

Индукцированное фононами уширение спектральной линии в примесном стекле в рамках модели резонансных колебательных мод: тетра-трет-бутилтеррилен в полиизобутилене

А. О. Савостьянов⁺¹⁾, А. В. Наумов^{+*×}

⁺Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Троицкое обособленное подразделение (ТОП ФИАН),
108840 Троицк, Москва, Россия

^{*}Московский педагогический государственный университет (МПГУ), 119991 Москва, Россия

[×]Институт спектроскопии РАН (ИСАН), 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 августа 2024 г.

После переработки 5 августа 2024 г.

Принята к публикации 6 августа 2024 г.

Ранее мы показали [PRB **110**, 045430 (2024)], что уширение бесфононных линий одиночных молекул тетра-трет-бутилтеррилена, внедренных в матрицу аморфного полиизобутилена, является результатом взаимодействия с резонансными колебательными модами, которые возникают в результате влияния примеси на нормальные моды матрицы. Однако оставался вопрос, способен ли данный подход успешно описать многочисленные экспериментальные данные по спектроскопии одиночных молекул и фотонного эха, полученные ранее для той же системы примесь/матрица. В настоящей работе мы демонстрируем высокую предсказательную силу модели резонансных мод, рассматриваемой в рамках общей теории электрон-фононного взаимодействия, а также демонстрируем хорошее согласие со всеми экспериментальными данными. Проанализировав данные по спектроскопии одиночных молекул, мы обнаружили неожиданно большую дисперсию силовых констант для примесных молекул. Чтобы объяснить данный эффект, мы предлагаем простую микроскопическую модель, предполагающую флуктуации расстояния между примесной молекулой и ее ближайшим окружением.

DOI: 10.31857/S0370274X24090034, EDN: ZCEWVI

Введение. Взаимодействие с фононами уменьшает время когерентности квантовых излучателей и ограничивает их применение в задачах генерации и манипулирования квантовыми состояниями света (см., например, [1] и ссылки в ней). Флуоресцентные излучатели на основе органических молекул, внедренных в твердотельные матрицы, также представляют интерес для практического применения в квантовых технологиях [2, 3]. В то же время, хотя уже и существуют работы по созданию структур с заранее заданными параметрами фононов [4], более глубокое понимание закономерностей влияния последних на перспективные твердотельные излучатели определено необходимо. Хотя многие излучатели демонстрируют уширение бесфононной линии (БФЛ), которое успешно объясняется слабым неупругим рассеянием акустических фононов или одиночных квазилокализованных либо оптических колебательных мод [5–8], сам факт применимости теорий, учитывающих только слабые электрон-фононные взаимодей-

ствия, оставляет вопросы. Ранее, в работе [9], мы рассмотрели уширение БФЛ одиночных молекул (ОМ) тетра-трет-бутилтеррилена (ТБТ) в матрице аморфного полиизобутилена (ПИБ) и обнаружили, что оно не может быть объяснено электрон-фононным взаимодействием с отдельными квазилокализованными модами. Мы полагаем, что наши результаты могут быть применены к целому ряду твердотельных излучателей, а сам вопрос уширения БФЛ в результате электрон-фононного взаимодействия не может считаться полностью объясненным.

Для объяснения наблюдаемого уширения БФЛ в работе [9] использовалась концепция резонансных мод (РМ), возникающих в результате гибридизации собственных мод примесного излучателя (не обязательно молекулы) с нормальными модами матрицы [10, 11], совместно с общей теорией электрон-фононного взаимодействия для примесных центров, разработанной Осадько [12, 13] и подтвержденной впоследствии Скиннером и Хсу [14] (для краткости мы будем называть ее ОСХ (теория Осадько–Скиннера–Хсу)). Эта теория не накладывает ника-

¹⁾e-mail: a.savostyanov@troitsk.lebedev.ru

ких ограничений на силу взаимодействия и предсказывает куда более медленный рост ширины БФЛ, пропорциональный $\ln\{1 + n(\omega)[n(\omega) + 1]\}$, где $n(\omega)$ – фактор Бозе–Эйнштейна, что отличается от зависимости $n(\omega)[n(\omega) + 1]$, предсказанной в рамках теории возмущений [15, 16]. Хотя мы успешно апробировали модель РМ на нескольких ОМ ТБТ в диапазоне температур до 60 К [9], остается открытым вопрос о том, насколько хорошо эта модель может охватить куда большую статистическую выборку для той же системы примесь/матрица, полученную ранее с помощью спектроскопии одиночных молекул (СОМ) [17], а также – данные по фотонному эху (ФЭ) [18, 19]. Несмотря на относительно узкий температурный диапазон этих экспериментов, в них было получено широкое распределение энергий квазилокализованных мод (будем считать их “эффективными”) и констант электрон-фононной связи. Цель настоящей работы – провести сравнительный анализ этих данных с предсказаниями модели РМ.

Электрон-фононное взаимодействие с резонансными модами. Рассмотрим двухуровневый излучатель, связанный с резервуаром невзаимодействующих осцилляторов в адиабатическом, кондонском и гармоническом приближениях. Уширение БФЛ возникает в результате искажения адиабатического потенциала из-за электронного возбуждения излучателя [13]. Остается открытым вопрос, какой именно потенциал следует выбрать, когда излучатель находится в основном электронном состоянии. Мы считаем, что нет оснований полагать, что примесная молекула отличной химической структуры и массы не оказывает влияния на нормальные моды матрицы. Это влияние можно учесть, предположив, что гамильтонианы основного и возбужденного состояний примеси могут быть выражены через операторы рождения (уничтожения) фононов матрицы b_k^+ (b_k^-). Раскладывая адиабатические потенциалы в ряд Тейлора по координатам нормальных мод матрицы, можно записать гамильтонианы для обоих электронных состояний примеси следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{0,1} = & \hat{H}_p + \sum_k g_k^{0,1} (b_k^+ + b_k^-) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k,q} g_{kq}^{0,1} (b_k^+ + b_k^-)(b_q^+ + b_q^-). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь индексы “0” и “1” относятся к электронному состоянию примеси, $g_k^{0,1}$ и $g_{kq}^{0,1}$ – коэффициенты линейного и квадратичного электрон-фононного взаимодействия, соответственно, а $\hat{H}_p$ – гамильтониан для бесприменной матрицы, который можно представить

в виде суммы гамильтонианов гармонических осцилляторов:

$$\hat{H}_p = \sum_k \hbar \omega_k \left(b_k^+ b_k^- + \frac{1}{2} \right). \quad (2)$$

Уравнение (1) может быть упрощено при помощи введения коллективной координаты $\varphi = \sum_k h_k (b_k^+ + b_k^-)$, которая представляет из себя линейную комбинацию нормальных координат колебаний матрицы:

$$\hat{H}_{0,1} = \hat{H}_p + a_{0,1} \varphi + \frac{1}{2} U_{0,1} \varphi^2. \quad (3)$$

Здесь коэффициенты $a_{0,1}$ и $U_{0,1}$ – частотно-независимые константы, определяющие сдвиг положения равновесия потенциала и изменение его формы, соответственно. Коэффициенты h_k , таким образом, имеют смысл взвешенной величины квадратичного электрон-фононного взаимодействия: $g_k^{0,1} = U_{0,1} h_k$.

Ранее было показано, что БФЛ в спектрах поглощения и люминесценции имеет лоренцеву форму $I_{\text{ZPL}}(v)$ одинаковой ширины $\gamma(T)$ [13]:

$$I_{\text{ZPL}}(v) \sim \frac{\gamma(T)/2}{[v - v_0 - \delta(T)]^2 + [\gamma(T)/2]^2}, \quad (4)$$

где v_0 – положение БФЛ при нулевой температуре, $\delta(T)$ – ее температурный сдвиг. Ширина БФЛ записывается, как правило, в виде суммы трех слагаемых [8]:

$$\gamma(T) = \gamma_0 + \gamma_{\text{SD}}(T) + \gamma_{\text{ph}}(T), \quad (5)$$

где γ_0 – обратное время жизни возбужденного состояния, $\gamma_{\text{SD}}(T)$ – вклад спектральной диффузии [20], $\gamma_{\text{ph}}(T)$ – фонон-индуцированное уширение. Последнее слагаемое в рамках теории ОСХ можно представить следующим образом [12–14]:

$$\gamma_{\text{ph}}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln\{1 + 4n(\omega)[n(\omega) + 1]W^2\Gamma_0(\omega)\Gamma_1(\omega)\}d\omega. \quad (6)$$

Здесь $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$, $W = U_1 - U_0$ – константа электрон-фононной связи, $\Gamma_{0,1}(\omega)$ – спектральные фононные функции для электронных состояний излучателя S_0 и S_1 , которые выражаются через аналогичную функцию для фононов матрицы $\Gamma_p(\omega)$ как

$$\Gamma_{0,1}(\omega) = \frac{\Gamma_p(\omega)}{[1 - U_{0,1}\Omega_p(\omega)]^2 + [U_{0,1}\Gamma_p(\omega)]^2}, \quad (7)$$

где

$$\Omega_p(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{v\Gamma_p(v)}{\omega^2 - v^2} dv \quad (8)$$

вычисляется в смысле главного значения. Физический смысл фоновой функции $\Gamma(\omega)$ – плотность колебательных состояний (ПКС), взвешенная на коэффициент электрон-фононного взаимодействия h_k :

$$\Gamma_p(\omega) = \pi \sum_k (h_k)^2 \delta(\omega - \omega_k). \quad (9)$$

На практике удобно вычислять $\Gamma_p(\omega)$ из известной ПКС $D_p(\omega)$. В нашем анализе мы ограничиваемся рассмотрением фононов ПИБа в рамках длинноволнового приближения, которое подразумевает, что $h_k \sim \sqrt{\omega_k}$. Это приближение оказалось на удивление хорошо совместимым с моделью РМ в ПИБе [9], хотя причины этого не до конца ясны и требуют дальнейших исследований. Нормированная функция $\Gamma_p(\omega)$ тогда записывается как

$$\Gamma_p(\omega) = \frac{\pi \omega D_p(\omega)}{\int_0^\infty \omega^2 D_p(\omega) d\omega}. \quad (10)$$

Результаты и обсуждение. Фононные функции $\Gamma(\omega)$, демонстрирующие РМ в ПИБе и рассчитанные исходя из ур. (7) для нескольких значений U , показаны на рис. 1. Необходимо отметить разнообра-

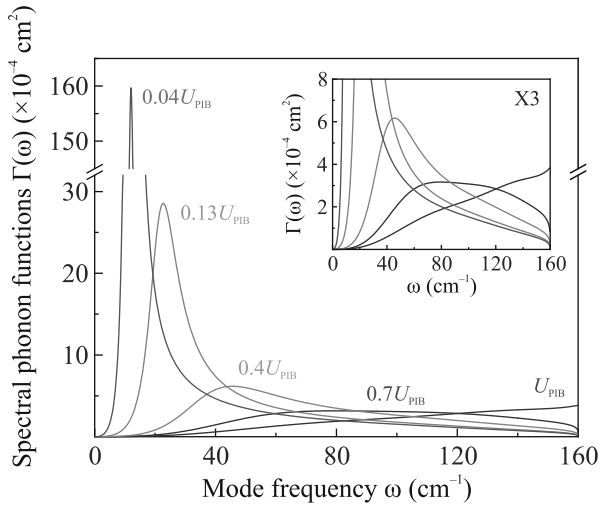


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектральные фононные функции $\Gamma(\omega)$, демонстрирующие РМ в ПИБе. Значения констант $\tilde{U}$ даны рядом с соответствующими кривыми. На вставке показана увеличенная область малых значений $\Gamma(\omega)$

зие возможных форм $\Gamma(\omega)$, а также то, что они занимают весь частотный диапазон нормальных мод ПИБа. Изначально квазилокализованными модами называли именно РМ, как они были введены выше [11]. Однако для простоты вычислений оптических спектров их впоследствии стали рассматривать

аналогично истинно локализованным модам, только расположенным в частотном диапазоне акустических мод. Недостаток такого упрощения становится особенно очевидным, когда примесные центры взаимодействуют с разным локальным окружением, как в случае примесных молекул, внедренных в полимерную пленку.

Для наглядности, вместо относительных величин U , используемых при вычислениях, здесь и далее мы приводим “абсолютные” значения $\tilde{U} = \alpha|U_{\text{PIB}}|$, где U_{PIB} максимальное значение U ($\approx -5355 \text{ cm}^{-2}$) [9], а α вводится как $(U_{\text{PIB}} - U)/U_{\text{PIB}}$. Положительные значения U , которые соответствуют локализованным модам, проявляющимся на частотах выше высокочастотного края нормальных мод матрицы, не рассматриваются в силу их крайне незначительного вклада в величину $\gamma_{\text{ph}}(T)$. Функция $D_p(\omega)$ получена посредством аппроксимации степенной функцией (совместно с условием $D_p(0) = 0$ и выбором максимальной частоты равной 160 cm^{-1} [9]) результатов независимых экспериментов по рассеянию нейтронов [21]. Отметим, что значения $\tilde{U}$ следует рассматривать как эффективные, поскольку мы не вводим в явном виде отношение масс молекул ПИБа и ТБТ. Модель, учитывающая это соотношение, существует [22], однако из-за отсутствия информации о точном соотношении масс мы считаем его учтенным в качестве дополнительного множителя перед истинным значением U при вычислении $\Gamma_{0,1}(\omega)$.

Ранее на примере нескольких молекул мы продемонстрировали, что РМ позволяют объяснить уширение БФЛ ОМ ТБТ, внедренных в матрицу ПИБа [9]. Однако для окончательной апробации этой модели желательно проанализировать более обширную статистику по ОМ ТБТ в ПИБе. Эксперименты по фотонному эху также представляют интерес, поскольку этот метод позволяет избежать влияние на результаты медленной спектральной диффузии, которая может существенно искажать оптические спектры [23]. В работе [17] температурное поведение спектров возбуждения флуоресценции для 281 ОМ ТБТ было успешно описано при помощи выражения, полученного в рамках теории возмущений для случая слабого электрон-фононного взаимодействия с квазилокализованными модами:

$$\gamma_{\text{ph}}(T) = B \frac{\exp(-\hbar\omega_{\text{eff}}/kT)}{[1 - \exp(-\hbar\omega_{\text{eff}}/kT)]^2}, \quad (11)$$

где B – коэффициент, обусловленный величиной электрон-фононного взаимодействия. Мы обозначаем частоту квазилокализованной моды как эффективную частоту ω_{eff} , поскольку ур. (11) не следует из

ур. (6), по крайней мере, для молекул ТБТ в матрице ПИБа [9], и, следовательно, вычисленная при его помощи частота может не иметь конкретного физического смысла.

Для сравнения полученных ранее данных в экспериментах по СОМ и ФЭ с предсказаниями модели РМ мы действовали следующим образом. Сначала мы построили (см. рис. 2) распределение эффективных частот ω_{eff} в зависимости от константы связи B для 281 ОМ ТБТ [17], а также отметили значения параметров, полученных в экспериментах по ФЭ [18, 19]. Для данных по СОМ мы обнаружили зависимость B от ω_{eff} близкую к $B = \beta\omega_{\text{eff}}^{2.6}$, где β лежит в диапазоне приблизительно от 2×10^{-4} до $6 \times 10^{-3} [\text{см}^{1.6}]$.

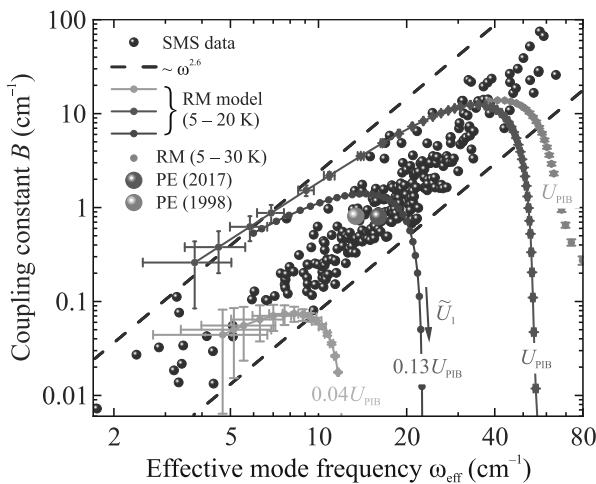


Рис. 2. Сравнение предсказаний модели РМ (англ. – RM) и экспериментальных данных, аппроксимированных ур. (11). Маленькие кружки – данные по СОМ (англ. – SMS), полученные в работе [17]. Пунктирные линии, соответствующие $B \sim \omega_{\text{eff}}^{2.6}$ обозначают границы для данных по СОМ. Две большие точки – данные по ФЭ (англ. – PE), полученные в работах [18] и [19], соответственно. Линии с точками соответствуют зависимостям $B(\omega_{\text{eff}})$, полученным в результате расчета $\gamma_{\text{ph}}(T)$ при помощи ур. (6) и последующей аппроксимации полученных кривых ур. (11). Значения U_0 были фиксированы, в то время как величина U_1 варьировалась. Значения $\tilde{U}_0 = k|U_{\text{RIB}}|$ приведены взамен значений U_0 для большей наглядности. Точки, отмеченные как “ U_{RIB} ”, получены аналогичным образом для $\tilde{U}_0 = |U_{\text{RIB}}|$ в расширенном температурном диапазоне 5–30 К

Далее мы вычислили $\gamma_{\text{ph}}(T)$ согласно ур. (6)–(8), (11) в температурном диапазоне от 5 до 20 К, последовательно варьируя $\tilde{U}_1$ при фиксированных $\tilde{U}_0$ в диапазоне от 0 до U_{RIB} , после чего аппроксимировали полученные кривые при помощи ур. (11). Чтобы не перегружать рис. 2, мы приводим только

три рассчитанные кривые (в виде линий с точками), где параметры ω_{eff} и B соответствует паре параметров $\tilde{U}_0$ и $\tilde{U}_1$. Отметим, что рассчитанные температурные зависимости не идеально описываются ур. (11), вследствие чего могут возникать значительные ошибки при аппроксимации. Мы обнаружили, что возможные значения ω_{eff} и B лежат в области между линиями, приблизительно соответствующими $\tilde{U}_0 = 0.04U_{\text{RIB}}$ и $\tilde{U}_0 = U_{\text{RIB}}$. Для любых значений $\tilde{U}_0$ зависимость B от ω_{eff} качественно идентичная: если $\tilde{U}_1$ возрастает, то эффективная частота смещается в область меньших значений, тогда как B демонстрирует явную немонотонную зависимость, достигая своего максимального значения при некотором ω_{eff} . Можно сделать вывод, что большее значение B в общем случае означает меньшую степень влияния излучателя на колебательную динамику матрицы. Также необходимо отметить, что силовые константы $\tilde{U}_0$ и $\tilde{U}_1$ абсолютно эквивалентны с точки зрения ур. (6). Таким образом, наше обозначение их как констант основного и возбужденного состояний излучателя является условным.

Необходимо уточнить, что значения силовых констант меньше $0.04U_{\text{RIB}}$ также возможны. Данное конкретное значение обусловлено тем, что рост величины электрон-фононного взаимодействия приводит к возникновению почти линейной зависимости $\gamma_{\text{ph}}(T)$ выше некоторой температуры. С увеличением W диапазон квазилинейного роста $\gamma_{\text{ph}}(T)$ смещается в область низких температур, приводя к значительному увеличению погрешности аппроксимации, что видно на рис. 2. Когда РМ сводятся к ярко выраженным низкочастотным пикам, линейное уширение может наблюдаться даже при T порядка единиц К.

Для оценки зависимости значений B и ω_{eff} от температурного диапазона, мы также привели аналогичные расчеты, но расширив область рассматриваемых температур до 30 К (зеленые точки на рис. 2). Мы обнаружили, что при $\tilde{U}_0 = U_{\text{RIB}}$ расширение температурного диапазона сдвигает допустимые значения ω_{eff} в область высоких частот, при этом не оказывая значительного влияния на значения B . Для $\tilde{U}_0$ отличных от U_{RIB} , изменение верхней границы температурного диапазона приводит к некоторым изменениям получаемых B и ω_{eff} , однако в пределах тех же значений, когда верхняя граница температуры выбрана равной 20 К.

Сравнивая данные по СОМ с предсказаниями модели РМ, мы обнаружили, что данные для 255 из 281 ОМ находятся в хорошем согласии с теорией. Тем не менее некоторые зависимости $\gamma_{\text{ph}}(T)$, изме-

ренные в работе [17], выходят за рамки данной модели. Конкретнее, речь идет о значениях $\omega_{\text{eff}} \lesssim 3 \text{ см}^{-1}$ и $B \gtrsim 15 \text{ см}^{-1}$. Причины этого не вполне ясны. Нельзя исключать, что спектральная диффузия повлияла на измеренные спектры, или что теория ОСХ для данных случаев не применима. Логичным способом исключить влияние спектральной диффузии является анализ результатов экспериментов по ФЭ (см. две большие точки на рис. 2). Тем не менее было установлено, что результаты по ФЭ описываются в рамках модели РМ без каких-либо сложностей.

Широкий разброс силовых констант, полученный из данных по СОМ и заключающийся в том, что U_0 принимает практически любые возможные значения $< U_{\text{РИБ}}$ выглядит достаточно неожиданно. Из него следует, что (по крайней мере, для исследованных ОМ ТБТ в матрице ПИБа) влияние различных примесных молекул на колебательную динамику матрицы существенно различается, таким образом, заранее предсказать этот эффект становится чрезвычайно сложно. Для качественного объяснения этого явления мы предлагаем простую микроскопическую модель. Начнем с предположения, что сольватационная оболочка может располагаться на несколько разных расстояниях от молекулы примеси, тем самым образуя полости разного объема. Подобный эффект вполне ожидаем, учитывая пространственную неоднородность полимерной пленки. Рассмотрение сольватационной оболочки в качестве изотропной позволяет упростить нашу модель до случая линейной супермолекулы, состоящей из двух одинаковых молекул ПИБа и молекулы ТБТ, помещенной в центр масс. Поскольку межмолекулярные силы быстро уменьшаются с расстоянием, мы можем опустить взаимодействие между молекулами ПИБа и рассмотреть потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия, например, при помощи потенциала Леннарда-Джонса (9-6) [25] как:

$$V(r) = V_1(r) + V_2(r), \quad (12)$$

где

$$V_{1,2}(r) = \varepsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{1,2}} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma}{r_{1,2}} \right)^6 \right]. \quad (13)$$

Здесь $r_{1,2}$ – расстояние между молекулой ТБТ и первой и второй молекулами ПИБа, соответственно, ε – глубина потенциальной ямы, σ – положение минимума потенциала. Обозначив расстояние между молекулами ПИБа как R и направив координатные оси так, что $r = r_1$, получим, что $r_2 = R - r$. Вторая производная от $V(R)$ имеет физический смысл силовой константы [26], обозначим ее как k_0 , либо $k_{\text{РИБ}}$, если

силовые константы для молекул ТБТ равны константам для молекул ПИБа. Отношение $k_0/k_{\text{РИБ}}$ равно $\tilde{U}_0/|U_{\text{РИБ}}|$, т.е. α . Отсюда следует, что для того, чтобы оценить это соотношение, достаточно определить d^2V/dr^2 для равновесного случая, когда $r = R/2$.

На рисунке 3а мы демонстрируем зависимость потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния для нескольких R соглас-

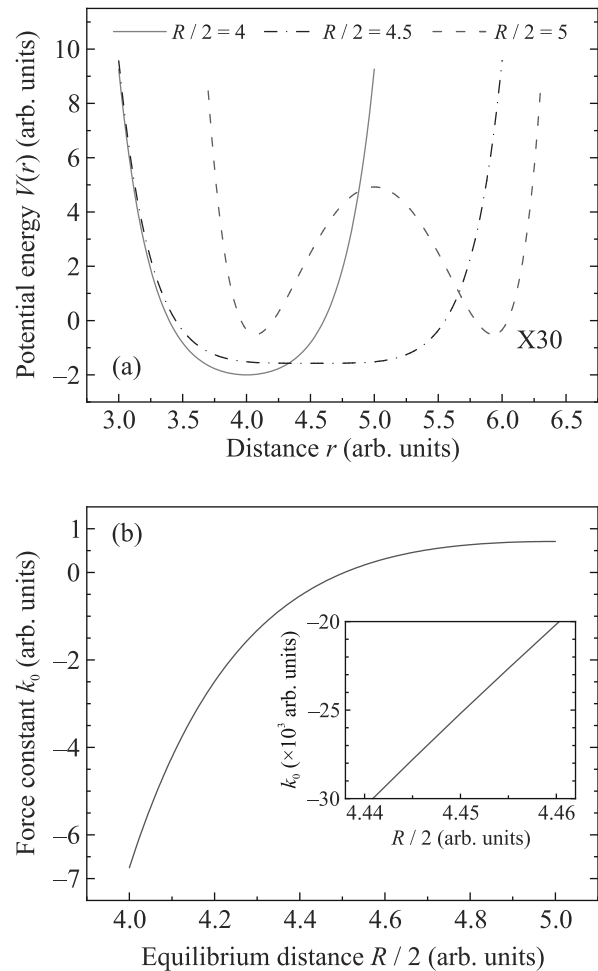


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Потенциальная энергия $V(r)$ линейной супермолекулы, состоящей из примеси, взаимодействующей с двумя молекулами матрицы в рамках потенциала Леннарда-Джонса (9-6) при различных равновесных расстояниях. (б) – Зависимость силовой константы $k_0 = d^2V/dr^2$ от равновесного расстояния между примесью и молекулами матрицы. На вставке показана в большем масштабе область, где k_0 достигает 0.04 от своего максимального значения

но ур. (12), (13). Здесь мы положили, что $\varepsilon = 1$ и $\sigma = 4 \text{ усл.ед.}$ Мы начинали наши вычисления с $R = 2\sigma$ и последовательно увеличивали R . Мы не рассматривали меньшие R , при которых преобладает отталкивающее взаимодействие, в силу того, что

в этом случае оценить стабильность супермолекулы исходя из нашей упрощенной модели не представляется возможным. Мы обнаружили, что при увеличении R потенциал является одноямным вплоть до расстояния $\sim 2.25\sigma$, в то время как при больших R возникает уже двухямный потенциал, что, некоторым образом, схоже с трансформацией потенциальных кривых в модели мягких потенциалов [27]. В случае, когда примесная молекула находится в таком двухямном потенциале, ее пространственное положение может быть неустойчивым, особенно если барьер, разделяющий потенциальные ямы, мал в сравнении с колебательной энергией супермолекулы.

Далее мы полагали, что все супермолекулы находятся в равновесном состоянии, и вычислили зависимость силовой константы $k_0 = d^2V/dr^2$ от равновесного расстояния $R/2$ между молекулами ТБТ и ПИБа. Из рисунка 3b следует, что k_0 быстро уменьшается по мере роста величины $R/2$ и достигает нуля, когда $R/2 \approx 1.125\sigma$, что иллюстрирует природу возникновения дисперсии значений $\bar{U}_0$. Если соотнести $U_{\text{РВ}}$ со значением k_0 , при котором $R/2$ равняется σ , то $0.04U_{\text{РВ}}$ будут соответствовать значению $R/2$, равному приблизительно 4.45 усл. ед. или 1.11σ .

Хотя мы и рассмотрели сильно упрощенную модель, можно ожидать, что основные выводы не изменятся, если перейти к более реалистичной модели, учитывающей анизотропию молекул, а также неоднородность стекол. Возникновение сравнительно сложного энергетического ландшафта для примесной молекулы наводит на мысль, что в отдельных случаях может быть целесообразно рассматривать ее как туннелирующую систему, аналогичную туннелирующим системам, которые, как известно, существуют в стеклах [28]. Привлечение двухямных потенциалов ранее задействовалось для объяснения спектральных характеристик некоторых сложных хромофоров [29, 30], но, насколько нам известно, этот подход никогда не применялся к задачам, связанным с пространственным расположением примесной молекулы в матрице.

Существуют также подходы, учитывающие влияние свободного объема стекла на его колебательную динамику [31]. С этой точки зрения представленные нами результаты позволяют надеяться, что СОМ может принести новые возможности исследования флуктуаций свободного объема неупорядоченных сред.

Мы также полагаем, что полученные результаты могут будут востребованы для объяснения температурного поведения БФЛ разнообразных перспективных квантовых излучателей, в том числе, полупро-

водниковых квантовых точек [32, 33], центров окраски в алмазах [34], кроме того, они могут быть использованы для развития техники люминесцентной нанотермометрии [35].

Заключение. Мы применили общую теорию электрон-фоонного взаимодействия совместно с моделью резонансных мод для описания данных по СОМ ТБТ в матрице ПИБа. Мы обнаружили, что бесфоонные линии для 255 из 281 ОМ, а также данные по фотонному эху находятся в хорошем согласии с теорией. Была обнаружена неожиданно большая дисперсия силовых констант, что свидетельствует о том, что влияние примеси на колебательную динамику носителя не может быть предсказано заранее. Мы предлагаем простую модель, которая может объяснить такую дисперсию как результат небольших флуктуаций объема полостей внутри полимера, в которых находятся примесные молекулы.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации “Физика наноструктурированных материалов и высокочувствительная сенсорика: синтез, фундаментальные исследования и приложения в фотонике, науках о жизни, квантовых и нанотехнологиях” (тема # 124031100005-5). Авторы входят в состав Ведущей научной школы РФ (Грант Президента НШ-776.2022.1.2).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. J.-H. Kim, S. Aghaeimeibodi, J. Carolan, D. Englund, and E. Waks, *Optica* **7**, 291 (2020).
2. C. Toninelli, I. Gerhardt, A.S. Clark et al. (Collaboration), *Nat. Mater.* **20**, 1615 (2021).
3. S. Adhikari, R. Smit, and M. Orrit, *J. Phys. Chem. C* **128**, 3 (2024).
4. A.H. Safavi-Naeini, D. van Thourhout, R. Baets, and R. Van Laer, *Optica* **6**, 213 (2019).
5. N.R. Jungwirth, B. Calderon, Y. Ji, M.G. Spencer, M.E. Flatté, and G.D. Fuchs, *Nano Lett.* **16**, 6052 (2016).
6. S.G. Bishop, J.P. Hadden, F.D. Alzahrani, R. Hekmati, D.L. Huffaker, W.W. Langbein, and A.J. Bennett, *ACS Photonics* **7**, 1636 (2020).
7. S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, and N.M. Khaidukov, *J. Lumin.* **224**, 117284 (2020).
8. R. Smit, A. Tebyani, J. Hameury, S.J. van der Molen, and M. Orrit, *Nat. Commun.* **14**, 7960 (2023).
9. A.O. Savostianov, I. Yu. Eremchev, T. Plakhotnik, and A.V. Naumov, *Phys. Rev. B* **110**, 045430 (2024).
10. A.S. Barker and A.J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.* **47**, (1975).

11. H. R. Schober and B. B. Laird, Phys. Rev. B **44**, 6746 (1991).
12. I. S. Osad'ko, Phys. Rep. **206**, 43 (1991).
13. I. S. Osad'ko, *Selective Spectroscopy of Single Molecules*, Springer, Berlin, N.Y. (2003).
14. D. Hsu and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. **81**, 1604 (1984).
15. M. A. Krivoglaz, Sov. Phys. Solid State **6**, 1340 (1964).
16. D. E. McCumber, Phys. Rev. **133**, A163 (1964).
17. A. V. Naumov, Y. G. Vainer, and L. Kador, Phys. Rev. B **79**, 132201 (2009).
18. S. J. Zilker, L. Kador, J. Friebe, Yu. G. Vainer, M. A. Kol'chenko, and R. I. Personov, J. Chem. Phys. **109**, 6780 (1998).
19. M. Knyazev, K. Karimullin, and A. Naumov, Phys. Status Solidi (RRL) **11**, 1600414 (2017).
20. M. Orrit, J. Bernard, and R. I. Personov, J. Phys. Chem. **97**, 10256 (1993).
21. B. Frick, D. Richter, and S. Trevino, Physica A **201**, (1993).
22. P. D. Mannheim, Phys. Rev. **165**, 1011 (1968).
23. E. Barkai, Y. Jung, and R. Silbey, Annu. Rev. Phys. Chem. **55**, 457 (2004).
24. G. J. Small, Chem. Phys. Lett. **57**, 501 (1978).
25. E. Leontidis, U. W. Suter, M. Schuetz, H.-P. Luethi, A. Renn, and U. P. Wild, J. Am. Chem. Soc. **117**, 7493 (1995).
26. I. Renge, J. Phys. Chem. B **108**, 10596 (2004).
27. V. G. Karpov, M. I. Klinger, and F. N. Ignat'ev, Sov. Phys. JETP **57**, 439 (1983).
28. P. Esquinazi, *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*, Springer, Berlin (1998).
29. S. A. Kulagin and I. S. Osadko, Phys. Status Solidi (b) **110**, 57 (1982).
30. N. L. Naumova, A. V. Naumov, A. N. Nikitina, I. A. Vasil'eva, Zh. A. Krasnaya, and Yu. V. Smirnova, Opt. Spectrosc. **92**, 383 (2002).
31. V. N. Novikov, A. P. Sokolov, B. Strube, N. V. Surovtsev, E. Duval, and A. Mermet, J. Chem. Phys. **107**, 1057 (1997).
32. K. R. Karimullin, A. I. Arzhanov, I. Y. Eremchev, B. A. Kulnitskiy, N. V. Surovtsev, and A. V. Naumov, Laser Phys. **29**, 124009 (2019).
33. A. I. Arzhanov, A. O. Savostianov, K. A. Magaryan, K. R. Karimullin, and A. V. Naumov, Photonics Russia **15**, 622 (2021).
34. I. Yu. Eremchev, A. Yu. Neliubov, K. N. Boldyrev, V. G. Ralchenko, V. S. Sedov, L. Kador, and A. V. Naumov, J. Phys. Chem. C **125**, 17774 (2021).
35. A. O. Savostianov, I. Yu. Eremchev, and A. V. Naumov, Photonics Russia **17**, 508 (2023).