

УДК 535.2

**АНАЛИЗ КРИВЫХ СПАДА СИГНАЛОВ  
ФЕМТОСЕКУНДНОГО ФОТОННОГО ЭХА  
В ПЛЕНКЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ,  
ЛЕГИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛАМИ ФТАЛОЦИАНИНА,  
СНЯТЫХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

*А.Ю. Воробьев, В.В. Самарцев*

**Аннотация**

Проведен анализ кривых спада сигналов первичного и стимулированного фемтосекундного фотонного эха в пленке поливинилбутираля, легированной молекулами фталоцианина, полученных при комнатной температуре. Оценено значение фактора Пекара – Хуанга, лежащее в пределах  $1 \div 1.24$  и свидетельствующее об усилении электрон-фононной связи при комнатной температуре. Найдено значение параметра взаимодействия примесной молекулы с квазилокализованными фононными модами полимера.

**Ключевые слова:** фемтосекундное эхо, кривые спада, поливинилбутираль, фталоцианин, фактор Пекара – Хуанга, квазилокализованная фононная мода.

**Введение**

Данная работа посвящена анализу кривых спада сигналов фемтосекундного фотонного эха, полученных в работах [1, 2]. В этих работах были описаны результаты фемтосекундных эхо-экспериментов, поставленных на легированных полимерных пленках, находившихся при температурах жидкого азота (77 К) и при комнатной температуре (300 К). В качестве образцов служили пленки поливинилбутираля (PVB) толщиной 65 мкм, легированные молекулами красителя – фталоцианина NW 1009 в концентрации  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  М/л. Возбуждение молекул красителя на длине волны  $\lambda = 793$  нм, соответствующей  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу, осуществлялось фемтосекундными импульсами титан-сапфирового лазера длительностью 65 фс и энергией 600 мкДж. Оптическая полоса поглощения  $S_0 \rightarrow S_1$  характеризовалась большой неоднородной шириной, равной 22 нм [3] (или  $370 \text{ см}^{-1}$ ), скрывавшей как бесфононную линию, так и фононное крыло. Поскольку эксперименты [1, 2] проводились при высоких температурах, то существенное влияние на формирование фемтосекундных эхо-сигналов оказывало электрон-фононное взаимодействие, сила которого определялась фактором Пекара – Хуанга  $f_{PH}$  [4], связанным с фактором Дебая – Валлера  $\alpha_{DW}$  с помощью выражения  $\alpha_{DW} = \exp(-f_{PH})$ . Согласно [3], значение  $\alpha_{DW}$  в исследуемом образце при температуре 77 К равно 0.4, что дает возможность найти значение  $f_{PH} = 0.67$ , которое меньше единицы, и потому, следуя [4], этот образец при температуре 77 К следует отнести к примесным аморфным средам со слабой электрон-фононной связью. С ростом температуры от азотной к комнатной роль электрон-фононного взаимодействия в формировании и диссипации фемтосекундных эхо-сигналов возрастает, причем существенное влияние будет оказывать случайное взаимодействие примесных центров с квазилокализованными низкочастотными колебательными модами (НЧМ) [5]. Анализу этого влияния и посвящена данная работа. Поскольку в эхо-экспериментах [1, 2]

сигнал стимулированного фемтосекундного фотонного эха наблюдался впервые, то этому когерентному отклику будет уделено большее внимание.

### 1. Анализ кривых спада сигналов первичного и стимулированного фемтосекундного фотонного эха и оценка фактора Пекара – Хуанга

Кривые спада сигналов первичного (ПФФЭ) и стимулированного (СФФЭ) фотонного эха в исследуемом образце при температуре 300 К приведены на рис. 1. Кривые спада фемтосекундных эхо-сигналов не могут быть корректно описаны с помощью хорошо известных экспоненциальных множителей

$$I_{\text{ПФФЭ}} \propto \exp\left(-4\frac{\tau_{12}}{T_2}\right),$$

$$I_{\text{СФФЭ}} \propto \exp\left(-4\frac{\tau_{12}}{T_2} - 2\frac{\tau_{23}}{T_1}\right),$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – времена продольной и поперечной необратимых релаксаций. Однако они могут быть все же использованы для ориентировочных оценок этих параметров. Такая оценка при температуре 300 К дала значения  $T_1 = 1120$  фс и  $T_2 = 200$  фс. Заметим, что время оптической дефазировки  $T_d$  определяется формулой  $1/T_d = 1/2T_1 + 1/T_2$ . Корректная теория сигналов фемтосекундного фотонного эха, развитая в работе [6] (и монографии [4]), показывает, что в случае слабой электрон-фононной связи временной спад фемтосекундных эхо-сигналов может быть описан следующими диссипационными множителями:

$$I_{\text{ПФФЭ}} \propto \exp[3\text{Re } f(\tau_{12}, T) - 3f(0, T)],$$

$$I_{\text{СФФЭ}} \propto \exp[2\text{Re } f(\tau_{12}, T) - 2f(0, T)],$$

где  $f(\tau_{12}, T)$  – функция оптической дефазировки, обязанная квадратичному франк-кондоновскому взаимодействию примесных центров с аморфной матрицей;  $f(0, T)$  – фактор Пекара – Хуанга, известный нам при температуре 77 К и неизвестный при температуре 300 К. Эти диссипационные сомножители должны описывать на рис. 1 «быстроспадающие» участки кривых спада. В принципе, точка на кривых спада (при конкретном  $\tau_{12}$  на рис. 1, *a* и конкретном  $\tau_{23}$  на рис. 1, *b*), где кончается быстрый спад и начинается медленный спад, соответствует нулевому значению функций  $f(\tau_{12}, T)$ . Это дает возможность оценить значение  $f(0, T)$  при температуре 300 К. Так, из кривой спада ПФФЭ получаем:

$$3[f(0, T) - f(\tau_{12}, T)] = 4(\Delta\tau_{12}/T_2),$$

где  $f(\tau_{12}, T) = 0$ , а  $\Delta\tau_{12}$  – разброс значений  $\tau_{12}$ , на котором произошло падение  $f(\tau_{12}, T)$  до нуля. При оценке воспользуемся (из рис. 1, *a*) значениями  $\Delta\tau_{12} = 280$  фс – 130 фс = 150 фс;  $T_2 = 200$  фс. Тогда получаем  $f(0, T = 300 \text{ К}) \approx 1$ .

Теперь обратимся к кривой спада СФФЭ (рис. 1, *b*). В этом случае имеем

$$2[f(0, T) - f(\tau_{12}, T)] = 4\frac{\tau_{12}}{T_2} + 2\frac{\Delta\tau_{23}}{T_1},$$

где  $\tau_{12} = 100$  фс, а  $\Delta\tau_{23}$  – разброс значений, на котором функция  $f(\tau_{12}, T)$  упала до нуля. При оценке будем использовать значения  $\Delta\tau_{23} = 400$  фс – 130 фс = 270 фс;  $T_1 = 1120$  фс. В итоге имеем  $2[f(0, T) - f(\tau_{12}, T)] = 2.48$ , откуда следует при  $f(\tau_{12}, T) = 0$  фактор Пекара – Хуанга  $f(0, T \approx 300 \text{ К}) = 1.24$ . Таким образом, нам удалось оценить, что при комнатной температуре нашего образца фактор Пекара – Хуанга лежит в пределах  $1 \div 1.24$ , то есть электрон-фононная связь существенно возрастает по сравнению со связью при температуре 77 К.

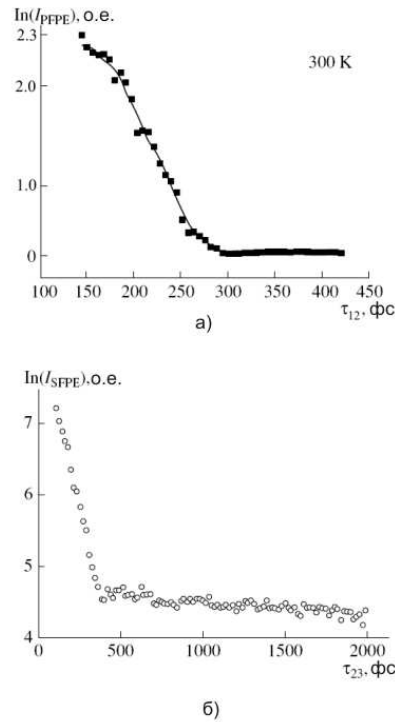


Рис. 1. Кривые спада  $I_{PFFE}(\tau_{12})$  и  $I_{SFPE}(\tau_{23})$  сигналов ПФФЭ (а) и СФФЭ (б) [1, 2] в логарифмической шкале.  $I$  – интенсивность соответствующих эхо-сигналов;  $\tau_{12}$  – интервал времени между первым и вторым импульсами;  $\tau_{23}$  – интервал времени между вторым и третьим импульсами. Кривая спада  $I_{SFPE}(\tau_{23})$  снята при постоянном значении  $\tau_{12} = 100$  фс

## 2. Доказательство доминирующей роли случайного взаимодействия примесных молекул с квазилокализованными фононными модами полимера в процессе дефазировки фемтосекундного фотонного эха при комнатной температуре

В работах [5, 7] показано, что оптическая дефазировка в легированных полимерных образцах при высоких температурах, скорее всего, обязана случайному взаимодействию примесных молекул с НЧМ аморфной матрицы полимера. Вопрос о роли такого взаимодействия в диссипации при комнатной температуре в этих работах не обсуждался. Нет ли независимых (от работ [1, 2]) эхо-экспериментов, которые могли бы свидетельствовать о доминирующей роли взаимодействия примесей с НЧМ аморфной матрицы в процессе временного спада сигналов фемтосекундного эха? Такой эксперимент был поставлен А.К. Ребане с коллегами [3] на образце, идентичном нашему. Приведем на рис. 2 заимствованную из работы [3] температурную зависимость однородной ширины  $S_0 \rightarrow S_1$  спектральной линии, измеренной методом СФФЭ.

Согласно [5, 7], однородная ширина линии  $\Gamma_{\text{hom}}$ , обязанная взаимодействию примесных центров с НЧМ аморфной матрицы, равна

$$\Gamma_{\text{LFM}} = \varpi \frac{\exp(-\Delta E/k_B T)}{[1 - \exp(-\Delta E/k_B T)]^2},$$

где  $\Delta E$  – энергия НЧМ,  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $\varpi$  –

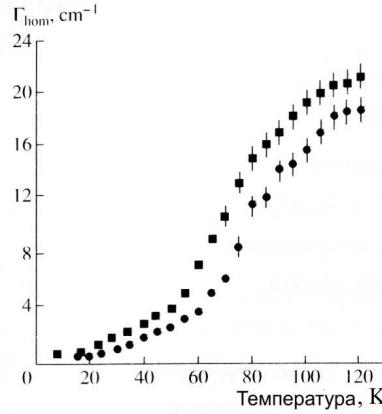


Рис. 2. Температурная зависимость однородной ширины  $S_0 \rightarrow S_1$ -линии молекул фталоцианина в PVC-матрице [3]. Кружочки соответствуют режиму, при котором частота повторения лазерных вспышек равна 1 мин, а квадратики – частоте повторения равной 1 кГц

константа квадратичного франк-кондоновского взаимодействия. Это выражение может быть приближенно записано в виде

$$\Gamma_{LFM} = \varpi \frac{k_B^2}{\Delta E^2} \left( T^2 - \frac{\Delta E}{k_B} T \right).$$

Из него при значении  $\Delta E = 30 \text{ см}^{-1} = 60 \cdot 10^{-16} \text{ эрг}$ , заимствованном из [7], и  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К}$ , получаем, что температурная зависимость однородной ширины линии  $\Gamma_{LFM}(T)$  в основном определяется первым членом в круглой скобке этой формулы. Таким образом, температурная зависимость однородной ширины является параболической в полном согласии с поведением экспериментальной температурной зависимости на рис. 2, а также с выводами теории [4, 6]. Из этого графика при температуре 120 К имеем:  $\Gamma_{\text{hom}} = 21 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет нам оценить значение константы взаимодействия  $\varpi = 70 \text{ Гц}$ , которое согласуется со значениями, приведенными в [7]. При высоких температурах, где наблюдается отклонение от параболической зависимости, должна быть использована уточненная «логарифмическая» формула [6]:

$$\Gamma_{LFM}(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu_{ph}}{2\pi} \ln \left( 1 + 4\varpi^2 S^b S^o \frac{\exp(-\Delta E/k_B T)}{[1 - \exp(-\Delta E/k_B T)]^2} \right),$$

где  $\nu_{ph}$  – частота фононов;  $S^b$  и  $S^o$  – взвешенные на силу электрон-фононного взаимодействия спектральные функции фононных возбуждений в основном (“o”) и возбужденном (“b”) электронном состояниях.

### Заключение

Таким образом, анализ кривых спада сигналов ПФФЭ и СФФЭ, снятых в работах [1, 2] при комнатной температуре, и температурной зависимости однородной ширины  $S_0 \rightarrow S_1$ -линии, приведенной в работе [3], свидетельствует о том, что доминирующую роль в оптической дефазировке фемтосекундных эхо-сигналов при комнатной температуре играет случайное взаимодействие примесных центров с

НЧМ аморфной матрицы. Оценены значения факторов Пекара – Хуанга и константы квадратичного франк-кондоновского электрон-фононного взаимодействия при температуре 300К.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 08-02-00032а и № 08-02-90001Бел.2008), Программой Президиума РАН «Квантовая макрофизика», Программами ОФН РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и «Когерентные акустические поля и сигналы», а также гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2965.2008.2).

#### Summary

*A.Yu. Vorobyev, V.V. Samartsev.* Analysis of the Femtosecond Photon Echo's Decay in a Polyvinilbutural Film Doped with Molecules of Phthalocyanine, Recieved at Room Temperature.

The analysis of the femtosecond photon echo's decays in a polyvinylbutural film doped with molecules of phthalocyanine, recieved at the room temperature, is carried out. A Pekar – Huang factor, lying within  $1 \div 1.24$ , testifies to strengthening of electron-phonon connection at the room temperature. The value of parameter of admixture molecule's interaction with the quasilocalized phonon modes is found.

**Key words:** femtosecond echo, decay curves, polyvinilbutural, phthalocyanine, Pekar – Huang factor, quasi-localized phonon mode.

#### Литература

1. *Lobkov V.S., Leontiev A.V., Salikhov K.M., Samartsev V.V., Safiullin G.M., Vorobyev A.Yu., Zuikov V.A.* Femtosecond primary and stimulated photon echoes in a dye-doped polymer film at room temperature // *Laser Phys.* – 2007. – V. 17. – P. 332–338.
2. *Lobkov V.S., Petrushkin S.V., Salikhov K.M., Samartsev V.V., Safiullin G.M., Vorobyev A.Yu.* Femtosecond photon echo in a dye-doped polimer film and possibility of coherent optical cooling // *Laser Phys.* – 2007. – V. 17. – P. 647–651.
3. *Rebane A.K., Gallus F., Ollikainen O.* Femtosecond photon echo spectroscopy in a single laser shot // *Laser Phys.* – 2002. – V. 12. – P. 1126–1134.
4. *Осадько И.С.* Селективная спектроскопия одиночных молекул. – М.: Физматлит, 2000. – 320 с.
5. *Вайнер Ю.Г.* Динамика неупорядоченных молекулярных твердотельных сред: исследование методами фотонного эха и спектроскопии одиночных молекул: Дис. . . . д-ра физ.-мат. наук. – Троицк, Моск. обл., 2005. – 250 с.
6. *Осадько И.С., Сташек М.В.* Теория фемтосекундного фотонного эха в твердых растворах // *ЖЭТФ.* – 1984. – Т. 106. – С. 535–552.
7. *Наумов А.В., Вайнер Ю.Г.* Параметры квазилокальных низкочастотных колебательных мод в стеклах: измерение методами фотонного эха и спектроскопии одиночных молекул // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2006. – Т. 70. – С. 470–472.

Поступила в редакцию  
01.03.08

**Воробьев Артем Юрьевич** – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.

E-mail: [Artyom.Vorobyev@gmail.com](mailto:Artyom.Vorobyev@gmail.com)

**Самарцев Виталий Владимирович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: [samartsev@kfti.knc.ru](mailto:samartsev@kfti.knc.ru)