

## ДОЛГОЖИВУЩИЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЦЕПИ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА – СПЕКТР ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ

Р.И.Рокицкий, Д.Ю.Паращук<sup>1)</sup>, Т.А.Кулаков, В.М.Кобрянский\*

Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова  
119899 Москва, Россия

\* Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН  
117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 1998 г.

После переработки 20 апреля 1998 г.

Обнаружено, что эффективность фотовозбуждения нейтральных долгоживущих состояний в цепи транс-полиацетилена нарастает с энергией фотона возбуждения. Дана интерпретация наблюдаемого эффекта, согласно которой энергия фотона выше края оптического поглощения вкладывается в возбуждение колебательной подсистемы, приводя к резкому увеличению вероятности релаксации цепи в деформированное нейтральное состояние с большим временем жизни.

PACS: 33.50.-j, 34.30.+h, 36.20.-r, 42.70.Jk, 71.24.+q, 78.30.Jw

Полиацетилен  $(\text{CH})_x$  – простейший по химической структуре полимер с системой сопряженных связей  $\pi$ -электронов, активно исследуемый с конца 70-х годов. После поглощения кванта света в цепи трансизомера  $(\text{CH})_x$  происходит быстрая безызлучательная релаксация фотовозбуждения, при этом один из каналов релаксации соответствует формированию связанных электронно-деформационных возбуждений, называемых солитонами [1]. Считается, что солитонные возбуждения ответственны за ряд уникальных оптических и электронных свойств транс- $(\text{CH})_x$  [1]. Такие возбуждения наблюдают в виде полос фотоиндуцированного поглощения (ФИП) ниже края фундаментального поглощения, а характерное время их жизни достигает миллисекундного диапазона. В настоящей работе мы сообщаем о наблюдении резкого возрастания эффективности фотовозбуждения долгоживущих электронно-деформационных состояний в цепи транс- $(\text{CH})_x$  с увеличением энергии фотона возбуждения.

Эксперименты были проведены с высокоупорядоченной формой  $(\text{CH})_x$ , отличающейся от других известных типов  $(\text{CH})_x$  высокой стабильностью и низким содержанием дефектов. Пленки высокоупорядоченного  $(\text{CH})_x$  с примерно равной концентрацией цис и трансизомеров были приготовлены по методу, описанному в работе [2]. Частицы  $(\text{CH})_x$  с характерным размером 10 нм диспергированы в прозрачной матрице из поливинилбутерала с концентрацией  $\sim 2\%$ . Исследовались нанесенные на сапфировую подложку пленки  $(\text{CH})_x$  толщиной  $d \simeq 5$  мкм с оптической плотностью  $\alpha d \simeq 3$  ( $\alpha$  – коэффициент поглощения пленки) при температуре 85 и 300 К. Дисперсиями размера частиц и длины сопряженной цепи в настоящем исследовании можно пренебречь. На это указывает, в частности, резкий край оптического поглощения (рис. 1) и узкие линии комбинационного рассеяния высокоупорядоченного  $(\text{CH})_x$  [3] в сопоставлении с хорошо известными зависимостями частот оптического поглощения и комбинационного рассеяния от длины полимерной цепи.

<sup>1)</sup> e-mail: paras@polys.ilc.msu.su

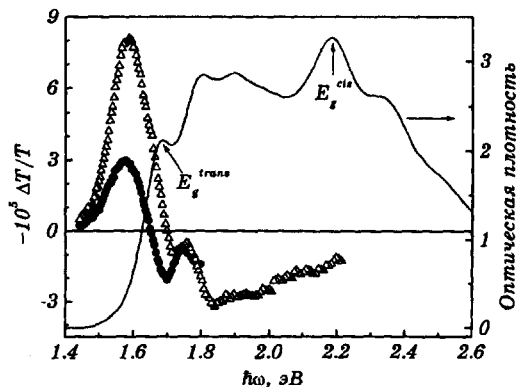


Рис.1. Спектры линейного поглощения (сплошная кривая) и ФИП при лазерном возбуждении с энергией фотона 2.81 эВ( $\Delta$ ) и 1.96 эВ( $\bullet$ ), интенсивностях возбуждения  $\approx 0.2$  и  $0.6$  Вт/см<sup>2</sup>, соответственно, частоте модуляции 140 Гц

Спектры ФИП измерялись по методу "возбуждение-зондирование". В качестве перестраиваемого по длине волны источника возбуждения применялось излучение ксеноновой лампы, оснащенной набором интерференционных фильтров. Также использовалось излучение He-Ne (633 нм) и He-Cd (442 нм) непрерывных лазеров. В канале зондирования, включающего в себя лампу накаливания, монохроматор и кремниевый фотодетектор, регистрировались изменения в спектре пропускания образца  $\Delta T/T$ , индуцированные возбуждением. Сигнал фотоприемника измерялся синхронным детектором на частоте механической модуляции возбуждающего излучения. Измеряемый сигнал можно представить в виде  $\Delta T/T = N\sigma$ , где  $N$  - концентрация фотовозбуждений на единицу площади образца, то есть проинтегрированная по толщине образца объемная концентрация,  $\sigma$  - сечение поглощения зондирующего света на фотовозбуждениях. Концентрация долгоживущих нейтральных фотовозбуждений линейно растет с интенсивностью оптического возбуждения и характеризуется линейным механизмом рекомбинации [4]. Тогда в случае одномерной геометрии эксперимента имеем [5]:

$$N = (1 - R)\epsilon\tau F(1 - e^{-\alpha d}), \quad (1)$$

где  $R$  - коэффициент отражения пленки,  $\tau$  - время рекомбинации фотовозбуждений  $\lesssim 10$  мкс,  $F$  - падающий поток фотонов возбуждения. Эффективность фотовозбуждения долгоживущих состояний характеризует величина  $\epsilon$ , включающая в себя все возможные процессы преобразования исходного фотовозбуждения на временах, много меньших  $\tau$ . Будем считать, что  $\tau$  не зависит от энергии фотона возбуждения, на это указывают наши эксперименты. От энергии фотона возбуждения зависят только  $\epsilon$  и  $\alpha$ , поскольку для наших образцов с малой концентрацией  $(\text{CH})_x$   $R$  определяется главным образом матрицей.

На рис. 1 представлены типичные спектры ФИП пленки  $(\text{CH})_x$ , измеренные для длин волн возбуждения 633 и 442 нм при  $T \approx 300$  К. В спектре ФИП наблюдаются три характерных пика [4], принадлежащих транс- $(\text{CH})_x$ : пик долгоживущих нейтральных возбуждений (1.6 эВ) и два термоиндуцированных пика, связанных с температурной модуляцией положения края поглощения (1.7 и 1.85 эВ). Широкая полоса просветления выше 1.9 эВ отражает перенос силы осциллятора с основного дипольного перехода на пик нейтральных возбуждений. Из рис. 1 видно, что более эффективное фотовозбуждение полосы на 1.6 эВ дает "синее" излучение (442 нм)

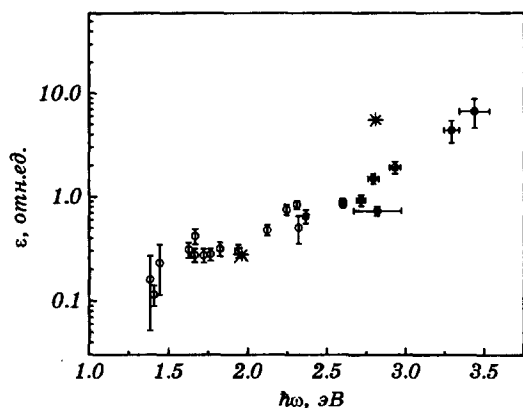


Рис.2. Спектр фотовозбуждения полосы ФИП на 1.6 эВ, полученный с ксеноновой лампой. Две точки (\*) соответствуют данным рис. 1

даже при том, что оно практически не поглощается в образце и его интенсивность в три раза меньше "красного" (633 нм). Отметим, что вклад в сигнал полосы ФИП на 1.6 эВ дает только трансизомер  $(\text{CH})_x$ , поскольку полная изомеризация образца в трансформу практически не изменяет спектры ФИП. Аналогичные спектры ФИП были измерены при возбуждении излучением ксеноновой лампы пленки  $(\text{CH})_x$  при  $T \approx 85$  К. Рассчитанный по формуле (1) спектр фотовозбуждения нейтральных состояний на поглощенный в образце фотон накачки  $\epsilon(\omega)$  приведен на рис. 2. Поскольку нам не удалось провести корректное разделение вкладов цис- и трансизомеров в спектр поглощения пленки выше  $E_g^{cis} \approx 2.2$  эВ, нормировка спектра фотовозбуждения проведена на спектр поглощения цис-транс-композиции  $(\text{CH})_x$ , а не трансизомера. Поэтому скорость нарастания спектра фотовозбуждения должна быть еще выше, чем следует из рис. 2. Таким образом, изменение энергии фотона возбуждения сильно влияет на пути релаксации исходного фотовозбуждения. С увеличением энергии фотона вероятность релаксации  $\epsilon(\omega)$  в долгоживущее нейтральное состояние возрастает не менее чем в 30 раз. При этом изменений  $\epsilon(\omega)$  с температурой обнаружено не было (рис. 2).

В исследованной форме  $(\text{CH})_x$  полимерную цепочку образуют примерно 70 атомов углерода. Поэтому, с одной стороны, цепь  $(\text{CH})_x$  можно рассматривать как длинную полиеновую молекулу, а с другой, — как квазиодномерный кристалл. Мы обсудим полученные результаты как в рамках понятий теории твердого тела, так в терминах молекулярного подхода.

В терминах зонной теории весьма неожиданно выглядит резко нарастающий спектр фотовозбуждения солитонов (рис. 2) в сравнении с соответствующими спектрами других известных квазичастиц. Действительно, например, спектр фотовозбуждения электронов проводимости имеет вид ступеньки, начинающейся с края зоны проводимости  $E_g^{trans}$ . Оптическая энергия выше края зоны  $\hbar\omega - E_g^{trans}$  преобразуется в кинетическую энергию поступательного движения электрона и дырки. Спектр фотовозбуждения экситонов Ванье-Мотта качественно другой: он имеет вид последовательности убывающих по интенсивности линий (экситонная серия), начинающейся с энергии образования экситона  $E_{ex}$ . Очевидно, что при однофотонном возбуждении избыточная энергия фотона  $\hbar\omega - E_{ex}$  не может перейти в кинетическую энергию движения экситона в силу закона сохранения импульса. В ряде материа-

лов электронное возбуждение может автолокализоваться, в случае транс-(СН)<sub>x</sub> считается, что за счет неполярного электрон-фононного взаимодействия формируются состояния поляронного типа – топологические солитоны [1]. Темп автолокализации определяют характерные времена испускания оптических фононов; так, эксперименты с высоким временным разрешением указывают, что внутризонные состояния в сопряженных полимерах образуются не позднее, чем через 0.1-0.2 пс после фотовозбуждения [6–8]. В случае транс-(СН)<sub>x</sub> установлено [1, 9], что индуцируемый подзонный пик поглощения отвечает долгоживущим нейтральным возбуждениям.

Будем полагать, что фотовозбуждение автолокализуется в солитоны. В силу топологического характера солитонов они должны рождаться парами из исходного фотовозбуждения [1, 10]. Последнее должно быть состоянием связанной электронно-дырочной пары (часто называемым полярон-экситон), поскольку один свободный носитель может релаксировать только в полярон. Далее предположим, что спектр фотовозбуждения характеризует не вероятность образования солитонов, а последующие процессы, например их рекомбинацию. Для этого следует полагать, что избыточная энергия фотовозбужденной электронно-дырочной пары  $\sim 1$  эВ передается в кинетическую энергию разлетающихся квазичастиц, которая впоследствии влияет на вероятность их рекомбинации. Однако кинетическая энергия, уносимая парой солитонов, заведомо не превышает величину  $M_s v_s^2 \sim 0.1$  эВ, где  $v_s \sim 10^6$  см/с – скорость звука,  $M_s \simeq 6m_e$  [1],  $m_e$  – масса электрона. Следовательно, круто нарастающий спектр фотовозбуждения нейтральных состояний прежде всего отражает процесс их формирования, а не последующей релаксации.

Согласно имеющимся представлениям, автолокализация в одномерных системах должна протекать безбарьерно [11]. Поэтому наблюдаемое резкое возрастание вероятности фотовозбуждения нейтральных состояний с избыточной энергией фотона возбуждения  $\hbar\omega - E_g^{trans}$  (рис. 2) есть, скорее всего, отражение сильной зависимости вероятности внутренней конверсии (перехода из заряженного состояния в нейтральное) от  $\hbar\omega - E_g^{trans}$ . Отметим, что экспоненциальный рост вероятности внутренней конверсии от избыточной энергии фотона возбуждения зарегистрирован в молекуле стильбена [12] (см. ниже). Отсутствие выраженной зависимости спектра фотовозбуждения от температуры предполагает, что процессы автолокализации и внутренней конверсии определяются неравновесными фононами, в которые может передаваться почти вся избыточная энергия  $\hbar\omega - E_g^{trans} \sim 1$  эВ. Следовательно, автолокализация и внутренняя конверсия протекают по крайней мере быстрее, чем остывание фононной подсистемы (СН)<sub>x</sub>, что согласуется с данными экспериментов с высоким временным разрешением [6].

Рассмотрим теперь фотовозбуждение цепочки (СН)<sub>x</sub> в терминах молекулярного подхода. В рамках адиабатического приближения и в соответствии с принципом Франка–Кондона следует полагать, что "синее" фотовозбуждение ( $\hbar\omega - E_g^{trans} \sim 1$  эВ) заселяет высоколежащие колебательные подуровни основного дипольного перехода с квантовым числом  $(\hbar\omega - E_g^{trans})/\hbar\omega_0 \sim 10$ , где  $\hbar\omega_0 \sim 0.1$  эВ – энергия оптического фонона. Эти колебательные подуровни соответствуют наиболее сильно связанным с  $\pi$ -электронами колебаниям цепи, оптическое возбуждение последних тем эффективнее, чем сильнее электронно-колебательная связь. Анализ спектра поглощения транс-(СН)<sub>x</sub> в рамках формализма Франка–Кондона действительно указывает на сильную электронно-колебательную связь, которую можно охарактеризовать фак-

тором Хуанга–Риса для низшей колебательной моды порядка 1. Как следует из полученного спектра фотовозбуждения (рис. 2), чем больше энергия (амплитуда) таких оптически возбуждаемых колебаний, тем выше вероятность последующей релаксации цепи в деформированное нейтральное состояние.

Для многоатомных молекул обычно считают, что энергия высоковозбужденной колебательной моды быстро перераспределяется по большому числу других мод. В случае молекул, склонных к изменению геометрии, следует полагать, что при внутримолекулярном перераспределении колебательной энергии возбуждается одна или несколько выделенных (стимулирующих) мод, отвечающих за геометрическую релаксацию молекулы. По-видимому, здесь вполне уместна аналогия с динамикой цис-транс фотоизомеризации молекулы стильбена, для которой экспериментально показано, что внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии и цис-транс конформационный переход происходят в пределах нескольких сотен фемтосекунд [12, 13]. Причем вероятность транс-цис конформационного перехода в стильбене [12] резко возрастает с увеличением энергии фотона возбуждения так же, как и в нашем спектре фотовозбуждения (рис. 2). Мы предполагаем, что возбуждение стимулирующих мод в транс-(СН)<sub>x</sub> вызывает быстрый процесс внутренней конверсии, соответствующий переходу с нарушением четности между дипольно возбужденным состоянием  $1B_u$  и некоторым нейтральным состоянием  $A_g$  симметрии. Такой внутримолекулярный переход запрещен в centrosymmetric плоской цепи (СН)<sub>x</sub>, но становится возможным, например, при возбуждении некомпланарных колебаний цепи, снимающих запрет по симметрии, в частности, торсионных.

Отметим факты, указывающие на высокую вероятность внутренней конверсии. Наши эксперименты по электропоглощению в (СН)<sub>x</sub> [14] и соответствующая модель [15] указывают, что некоторое состояние  $A_g$  симметрии находится вблизи состояния  $1B_u$  в пределах линии однородного уширения. Более того, состояния, соответствующие этим близлежащим уровням различной симметрии, связаны значительным дипольным моментом  $\sim 20$  Дебай [15]. Для оценки энергии возмущения, ответственного за преобразование заряженного возбуждения в нейтральное, можно взять однородную ширину линии возбужденных электронных состояний  $\gamma \sim 10$  мэВ [7]. Видно, что энергии торсионных колебаний порядка  $\gamma$  вполне достаточно для быстрой внутренней конверсии с характерным временем  $h/\gamma \simeq 400$  фс, где  $h$  – постоянная Планка. Заметим, что интенсивная линия комбинационного рассеяния с частотой  $\sim 100$  см<sup>-1</sup> (12 мэВ) наблюдалась в нашей высокоупорядоченной форме (СН)<sub>x</sub> [16].

Таким образом, как в рамках понятий теории твердого тела, так и молекулярного подхода, мы приходим к следующему выводу: спектр фотовозбуждения нейтральных долгоживущих состояний в транс-(СН)<sub>x</sub> отражает процесс внутренней конверсии, который может протекать на субпикосекундной временной шкале. Причем вероятность этого процесса сильно зависит от уровня возбуждения фононной подсистемы. Пути дальнейшей релаксации фотовозбуждения в (СН)<sub>x</sub> и полиенах подробно обсуждались в литературе, и их рассмотрение выходит за рамки настоящего сообщения. Конечный результат этой релаксации собственно и наблюдается в спектрах фотоиндуцированного поглощения в виде долгоживущих нейтральных состояний, по-видимому соответствующих локальной деформации цепи. Вероятно, что динамические нейтральные солитоны или их связанные пары отвечают одному из этапов такой релаксации.

1. A.J.Heeger, S.Kivelson, J.R.Schrieffer and W.-P.Su, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
2. V.M.Kobryanskii and E.A.Tereshko, *Synth. Met.* **39**, 367 (1991).
3. D.Yu.Paraschuk, S.A.Arnautov, A.N.Shchegolikhin, and V.M.Kobryanskii, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 613 (1996).
4. D.Yu.Paraschuk, T.A.Kulakov, and V.M.Kobryanskii, *Phys. Rev.* **B50**, 907 (1994).
5. J.Orenstein, Z.Vardeny, G.L.Baker et al., *Phys. Rev.* **B30 N.2**, 786 (1984).
6. C.V.Shank, R.Yen, R.L.Fork et al., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1660 (1982).
7. T.Kobayashi, *Synth. Met.* **50**, 565 (1992).
8. G.S.Kanner, X.Wei, B.C.Hess et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 538 (1992).
9. J.Orenstein, in: *Handbook of conducting polymers*, Ed. T.A.Skotheim, vol.II, Marcel Dekker, Inc., New-York, 1986, p.1297.
10. S.Kivelson and C. Wu, *Phys. Rev.* **B34**, 5423 (1986).
11. Э.И.Рашба, в кн. *Экситоны*, под ред. Э.И. Рашбы и М.Д. Стерджа, М.: Наука, 1985, с.385.
12. J.S.Baskin, L.Banares, S.Pederson and A.H.Zewail, *J. Phys. Chem.* **100**, 11920 (1996).
13. R.J.Sension, S.T.Repinec, A.Z.Szarka, and R.M.Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **98**, 6291 (1993).
14. D.Yu.Paraschuk, T.A.Kulakov, R.I.Rokitskii, and V.M.Kobryanskii, *Synth. Met.* **84**, 949 (1997).
15. Т.А.Кулаков, Канд. дисс. физ. фак. МГУ, Москва, 1997.
16. В.М.Кобрянский (неопубликовано).