно было непрерывно менять в интервале 30 GHz внутри диапазона генерации лазера от 570 до 600 nm. Для контроля стабильности перестройки лазера по частоте использовалась йодная ячейка. Лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром $\sim 100 \mu\text{m}$, соответствующее полю зрения светосильного микрообъектива (Microthek, NA 0.9). Образец (тонкая пленка) вместе с микрообъективом

помещался в гелиевый терморегулируемый криостат, позволяющий проводить измерения в температурном диапазоне от 1.6 К вплоть до комнатных температур. Собранный микробиообъективом излучение проходило через набор фильтров: интерференционный фильтр (HQ610PL) и светофильтр (Schott RG610), устраняющих излучение на частоте лазера и люминесценцию матрицы. Детектирование сигнала ОМ осуществлялось с помощью высокочувствительной камеры на основе прибора с зарядовой связью (ПЗС) (PCO Sensicam QE или Andor Technology Luca), синхронизированной с перестраиваемым лазером. Разработанная методика распознавания изображений ОМ позволяла извлекать из массива видеок кадров информацию об индивидуальных спектрах зарегистрированных ОМ и временной эволюции спектров (так называемые спектральные траектории [23,37,38]), а также поперечные координаты изображений [39,40] для большого числа ОМ.

Полимерные пленки приготавливались путем центрифугирования раствора ТБТ/ПИБ (молекулярный вес 420.000 g/mol) в толуоле на тонкой стеклянной подложке. Толщина пленки задавалась скоростью вращения и концентрацией толуола в растворе. Для приготовления образцов ТЕР/о-ДХБ и ТБТ/толуол соответствующие растворы помещались между стеклянными пластинками (покровными стеклами микроскопа толщиной 150 μm). При последующем быстром охлаждении до гелиевых температур получались органические твердые пленки толщиной порядка микрометра. ПИБ, толуол, о-ДХБ (Aldrich Inc.) использовались без дополнительной очистки.

Все измерения проводились при температурах в диапазоне от 4.5 до 7 К, где достигалось приемлемое отношение сигнала к шуму при регистрации флуоресценции узких БФЛ ОМ. Для исследования процессов локальных структурных изменений в широком температурном диапазоне с использованием СОМ была разработана методика, основанная на технике температурных циклов (T -циклов). Исследовалось временное поведение спектров большого числа ОМ, регистрируемых одновременно с помощью многоканального детектора (ПЗС-матрицы). Обратимые динамические процессы вблизи хромофорных молекул (например, туннельные переходы в ДУС) должны приводить к обратимым изменениям спектров ОМ. Необратимые же изменения параметров спектров ОМ (спектрального положения, ширины, формы и/или временного поведения) логично объяснить необратимой трансформацией в локальном окружении „зонда“ (т.е. процессами структурной релаксации).

На рис. 1 представлена временная диаграмма T -цикла. Началом цикла является точка А, соответствующая нагреванию образца до температуры выше точки стеклования. Данная процедура необходима для удаления предыстории охлаждения и нагревания образца. Участок АВ соответствует быстрому охлаждению до температуры измерения (T_{meas}), а участок ВС — измерению временной эволюции спектрального поведения (спектральных траекторий) большого числа ОМ

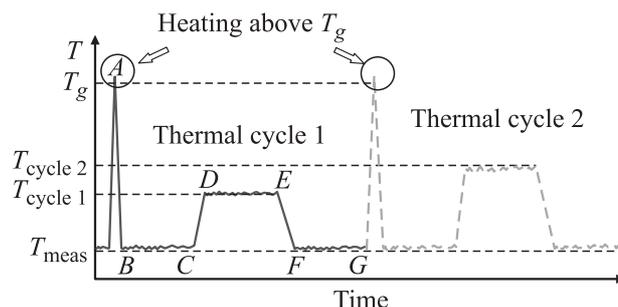


Рис. 1. Временная диаграмма температурного цикла. А — нагрев выше T_g (удаление истории нагреваний и охлаждений образца); АВ — быстрое охлаждение до температуры измерения; ВС — измерение временной эволюции спектров ОМ (температура измерения 4.5–7 К, время измерения 10–60 min); CD — быстрый нагрев (~ 1 min); FE — образец выдерживается при выбранной температуре (~ 10 min); EF — быстрое охлаждение (~ 1 min); FG — повторное измерение временной эволюции спектров ОМ (температура измерения 4.5–7 К). Справа — повторение цикла для более высокой температуры.

(200–300) в поле зрения микрообъектива в течение 10–60 min (10–120 спектральных сканирований частоты лазера). Далее следует участок нагрева образца ($t \sim 1$ min) до выбранной температуры (CD), участок нахождения образца при выбранной температуре в течение $t \sim 10$ min (DE) и участок охлаждения ($t \sim 1$ min) до T_{meas} (EF). После этого проводится повторное измерение спектральных историй ОМ (FG) в том же участке образца и в том же диапазоне сканирования частоты лазера. Данная процедура проводилась для различных температур нагревания в цикле. Анализ спектрального поведения одной и той же ОМ до нагревания и после позволяет выявить необратимые (за характерные времена эксперимента) изменения параметров спектрального поведения (или спектра) и сделать вывод об изменении локального окружения ОМ.

Важным моментом разработанной методики является задача идентификации зарегистрированных ОМ в температурных циклах: необходимы критерии, позволяющие определить, что измеренные до и после нагревания в T -цикле спектры (или спектральные истории) принадлежат одной и той же ОМ. Для идентификации ОМ до и после T -цикла были использованы следующие критерии:

- 1) воспроизводимость спектральных характеристик и особенностей спектральной динамики ОМ (данный критерий часто не может быть использован, поскольку значительные структурные перестройки в локальном окружении могут существенно менять индивидуальные спектральные характеристики ОМ);
- 2) неизменность поперечных координат (центра тяжести) изображения ОМ;
- 3) неизменность поляризационной зависимости интенсивности флуоресценции ОМ.

Основная идея первого критерия заключается в поиске особенностей спектра или временного спектрального поведения ОМ, которые сохраняются после темпера-

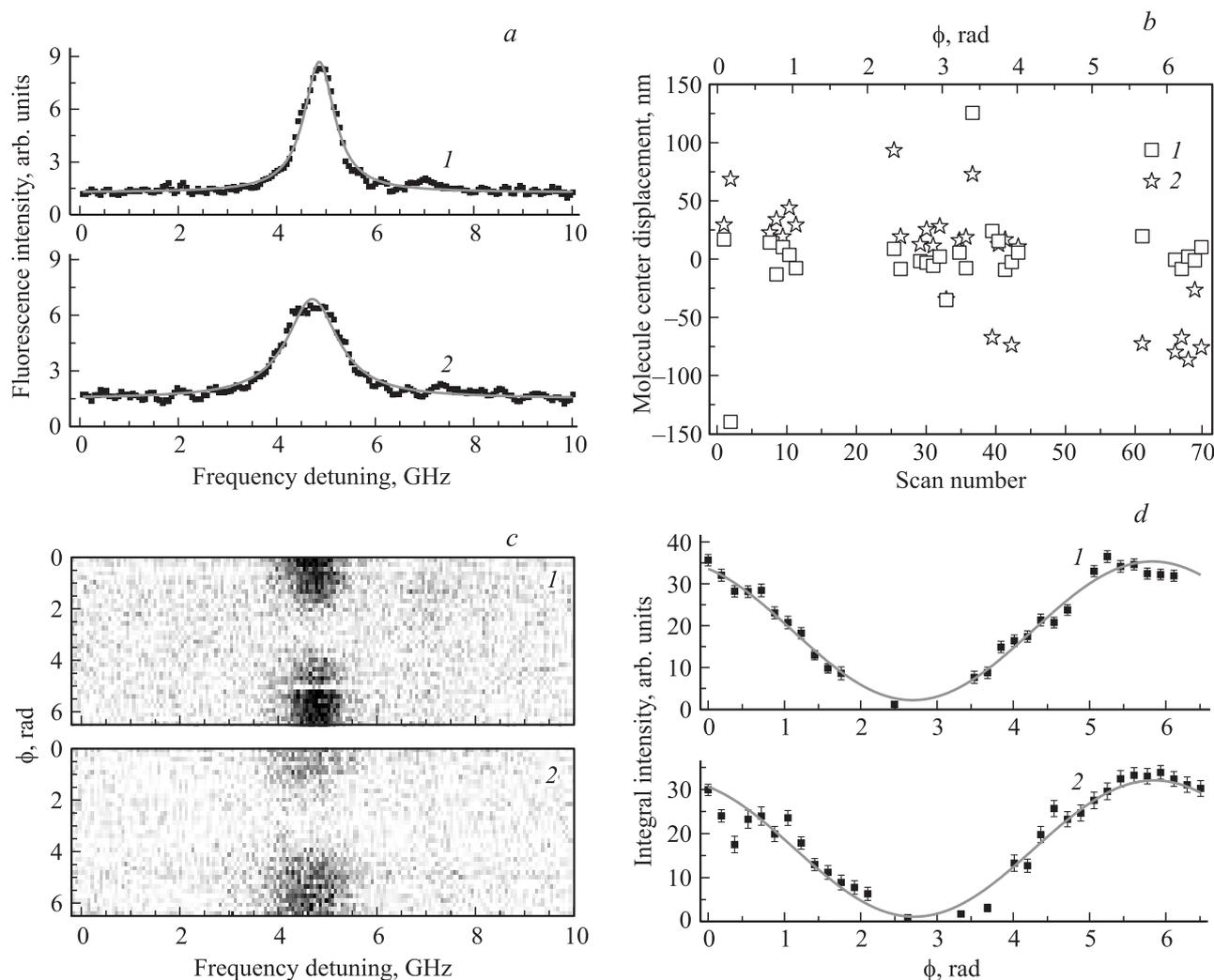


Рис. 2. Иллюстрация процедуры идентификации спектра ОМ до (1) и после (2) нагрева в температурном цикле. *a* — спектр выбранной молекулы, *b* — смещение центра изображения ОМ от среднего значения, *c* — спектральные траектории, измеренные при изменении поляризации возбуждающего излучения, *d* — поляризационные зависимости интенсивности флуоресценции ОМ. Образец — полиизобутилен, легированный молекулами тетра-трет-бутилтерилена. Температура нагрева в цикле 70 К, температура измерения 4.5 К.

турного цикла. Этот критерий хорошо работает при нагревании в цикле до температур не выше нескольких десятков градусов Кельвина. Данный критерий применяется совместно с двумя следующими и в ряде случаев позволяет повысить надежность идентификации (рис. 2, *a*).

Второй критерий основан на предположении, что координаты детектируемых в ходе эксперимента молекул не меняются заметным образом в результате T -цикла. Хорошо известно, что точность определения поперечных координат ОМ с использованием люминесцентного микроскопа может достигать единиц нанометров [39,40]. При этом общее смещение образца по отношению к оси микрообъектива может быть учтено и легко обнаруживается, поскольку одинаково для всех молекул в поле зрения. В наших экспериментах изменение поперечных координат ОМ после T -цикла не превышало нескольких

сотен нанометров, а среднее расстояние между молекулами составляло порядка $5 \mu\text{m}$. Это позволяет сопоставить пары изображений ОМ, зарегистрированных до и после нагрева в цикле, соответствующих одной и той же молекуле (рис. 2, *b*).

Третий критерий заключается в сравнении поляризационных зависимостей флуоресценции ОМ до и после нагрева (рис. 2, *c, d*). Данная зависимость определяется ориентацией молекулы и служит хорошим критерием идентификации ОМ в предположении, что ориентация дипольного момента электронного перехода молекулы не меняется в результате температурного цикла.

3. Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты показали, что нагревание образца в T -цикле приводит к различным изменениям

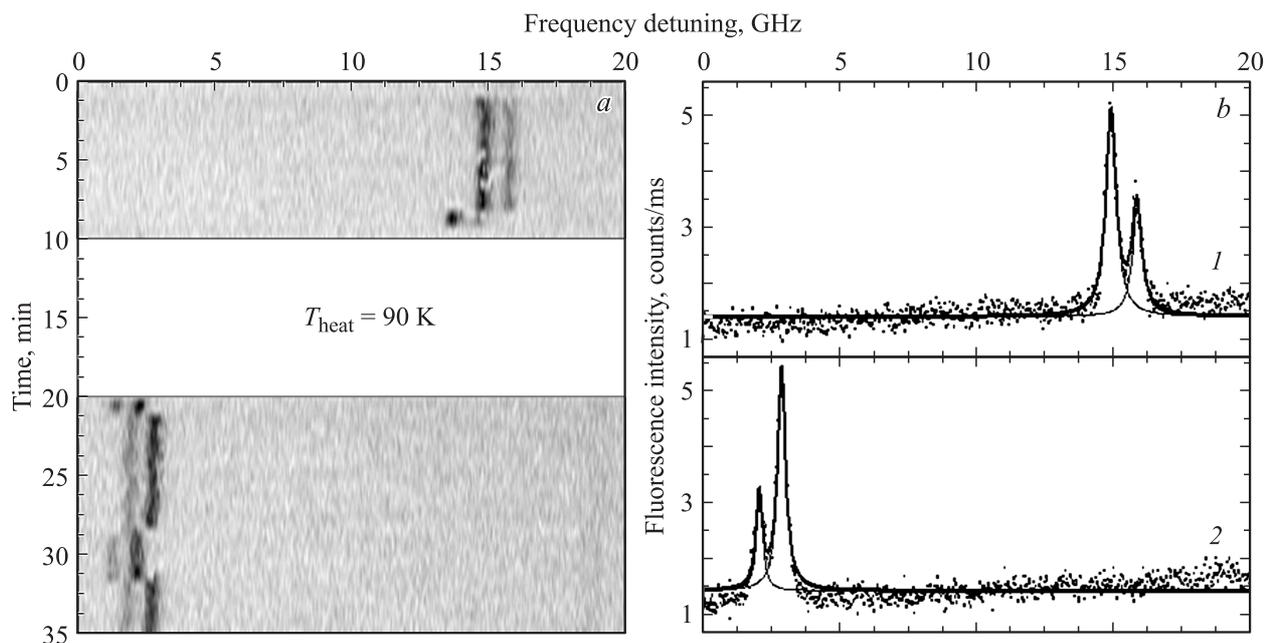


Рис. 3. *a*) Спектральная история одиночной молекулы тетра-трет-бутилтерилена в полиизобутилене, измеренная при $T = 4, 5$ К до (20 сканов, 10 min) и после (30 сканов, 15 min) нагревания до 90 К в T -цикле. *b*) Суммарные спектры (10 сканов) до (1) и после (2) нагревания в T -цикле. Соотношение интенсивностей пиков в дублетах существенно изменилось после нагревания, а величина расщепления в дублетах изменилась незначительно.

параметров спектров и спектральных историй некоторых ОМ, в то время как у остальных детектируемых молекул спектральные характеристики не меняются. Далее рассматриваются характерные виды модификации спектральных характеристик, наблюдаемые в T -циклах. Данные примеры демонстрируют различные изменения в локальных окружениях ОМ и свидетельствуют об изменении низкотемпературной динамики. Статистический анализ изменений для всех детектируемых молекул позволяет оценить „эффективность“ процессов структурной релаксации в широком температурном интервале ниже температуры стеклования.

3.1. Изменения индивидуальных параметров туннелирующих двухуровневых систем. Взаимодействие ОМ с ДУС приводит к сдвигу частоты электронного перехода в ОМ на величину [41,42]

$$\nu = 2\pi\Lambda \frac{\varepsilon}{r^3} \frac{A}{E}, \quad (1)$$

где $E = \sqrt{A^2 + J^2}$ — энергия ДУС, A — асимметрия двухъямного потенциала, J — туннельный матричный элемент, Λ — константа связи ДУС–ОМ, r — расстояние между ОМ и ДУС, ε — коэффициент, отвечающий взаимной ориентации упругих диполей. В случае малых расстояний сдвиг частоты оказывается больше спектральной ширины линии, что приводит к наблюдению прыжков спектральной линии или появлению дублета. Последнее наблюдается в том случае, если время измерения спектра ОМ много больше характерного времени перехода в ДУС.

Скорости переходов из верхнего в нижнее состояние и наоборот определяются выражениями

$$K_u(T) = cJ^2E / (\exp(E/k_B T) - 1), \quad (2)$$

$$K_d(T) = cJ^2E / (1 - \exp(-E/k_B T)), \quad (3)$$

где c — константа взаимодействия ДУС–фонон, k_B — константа Больцмана. Отношение интенсивности линий дублета ОМ определяется величиной K_u/K_d

$$\eta(T) = I_1/I_2 = \exp(-E/k_B T). \quad (4)$$

Параметры ДУС могут быть найдены в эксперименте путем анализа спектральной траектории ОМ [43]. При этом, согласно стандартной модели низкотемпературной динамики стекол, параметры ДУС не меняются во времени и не зависят от температуры.

Поэтому обычно полагают, что значения ν и η для каждой выбранной пары ДУС–ОМ должны оставаться постоянными. В экспериментах, однако, было обнаружено, что параметры спектральных дублетов ОМ в результате нагревания (и последующего охлаждения) образца в T -цикле могут существенным образом изменяться. Данный факт свидетельствует об изменении индивидуальных параметров единичных ДУС, взаимодействующих с ОМ.

На рис. 3 показан пример такого изменения спектрального дублета для молекулы ТБТ в аморфном полиизобутилене при нагревании образца в T -цикле от 4.5 К до 90 К. Спектральная история данной ОМ (рис. 3, *a*) как до, так и после T -цикла представляет собой дублет,

испытывающий прыжки между двумя спектральными положениями. На рис. 3, *b* показаны спектры, полученные суммированием спектров, измеренных посредством повторяющегося сканирования частоты лазера (10 сканов за 5 min на каждый интегральный спектр), а также соответствующие аппроксимации спектров суммой двух лоренцианов. Необходимо отметить, что для суммирования были выбраны участки спектральной истории без частотных „прыжков“. Из приведенных рисунков ясно видно изменение величины отношения интенсивностей пиков, что свидетельствует об изменении формы потенциала соответствующей ДУС. Отношение интенсивностей спектральных пиков в дублете до нагревания в цикле равнялось $\eta_1 = 1.94 \pm 0.05$, а после составило $\eta_2 = 0.33 \pm 0.05$. Поскольку измерения спектральных историй проводились при $T = 4.5$ К, в соответствии с соотношением (4) может быть вычислена энергия ДУС: $E_1 = 0.26$ meV до нагревания, $E_2 = -0.43$ meV после нагревания. Отрицательный знак показывает, что в данном случае потенциальная яма, которая располагалась ниже в двухъямном потенциале ДУС, после нагревания в T -цикле стала находиться выше.

Столь сильное изменение энергии ДУС, согласно соотношению (1), должно приводить к заметному изменению величины расщепления в дублете до и после нагревания. Однако величина расщепления линий в дублете изменилась незначительно: от $\Delta\nu_1 = 0.94 \pm 0.03$ GHz до $\Delta\nu_2 = 0.82 \pm 0.03$ GHz (более того, в подавляющем большинстве подобных случаев данная величина не менялась заметным образом). Наблюдаемый эффект можно объяснить, предположив, что для наблюдаемых ДУС выполняется соотношение $A \gg J$. И поскольку, согласно стандартной модели ДУС, плотность вероятности распределения ДУС по параметрам A и J подчиняется закону $P(A, J) \sim J^{-1}$, высказанное предположение выглядит вполне разумным. Тогда можно заключить, что величина $E \approx A$, а значения Λ , ε и r не меняются в результате T -цикла. Приведенный пример наглядно демонстрирует, что локальные изменения в структуре матрицы могут приводить к изменению индивидуальных параметров туннелирующих ДУС.

3.2. Изменение индивидуальных параметров квазилокализованных низкочастотных колебательных мод. Взаимодействие электронного перехода примесного хромофорного центра с квазилокализованной колебательной низкочастотной модой матрицы приводит к однородному уширению спектра ОМ [28,43–50]. При этом в случае описания уширения одиночной примесной молекулы часто используют выражение

$$\Delta\Gamma_{\text{LFM}}(T) = B \frac{\exp(-h\nu^{\text{LFM}}/k_{\text{B}}T)}{[1 - \exp(-h\nu^{\text{LFM}}/k_{\text{B}}T)]^2}, \quad (5)$$

где B — значение константы квадратичного взаимодействия НЧМ с ОМ, ν^{LFM} — частота НЧМ. В случае взаимодействия ОМ с несколькими НЧМ величины B и ν^{LFM} можно рассматривать как эффективные пара-

метры НЧМ [28,29,51]. В работах [28,29] было показано, что уширение спектров молекул ТБТ в ПИБ при $T > 7-10$ К главным образом определяется взаимодействием ОМ с одной НЧМ. В этом случае, аппроксимируя температурную зависимость ширины спектральной линии ОМ с использованием уравнения (3), можно определить частоту НЧМ и значение константы квадратичного взаимодействия ОМ–НЧМ.

Используя обсуждаемую в настоящей работе технику температурных циклов, можно исследовать изменение параметров НЧМ в результате нагревания до высоких температур. Проведенные исследования показали, что частота НЧМ может меняться заметным образом в результате T -цикла. На рис. 2, *a* приведен пример изменения спектральной ширины ОМ ТБТ в ПИБ в результате T -цикла с температурой нагревания 70 К (измерения проведены при $T = 4.5$ К). Спектральная ширина линии до нагревания составляла $\Delta\Gamma_1 = 0.75 \pm 0.01$ GHz, а после $\Delta\Gamma_2 = 1.27 \pm 0.03$ GHz. Данное изменение ширины указывает на изменение в T -цикле параметров НЧМ, взаимодействующей с данной ОМ.

3.3. Медленный спектральный дрейф бесфонной линии. В недавних работах было обнаружено, что спектры ОМ террилена, внедренных в поликристаллический орто-дихлорбензол, стабильны во времени при гелиевых температурах (4.5 К и ниже) [52]. Число ОМ, проявляющих спектральную динамику (плавный сдвиг частоты, спектральные прыжки) незначительно (заведомо не превышает одного процента от общего числа). Этот факт свидетельствует о фактическом отсутствии процессов спектральной диффузии в данной примесной системе в обсуждаемых диапазонах температур (от 1.5 К до нескольких градусов Кельвина) и времен наблюдения (от миллисекунд до нескольких часов). В настоящей работе было обнаружено, что нагревание данного примесного образца в T -цикле может приводить к специфическому изменению спектров ОМ — медленному дрейфу частот БФЛ одиночных молекул. На рис. 4 приведены спектральные истории четырех ОМ, измеренных при $T = 4.5$ К сразу после T -цикла с температурой нагревания 200 К. Частоты БФЛ ОМ плавно приближаются к новым спектральным положениям по квазиэкспоненциальным законам за времена в минутном диапазоне. Наблюдаемые эффекты, по всей видимости, связаны с медленными (характерные времена процессов — сотни секунд) локальными релаксационными изменениями матрицы, которые переводят систему в новое равновесное состояние. Наблюдаемые релаксационные процессы можно рассматривать как изменение упругих и/или электрических полей в локальном окружении ОМ.

Данные экспериментальных работ по изучению влияния гидростатического давления и электрического поля на сдвиг линий ОМ позволяют сделать количественные оценки наблюдаемых эффектов. По данным работы [53] спектры ОМ сдвигаются на величину порядка 1 MHz при изменении гидростатического давления на 1 mbar. В рамках указанного предположения обнаруженный

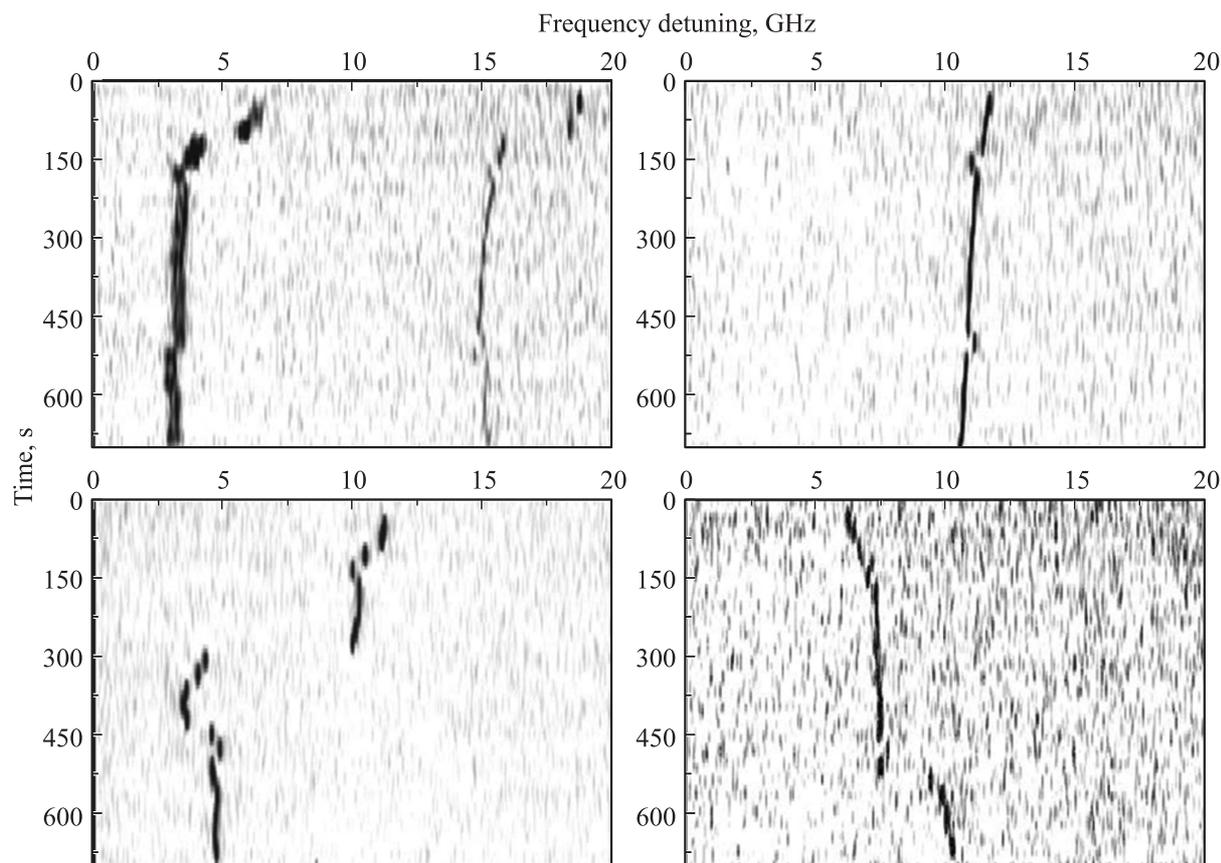


Рис. 4. Спектральные истории четырех молекул террилена в поликристаллическом орто-дихлорбензоле, измеренные при $T = 4, 5$ К сразу после T -цикла с температурой нагрева 200 К.

спектральный дрейф может быть вызван изменениями локальных напряжений, эквивалентных изменению (увеличению в одних случаях и уменьшению в других) гидростатического давления на несколько бар.

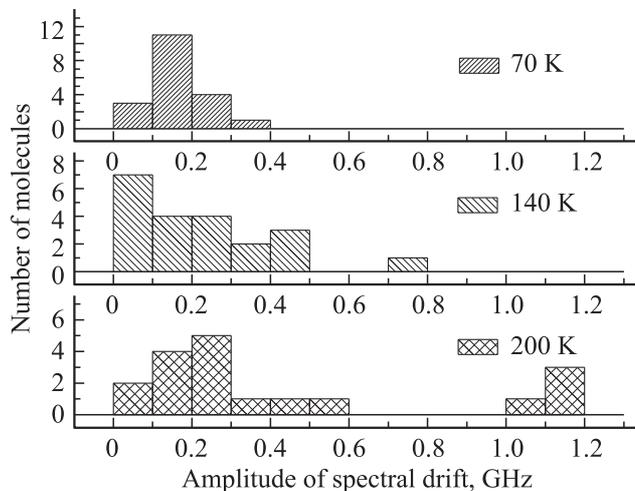


Рис. 5. Распределение амплитуд медленного (с характерным временем порядка десятков минут) дрейфа спектров ОМ террилена в 1,2-дихлорбензоле, измеренного в температурных циклах с нагреванием до 70, 140 и 200 К.

Оценка возможных изменений локальных электрических полей, приводящих к обнаруженному спектральному дрейфу, может быть сделана на основе данных по линейному эффекту Штарка для ОМ в соответствии с [54]. Внешнее электрическое поле приводит к линейному сдвигу частоты БФЛ

$$\Delta\nu = -\Delta dF, \quad (6)$$

где Δd — разность статических электродипольных моментов ОМ в возбужденном и основном электронном состояниях. Типичное для молекул террилена значение величины $\Delta d = 1$ D [54], поэтому величины изменения электрических полей, приводящих к наблюдаемому дрейфу частоты, составляют порядка нескольких кВ/см.

На рис. 5 показаны распределения амплитуд медленного дрейфа ОМ в температурных циклах с нагревом до 70, 140 и 200 К. Видно, что с увеличением температуры происходит уширение распределений; как следствие, увеличивается разброс разностей локальных значений давления или значений электрического поля.

3.4. Эффективность локальных структурных релаксационных процессов. Анализ большого числа спектральных историй ОМ до и после T -цикла показал, что в результате нагрева в T -цикле часть молекул (расположенных в разных точках образца) не претерпевает изменения спектрального поведения.

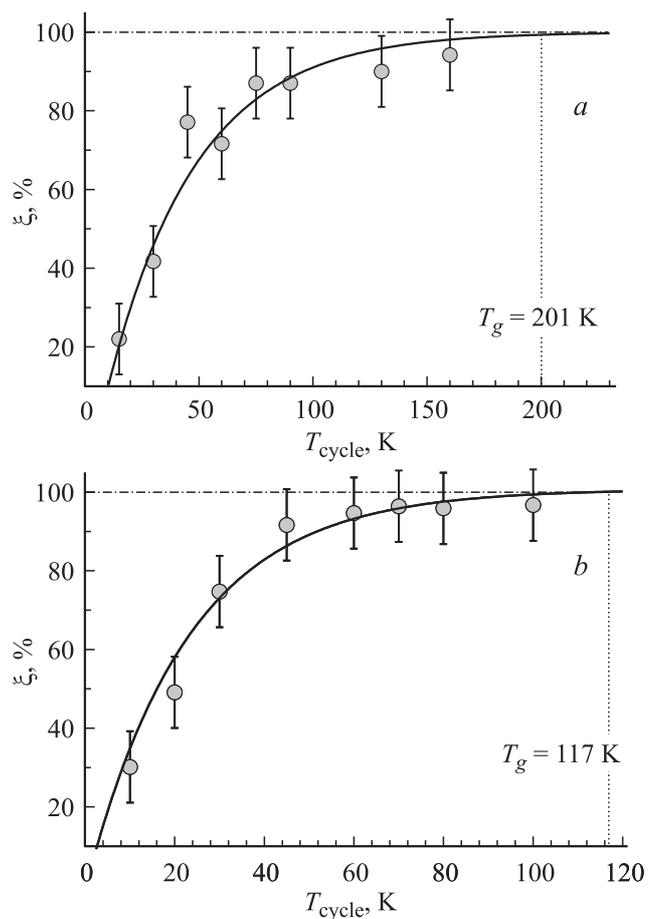


Рис. 6. Температурная зависимость эффективности ξ процессов структурной релаксации (относительное число ОМ тетра-трет-бутилтеррилена с измененным спектральным поведением в T -цикле) в примесных матрицах: полиизобутилене (а) и замороженном толуоле (б). Сплошными линиями показаны аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальными функциями. Указаны также соответствующие температуры стеклования материала матрицы.

Относительное число таких ОМ уменьшается с увеличением температуры нагрева в цикле. Обнаруженный экспериментальный факт позволяет сделать вывод, что необратимые локальные структурные изменения в различных участках неупорядоченной среды происходят при разных температурах, что указывает на наличие неоднородности в распределении энергий активации локальных релаксационных процессов, приводящих к изменению спектрального поведения ОМ. Локальные окружения различных ОМ, таким образом, можно условно разделить на „стабильные“ и нестабильные. Данное разделение позволяет ввести интегральный параметр, характеризующий средний объем, в котором при данной температуре происходят структурные изменения (поскольку регистрируемые ОМ равномерно распределены по образцу). Этот параметр далее будем называть эффективностью локальных релаксационных процессов $\xi(T)$. Он равен выраженному в процентах отношению числа

примесных молекул N_{meas} с измененным в результате нагревания в T -цикле локальным окружением, к полному числу наблюдаемых до нагревания молекул N_{total}

$$\xi(T) = (N_{\text{meas}}/N_{\text{total}}) \cdot 100\%. \quad (7)$$

Для каждой температуры нагревания в цикле были измерены спектральные истории нескольких сотен (обычно 200–300) одиночных молекул, расположенных в различных точках образца. После этого определялось число ОМ, спектральные истории которых претерпели необратимые (за характерные времена эксперимента) изменения. Считалось, что спектральная история претерпела необратимые изменения, если безвозвратно изменился хотя бы один из следующих индивидуальных параметров спектра ОМ: положение максимума спектра, ширина БФЛ, характерное время прыжков, величина расщепления спектральных линий. На рис. 6, а, б показаны температурные зависимости эффективности релаксационных процессов для двух систем: ТБТ в ПИБ и ТБТ в толуоле соответственно. Обе зависимости асимптотически стремятся к 100% по экспоненциальному закону при приближении к соответствующим точкам стеклования образцов ($T_g = 201$ К для ПИБ [55] и 117 К для толуола [56]). Данный результат вполне объясним: при достижении T_g многомерная потенциальная поверхность матриц полностью меняется за короткое время по причине резкого возрастания подвижности молекул. В результате параметры локального окружения всех примесных молекул меняются необратимым образом. Менее очевидным фактом является форма зависимости и значительный температурный диапазон (от криогенных температур вплоть до температур стеклования), в котором обнаружены изменения структуры на локальном уровне в исследуемых неупорядоченных матрицах.

4. Заключение

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследования процессов структурной релаксации с характерным временем в минутном диапазоне в неупорядоченных твердотельных средах с использованием техники спектроскопии одиночных молекул и методики температурных циклов. Разработанная техника позволяет проводить исследования микроскопической природы необратимых структурных релаксационных процессов в широком температурном диапазоне от нескольких градусов Кельвина до температур стеклования, в том числе при таких температурах, когда наблюдение бесфононных линий примесного центра становится невозможным по причине малого значения фактора Дебая–Валлера. Исследования проведены для примесных систем тетра-трет-бутилтеррилен в полиизобутилене, тетра-трет-бутилтеррилен в замороженном толуоле, террилен в орто-дихлорбензоле.

Разработанная методика позволяет детектировать и исследовать локальные модификации структуры и параметров низкоэнергетических элементарных возбуждений. Показано, что локальные релаксационные процессы

могут приводить к необратимым изменениям индивидуальных параметров одиночных низкоэнергетических элементарных возбуждений — туннелирующих двухуровневых систем и квазилокализованных низкочастотных колебательных мод.

Были получены количественные оценки температурной зависимости эффективности локальных структурных релаксаций для примесного полиизобутилена и замороженного толуола. Для исследованных систем необратимые релаксационные процессы наблюдались в широком температурном интервале от нескольких градусов Кельвина до температур стеклования. Температурная зависимость эффективности структурных релаксаций для исследованных образцов экспоненциально стремится к 100% при приближении к соответствующим точкам стеклования. Экспериментальная техника позволила наглядно продемонстрировать наличие пространственной неоднородности распределения энергий активации процессов структурной релаксации.

Авторы благодарят кафедру EP-IV Университета г. Байройта и проф. J. Köhler за техническую поддержку.

Список литературы

- [1] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Dover Publ., N.Y. (1991). 617 p.
- [2] G.P. Johari, M. Goldstein. *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970).
- [3] L. Wu, P.K. Dixon, S.R. Nagel, B.D. Williams, J.P. Carini. *J. Non-Cryst. Solids* **131**, 32 (1991).
- [4] R.D. Deegan, S.R. Nagel. *Phys. Rev. B* **52**, 5653 (1995).
- [5] G.P. Johari. *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 317 (2002).
- [6] V.A. Popova, N.V. Surovtsev. *J. Chem. Phys.* **135**, 134 510 (2011).
- [7] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma. *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972).
- [8] W.A. Philips. *J. Low. Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- [9] U. Buchenau, N. Nucker, A.J. Dianoux. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2316 (1984).
- [10] Y.M. Galperin, V.G. Karpov, V.I. Kozub. *Adv. Phys.* **38**, 669 (1989).
- [11] E. Duval, A. Boukenter, T. Achibat. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 11 227 (1990).
- [12] B.B. Laird, H.R. Schober. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 636 (1991).
- [13] Y. Inamura, M. Arai, M. Nakamura, T. Otomo, N. Kitamura, S.M. Bennington, A.C. Hannon, U. Buchenau. *J. Non-Cryst. Solids* **293**, 389 (2001).
- [14] В.Л. Гуревич, Д.А. Паршин, H.R. Schober. *Письма в ЖЭТФ* **76**, 553 (2002).
- [15] D. Tielburger, R. Merz, R. Ehrenfels, S. Hunklinger. *Phys. Rev. B* **45**, 2750 (1992).
- [16] В.Г. Карпов, М.И. Клиnger, Ф.Н. Игнатьев. *ЖЭТФ* **84**, 760 (1983).
- [17] D.A. Parshin. *Phys. Scripta* **49a**, 180 (1993).
- [18] V. Lubchenko, P.G. Wolynes. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **58**, 235 (2007).
- [19] S. Etienne, L. David, A.J. Dianoux, L. Saviot, E. Duval. *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 109 (2002).
- [20] А.В. Наумов, Ю.Г. Вайнер. *УФН* **52**, 322 (2009).
- [21] M. Orrit, W.E. Moerner. In: *Physics and chemistry at low temperatures* / Ed. L. Khriachtchev. Pan Stanford Publ., Singapore (2011). P. 381.
- [22] T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, U.P. Wild, *Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy*, VCH, Weinheim, Cambridge (1997). 250 p.
- [23] A.M. Boiron, P. Tamarat, B. Lounis, R. Brown, M. Orrit. *Chem. Phys.* **247**, 119 (1999).
- [24] Ю.Г. Вайнер, А.В. Наумов, M. Bauer, L. Kador. *Опт. и спектр.* **94**, 926 (2003).
- [25] A.V. Naumov, Y.G. Vainer, L. Kador. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 145 501 (2007).
- [26] Y.G. Vainer, A.V. Naumov, M. Bauer, L. Kador. *J. Lumin.* **127**, 213 (2007).
- [27] I.Y. Eremchev, Y.G. Vainer, A.V. Naumov, L. Kador. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1843 (2011).
- [28] A.V. Naumov, Y.G. Vainer, M. Bauer, L. Kador. *Phys. Status Solidi B* **241**, 3487 (2004).
- [29] Y.G. Vainer, A.V. Naumov, M. Bauer, L. Kador. *J. Chem. Phys.* **122**, 244 705 (2005).
- [30] Ю.Г. Вайнер, М.А. Кольченко, А.В. Наумов, Р.И. Персонов, S.J. Zilker. *ФТТ* **45**, 215 (2003).
- [31] A.V. Naumov, Y.G. Vainer, M. Bauer, L. Kador. *J. Chem. Phys.* **119**, 6296 (2003).
- [32] Y.G. Vainer, A.V. Naumov, M. Bauer, L. Kador. *J. Lumin.* **107**, 287 (2004).
- [33] R.A.L. Vallee, N. Tomczak, G.J. Vancso, L. Kuipers, N.F. van Hulst. *J. Chem. Phys.* **122**, 114 704 (2005).
- [34] B.M. Kharlamov. *J. Lumin.* **86**, 225 (2000).
- [35] V. Palm, M. Pars, J. Kikas, M. Nilsson, S. Kroll. *J. Lumin.* **127**, 218 (2007).
- [36] Y.G. Vainer, I.Y. Eremchev, A.V. Naumov, L. Kador. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 466 (2011).
- [37] W.P. Ambrose, T. Basche, W.E. Moerner. *J. Chem. Phys.* **95**, 7150 (1991).
- [38] W.P. Ambrose, W.E. Moerner. *Nature* **349**, 225 (1991).
- [39] A.M. van Oijen, J. Kohler, J. Schmidt, M. Muller, G.J. Brakenhoff. *Chem. Phys. Lett.* **292**, 183 (1998).
- [40] A.V. Naumov, A.A. Gorshchev, Y.G. Vainer, L. Kador, J. Kohler. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9747 (2009).
- [41] T.L. Reinecke. *Solid State Commun.* **32**, 1103 (1979).
- [42] E. Geva, J.L. Skinner. *J. Phys. Chem. B* **101**, 8920 (1997).
- [43] S.V. Orlov, A.V. Naumov, Yu.G. Vainer, L. Kador. *J. Chem. Phys.* **137**, 194903 (2012).
- [44] D.E. McCumber, M.D. Sturge. *J. Appl. Phys.* **34**, 1682 (1963).
- [45] И.С. Осадько. *ФТТ* **13**, 1178 (1971).
- [46] И.С. Осадько. *ФТТ* **14**, 2927 (1972).
- [47] И.С. Осадько. *ФТТ* **17**, 3180 (1975).
- [48] D. Hsu, J.L. Skinner. *J. Chem. Phys.* **83**, 2097 (1985).
- [49] I.S. Osad'ko, *Selective spectroscopy of single molecules*. Springer, Berlin–N.Y. (2003). 382 p.
- [50] V. Hizhnyakov. *Chem. Phys. Lett.* **493**, 191 (2010).
- [51] Y.G. Vainer, A.V. Naumov, M.A. Kol'chenko, R.I. Personov. *Phys. Status Solidi B* **241**, 3480 (2004).
- [52] A.A. Gorshchev, A.V. Naumov, I.Y. Eremchev, Y.G. Vainer, L. Kador, J. Kohler. *ChemPhysChem* **11**, 182 (2010).
- [53] A. Muller, W. Richter, L. Kador. *Chem. Phys. Lett.* **241**, 547 (1995).
- [54] M. Orrit, J. Bernard, R.I. Personov. *J. Phys. Chem.* **97**, 10 256 (1993).
- [55] J. Colmenero, A. Arbe. *Phys. Rev. B* **57**, 13 508 (1998).
- [56] E. Rossler, J. Wiedersich, N.V. Surovtsev. *J. Chem. Phys.* **113**, 1143 (2000).