

МОДЕЛЬ МЯГКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ОДНОРОДНАЯ ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ АМОРФНЫХ СРЕДАХ

Ю. Г. Вайнер*, М. А. Кольченко, Р. И. Персонов

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

Поступила в редакцию 18 сентября 2000 г.

Изучена возможность применения модели мягких потенциалов в оптических исследованиях неупорядоченных молекулярных систем с примесями. Предложена методика расчета температурной зависимости однородной ширины бесфононной линии в аморфных средах с примесями в рамках модели мягких потенциалов. Выполнен расчет температурной зависимости ширины бесфононной линии (оптической дефазировки) в аморфной системе полиметилметакрилат (ПММА) с добавкой тетра-tert-бутил-террилена (ТБТ) с использованием известных в литературе параметров этой системы. Рассчитаны вклады в ширину бесфононной линии, обусловленные взаимодействием примеси с туннелирующими двухуровневыми системами, термически наведенными надбарьерными переходами в двухъямных потенциалах, а также с квазилокальными модами матрицы. Результаты модельных расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по фотонному эху для ТБТ/ПММА, измеренному нами в области температур 0.3–20 К. Установлено, что модель мягких потенциалов качественно правильно описывает температурное поведение однородной ширины бесфононной линии. В области температур $T < 2$ К, где основной вклад в оптическую дефазировку связан с туннелирующими двухуровневыми системами, расчетные величины ширин бесфононной линии хорошо согласуются с экспериментальными данными. При более высоких температурах имеется некоторое различие между расчетными и экспериментальными данными, которое может быть обусловлено влиянием примеси на формирование квазилокальных колебаний матрицы.

PACS: 42.50.Md; 72.80.Ng; 78.40.Pg

1. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования аморфных материалов в течение последних трех десятилетий показали, что при низких температурах они обладают рядом свойств, существенно отличающихся от характеристик аналогичных веществ с упорядоченной структурой. Так, еще в 1971 г. было обнаружено [1], что при температурах ниже 1 К аморфные материалы проявляют линейную температурную зависимость теплоемкости и квадратичную температурную зависимость теплопроводности, в отличие от кубической зависимости для обеих характеристик у тех же веществ в кристаллическом состоянии. Позднее были установлены и другие низкотемпературные особенности аморфных материалов,

существенно отличающие их от кристаллов. Для описания аномального поведения неупорядоченных конденсированных сред при низких температурах был выдвинут ряд теоретических моделей. Наибольшее распространение получила модель, основанная на понятии «туннелирующих» двухуровневых систем, предложенная Андерсоном и др. [2] и независимо Филлипсом [3]. В рамках этой модели свойства аморфных сред при температурах ниже нескольких градусов Кельвина обуславливаются наличием в таких средах (помимо фононов) специфических низкоэнергетических возбуждений, связанных с переходами (туннелированием) групп атомов или молекул между двумя локальными минимумами, формирующимися на поверхности потенциальной энергии неупорядоченных сред. В отличие от фононов, которые являются коллективными возбуждениями, возбуждения в двухуровневых системах локализова-

*E-mail: vainer@isan.troitsk.ru

ны. Плотность состояний двухуровневых систем как функция их энергии практически постоянна и при $T \leq 1$ К существенно превышает плотность состояний фононов. Несмотря на простоту, модель туннелирующих двухуровневых систем хорошо описывает большинство эффектов, проявляющихся в экспериментах с аморфными веществами при температурах ниже нескольких градусов Кельвина (см., например, монографии [4–6] и ссылки в них).

Аморфные материалы обладают рядом универсальных специфических свойств, отличающих их от упорядоченных веществ и при более высоких температурах. К числу таких свойств, например, относятся: дополнительный к акустическим фононам и двухуровневым системам вклад в теплоемкость при температурах от единиц до нескольких десятков градусов Кельвина [7], наличие плато в температурной зависимости теплопроводности в области 10 К [8], линейное уменьшение скорости звука при повышении температуры в области выше нескольких градусов Кельвина [9], наличие так называемого бозонного пика в низкочастотном комбинационном рассеянии света [7] и ряд других эффектов. При этом модель двухуровневых систем оказывается недостаточной для описания перечисленных свойств. Указанное обстоятельство, а также результаты исследований неупругого рассеяния нейтронов в аморфных материалах [10, 11] свидетельствуют о том, что в этих материалах, помимо фононов и двухуровневых систем, существуют и другие низкоэнергетические возбуждения.

Для описания специфических свойств аморфных веществ в более широком температурном интервале была предложена и в настоящее время широко используется модель мягких потенциалов (см. работу Карпова и др. [12]). Согласно этой модели, в аморфных средах помимо обычных фононов и двухуровневых систем существуют еще два типа квазилокальных низкоэнергетических возбуждений. Эти дополнительные возбуждения по аналогии с двухуровневыми системами трактуются как движения групп атомов или молекул в локальных минимумах потенциальной поверхности. Это, во-первых, релаксационные системы, в которых (в отличие от двухуровневых) происходят не туннельные, а термически индуцируемые надбарьерные переходы между двумя ямами. Во-вторых, это квазилокальные низкочастотные гармонические осцилляторы, которые в рамках модели мягких потенциалов реализуются в одноямыных потенциалах. Плотность состояний гармонических осцилляторов близка к нулю при низких энергиях и возрастает с ростом энергии. Соглас-

но модели мягких потенциалов именно релаксационные системы и гармонические осцилляторы ответственны за аномальные свойства аморфных материалов при температурах выше единиц Кельвина. Потенциалы, в которых реализуются двухуровневые и релаксационные системы и гармонические осцилляторы, являются «мягкими» в том смысле, что внешние напряжения легко преобразуют их друг в друга. Модель мягких потенциалов воспроизводит результаты стандартной модели туннелирующих двухуровневых систем при низких температурах и в то же время хорошо описывает многие явления в стеклах при более высоких температурах (до десятков и более градусов) [13–16].

Известно, что ценная информация о динамике конденсированных сред может быть получена из оптических спектров примесных атомов или молекул (примесных центров), специально вводимых в изучаемое вещество в малой концентрации. Динамические процессы в матрице особенно отчетливо проявляются в однородном уширении бесфононных линий в спектрах примесных центров. Исследуя зависимость ширины бесфононных линий от температуры, можно, например, получить важные сведения о механизмах оптической дефазировки в изучаемой системе. Такого рода исследования в случае аморфных сред стали возможными лишь после развития методов селективной спектроскопии, позволяющих устранить большое неоднородное уширение спектров и выявить в них узкие бесфононные линии. Так, в исследованиях многих авторов, проведенных с помощью метода выжигания стабильных спектральных провалов [17, 18] и фотонного эха [19, 20], было установлено, что при низких температурах (ниже 4–5 К) измеряемая однородная ширина бесфононной линии в аморфных средах на 1–2 порядка величины больше, чем в кристаллах, и имеет существенно отличную от кристаллов температурную зависимость [21]. В аморфных средах при низких температурах указанная ширина бесфононной линии обычно меняется по закону

$$\Gamma \propto T^\alpha, \quad \text{где } 1 \leq \alpha \leq 2,$$

в то время как в кристаллах при тех же температурах следует ожидать степенную зависимость с $\alpha = 7$. Для объяснения этих фактов при анализе спектров примесных стекол и полимеров сейчас широко используется теория, основанная на модели туннелирующих двухуровневых систем, которая хорошо описывает поведение ширины линий при температурах ниже единиц Кельвина (см., например, обзор [22] и ссылки в нем). Однако для описания

уширения линий при более высоких температурах (выше 4–5 К) эта модель оказывается недостаточной. Поэтому для описания экспериментальных данных по уширению линий при указанных температурах обычно включают в рассмотрение взаимодействие примесного центра с некоторым квазилокальным колебанием с частотой 10–30 см⁻¹ [23, 24]. При этом само существование и природа этого колебания, как правило, неясны, так как это колебание в явном виде в спектрах обычно не наблюдается. В то же время модель мягких потенциалов естественным образом включает в себя такого рода возбуждения и дает конкретные предсказания о плотности их состояний. Однако, насколько нам известно, в оптических исследованиях для описания температурного уширения бесфононной линии модель мягких потенциалов до самого последнего времени не использовалась (исключение составляет лишь работа [25], о чем см. ниже). Поэтому представляет несомненный интерес проверить применимость указанной модели для описания процессов оптической дефазировки в примесных аморфных материалах.

В последнее время с помощью метода фотонного эха нами были получены данные по температурному уширению бесфононной линии (оптической дефазировке) в спектрах примесных молекулярных систем в достаточно широком (0.4–50 К) температурном интервале [26, 27]. В настоящей работе мы рассмотрим более подробно экспериментальные данные о температурном поведении ширины бесфононной линии в одной из примесных аморфных систем — полиметилметакрилат (ПММА) с добавкой тетра-tert-бутил-террилена (ТБТ) — и проведем их анализ на основе модели мягких потенциалов. Главной задачей при этом будет выяснение возможности использования модели мягких потенциалов для интерпретации данных эксперимента. Указанная система была выбрана потому, что для нее известны все необходимые для модельных расчетов параметры. Поскольку в настоящей работе анализировались данные, полученные в относительно широком температурном диапазоне, мы включили в рассмотрение все механизмы дефазировки, которые, по нашему мнению, могут проявляться в исследуемой области температур. Были рассмотрены вклады от туннельных и надбарьерных переходов в двухъямных потенциалах, а также вклад квазилокальных низкочастотных гармонических осцилляторов в одноямных потенциалах. Для сравнения с экспериментом мы рассчитали температурную зависимость ширины бесфононной линии, основываясь только на известных из литературы параметрах анализируемой

системы (вместо обычной аппроксимации экспериментальных данных путем подгонки соответствующих параметров, как это сделано, например, в [25]). Все необходимые для расчетов величины взяты из литературы, где они получены на основе экспериментальных данных с использованием других физических методов.

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов расчетов и их сравнению с экспериментальными данными, мы кратко рассмотрим основные положения модели мягких потенциалов и получим некоторые соотношения для однородной ширины бесфононной линии в рамках этой модели.

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ МЯГКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Согласно модели мягких потенциалов [12] (см. также [28] и обзор [29]), дополнительные к обычным фононам квазилокальные низкочастотные возбуждения в аморфных средах описываются гамильтонианом ангармонического осциллятора

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (1)$$

с эффективной массой M и потенциальной энергией в виде полинома четвертой степени:

$$V(x) = E_0 \left\{ \eta \left(\frac{x}{a} \right)^2 + \xi \left(\frac{x}{a} \right)^3 + \left(\frac{x}{a} \right)^4 \right\}. \quad (2)$$

Здесь E_0 — энергия порядка энергии связи атомов (молекул), образующих стекло, x — обобщенная координата, a — характерная длина, имеющая порядок межатомного расстояния. Величины безразмерных параметров η и ξ являются случайными, что обусловлено структурной неоднородностью среды. В модели предполагается, что распределение указанных параметров имеет вид [30]

$$P(\eta, \xi) = |\eta| P_0(\eta, \xi), \quad (3)$$

при этом $|\eta|, |\xi| \ll 1$. Функция $P_0(\eta, \xi)$ обычно считается константой. Характерный масштаб безразмерной величины η , определяющей высоту барьера между ямами в потенциале (2), описывается малым параметром теории

$$\eta_L = (\hbar^2/2ma^2E_0)^{1/3} \approx 10^{-2},$$

где m — средняя масса атомов, образующих стекло. Масштаб энергий определяется величиной W , характеризующей спектр уровней в потенциале (2) при $\eta = \xi = 0$:

$$W = E_0 \eta_L^2 = k_B T_c,$$

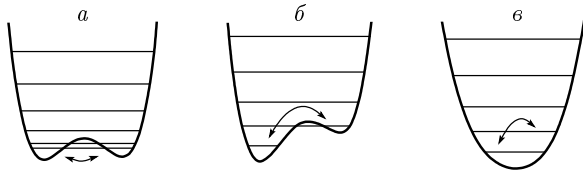


Рис. 1. Схематический рисунок уровней энергии в мягком двухъямном потенциале (1) для различных значений параметров η и ξ и типы возможных переходов: *a* — область двухуровневых систем: $\eta = -4\eta_L$, $\xi = 0.2\sqrt{\eta_L}$; *b* — область релаксационных систем: $\eta = -4\eta_L$, $\xi = 3\sqrt{\eta_L}$; *в* — область гармонических осцилляторов: $\eta = 4\eta_L$, $\xi = \sqrt{\eta_L}$

где k_B — постоянная Больцмана, а T_c — характеристическая температура, которая для различных веществ лежит в пределах 2–10 К.

Форма потенциала (2) определяется относительной величиной параметров η и ξ . Он может быть как двухъямным, так и одноямным. Если асимметрия двухъямного потенциала значительно меньше, чем расстояние между уровнями в одной яме, то два нижних уровня в потенциале (2) образуют двухуровневую систему (рис. 1а) с расстоянием между уровнями [31]

$$E = \sqrt{J^2 + A^2}, \quad (4)$$

где

$$J \approx W \exp \left[-\frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{|\eta|}{\eta_L} \right)^{3/2} \right]$$

— туннельное расщепление,

$$A = \frac{W}{\sqrt{2}} \frac{|\xi|}{\sqrt{\eta_L}} \left(\frac{|\eta|}{\eta_L} \right)^{3/2}$$

— асимметрия (разность энергий двух минимумов). Высота барьера V между ямами определяется выражением

$$V = \frac{W}{4} \left(\frac{\eta}{\eta_L} \right)^2. \quad (5)$$

Функция распределения указанных двухуровневых систем по параметрам E и p согласно модели мягких потенциалов имеет вид [13]

$$P_{TLS}(E, p) = \left(\frac{2}{9} \right)^{1/3} \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{W} \frac{1}{p \sqrt{1-p}} \times \ln^{-2/3} \frac{W}{E \sqrt{p}}, \quad (6)$$

где $p = (J/E)^2$.

Как следует из приведенных данных, понятия о двухуровневых системах в модели мягких потенциалов и в стандартной модели туннелирующих двухуровневых систем весьма близки. Так, например, распределение (6) отличается лишь логарифмическим множителем от соответствующей функции распределения, принятой в стандартной модели (см., например, [5]).

В случаях, когда асимметрия двухъямного потенциала оказывается много больше расстояния между уровнями в одной яме (рис. 1б), основной вклад в кинетические явления будут вносить переходы между ямами над барьером посредством термической активации, т. е. релаксационные системы. Распределение релаксационных систем по асимметрии (которая в этом случае, как следует из (4), совпадает с энергией) и высотам барьеров имеет вид [32]

$$P_{RS}(E, V) = \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{W^{5/4} V^{3/4}}. \quad (7)$$

Скорость релаксации релаксационных систем определяется выражением

$$R(V) = R_0 \exp(-V/k_B T), \quad (8)$$

где R_0 — параметр, имеющий величину порядка 10^{12} – 10^{13} с⁻¹ [33].

Можно легко убедиться, что при положительных значениях

$$\eta > \frac{9}{32} \xi^2$$

потенциал (2) является одноямным и в нем могут возбуждаться только гармонические осцилляторы. При этом если $\eta \gg \eta_L$, то ангармонизм достаточно мал и колебания являются практически гармоническими с расстоянием между уровнями

$$E = 2W \sqrt{\eta/\eta_L}$$

и плотностью состояний $n(E) \propto E^4$ [30]. При энергиях выше

$$E_b = 2.2W/A^{1/6},$$

где $A = 0.169(W/k_B T_g)$, T_g — температура стеклования, существенную роль начинает играть взаимодействие между гармоническими осцилляторами. Квазилокальные возбуждения в этом случае уже нельзя считать независимыми. Новые делокализованные гармонические моды характеризуются плотностью состояний $n(E) \propto E$ [16]. Перестройка плотности состояний гармонических осцилляторов в результате их взаимодействия является, согласно модели мягких потенциалов, причиной появления в

спектрах комбинационного рассеяния света бозонного пика при частотах $\omega \approx \omega_b = E_b/\hbar$. В соответствии с [34] мы будем считать E_b верхним пределом энергии мягких мод.

3. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ОПТИЧЕСКУЮ ДЕФАЗИРОВКУ В МОДЕЛИ МЯГКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Для количественного анализа температурной зависимости времен оптической дефазировки на основе модели мягких потенциалов необходимо иметь соответствующие выражения для ширины бесфононной линии, полученные в рамках этой модели. Однако до последнего времени теоретического рассмотрения процессов оптической дефазировки электронных переходов примесных центров в аморфной матрице в рамках модели мягких потенциалов не проводилось. Насколько нам известно, такое рассмотрение было недавно проведено в единственной работе Гарсия и др. [25] (см. также [35]). В этой работе был введен модельный гамильтониан для примеси, взаимодействующей с двухуровневыми системами и с гармоническими осцилляторами, в рамках модели мягких потенциалов. Авторы получили выражения для ширины бесфононной линии примеси в аморфной матрице в двух предельных случаях: взаимодействие примеси с двухуровневыми системами и с гармоническими осцилляторами. При этом выражение, описывающее уширение, вызываемое двухуровневыми системами, было получено в так называемом пределе медленных модуляций. Это приближение хорошо работает, когда время эксперимента существенно превышает характерные времена изучаемых процессов в аморфной среде (например, в экспериментах по выжиганию стабильных спектральных провалов). В случае фотонного эха, с использованием которого получены анализируемые ниже экспериментальные данные, характерное время эксперимента определяется временем жизни возбужденного состояния T_1 и временем чистой оптической дефазировки T_2' примесных молекул, которое, как правило, находится в пределах широкого диапазона времен динамических процессов в аморфной среде. Поэтому использование выведенной в упомянутой работе формулы для расчета оптической дефазировки, вызываемой двухуровневыми системами, было бы в нашем случае некорректным. Кроме того, следует подчеркнуть, что в работе [25] не рассматривались вклады в уширение, вызываемые релаксационными системами. Поэтому для количественного

анализа экспериментальных данных в рамках модели мягких потенциалов мы провели более общее рассмотрение и вывели выражения для температурной зависимости времени дефазировки, вызываемой как туннельными переходами в двухуровневых системах, так и надбарьерными переходами в релаксационных системах. Наш вывод основан на использовании формулы, описывающей кривую спада фотонного эха в аморфных средах в рамках стандартной модели двухуровневых систем и стохастической модели ширины спектральной линии [36]. Мы предполагаем, что полученное в указанной работе аналитическое выражение, учитывающее лишь взаимодействие с туннелирующими двухуровневыми системами, может быть также использовано и для описания уширения, вызываемого переходами в релаксационных системах (с учетом разницы в форме распределения и скорости релаксации двухуровневых и релаксационных систем), что и было сделано в настоящей работе.

Согласно указанной модели, интенсивность сигналов двухимпульсного фотонного эха в зависимости от задержки τ описывается выражением [36]

$$I(\tau) = [\exp(-\tau/T_1) \exp(-\Phi(\tau))]^2, \quad (9)$$

где T_1 — время жизни возбужденного состояния, а

$$\Phi(\tau) = \frac{2\pi^3}{3} B\rho \times \left\langle \frac{A}{ER} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right) F \left(\operatorname{th} \left(\frac{E}{2k_B T} \right), R\tau \right) \right\rangle. \quad (10)$$

В последнем выражении B — константа взаимодействия двухуровневая система–хромофор, ρ — плотность двухуровневых систем, R — скорость переходов в двухъямном потенциале, а

$$F(\xi, x) = 2e^{-x} \int_0^x dx' I_0[\xi(x-x')x'] [I_0(x') + I_1(x')], \quad (11)$$

где $I_0(z)$ и $I_1(z)$ — модифицированные функции Бесселя первого и второго рода. Усреднение в выражении (10), обозначенное угловыми скобками, проводится по параметрам двухъямных потенциалов.

Отметим, что кривые спада сигналов фотонного эха, рассчитанные по выражению (9), вообще говоря, не являются экспоненциальными, поэтому время оптической дефазировки T_2 из полученных кривых спада определяется неоднозначно. Мы определяли время оптической дефазировки путем аппроксимации рассчитанных кривых спада сигнала фотонного эха ближайшей экспоненциальной зависимостью

с эффективным временем T_2 , аналогично тому, как это делалось в работе [37], поскольку такой способ максимально приближен к процедуре, которая обычно используется при вычислении времен оптической дефазировки по экспериментальным кривым спада фотонного эха.

В случае однофононного механизма релаксации двухуровневой системы скорость релаксации определяется выражением [38]

$$R(E) = CJ^2 E \operatorname{cth}(E/2k_B T),$$

где

$$C = \frac{1}{2\pi\rho'\hbar^4} \sum_{\sigma} \frac{\Lambda_{\sigma}^2}{v_{\sigma}^5}$$

имеет смысл константы взаимодействия двухуровневая система–фонон, ρ' — плотность среды, Λ_{σ} и v_{σ} — константа упругости и скорость распространения упругих колебаний в среде для волн различных поляризаций, соответственно. Расчет вклада в оптическую дефазировку, обусловленного взаимодействием примеси с двухуровневыми системами, проводился нами подобно расчету в работе [36], однако в нашем случае усреднение по параметрам двухуровневых систем проводилось не в рамках стандартной модели, а по распределению (6), предсказываемому моделью мягких потенциалов. Используя указанное распределение и соотношение (4), выражение (10) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \Phi^{TLS}(\tau) &= \frac{2\pi^3}{3} B \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE \times \\ &\times \int_{p_{min}}^1 dp \frac{\sqrt{1-p}}{pR_{max}(E)} P_{TLS}(E, p) \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \times \\ &\times F\left(\operatorname{th}\left(\frac{E}{2k_B T}\right), pR_{max}(E)\tau\right). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь

$$R_{max}(E) = CE^3 \operatorname{cth}(E/2k_B T)$$

— максимальная скорость релаксации двухуровневых систем,

$$p = R/R_{max}(E) = (J/E)^2.$$

Следуя [36], мы положили

$$\begin{aligned} E_{min} &= J_{min} \approx 0, \quad E_{max} \approx 20k_B T, \\ p_{min} &= (J_{min}/E)^2 \approx 0. \end{aligned}$$

Поскольку для анализа нами использовались экспериментальные данные, полученные в достаточно

широком температурном диапазоне, мы исследовали также возможную роль вклада в дефазировку двухфононных переходов в двухуровневых системах. Скорость релаксации двухуровневых систем для двухфононных процессов имеет вид [39]

$$R_{(2ph)} = C' \left(\frac{J}{E}\right)^2 T^6 EF(E, T),$$

где

$$C' = \frac{k_B^6}{\pi^3(\rho')^2\hbar^7} \sum_{\tau, \sigma} \frac{\Lambda_{\tau, \sigma}^2}{v_{\tau}^5 v_{\sigma}^5}$$

— константа взаимодействия двухуровневая система–фонон для двухфононных переходов, а

$$\begin{aligned} F(E, T) &= \frac{1}{140} \left(\left(\frac{E}{2k_B T}\right)^2 + \pi^2 \right) \times \\ &\times \left(\left(\frac{E}{2k_B T}\right)^4 - \pi^2 \left(\frac{E}{2k_B T}\right)^2 + \frac{10}{3}\pi^4 \right) \operatorname{cth}\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \end{aligned}$$

Выражение (10) в этом случае приобретает вид

$$\begin{aligned} \Phi^{2ph}(\tau) &= \frac{2\pi^3}{3} B \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE \times \\ &\times \int_{p_{min}}^1 dp \frac{\sqrt{1-p}}{pR_{(2ph)max}(E)} P_{TLS}(E, p) \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \times \\ &\times F\left(\operatorname{th}\left(\frac{E}{2k_B T}\right), pR_{(2ph)max}(E)\tau\right), \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$R_{(2ph)max}(E) = C'T^6 EF(E, T) \operatorname{cth}\left(\frac{E}{2k_B T}\right).$$

Полученное выражение было использовано нами для расчетов вклада в дефазировку от двухфононных процессов.

На выводе выражения для уширения линии, вызванного взаимодействием с релаксационными системами, мы остановимся несколько подробнее, так как, насколько нам известно, расчетов вклада надбарьерных переходов в двухъямных потенциалах в оптическую дефазировку ранее не проводилось. Принимая во внимание выражение (8) для скорости релаксации системы, а также тот факт, что для релаксационных систем асимметрия $A \approx E$, легко видеть, что все параметры, по которым проводится усред-

нение в (10), являются функциями V и E , поэтому усреднение в (10) можно представить в виде

$$\langle Q(E, V) \rangle = \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE \times \int_0^{V_{max}} dV Q(E, V) \frac{P_{RS}(E, V)}{\rho}, \quad (14)$$

где

$$Q(E, V) = \frac{A}{ER} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right) F \left(\operatorname{th} \left(\frac{E}{2k_B T} \right), R\tau \right).$$

В этом выражении, согласно [36], можно положить

$$E_{min} \approx 0, \quad E_{max} \approx 20k_B T,$$

V_{max} — максимальная высота барьера, которая соответствует минимальной наблюдаемой скорости релаксации двухъямных потенциалов и определяется временем эксперимента (см. (8)). В нашем случае $V_{max} \approx 10k_B T$. Распределение $P_{RS}(E, V)$ нормируется на плотность состояний релаксационных систем.

В результате усреднения выражение (10) приводится к виду

$$\begin{aligned} \Phi^{PC}(\tau) = & \frac{2\pi^3}{3} B \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE \times \\ & \times \int_0^{V_{max}} dV \frac{1}{R_0 \exp(-V/k_B T)} \times \\ & \times P_{RS}(E, V) \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right) \times \\ & \times F \left(\operatorname{th} \left(\frac{E}{2k_B T} \right), R_0 \exp \left(-\frac{V}{k_B T} \right) \tau \right). \quad (15) \end{aligned}$$

Указанное выражение использовалось нами для расчета вклада в ширину бесфононной линии от релаксационных процессов.

Для расчета вклада в уширение бесфононной линии, вызванного взаимодействием с гармоническими осцилляторами, которые в отличие от двухуровневых и релаксационных систем являются возбуждениями фононного типа, мы использовали аналитическое выражение, полученное Гарсия и др. [25]:

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma^{HO}(T) = & \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{3\sqrt{2} \pi \rho' W^4 \hbar^3} V_c \sum_{\sigma} \frac{\Lambda_{\sigma}^2}{v_{\sigma}^5} (k_B T)^7 \times \\ & \times \int_0^{E_b/k_B T} dx \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (16) \end{aligned}$$

где ρ' — плотность среды, V_c — средний объем локализации гармонического осциллятора. Интересно отметить, что данное выражение сходно с формулой, полученной МакКамбером и Старжем [40], описывающей в рамках модели Дебая температурное уширение бесфононной линии в кристаллах, вызываемое акустическими фононами. Однако в рамках указанной модели распределение фононов по энергии имеет вид

$$n(E) \propto E^2,$$

что отличается от нашего случая. Кроме того, в верхнем пределе интеграла в упомянутой формуле стоит не E_b , как это имеет место в нашем случае, а дебаевская температура T_D , которая обычно значительно (примерно на порядок величины) больше.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Расчеты проводились с использованием выражений (9), (12), (13), (15) и (16). Необходимые для расчетов параметры были взяты нами из литературных источников и представлены в таблице. Существенно, что все они установлены из экспериментальных данных, полученных другими физическими методами. В наших расчетах мы положили величину R_0 в выражении (8) равной значению дебаевской частоты

$$\omega_D = \frac{k_B T_D}{\hbar}$$

для ПММА, взятой из [41].

На рис. 2 приведены результаты выполненных нами в рамках модели мягких потенциалов расчетов зависимости величины обратного времени дефазировки $1/\pi T_2'$ (равного однородной ширине бесфононной линии за вычетом радиационной ширины $1/2\pi T_1$) от температуры для системы ТБТ/ПММА. Здесь же приведены полученные нами экспериментальные данные по фотонному эху для этой системы. Эти данные получены в широком температурном интервале, что стало возможным благодаря использованию двух разновидностей метода фотонного эха: пикосекундного двухимпульсного эха при низких температурах ($T < 4.2$ К) и некогерентного фотонного эха при температурах $T > 4.2$ К. Подробное описание экспериментальной установки, техники приготовления образцов и проведения измерений приведено в [26, 27]. Экспериментальная кривая имеет характерный вид: медленное нарастание ширины линии при температурах ниже 2–3 К и ее быстрый рост при более высоких температурах. Такой характер температурной зависимости говорит о наличии

Параметры матрицы ПММА и системы ТБТ/ПММА

Параметры			Метод измерения
T_1	3.5 нс	[26]	Метод наведенных решеток
ρ	1180 кг/м ³	[42]	
Λ_t	0.11 эВ	[42]	Исследования распространения ультразвука
Λ_1	0.15 эВ		
v_t	1570 м/с		
v_1	3150 м/с		
T_d	256 К	[41]	Измерение удельной теплоемкости
E_b	13.4 см ⁻¹	[43]	Комбинационное рассеяние света и неупругое рассеяние нейтронов
V_c	$6.2 \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$		
W/k_B	2.5 К	[34]	Измерение удельной теплоемкости и распространения ультразвука
$P_0 \eta_L^{5/2}$	$1.27 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$		
B^*	$1.3 \cdot 10^{-16} \text{ К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[44]	Спектроскопия одиночных молекул

*Примечание. Данная величина представляет собой константу взаимодействия двухуровневая система–хромофор. Из-за отсутствия данных мы использовали ее значение в качестве константы взаимодействия релаксационная система–хромофор.

как минимум двух различных механизмов дефазировки. Обычно низкотемпературную часть кривой объясняют вкладом в дефазировку туннельных переходов в двухуровневых системах, а высокотемпературную часть — дефазировкой, вызываемой квазилокальными низкочастотными модами. Как видно из рисунка, при низких температурах ($T < 2$ К) имеет место достаточно хорошее совпадение расчетной кривой с экспериментальными данными, тогда как при высоких наблюдается заметное различие.

Согласно нашим расчетам, основной вклад в оптическую дефазировку при температурах $T < 1$ К вносят однофононные переходы в двухуровневых системах. При более высоких температурах становится заметным вклад релаксационных систем. Характер температурной зависимости этого вклада в оптическую дефазировку при температурах $T > 1$ К аналогичен поведению вклада двухуровневых систем, но его величина оказывается примерно в три раза меньше. При этом в исследованном нами температурном диапазоне вклады в дефазировку от двух-

уровневых и релаксационных систем трудно разделить из-за практически одинакового характера их температурных зависимостей. При температурах $T > 2-3$ К, как следует из расчетов, температурная зависимость ширины бесфононной линии определяется, главным образом, вкладом гармонических осцилляторов. Из рисунка также видно, что вклад в оптическую дефазировку от двухфононных переходов в двухуровневой системе незначителен во всем анализируемом температурном диапазоне и им можно пренебречь. Действительно, при температурах $T < 1$ К он более чем на три порядка меньше вклада однофононных переходов в двухуровневых системах, а при более высоких температурах ($T > 20$ К) он, хотя и превосходит соответствующий вклад от однофононных переходов, однако значительно уступает вкладу от гармонических осцилляторов.

При температурах выше W/k_B , равной в нашем случае 2.5 К, когда начинает преобладать вклад от квазилокальных фононов, как видно из рисунка, имеет место заметное расхождение между резуль-

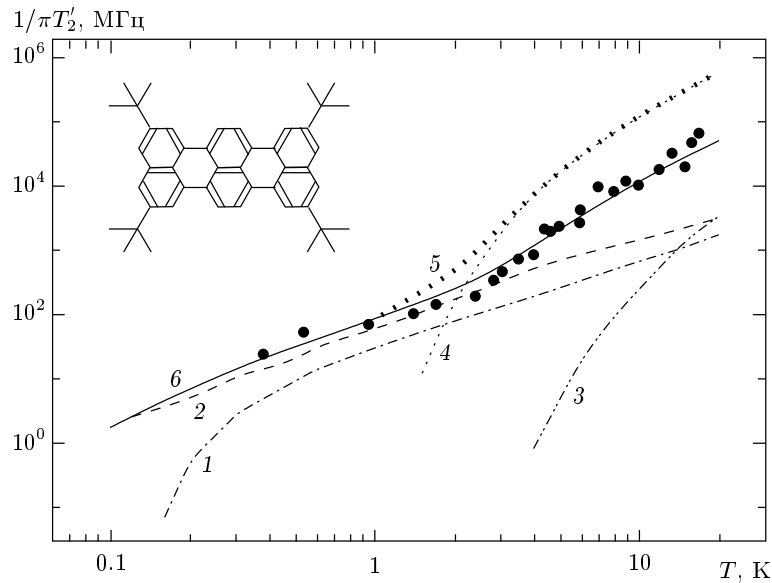


Рис. 2. Результаты расчетов температурной зависимости обратного времени оптической дефазировки $1/\pi T_2'$ и экспериментальные данные по фотонному эху (кружки) для системы ТБТ/ПММА: 1 — вклад релаксационных систем, 2 — вклад однофононных переходов в двухуровневых системах, 3 — вклад двухфононных переходов в двухуровневых системах, 4 — вклад гармонических осцилляторов при $V_c = 6.2 \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$, 5 — суммарная модельная температурная зависимость при $V_c = 6.2 \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$, 6 — суммарная зависимость при $V_c = 6.9 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$. На вставке приведена структурная формула молекулы ТБТ

татами модельных расчетов (кривая 5 на рис. 2) и экспериментальными данными. В качестве возможной причины такого расхождения мы предполагаем неточное значение величины среднего объема локализации гармонического осциллятора V_c , использованное в данных расчетах. Характерный размер области локализации гармонического осциллятора согласно [45] зависит от его частоты ω_0 :

$$d = S \frac{v}{\omega_0 c}, \quad (17)$$

где S — геометрический фактор, v — скорость звука внутри области локализации мягкой моды. Размер области локализации моды, соответствующей максимуму частотного распределения гармонического осциллятора в чистом ПММА, полученный из данных нейтронного рассеяния и низкочастотного комбинационного рассеяния, составляет 39.5 \AA [43]. Именно эту величину мы использовали для оценки V_c в наших расчетах. В связи с этим отметим, что, как было показано экспериментально в [27], при $T > 2\text{--}3 \text{ K}$ природа примеси может оказывать существенное влияние на температурное поведение однородной ширины линии. Так, например, две системы, состоящие из одной и той же матрицы (замороженный этанол), но с различными хромофорами (ре-

зурфин и цинк-тетрафенилпорфин), показали существенную разницу в эффективных частотах квазилокальных колебаний (соответственно 29 см^{-1} и 12 см^{-1}) [27]. Поэтому можно предположить, что при внесении примеси в матрицу параметры квазилокальных колебаний в окрестности примесной молекулы могут изменяться в зависимости от природы примеси. Вследствие этого эффективное значение среднего объема области локализации гармонического осциллятора в примесной системе может быть меньше соответствующего объема для аналогичной системы без примеси. Так, например, как показано на рис. 2, достаточно хорошее совпадение модельной кривой с соответствующей экспериментальной зависимостью достигается, если положить средний размер области локализации гармонического осциллятора равным 19 \AA .

Отметим, что в нашем анализе мы пренебрегли вкладом акустических фононов в дефазировку, поскольку в анализируемом диапазоне температур, лежащем ниже дебаевской температуры, плотность состояний таких фононов должна быть меньше плотности состояний квазилокальных колебаний. Косвенным подтверждением справедливости такого предположения могут являться результаты работы [46]. В этой работе на примере теоретиче-

ского анализа уширения спектральной линии иона Eu^{3+} в силикатном стекле показано, что уширение бесфононной линии, обусловленное взаимодействием с акустическими фононами, проявлялось лишь при приближении к дебаевской температуре.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в рамках модели мягких потенциалов расчеты и сравнение их результатов с экспериментальными данными для системы ТБТ/ПММА позволяют сделать следующие выводы.

1. Модель мягких потенциалов качественно правильно описывает температурное поведение однородной ширины бесфононной линии в относительно широком температурном диапазоне и может быть с успехом использована в спектральных исследованиях.

2. Проведенные впервые расчеты вклада релаксационных систем в ширину бесфононной линии показали, что температурная зависимость этого вклада аналогична зависимости от вклада туннелирующих двухуровневых систем (кроме области $T < 0.3\text{--}0.4\text{ К}$). Абсолютная величина вклада релаксационных систем составляет примерно 30% от вклада двухуровневых систем.

3. В области низких температур, основной вклад в оптическую дефазировку обусловлен взаимодействием примеси с туннелирующими двухуровневыми системами, выполненный нами на основании модели мягких потенциалов и стохастической модели ширины линии без использования каких-либо подгонных параметров расчет температурной зависимости ширины бесфононной линии хорошо согласуется с экспериментальными данными.

4. В области высоких температур, где основной вклад в ширину бесфононной линии вносит взаимодействие с гармоническими осцилляторами, расчетные данные оказались заметно завышенными по сравнению с экспериментальными данными. В качестве возможной причины этого указано на роль примеси в формировании квазилокальных гармонических осцилляторов.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-17927).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Zeller and R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971).
2. P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Phil. Mag.* **2**, 1 (1972).
3. W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
4. *Amorphous Solids: Low Temperature Properties*, ed. by W. A. Phillips, Springer, Berlin (1981).
5. S. Hunklinger, A. K. Raychaudhuri, in *Progress in Low Temperature Physics*, ed. by D. F. Brewer, Elsevier, Amsterdam (1986), vol. 9.
6. *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*, ed. by P. Esquinazi, Springer, Berlin (1998).
7. R. H. Stolen, *Phys. Chem. Glasses* **11**, 83 (1970).
8. J. J. Freeman and A. C. Anderson, *Phys. Rev. B* **34**, 5684 (1986).
9. G. Bellessa, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1456 (1978).
10. U. Buchenau, M. Prager, N. Nucker et al., *Phys. Rev. B* **34**, 5665 (1986).
11. U. Buchenau, H. M. Zhou, N. Nucker et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1318 (1998).
12. В. Г. Карпов, М. И. Клиггер, Ф. Н. Игнатьев, *ЖЭТФ* **84**, 760 (1983).
13. U. Buchenau, Yu. M. Galperin, V. L. Gurevich, and H. R. Schober, *Phys. Rev. B* **43**, 5039 (1991).
14. U. Buchenau, Yu. M. Galperin, V. L. Gurevich et al., *Phys. Rev. B* **46**, 2798 (1992).
15. D. A. Parshin, *Phys. Rev. B* **49**, 9400 (1994).
16. V. L. Gurevich, D. A. Parshin, J. Pelous, and H. R. Schober, *Phys. Rev. B* **48**, 16318 (1993).
17. В. М. Кхарламов, Р. И. Перонов, and Л. А. Выковская, *Opt. Commun.* **12**, 191 (1974).
18. А. А. Гороховский, Р. К. Каарли, Л. А. Ребане, *Письма в ЖЭТФ* **20**, 474 (1974).
19. N. A. Kurnit, I. D. Abella, and S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 567 (1964).
20. T. J. Aartsma and D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1360 (1976).
21. S. Voelker, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 499 (1989).
22. R. Jankowiak, J. M. Hayes, and G. J. Small, *Chem. Rev.* **93**, 1471 (1993).

23. B. Jackson and R. Silbey, *Chem. Phys. Lett.* **99**, 331 (1983).
24. G. Schulte, W. Grond, D. Haarer, and R. Silbey, *J. Phys. Chem.* **88**, 679 (1988).
25. A. J. Garcia and J. Fernandez, *Phys. Rev. B* **56**, 579 (1997).
26. S. J. Zilker, L. Kador, J. Friebe et al., *J. Chem. Phys.* **109**, 6780 (1998).
27. Yu. G. Vainer, M. A. Kol'chenko, A. V. Naumov et al., *J. Lumin.* **86**, 265 (2000).
28. D. A. Parshin, *Phys. Scripta* **49**, 180 (1993).
29. Д. А. Паршин, *ФТТ* **36**, 1809 (1994).
30. М. А. Ильин, В. Г. Карпов, Д. А. Паршин, *ЖЭТФ* **92**, 291 (1987).
31. В. Г. Карпов, Д. А. Паршин, *ЖЭТФ* **88**, 2212 (1985).
32. D. A. Parshin and S. Sahling, *Phys. Rev. B* **47**, 5677 (1993).
33. W. Kohler, J. Meiler, and J. Friedrich, *Phys. Rev. B* **35**, 4031 (1987).
34. M. A. Ramos, L. Gil, A. Bringer, and U. Buchenau, *Phys. Stat. Sol. A* **135**, 477 (1993).
35. A. J. Garcia, R. Balda, and J. Fernandez, *J. Lumin.* **83-84**, 417 (1999).
36. E. Geva and J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **107**, 7630 (1997).
37. A. V. Naumov, Yu. G. Vainer, and S. J. Zilker, *J. Lumin.* **86**, 273 (2000).
38. J. Jäckle, *Z. Phys.* **257**, 212 (1972).
39. P. Doussineau, C. Frenois, R. G. Leisure et al., *J. de Phys.* **41**, 1193 (1980).
40. D. E. McCumber and M. D. Sturge, *J. Appl. Phys.* **34**, 1682 (1963).
41. R. O. Pohl, in *Amorphous Solids: Low Temperature Properties*, ed. by W. A. Phillips, Springer, Berlin (1981).
42. J. F. Berret and M. Meißner, *Z. Phys. B* **70**, 65 (1988).
43. A. Mermet, N. V. Surovtsev, E. Duval et al., *Europhys. Lett.* **36**, 277 (1996).
44. E. Geva and J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **108**, 8485 (1998).
45. E. Duval, N. Garcia, A. Boukenter, and J. Serughetti, *J. Chem. Phys.* **99**, 204 (1993).
46. S. N. Gladenkova and I. S. Osadko, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 628 (1991).