

НЕЛИНЕЙНАЯ КУБИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И ДЕФАЗИРОВКА ЭКСИТОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТАХ

В.Л.Богданов, Е.Н.Викторова, С.В.Куля, А.С.Спиро

*Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова
199164, Ленинград*

Поступила в редакцию 20 декабря 1990 г.

Измерены величина и дисперсия нелинейной кубической восприимчивости ($\chi^{(3)}$) для экситонного перехода J -агрегатов псевдоизоцианина в жидких растворах. Установлено сильное увеличение $\chi^{(3)}$ при агрегации молекул. Определены время дефазировки экситонного перехода, сечение поглощения, концентрация и размер "оптических" агрегатов.

Делокализация электронного возбуждения в молекулярных агрегатах приводит к образованию интенсивных экситонных резонансов, в области которых следует ожидать повышенной оптической восприимчивости по сравнению с мономерными структурами ^{1,2}. Действительно, сечение поглощения J -агрегатов ³ псевдоизоцианина (ПИЦ) по оценкам ⁴ на порядок больше, чем молекул ПИЦ. Значительное увеличение нелинейности второго порядка при агрегации молекул триапирилумового красителя обнаружено в ⁵. Нами измерены величина и дисперсия кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$ жидких, не охлажденных растворов J -агрегатов ПИЦ и установлено, что $\chi^{(3)}$ при агрегации резко возрастает,

приближаясь к рекордным для нелинейных оптических сред значениям. Из полученных данных найдены параметры, определяющие оптические восприимчивости агрегатов - время дефазировки экситонного перехода и верхняя граница числа молекул в экситонной области (размер "оптического" агрегата).

Исследовались растворы J -агрегатов ПИЦ хлорида в D_2O с исходной концентрацией молекул $N \approx 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в кювете толщиной $l = 20 \text{ мкм}$ при комнатной температуре. Спектр поглощения рабочего раствора в области экситонного резонанса (частота максимума $\nu_m \approx 17460 \text{ см}^{-1}$) представлен на рис. 1. Измерения $\chi^{(3)}$ проводились методом четырехфотонного рассеяния ⁶ при бигармонической накачке узкополосными (ширина спектра $< 0,3 \text{ см}^{-1}$) лазерными излучениями на частотах ν_1 и ν_2 . Дисперсия $\chi^{(3)}$ определялась по зависимости интенсивности (I_c) сигнала четырехфотонного рассеяния ($|\chi^{(3)}| \sim \sqrt{I_c}$) на частоте $\nu_c = 2\nu_1 - \nu_2$ от расстройки $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$. Подробнее методика измерения спектров $|\chi^{(3)}(\Delta\nu)|$ изложена в ⁷.

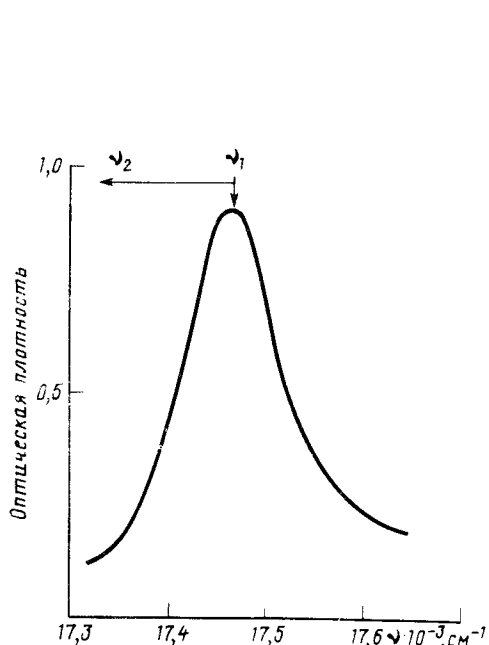


Рис.1

Рис. 1. Спектр поглощения рабочего раствора (20 С): стрелки - положение частоты ν_1 , направление и область перестройки частоты ν_2

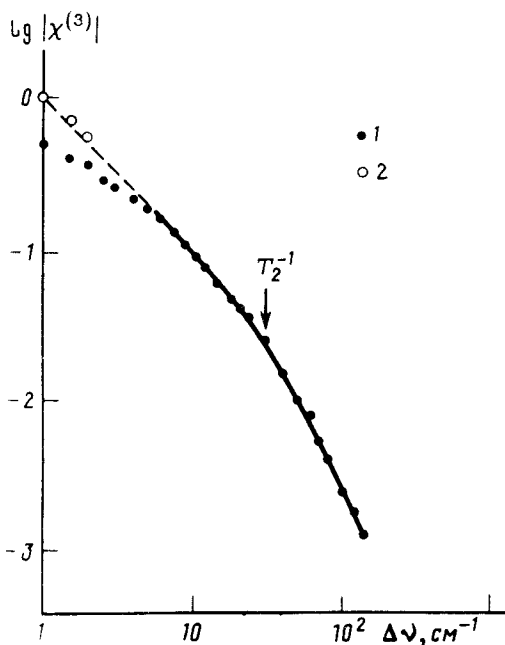


Рис.2

Рис. 2. Дисперсия $|\chi^{(3)}|$. Интенсивность возбуждения $I_1 \approx I_2 \approx 180 \text{ КВт/см}^2$ - (1) и $I_1 \approx I_2 \approx 14 \text{ КВт/см}^2$ - (2). Кривая - аппроксимация по формуле (1)

Данные измерений $|\chi^{(3)}(\Delta\nu)|$ при $\nu_1 \approx \nu_m$ и различных мощностях накачки $I_1(\nu_1)$ и $I_2(\nu_2)$ приведены на рис. 2. Зависимость значений $|\chi^{(3)}|$ от I_1 и I_2 в области малых расстроек (рис. 2) может быть связана с эффектами насыщения по ⁶, а также с синглет-синглетной аннигиляцией ⁴. Однако, эта зависимость, по нашим измерениям, не проявлялась в области $\Delta\nu \geq 5 \text{ см}^{-1}$, $I_1 \approx I_2 \lesssim 200 \text{ КВт/см}^2$, что позволило при указанных условиях исключить из рассмотрения влияние мощности возбуждения на форму кривой $|\chi^{(3)}(\Delta\nu)|$.

Малая ширина спектра поглощения ($V \approx 130 \text{ см}^{-1}$ рис.1) и практически совпадающая с ним полоса резонансной флуоресценции J -агрегатов ⁴ показывают, что при агрегации связь электронных переходов с колебаниями ядер существенно ослабляется. Это обстоятельство, указывающее на сходство J -агрегатов с атомными системами, дает возможность использовать для анализа дисперсии $\chi^{(3)}$ в исследуемых растворах развитую в ⁶ теорию четырехфотонного рассеяния для неоднородно-уширенного перехода в ансамбле 2-уровневых атомов. В модели ⁶ при $\nu_1 = \nu_m$ можно получить:

$$|\chi^{(3)}| = K \left[\frac{(1+R)^2 + \zeta^2}{(1 + \Delta^2 T_1^2)(1 + \Delta^2 T_2^2)(1 + \zeta^2)} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

$$K = 2|\mu|^4 N_a \rho^{(0)} T_1 T_2 \hbar^{-3} / \Omega, \quad (2)$$

где $\Delta = 2\pi c(\Delta\nu)$; $\Omega = 2\pi cV$; $\zeta = \Delta/\Omega$; $R^{-1} = T_2\Omega$; T_1, T_2 - времена энергетической и фазовой релаксации соответственно; μ - дипольный момент перехода; $\rho^{(0)}$ - равновесная разность заселенностей; N_a - концентрация агрегатов.

Аппроксимация экспериментальных данных по формуле (1) методом наименьших квадратов при $T_1 \approx 600$ пс (измеренная длительность флуоресценции агрегатов)¹ приводит к значению $T_2 \approx 0,17$ пс. Для твердых, замороженных растворов J -агрегатов ПИЦ величина T_2 по измерениям фотонного эха ⁸ сокращается от десятков до единиц пикосекунд при повышении температуры в интервале 1,5 - 100 К. Из сопоставления полученных здесь результатов с данными ⁸ следует, что при дальнейшем повышении температуры и переходе к жидкому состоянию активизация динамических электрон-фононных взаимодействий уменьшает время T_2 до субпикосекундных значений, а полоса экситонного поглощения уширяется, оставаясь при этом неоднородной ($R \approx 0,2$). Тем не менее, даже для жидких растворов J -агрегатов величина T_2 , вследствие ослабления при агрегации связи электронных переходов с движением ядер, оказывается на порядок больше, чем для неагрегированных молекул ⁷.

Для оценки абсолютной величины $|\chi^{(3)}|$ использованы значения интенсивности I_c при расстройке $\Delta\nu \approx 1 \text{ см}^{-1}$ и низких значениях I_1 и I_2 ($\lesssim 15 \text{ КВт/см}^2$), исключая зависимость $|\chi^{(3)}(\Delta\nu \approx 1 \text{ см}^{-1})|$ от мощности накачки. По этим данным, с учетом поглощения всех полей получено $|\chi^{(3)}(\Delta\nu \approx 1 \text{ см}^{-1})| \approx 10^{-7} \text{ см}^3/\text{эрг}$. Пиковое значение $|\chi^{(3)}|$, достигаемое при $\Delta\nu = 0$, может быть оценено по (1) как $\sim 10^{-5} \text{ см}^3/\text{эрг}$. Однако, даже измеренная величина $|\chi^{(3)}(\Delta\nu \approx 1 \text{ см}^{-1})|$ на несколько порядков превышает резонансную кубическую восприимчивость малоинерционных сред-растворов трифенилметановых красителей ²), органических полимеров ⁹ и соизмерима с восприимчивостью полупроводниковых структур ¹⁰ при нулевых расстройках!

Используя измеренное значение $|\chi^{(3)}|$, можно оценить максимальное сечение поглощения (σ_m) и концентрацию агрегатов, а также верхний предел числа молекул (n) в агрегате. Действительно, для множителя $|\mu|^4 N_a$ в (2) имеем:

$$|\mu|^4 N_a \approx \left(\frac{3hcV}{8\pi^3 \nu_m} \right)^2 \sigma_m \ln T^{-1}/l, \quad (3)$$

¹) Авторы признательны Т.В.Веселовой за измерение T_1 .

²) Сопоставление величины $|\chi^{(3)}|$ в растворах J -агрегатов и исследованных в ⁷ трифенилметановых красителей проводилось при одинаковой оптической плотности образцов.

где T - пропускание раствора. Подстановка (3) в (2) и (1) при определенных выше значениях T_1, T_2 и $|\chi^{(3)}(\Delta\nu \approx 1 \text{ см}^{-1})|$ приводит к $\sigma_m \approx 3,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $N_a \approx 2,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Полагая агрегацию в растворе полной, находим $n \leq N/N_a \approx 6$. Приведенные здесь по данным четырехфотонного рассеяния оценки σ_m и n близки к значениям $\sigma_m \approx 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и $n \approx 4$, полученным в ⁴ при исследовании экситонной аннигиляции в растворах ПИЦ.

В заключение подчеркнем, что обсуждаемые параметры T_2 , σ_m и n относятся к "оптическим" агрегатам, ответственным за образование экситонной полосы и высокую оптическую нелинейность исследуемой среды. В отличие от "оптических", "химические" агрегаты могут, согласно ¹¹, состоять из десятков тысяч молекул, представляя собой систему слабо связанных "оптических" агрегатов, способных к взаимной аннигиляции при их возбуждении.

Литература

1. Knapp E.W. Chem. Phys., 1984, 85, 73.
2. Spano F.C., Mukamel S. Phys. Rev. A, 1989, 40, 5783.
3. Jelley E.E. Nature, 1936, 138, 1009.
4. Stiel H. et al. J. Luminescence, 1988, 39, 351.
5. Wang Y. Chem. Phys. Lett., 1986, 126, 209.
6. Yajima T., Souma H. Phys. Rev. A, 1978, 17, 309.
7. Непорент Б.С. и др. Оптика и спектроскопия, 1990, 68, 1285.
8. De Boer S. et al. Chem. Phys. Lett., 1987, 137, 99.
9. Singh B.P. et al. J. Chem. Phys., 1990, 92, 2756.
10. Краузе А. и др. Оптика и спектроскопия, 1990, 66, 553.
11. Sundstrom V. et al. J. Chem. Phys., 1988, 89, 2754.