

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ДОЛГОЖИВУЩИХ СОСТОЯНИЙ В ТРАНС-ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ: ЗОНДИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ПОЛЯРИМЕТРИИ

В.А.Руилова-Завгородний, Д.Ю.Парашук¹⁾²⁾, В.М.Кобрянский*

*Физический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия*

* Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН
117997 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 июля 2000 г.

Методом непрерывной фотоиндуцированной поляриметрии исследован малый поляризационный отклик фотоиндуцированных состояний сопряженной цепи π -электронов. Эксперименты проведены с пленками и растворами изотропного нанополиацетилена при комнатной температуре. Установлено, что измеренный поляризационный отклик связан со слабым линейным дихроизмом транс-нанополиацетилена в долгоживущем возбужденном состоянии, отвечающим отношению коэффициентов поглощения света, поляризованного поперек и вдоль полимерной цепочки ≈ 0.6 . В рамках предложенной интерпретации показано, что долгоживущие состояния в транс-нанополиацетилене характеризуются локализацией π -электронов в пределах нескольких длин связей C-C.

PACS: 36.20.-г, 42.25.Ja, 42.70.Jk, 71.24.+q, 77.22.Ej, 78.66.Qn

Физика элементарных возбуждений в полимерных цепях с системой сопряженных связей π -электронов привлекает активное внимание исследователей в последние десятилетия. Характерной особенностью π -сопряженных цепей выступает сильная связь электронных степеней свободы с решеточными, в результате которой значительная часть энергии возбуждения электронной подсистемы релаксирует безызлучательно. В процессе такой релаксации формируются долгоживущие состояния, которые принято связывать с возбуждениями экситонного и/или поляронного типов. В частности, для химически простейшего сопряженного полимера – полиацетилена $((\text{CH})_x)$ было установлено, что наиболее низколежащие возбуждения не обладают зарядом (нейтральны) [1] и характеризуются полосой фотоиндуцированного поглощения чуть ниже полосы поглощения основного дипольного перехода $|1A_g \rightarrow |1B_u > [2]$.

Делокализация π -электронов вдоль полимерной цепи приводит к сильной анизотропии оптических свойств сопряженных полимеров. Следует ожидать, что анизотропия отклика будет проявляться и при переходах из возбужденных состояний, степень которой можно охарактеризовать дихроизмом, то есть соотношением коэффициентов поглощения пробного света, поляризованного вдоль и поперек направления возбужденных цепочек. Данные о такой анизотропии дают возможность сделать выводы относительно степени локализации π -электронов в возбужденных состояниях сопряженных полимеров. Нас будут интересовать релаксированные возбужденные состояния нейтрального типа в $(\text{CH})_x$, то есть такие времена наблюдения, когда решетка успевает отслеживать возбуждение электронной подсистемы. Информацию о

¹⁾ e-mail: paras@polys.phys.msu.su

²⁾ D.Yu.Paraschuk

дихроизме возбужденных цепочек можно получить из экспериментов на неориентированных образцах, измеряя коэффициенты поглощения пробного пучка $\delta\alpha_{\parallel}$ и $\delta\alpha_{\perp}$, поляризованного параллельно и перпендикулярно поляризации пучка возбуждения, соответственно. Такие измерения проводились ранее для $(\text{CH})_x$, в том числе и с высоким временным разрешением [3–5]. Однако в таких измерениях получают сигнал деполаризации, в который помимо дихроизма полимерной цепочки в возбужденном состоянии могут давать вклад другие эффекты, например диффузия возбуждений по хаотически изогнутым полимерным цепочкам [3] или вклад, связанный с поворотом осей тензора поляризуемости цепочки в возбужденном состоянии [6]. Более того, на неориентированных образцах $(\text{CH})_x$ сигнал деполаризации, связанный с нейтральными возбуждениями, терял память о поляризации возбуждающего света в пределах сотен пикосекунд после возбуждения [4]. В ориентированных образцах $(\text{CH})_x$ при непрерывном возбуждении также наблюдался изотропный отклик [7]. Вместе с тем, техника высокочувствительной поляриметрии [8] позволяет извлекать информацию о малой анизотропии оптического отклика возбужденных состояний, которая невидима в сигнале деполаризации. Такая техника в варианте с временным разрешением применялась ранее для зондирования скрытой анизотропии возбужденных состояний неорганических полупроводников [9, 10]. В настоящей работе получены данные о степени локализации π -электронов в долгоживущих возбужденных состояниях нейтрального типа в транс- $(\text{CH})_x$. Эксперименты проведены с помощью метода непрерывной фотоиндуцированной поляриметрии на изотропных образцах нанополиацетилена.

Нано- $(\text{CH})_x$ состоит из частиц $(\text{CH})_x$ размером < 30 нм, диспергированных в прозрачной матрице из поливинилбутирала с массовым содержанием 1–2% [11]. Наночастицы $(\text{CH})_x$ имеют глобулярную форму и образованы из структурно организованных π -сопряженных цепочек. Спектр поглощения нано- $(\text{CH})_x$ имеет резкий край и выраженную колебательную структуру с бесфонной линией транс-изомера на длине волны 730 нм. Концентрация транс-изомера была выше концентрации цис-изомера, что оценивалось из спектров поглощения образцов. Эксперименты проводились при комнатной температуре с неориентированными образцами оптической плотностью ≈ 1 в виде пленок толщиной ≈ 5 мкм на стеклянных подложках и растворов наночастиц $(\text{CH})_x$ в композиции бутанол-поливинилбутираль.

В эксперименте использовалась квазиколлинеарная схема возбуждения-зондирования, в которой линейно поляризованный пучок зондирования при взаимодействии с линейно поляризованным пучком возбуждения менял свою мощность и поляризационные параметры (направление поляризации и эллиптичность). Далее эти малые изменения поляризационных параметров преобразовывались в изменения мощности пучка зондирования с помощью поляриметра (рис.1), настроенного вблизи положения затемнения, по специально разработанной методике [8, 12]. Непрерывное излучение полупроводникового лазера на длине волны 835 нм, лежащей в полосе фотоиндуцированного поглощения транс-нано- $(\text{CH})_x$, использовалось в качестве пучка зондирования. Для возбуждения применялось излучение He-Ne-лазера мощностью ≈ 10 мВт на длине волны 633 нм, соответствующей полосе интенсивного поглощения транс-нано- $(\text{CH})_x$. Пучки возбуждения и зондирования фокусировались на образец в пятна размером ≈ 50 мкм. Пучок возбуждения модулировался механическим прерывателем на частоте ≈ 800 Гц, а соответствующие изменения

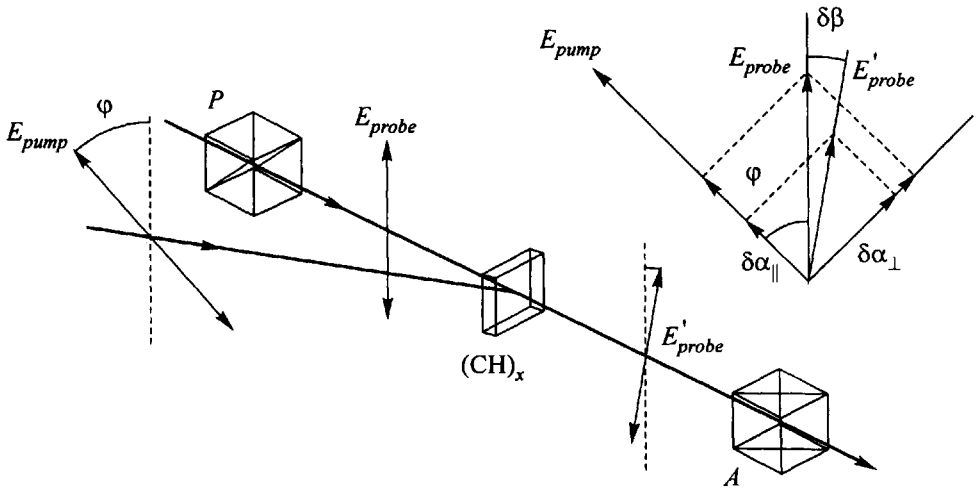


Рис.1. Схема поляриметра. P – призма-поляризатор, A – призма-анализатор, E_{pump} , E_{probe} (E'_{probe}) – поляризации пучков возбуждения и зондирования, $\delta\beta = \angle(E_{probe}, E'_{probe})$ – угол поворота поляризации пучка зондирования после взаимодействия с образцом $(CH)_x$. На вставке указаны векторы взаимодействующих полей; величины фотоиндуцированного поглощения и дихроизма сильно увеличены

пропускания поляриметра $\delta T/T$ регистрировались кремниевым фотоприемником с применением техники синхронного детектирования.

Линейно поляризованный пучок возбуждения создает в изотропном нано- $(CH)_x$ анизотропное распределение фотоиндуцированных состояний, поскольку возбуждаются преимущественно цепочки, направленные вдоль поляризации пучка. Поскольку сопряженные цепи сильно анизотропны, следует ожидать, что поглощение из возбужденного состояния будет также анизотропным, то есть коэффициенты поглощения для пучка зондирования $\delta\alpha_{\parallel}$ и $\delta\alpha_{\perp}$, поляризованного соответственно вдоль и поперек пучка возбуждения будут отличаться. Малый фотоиндуцированный дихроизм может быть измерен с помощью методов поляриметрии. Действительно, при прохождении дихроичного образца линейная поляризация, отличная от собственной, поворачивается к собственной поляризации, соответствующей минимальному поглощению (рис.1, вставка), как, например, в пленочном поляризаторе. Для малого фотоиндуцированного поглощения в образце толщиной l ($\delta\alpha_{\parallel}l, \delta\alpha_{\perp}l \ll 1$) легко найти угол поворота поляризации $\delta\beta$ и относительное изменение пропускания $\delta T/T$ для $\phi = \pi/4$ [12]:

$$\delta\beta = \frac{\delta\alpha_{\parallel} - \delta\alpha_{\perp}}{4} l, \quad (1)$$

$$-\delta T/T = \frac{\delta\alpha_{\parallel} + \delta\alpha_{\perp}}{2} l. \quad (2)$$

Из формул (1) и (2) находим связь параметра фотоиндуцированного дихроизма ξ с величинами $\delta\beta$ и $\delta T/T$, измеряемыми в эксперименте:

$$\xi = \frac{\delta\alpha_{\parallel} - \delta\alpha_{\perp}}{(\delta\alpha_{\parallel} + \delta\alpha_{\perp})/2} = \frac{4\delta\beta}{-\delta T/T}. \quad (3)$$

На рис.2а показана зависимость сигнала поляриметра $\delta T/T$ с пленкой нано-(CH)_x, измеряемого на выходе синхронного детектора, от угла отстройки призмы-анализатора β относительно положения затемнения. Видно, что сигнал $\delta T/T$ имеет разные знаки для отстроек разного знака, откуда следует, что сигнал поляриметра связан в основном с поворотом поляризации, индуцированным пучком возбуждения (рис.1). Действительно, если поляризация пробного пучка после взаимодействия с возбужденным образцом повернулась на малый угол $\delta\beta$, то минимум пропускания поляриметра несколько сдвинется, что будет отвечать сигналам разного знака по обе стороны от положения затемнения, то есть согласно рис.2а поляриметр “просветляется” при $\beta < 0$ и “затемняется” при $\beta > 0$. Было установлено, что поляризация зондирования поворачивается в сторону от поляризации возбуждения, как показано на вставке рис.1. На рис.2б отображена зависимость максимального сигнала поляриметра от угла между поляризациями возбуждения и зондирования ϕ . Видно, что модуль сигнала максимален для $\phi = \pm\pi/4$ и минимален для $\phi = 0, \pi/2$. Таким образом, результаты проведенных поляризационных измерений согласуются с указанными выше особенностями взаимодействия поляризованного света с дихроичной средой. Угол поворота поляризации пучка зондирования в пленке нано-(CH)_x для $\phi = \pm\pi/4$ составил величину $\delta\beta \approx 20$ мкрад при интенсивности пучка возбуждения ≈ 0.3 кВт/см². Сигналы поворота поляризации и фотоиндуцированного поглощения линейно зависели от интенсивности возбуждения. Отметим, что аналогичные поляризационные сигналы были получены с растворами нано-(CH)_x. Следовательно, измеряемый фотоиндуцированный дихроизм не связан с эффектом матрицы, окружающей наночастицы (CH)_x.

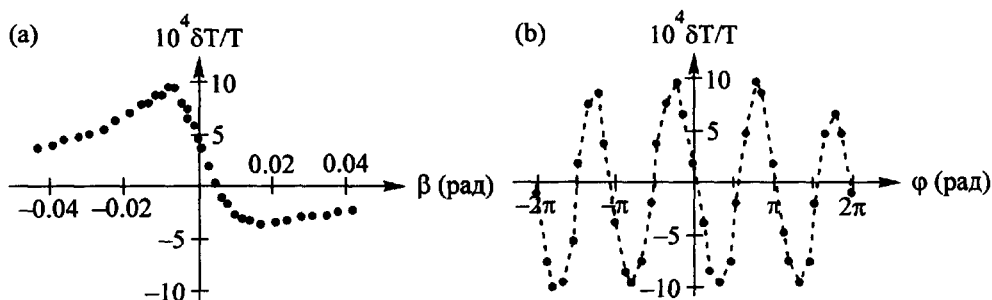


Рис.2. Зависимость сигнала пропускания поляриметра с пленкой нано-(CH)_x от: (а) угла отстройки анализатора от положения затемнения β при $|\phi| = \pi/4$; (б) угла между поляризациями пучков возбуждения и зондирования ϕ при $\beta \approx -0.01$ рад. Поляризация пучка возбуждения менялась с помощью волновой пластинки $\lambda/2$

При значительных отстройках поляриметра от положения затемнения ($\beta \sim \pi/2$) измеряемый сигнал определяется главным образом фотоиндуцированным поглощением, отвечающим сигналу $-\delta T/T \approx 4 \cdot 10^{-4}$ для пленки (CH)_x. Фотоиндуцированное поглощение не зависело от ориентаций поляризаций возбуждения и зондирования. Таким образом, поляриметрический метод измерений позволяет выявить малый дихроизм цепей транс-нано-(CH)_x в фотоиндуцированном состоянии, который можно охарактеризовать параметром $\xi \approx 0.2$ согласно формуле (3).

Коэффициентам фотоиндуцированного поглощения $\delta\alpha_{\parallel}$ и $\delta\alpha_{\perp}$ можно сопоставить компоненты тензора восприимчивости нано-(СН)_х в возбужденном состоянии $\tilde{\chi}$:

$$\delta\alpha_{\parallel} \propto \text{Im}\tilde{\chi}_{ZZ}, \quad \delta\alpha_{\perp} \propto \text{Im}\tilde{\chi}_{XX}, \quad (4)$$

где поляризация возбуждения направлена по оси Z , а пучки возбуждения и зондирования распространяются вдоль оси Y . Будем считать, что в системе координат, связанной с полимерной цепью, тензор поляризуемости имеет единственную компоненту γ_{zz} . Предположим, что тензор поляризуемости цепи в возбужденном состоянии $\tilde{\gamma}$ имеет в этой системе координат диагональный вид. Тогда после усреднения по изотропно ориентированным полимерным цепочкам в лабораторной системе координат XYZ получаем соотношения:

$$\tilde{\chi}_{ZZ} \propto (3\tilde{\gamma}_{zz} + \tilde{\gamma}_{xx} + \tilde{\gamma}_{yy})/15, \quad \tilde{\chi}_{XX} \propto (\tilde{\gamma}_{zz} + 2\tilde{\gamma}_{xx} + 2\tilde{\gamma}_{yy})/15. \quad (5)$$

Отметим, что пренебрежение возможным эффектом поворота тензора поляризуемости при возбуждении полимерной цепочки вполне оправдано. Действительно, если главные оси тензора поляризуемости цепочки γ после возбуждения поворачиваются на некоторый угол α , то при угловом усреднении такой эффект приведет к сигналу деполяризации $\sim \alpha^2$ для $\alpha \ll \pi$, а не к повороту поляризации пробного пучка, наблюдаемому экспериментально. Таким образом, из соотношений (3) – (5) получаем связь измеряемого параметра фотоиндуцированного дихроизма ξ с параметром $\tilde{\mu}$, характеризующим отношение коэффициентов поглощения поперек и вдоль цепи транс-(СН)_х в фотоиндуцированном состоянии:

$$\tilde{\mu} = \frac{\text{Im}(\tilde{\gamma}_{xx} + \tilde{\gamma}_{yy})}{2\text{Im}\tilde{\gamma}_{zz}} = \frac{1 - \xi}{1 + 1.5\xi} \simeq 0.6. \quad (6)$$

Известно, что длинные π -сопряженные полимерные цепочки имеют сильно анизотропный тензор поляризуемости γ , характеризующий дипольный переход из основного состояния $|1A_g\rangle \rightarrow |1B_u\rangle$, для которого соответствующий параметр $\mu \ll 1$. В частности, для нано-(СН)_х на высокую анизотропию указывают проведенные ранее эксперименты по спектроскопии электропоглощения [13, 14]. Такую сильную анизотропию связывают с делокализацией π -электронов вдоль полимерной цепочки. Действительно, движение π -электронов поперек цепочек в (СН)_х сильно затруднено, поскольку расстояния между цепочками $\approx 4 \text{ \AA}$, а между атомами углерода в цепочке $\approx 1.4 \text{ \AA}$. Вместе с тем, проведенные в настоящей работе поляризационные эксперименты указывают, что анизотропия поглощения из фотоиндуцированного долгоживущего состояния $|2A_g\rangle$ существенно ниже ($\tilde{\mu} \simeq 0.6$), чем из основного состояния $|1A_g\rangle$ ($\mu \ll 1$). Заметим, что изотропной поляризуемости соответствует $\tilde{\mu}=1$. Разумно связать более слабую анизотропию, связанную с состоянием $|2A_g\rangle$, со существенно большей степенью локализации π -электронов вдоль полимерной цепи в этом состоянии, чем в основном. Такой вывод вполне согласуется с результатами расчетов геометрии цепи транс-(СН)_х в рамках моделей типа Су-Шриффера-Хигера-Хаббарда, из которых следует (см., например, [15]), что низшим возбужденным состоянием в цепи транс-(СН)_х присущи сильные локальные деформации решетки, отвечающие смене порядка чередования длин связей С=С и С-С. Однако в моделях такого типа характерный размер области локальной деформации – порядка 10–20 длин связей С-С.

Если принять, что протяженность локальной деформации цепи транс-(СН)_x задает область локализации π-электронов в возбужденном состоянии, то наши экспериментальные данные указывают на значительно более высокую степень локализации – по-видимому, в пределах нескольких длин связей С–С.

Таким образом, методом фотоиндуцированной поляриметрии удалось наблюдать слабый дихроизм при оптических переходах из долгоживущего фотоиндуцированного состояния транс-нано-(СН)_x. Согласно предложенной интерпретации, наблюдаемый дихроизм связан со значительно более слабой делокализацией π-электронов вдоль сопряженной цепи в фотоиндуцированном состоянии по сравнению с основным.

Авторы благодарят Н.И.Желудева, Н.В.Чигарева и И.В.Головнина за обсуждение результатов поляризационных измерений. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 99-02-17785).

-
1. D.Yu.Paraschuk, T.A.Kulakov, and V.M.Kobryanskii, *Phys. Rev.* **B50**, 907 (1994).
 2. J.Orenstein, in *Handbook of conducting polymers*, Ed. T.A.Skotheim, v.II, Marcel Dekker, Inc., New-York, 1986, p.1297.
 3. Z.V.Vardeny, J.Strait, D.Moses et al., *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1657 (1982).
 4. A.Rosenberg, D.L.Weidman, and D.B.Fitch, *Phys. Rev.* **B36**, 6235 (1987).
 5. G.S.Kanner and Z.V.Vardeny, *Synth. Met.* **49-50**, 611 (1992).
 6. T.W.Hagler, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 195 (1994).
 7. R.H.Friend, D.D.C.Bradley, and P.D.Townsend, *J. Phys.* **D20**, 1367 (1987).
 8. D.Yu.Paraschuk and A.S.Chirkin, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics* **58**, suppl., 63 (1994).
 9. Н.И.Желудев, Д.Ю.Паращук, *Письма в ЖЭТФ* **52**, 683 (1990).
 10. N.I.Zheludev, S.V.Popov, Yu.P.Svirko et al., *Phys. Rev.* **B50**, 11508 (1994).
 11. V.M.Kobryanskii and E.A.Tereshko, *Synth. Met.* **39**, 367 (1991).
 12. В.А.Руилова-Завгородний, Дипл. раб. физ. фак. МГУ, Москва, 1999.
 13. D.Yu.Paraschuk, T.A.Kulakov, R.I.Rokitskii, and V.M.Kobryanskii, *Synth. Met.* **84**, 949 (1997).
 14. Т.А.Кулаков, Канд. дисс. физ. фак. МГУ, Москва, 1997.
 15. R.J.Bursill and W.Barford, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1514 (1999).