

Оптическая дефазировка в твердом толуоле, активированном цинк-октаэтилпорфином

© Ю.Г. Вайнер, М.А. Кольченко, А.В. Наумов, Р.И. Персонов, С.Дж. Цилкер*

Институт спектроскопии Российской академии наук,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

* Университет г. Байройта,
D-95440, Германия

(Поступила в Редакцию 13 марта 2002 г.)

С использованием метода фотонного эха проведено исследование процессов оптической дефазировки в замороженном аморфном толуоле, допированном цинк-октаэтилпорфином, в широком температурном интервале (0.4–100 К), простирающемся вплоть до температуры Дебая твердого толуола ($T_D = 100.7$ К). Широкий температурный диапазон измерений позволил надежно разделить различные вклады в уширение бесфонной линии. Анализ экспериментальных данных показал, что при низких температурах основной вклад в оптическую дефазировку вносит взаимодействие примеси с быстрыми туннельными переходами в двухуровневых системах, что приводит к квазилинейному поведению температурной зависимости ширины линии при температурах ниже 3–4 К. При более высоких температурах определяющий вклад в дефазировку вносит взаимодействие примеси с квазилокальными фононами, что приводит к квазиэкспоненциальной температурной зависимости ширины линии. Показано, что этот вклад может быть описан в рамках модели мягких потенциалов, предполагающей существование широкого спектра низкочастотных фононных колебаний матрицы. Определена температура перехода между двумя указанными механизмами уширения линии.

Исследования, результаты которых изложены в данной публикации, стали возможными благодаря поддержке фонда U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF) (проект N RC1-2215) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-16481 и 02-02-16739).

Наличие в конденсированных неупорядоченных средах (стеклах, полимерах, замороженных растворах, аморфных полупроводниках и др.) сильной пространственной и энергетической неоднородности на микроскопическом уровне приводит к тому, что свойства таких сред резко отличаются от соответствующих свойств кристаллов. Это, например, аномальные по сравнению с кристаллами температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности при температурах ниже 1 К (линейная и квадратичная зависимости соответственно в отличие от кубической зависимости для обеих характеристик в кристаллическом состоянии) [1]. Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования динамических процессов в аморфных средах при низких температурах, микроскопическая природа этих процессов остается неизвестной, согласованное теоретическое описание указанных явлений также отсутствует. Это обстоятельство, а также широкие применения аморфных материалов на практике объясняют актуальность исследований по данной тематике и интерес исследователей к работам в данном направлении.

Одним из широко используемых методов исследования динамических процессов в конденсированных средах является изучение оптических спектров примесных центров (атомов, ионов, молекул), специально вводимых в изучаемую среду в малой концентрации, в качестве микроскопических спектральных зондов. Динамика матрицы особенно отчетливо проявляется в уширении бесфонных линий (БФЛ) в оптических спектрах примесных

центров. Исследуя зависимость ширины БФЛ от температуры, можно получить важные сведения о механизмах, определяющих динамические свойства изучаемой системы. Однако присущие аморфным средам эффекты неоднородного уширения спектральных линий приводят к сильному размытию наблюдаемых спектров в шкале частот, что сильно ограничивает возможности извлечения динамической информации о таких средах методами традиционной спектроскопии. Развитие новых методов селективной спектроскопии, таких как лазерное выжигание стабильных спектральных провалов (ВП) [2,3], получение тонкоструктурных спектров флуоресценции и фосфоресценции при лазерном возбуждении [4,5], а также различные модификации метода фотонного эха (ФЭ) [6,7], позволило устранить влияние неоднородного уширения на изучаемые спектры. Указанные методы стали широко применяться для получения разнообразной информации о динамике стекол. В течение последних 10–15 лет методами селективной спектроскопии выполнено много работ, посвященных проблеме температурного уширения БФЛ. Установлено, что при низких температурах ($T < 3–5$ К) измеряемая однородная ширина БФЛ в аморфных средах на 1–2 порядка величины больше, чем в кристаллах, и имеет совершенно иной характер зависимости от температуры [8]. Согласно современным общепринятым представлениям, указанный факт объясняется наличием в таких средах групп атомов или молекул, которые совершают туннельные переходы между двумя локальными минимумами, формирующи-

мися на поверхности потенциальной энергии указанных сред. Указанные группы атомов или молекул образуют так называемые двухуровневые системы (ДУС) [9,10]. Переходы в ДУС вызывают соответствующие изменения частот электронных переходов примесных молекул и приводят тем самым к уширению БФЛ. Несмотря на простоту, модель туннелирующих ДУС хорошо описывает большинство экспериментальных результатов по уширению спектральных линий примесных центров в аморфных матрицах при температурах ниже 2–3 градусов Кельвина (см., например, монографии [11–13] и ссылки там). При описании экспериментальных данных, полученных при более высоких температурах, когда вид температурной зависимости ширины линии резко меняется, в рассмотрение, помимо указанного механизма уширения, вызываемого ДУС, включают уширение, связанное с взаимодействием примесного центра с одной или двумя квазилокальными низкочастотными модами (НЧМ) с частотами в пределах $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ [14,15]. Такой подход появился по аналогии с кристаллами, где при температурах выше нескольких градусов Кельвина начинает проявляться вклад в дефазировку, вызываемый квазилокальными низкочастотными модами, возникающими из-за внесения в твердотельную матрицу примесных центров. Однако в экспериментах с примесными аморфными веществами такие моды никогда не наблюдались. В последние годы динамические явления в конденсированных неупорядоченных средах при низких температурах описываются с использованием модели мягких потенциалов (МП) [16]. Согласно этой модели, низкочастотные колебательные возбуждения в таких средах рассматриваются как движения групп атомов или молекул в локальных одноямычных минимумах потенциальной поверхности. Существование, что в рамках указанной модели низкочастотные колебательные моды являются возбуждениями, присущими самой твердотельной аморфной матрице, они характеризуются широкой функцией распределения по частотам $n(\omega) \sim \omega^4$. Представлялось интересным провести анализ экспериментальных данных по оптической дефазировке, основываясь не только на представлении о дискретном спектре НЧМ, как это часто делалось в литературе, но и на концепции широкого распределения частот колебательных возбуждений аморфной матрицы, как это предсказывается моделью МП.

В большинстве выполненных до настоящего времени экспериментальных работ по уширению спектральных линий примесных молекул в органических стеклах и полимерах температурный диапазон измерений был относительно узким (температура менялась не более чем в 10–20 раз). Это обстоятельство сильно ограничивало надежность интерпретации экспериментальных данных, поскольку в исследованных узких температурных областях могло происходить наложение вкладов в уширение БФЛ, обусловленных различными механизмами. Поэтому представлялось актуальным расширить температурный диапазон измерений. Указанная задача

требовала разработки новых экспериментальных решений, поскольку ни одна из существующих ныне методик не позволяла провести измерения ширины БФЛ в очень широком диапазоне температур.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований процессов оптической дефазировки в органической аморфной системе, выполненных в широком температурном диапазоне 0.4–100 К методом ФЭ. Исследовалось примесное органическое стекло: замороженный раствор цинк-октаэтилпорфина (Zn-ОЭП) в толуоле. Измерения в столь широком температурном диапазоне стали возможными благодаря использованию двух экспериментальных установок фотонного эха, реализующих две разновидности метода ФЭ: двухимпульсное пикосекундное ФЭ (2ФЭ) и некогерентное ФЭ (НФЭ). Измерения при низких температурах проводились на установке 2ФЭ [17], оборудованной криостатом на He-3. Это позволило выполнять измерения вплоть до 0.35 К. Недостаточно высокое временное разрешение установки 2ФЭ не позволяло выполнять измерения при температурах выше 4 К. Поэтому при более высоких температурах использовалась установка НФЭ [18], которая обладала гораздо более высоким временным разрешением. Важным фактором расширения температурного диапазона измерений в сторону высоких температур был подбор примесной хромофорной молекулы. Выбор для этих целей молекулы Zn-ОЭП, которая характеризуется высокой величиной фактора Дебая–Валлера, дал возможность значительно поднять верхнюю границу температурного диапазона измерений.

1. Методика эксперимента

Измерения при температурах $T < 4\text{ К}$ выполнялись на установке 2ФЭ в университете г. Байройта (Германия), а при температурах $T > 1.6\text{ К}$ — на установке НФЭ в Институте спектроскопии РАН (г. Троицк). Описания этих установок приведены в [17,18], поэтому упомянем здесь лишь их основные параметры. Установка 2ФЭ построена на основе пикосекундного лазера на красителе с временным разрешением 6 ps. Криостат на He-3, входящий в ее состав, позволял проводить измерения в температурном диапазоне 0.35–4 К с точностью регулировки температуры не хуже 10 мК. Установка НФЭ основана на специально разработанном широкополосном лазере на красителе, построенном по безрезонаторной схеме. Спектральная ширина излучения лазера составляла около 100 см^{-1} ($\lambda = 573\text{--}576\text{ nm}$), длительность импульса излучения — 12–15 ns. Временное разрешение установки НФЭ определялось шириной спектра генерации лазера и точностью регистрации „временной аппаратной функции установки“ (кривой спада, соответствующей минимальному времени T_2) и достигало 25–30 fs [18].

При проведении измерений особое внимание уделялось устранению нежелательных эффектов, которые могут возникать из-за высокой концентрации примеси

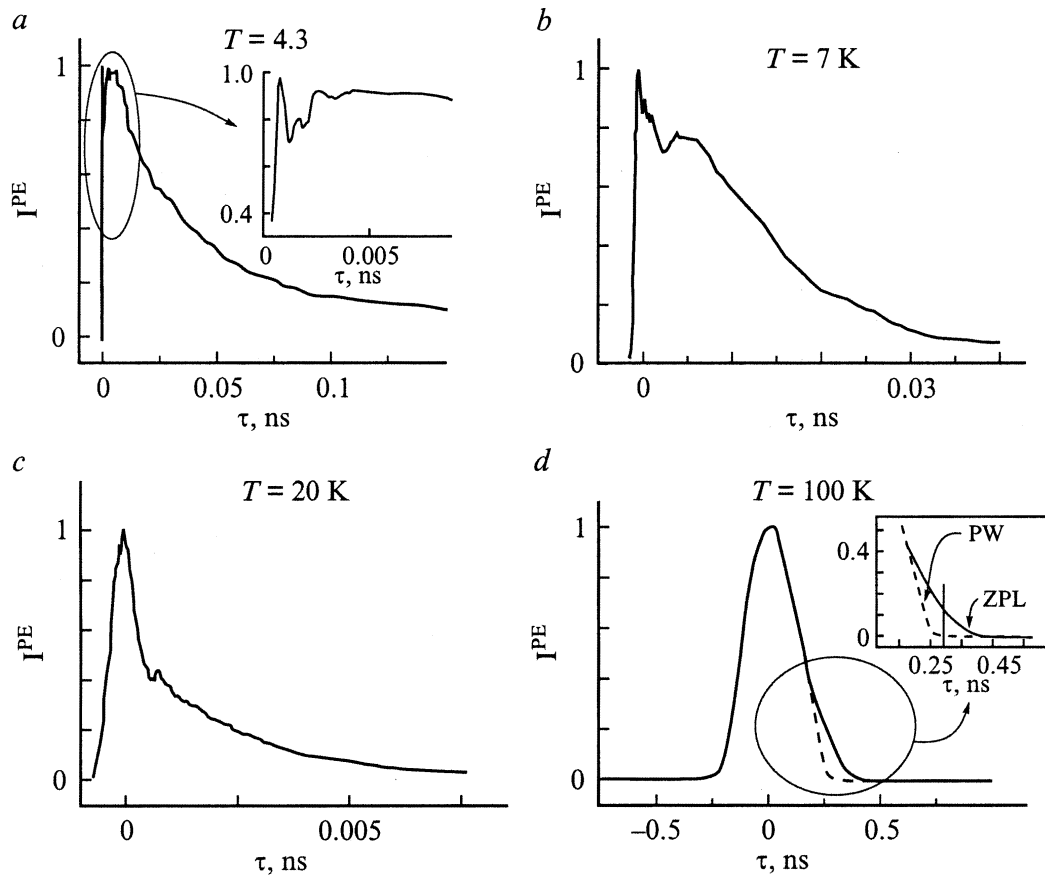


Рис. 1. Примеры кривых спада НФЭ в системе цинк-октаэтилпорфин в толуоле при различных температурах. Вставка на части *a* показывает увеличенную область кривой спада при малых задержках, вставка на части *d* — часть кривой спада при больших задержках с вкладами от БФЛ и ФК.

и большой мощности лазерного излучения. Для этогоготавливался образец с низкой концентрацией примесных молекул Zn-ОЭП (1×10^{-4} М), а интенсивность излучения, попадающего на образец, выбиралась возможно более низкой. Плотность энергии излучения составляла менее 10^{-5} Дж/см² в измерениях методом 2ФЭ и менее 5×10^{-4} Дж/см² — в измерениях методом НФЭ. Специальная проверка показала, что при таких интенсивностях лазерного излучения на образце изменяемые значения времен оптической дефазировки T_2 практически не зависели от энергии лазерных импульсов.

Для приготовления образцов использовался обезвоженный толуол фирмы Aldrich (массовая доля основного вещества 99.8%). Раствор помещался в кварцевые кюветы толщиной 1 мм. Для устранения контактов с парами воды, содержащимися в воздухе, которые приводили к растрескиванию толуола при его замораживании, весь процесс приготовления образца производился в гелиевой атмосфере. Оптическая плотность образца в области возбуждения (на длинноволновом крыле чисто электронной полосы поглощения фромофора), измеренная при комнатной температуре, составляла 0.8–1.0. Указанное значение было близким к оптимальному

с точки зрения достижения компромисса между эффективностью генерации эха и устранением нежелательных эффектов, связанных с большой оптической плотностью образцов.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено несколько примеров кривых спада сигналов НФЭ, измеренных при различных температурах. Высокое временное разрешение установки позволяло четко выделить на кривых спада участки, соответствующие БФЛ и фонному крылу (ФК). Острый пик в районе нулевой задержки (рис. 1, *a*) обусловлен вкладом в сигналы эха от фонного крыла. На кривых спада, зарегистрированных при температурах от 4 до 20 К (рис. 1, *b, c*), хорошо заметен всплеск в районе задержек $\tau \sim 2$ ps, вызванный интерференцией вкладов ФК и БФЛ. При задержках более 4–5 ps основной вклад в регистрируемые кривые при указанных температурах обусловлен БФЛ. При возрастании температуры вклад БФЛ уменьшается вследствие убывания фактора Дебая–Валлера, и при $T \sim 100$ К он практически исче-

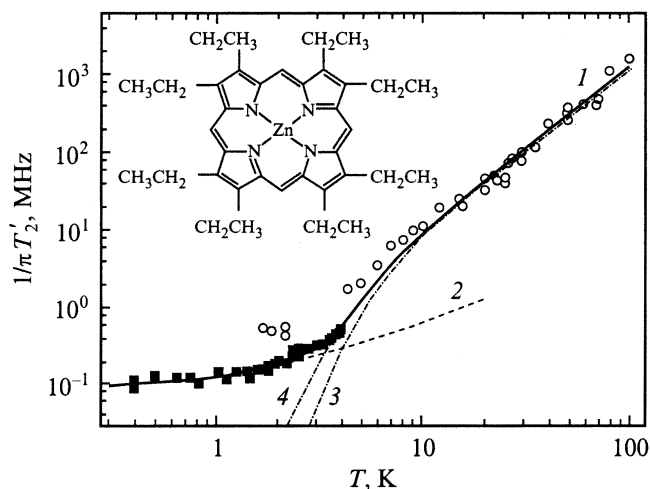


Рис. 2. Температурная зависимость обратного времени оптической дефазировки $1/\pi T_2' = 1/\pi T_2 - 1/2\pi T_1$ в системе цинк-октаэтилпорфин в толуоле, измеренная методами 2ФЭ (квадраты) и НФЭ (кружки): 1 — аппроксимация экспериментальных данных выражением (3), 2 — вклад ДУС, 3 — вклад одной НЧМ с частотой 14.5 см^{-1} , 4 — вклад широкого спектра НЧМ, согласно выражению (4). На вставке — структурная формула молекулы цинк-октаэтилпорфина.

зает. Именно уменьшение вклада БФЛ по сравнению с вкладом ФК с ростом температуры, а не временное разрешение установки, и являлось основной причиной, ограничивавшей возможность выделения вклада БФЛ на фоне ФК при $T > 100 \text{ К}$. Это обстоятельство иллюстрируется на рис. 1, *d*.

При определении времени T_2 по экспериментальным кривым очень важен алгоритм вычислений. При низких температурах (рис. 1, *a, b*) величина T_2 определялась по той части кривой спада при больших временах задержки τ , когда вкладом от ФК в сигналы эха можно было пренебречь. При более высоких температурах (рис. 1, *c, d*), когда величина этого вклада резко возрастает, время дефазировки определялось путем вычитания вклада ФК из результирующей кривой. Поскольку при этих температурах пик от ФК является практически симметричным и совпадает с левой частью кривой спада ФЭ, мы использовали эту часть для аппроксимации ФК-пика симметричной функцией Фойгта (рис. 1, *d*). Полученная таким образом функция вычиталась из результирующей кривой спада, что позволило выделить вклад БФЛ. Поскольку, согласно теории и экспериментам, кривые спада 2ФЭ, а также кривые спада НФЭ при $T > 10 \text{ К}$ имеют практически экспоненциальную форму, определение времени T_2 в этих случаях производилось путем аппроксимации этих кривых с использованием стандартного выражения для зависимости интенсивности сигнала ФЭ от задержки

$$I^{PE}(\tau) = I^{PE}(0) \cdot \exp\left(-\frac{4\tau}{T_2}\right). \quad (1)$$

При низких температурах кривые спада НФЭ, согласно теории, не являются строго экспоненциальными, а описываются более сложной функцией. Поэтому для аппроксимации экспериментальных кривых спада НФЭ при $T < 10 \text{ К}$ использовалось выражение [19]

$$I^{PE}(\tau) = B + C \left(u + \frac{32(1-u)^2 \exp(-4\tau/T_2) + 32u(1-u) \exp[-(2+u)\tau/T_2]}{(2-u)^2} + \frac{8u^2 \exp(-2u\tau/T_2)}{(2-u)^2} \right), \quad (2)$$

где $u = T_2/T_1$, а B — не зависящая от задержки некогерентная составляющая сигналов НФЭ. В пределе $T_2/T_1 \ll 1$, как легко видеть, указанная зависимость переходит в экспоненциальную (1).

На рис. 2 приведена температурная зависимость обратной величины времени T_2 $\Gamma^{PE}(T) = 1/\pi T_2(T) = 1/2\pi T_1 + 1/\pi T_2'(T)$. Эту величину можно рассматривать как однородную ширину БФЛ, вычисленную по измеренным кривым спада ФЭ. Здесь T_2' — время чистой оптической дефазировки, а T_1 — время жизни возбужденного состояния примесных молекул. Это время для изучаемой системы измерено методом наведенных решеток на установке 2ФЭ путем внесения небольших изменений в ее схему и составило 1.9 ns . Как видно из рисунка, измеренная зависимость проявляет характерное для примесных аморфных систем температурное поведение: при $T < 3 \text{ К}$ ширина БФЛ незначительно возрастает с ростом температуры, тогда как при более высоких температурах она растет значительно быстрее. Такое поведение ширины линии с температурой обычно объясняется наличием по меньшей мере двух различных механизмов оптической дефазировки: при низких температурах это уширение, обусловленное взаимодействием примесного центра с переходами в ДУС, а при более высоких температурах — уширение, вызываемое вкладом низкочастотных колебательных мод матрицы. В области $T = 1.5\text{--}3 \text{ К}$ наблюдается некоторое различие результатов, полученных двумя разными методами. В качестве причины указанного различия мы предполагаем влияние спектральной диффузии (СД) в наносекундной шкале времени на результате измерений методом НФЭ. Дело в том, что методы НФЭ и 2ФЭ обладают различными характерными временами измерения t_x [18,20], и поэтому по-разному чувствительны к процессам СД. Метод 2ФЭ измеряет однородную ширину линии и не чувствителен к этому процессу. В методе НФЭ значение t_x определяется временем жизни T_1 молекул хромофора и длительностью лазерного импульса [19], которые могут превышать время T_2 . В частности, в наших измерениях t_x определялось временем T_1 , т.е. составляло единицы наносекунд.

Параметры подгонки, полученные из аппроксимации температурной зависимости оптической дефазировки выражением (3) в системе Zn-ОЭП в толуоле

$b, \text{MHz/K}^\alpha$	α	c, GHz	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$
41.07	1.1 ± 0.1	50	14.5 ± 1.5

Для аппроксимации измеренной температурной зависимости мы использовали выражение

$$\Gamma^{PE}(T) = \Gamma_0 + bT^\alpha + c \frac{\exp(-\Delta E/kT)}{[1 - \exp(-\Delta E/kT)]^2}, \quad (3)$$

которое описывает два упомянутых механизма уширения БФЛ в случае, когда высокотемпературная часть дефазировки обусловлена взаимодействием лишь с одним низкочастотным квазилокальным колебанием. В этом выражении первое слагаемое $\Gamma_0 = 1/2\pi T_1$, второе описывает уширение линии, вызванное взаимодействием с туннелирующими ДУС, третье — уширение, обусловленное взаимодействием с НЧМ с энергией ΔE .

Для того чтобы разделить два вклада в температурное уширение БФЛ более корректно, мы проводили аппроксимацию следующим образом. На первом этапе низкотемпературная часть кривой ($T < 1-2 \text{K}$), где вкладом НЧМ в дефазировку можно было заведомо пренебречь, аппроксимировалась степенной зависимостью $\Gamma^{PE}(T) = \Gamma_0 + bT^\alpha$ и определялись величины параметров b и α . Затем значения этих параметров фиксировались и экспериментальные точки аппроксимировались с помощью выражения (3), что позволило определить значения параметров c и ΔE . Как видно из рис. 2, выражение (3) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, за исключением данных НФЭ в области $T < 10 \text{K}$. Это расхождение, как уже указывалось, приписывается влиянию эффекта СД. Значения параметров, соответствующих наилучшему приближению, представлены в таблице.

Величина параметра α отражает динамические свойства изучаемой аморфной системы. Эта величина определялась в многочисленных экспериментах по ВП и ФЭ; полученные значения обычно находились в диапазоне 1.2–1.9. В ранних работах, основанных на стандартной модели ДУС (см., например, [21]), утверждалось, что в предположении равномерного распределения ДУС по энергиям $P(E) \sim \text{const}$, величина параметра α должна быть равна 1. Тот факт, что во многих экспериментах наблюдались большие значения α , обычно приписывали тому, что на самом деле распределение ДУС по энергиям имеет вид $P(E) \sim E^\mu$, так что $\alpha = 1 + \mu$, а $\mu = 0.1-0.7$ [22]. Дальнейшие более строгие рассмотрения показали, что даже при очень низких температурах величина параметра α должна превышать 1. Так, например, в работе [23] показано, что в зависимости от значения константы взаимодействия ДУС-фонон α может принимать для различных систем

значения от 1 до 2. К сожалению из-за отсутствия в литературе необходимых для расчета величин в настоящее время не представляется возможным рассчитать величину параметра α для исследованной системы, исходя из существующих теорий.

В последнее время мы провели эксперименты по ФЭ на ряде примесных органических матриц: двух полимеров (полиметилметакрилат и полиизобутилен) и стекла (этанол) в температурном диапазоне 0.36–50 K [24]. В случае полимеров значение α оказалось равным 1.1, что практически совпадает с измеренной в данном эксперименте значением α для толуольной матрицы. В случае этанольной матрицы значение степенного показателя α составило 1.9. Причина, по которой значения степенного показателя у изученных полимеров и толуольной матрицы оказались примерно одинаковыми, а в случае этанола — существенно большей, до конца не понятна. Предполагаем, что это различие может быть связано с тем, что молекула резорфина, который использовался для допирования этанольной матрицы, является ионной молекулой, тогда как молекулы примесей, вводимых в другие матрицы, были электронейтральными. Вокруг ионной молекулы ближайшее окружение может существенно изменяться, образуя некую оболочку (так называемый shell-effect [25]). Это может приводить к изменению динамики ближайшего окружения, что могло повлиять на ход температурной зависимости.

Полученное значение частоты локальной моды $\Delta E \sim 14.5 \text{cm}^{-1}$ в исследованной системе Zn-ОЭП в толуоле достаточно типично для примесных аморфных систем. Так, например, значения ΔE для нескольких систем, полученные экспериментально в [24], лежали в диапазоне 7–29 cm^{-1} .

Перейдем к анализу высокотемпературной части наших данных по температурной зависимости БФЛ на основе модели МП [16], подразумевающей широкое распределение спектра частот квазилокальных колебаний. Для этой цели аппроксимацию указанных данных выполним с использованием выражения

$$\Delta\Gamma^{HO}(T) = aT^7 \int_0^{E_b/k_B T} dx \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (4)$$

Это уравнение получено в работе [26] в рамках модели МП. Оно описывает уширение однородной линии примесного центра, вызываемое низкочастотными фоннными возбуждениями матрицы (гармоническими осцилляторами, по терминологии модели). Здесь E_b — энергия бозонного пика, равная для толуола примерно 20 cm^{-1} [27].

Результаты аппроксимации представлены на рис. 2 (кривая 4) совместно с данными, полученными при рассмотрении на основе одной колебательной моды. Значение константы связи a , полученное при анализе на основе широкого колебательного спектра матрицы, оказалось равным $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-7}$. Как видно из рисунка,

обе аппроксимирующие кривые достаточно близки друг к другу. Однако это не означает, что оба использованных подхода описания оптической дефазировки, вызываемой фононными возбуждениями, равноценны. Полученное в первом подходе значение частоты ΔE вовсе не соответствует какой-либо реально существующей колебательной моде (в отличие от аналогичного случая в примесных кристаллах). Поэтому величину ΔE следует рассматривать лишь как некое эффективное значение частоты, характеризующее широкое распределение НЧМ. Правомерность использования второго подхода подтверждается экспериментальными данными, доказывающими существование широкого спектра колебательных возбуждений.

В нашем анализе мы ограничились рассмотрением вклада в оптическую дефазировку, обусловленного взаимодействием примеси с ДУС и низкочастотными колебаниями матрицы фононного типа. Следует, однако, отметить, что в исследованном широком температурном диапазоне могут проявляться и другие механизмы уширения: взаимодействие примеси с двух- и трехфононными туннельными переходами в ДУС, дефазировка, вызываемая термически наведенными надбарьерными переходами в ДУС, и уширение, обусловленное акустическими фононами матрицы. Вопрос о соотношении вкладов перечисленных механизмов в уширение линий в примесных аморфных системах практически не исследовался. Неясен он и для исследованной системы. В работе [28] в рамках модели МП на примере системы тетра-tert-бутилтеррилен в полиметилметакрилате впервые проведен расчет вкладов в дефазировку от двухфононных туннельных и надбарьерных переходов в ДУС в примесных аморфных веществах. Было показано, что в указанной системе вклад в оптическую дефазировку от надбарьерных переходов в ДУС во всем температурном диапазоне уступает вкладу туннелирующих ДУС, а вклад двухфононных туннельных переходов в ДУС хотя и превосходит при высоких температурах ($T > 15$ К) вклад однофононных переходов, однако уступает вкладу НЧМ. К сожалению, из-за отсутствия в литературе необходимых для расчета параметров мы не смогли оценить влияние этих механизмов уширения на параметры температурной зависимости в исследованной системе Zn–ОЭП в толуоле. Можно только предположить, что и в изученной в данной работе системе вклады двух исследованных механизмов дефазировки также преобладают.

Рассмотрим теперь вопрос о возможном вкладе акустических фононов в температурное уширение БФЛ в изучаемой системе. Как это следует из многочисленных экспериментов, при температурах ниже 10–20 К плотность состояний акустических фононов существенно ниже плотности состояний ДУС и НЧМ. Поэтому акустические фононы не должны оказывать заметного влияния на динамику аморфных веществ и, в частности, на уширение линий при указанных температурах. Что касается более высоких температур, до сих пор не

установлено когда вклад акустических фононов в дефазировку начинает проявляться. Отметим, что в нашем случае весь ход температурной зависимости ширины линии хорошо объясняется без учета вклада акустических фононов, несмотря на то что измерения проведены вплоть до температуры Дебая твердого толуола. Для выяснения реальной роли акустических фононов в уширении однородной линии примесного центра в аморфной матрице необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, проведены исследования процессов оптической дефазировки в примесной органической системе цинк-октаэтилпорфин в твердом аморфном толуоле. Благодаря применению двух разновидностей метода фотонного эха впервые удалось провести измерения времен T_2 в широком интервале температур (0.35–100 К), отличающихся более чем на 2 порядка величины и простирающихся от милликельвинов до температуры Дебая твердого толуола. Высокое временное разрешение, реализуемое в измерениях методом некогерентного фотонного эха, позволило четко выделить на регистрируемых кривых спада участки, соответствующие бесфононной линии и фононному крылу. Широкий температурный диапазон измерений дал возможность надежно разделить два различных механизма уширения в оптическом спектре примесных молекул в изучаемой системе. Это оптическая дефазировка, вызываемая туннельными переходами в двухуровневых системах, при низких температурах и дефазировка, обусловленная квазилокальными низкочастотными фононами матрицы, при высоких температурах. Анализ экспериментальных данных показал, что спектр низкочастотных фононных колебаний матрицы, предсказываемый моделью МП, позволяет успешно описывать эти данные.

Список литературы

- [1] R.C. Zeller, R.O. Pohl. Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).
- [2] B.M. Kharlamov, R.I. Personov, L.A. Bykovskaya. Opt. Commun. **12**, 12, 191 (1974).
- [3] А.А. Гороховский, Р.К. Каарли, Л.А. Ребане. Письма в ЖЭТФ **20**, 7, 216 (1974).
- [4] Р.И. Персонов, Е.И. Альшиц, Л.А. Быковская. Письма в ЖЭТФ **15**, 10, 609 (1972).
- [5] R.I. Personov, E.I. Al'shits, L.A. Bykovskaya. Opt. Commun. **6**, 2, 169 (1972).
- [6] N.A. Kurnit, I.D. Abella, S.R. Hartmann. Phys. Rev. Lett. **13**, 19, 567 (1964).
- [7] J. Hegarty. J. Lumin. **36**, 4–5, 273 (1987)
- [8] S. Voelker. Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 499 (1989).
- [9] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma. Phil. Mag. **2**, 1 (1972).
- [10] W.A. Phillips. J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972).
- [11] Amorphous Solids: Low temperature Properties / Ed. by W.A. Phillips. Berlin, Springer (1981).
- [12] S. Hunklinger, A.K. Raychaudhuri. In: Progress in low temperature physics / Ed. by D.F. Brewer. Amsterdam, Elsevier (1986). Vol. 9.

- [13] Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids / Ed. by P. Esquinazi. Berlin, Springer (1998).
- [14] B. Jackson, R. Silbey. Chem. Phys. Lett. **99**, 331 (1983).
- [15] G. Schulte, W. Grond, D. Haarer, R. Silbey. J. Phys. Chem. **88**, 679 (1988).
- [16] В.Г. Карпов, М.И. Клиггер, Ф.Н. Игнатьев. ЖЭТФ **84**, 760 (1983).
- [17] S.J. Zilker, D. Haarer, Yu.G. Vainer. Chem. Phys. Lett. **273**, 232 (1997).
- [18] Н.В. Груздев, Ю.Г. Вайнер. Оптика и спектроскопия **76**, 226 (1994).
- [19] N. Morita, T. Yajima. Phys. Rev. **A30**, 5, 2525 (1984).
- [20] L.R. Narasimhan, Y.S. Bai, M.A. Dugan, M.D. Fayer. Chem. Phys. Lett. **176**, 3–4, 335 (1991).
- [21] G.I. Small. In: Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems / Ed. by V.M. Agranovich, R.M. Hochstrasser. North-Holland, Amsterdam (1983).
- [22] D.L. Huber, M.M. Broer, B. Golding. Phys. Rev. Lett. **52**, 2281 (1984).
- [23] A.V. Naumov, Yu.G. Vainer, S.J. Zilker. J. Luminescence **86**, 273 (2000).
- [24] Yu.G. Vainer, M.A. Kol'chenko, A.V. Naumov, R.I. Personov, S.J. Zilker. J. Luminescence **86**, 265 (2000).
- [25] D.W. Pack, L.R. Narasimhan, M.D. Fayer. J. Chem. Phys. **92**, 7, 4125 (1990).
- [26] A.J. Garcia, J. Fernandez. Phys. Rev. B **56**, 579 (1997).
- [27] J. Wiedersich, N.V. Surovtsev, E. Rössler. J. Chem. Phys. **111**, 3, 1143 (2000).
- [28] Ю.Г. Вайнер, М.А. Кольченко, Р.И. Персонов. ЖЭТФ **119**, 4, 738 (2001).