

АВТОЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭКСИТОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В *J*-АГРЕГАТАХ

Ю.В.Малюкин, О.Г.Товмаченко

Институт монокристаллов АН Украины

310140 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 28 июля 1993 г.

Показано, что в *J*-агрегатах хино-2-монометин цианина при низких температурах происходит автолокализация экситонных возбуждений, проявляющаяся в возникновении широкой бесструктурной полосы флуоресценции с неэкспоненциальной кинетикой затухания свечения.

В настоящее время выполнен ряд убедительных экспериментов по исследованию автолокализации экситонных возбуждений в кристаллах, однако немногочисленными оказываются исследования, выполненные в системах с низкоразмерным экситонным транспортом [1]. Более того, несмотря на разнообразие объектов и собственно самой микроструктуры автолокализованного состояния (АЛС), подавляющее число экспериментальных работ проведено без привлечения методов лазерной спектроскопии, обеспечивающих предельное временное разрешение. А это означает, что принципиальные вопросы, связанные с динамикой АЛС, остаются не исследованными. Сказанное оправдывает интерес к исследованию экситонных возбуждений в системах с низкоразмерным экситонным транспортом. Интересными в этом смысле могут быть *J*-агрегаты (полимеры Шайбе), представляющие собой молекулярные цепи, состоящие из молекул-мономеров (до 10^6) полиметиновых красителей [2]. В силу чисто геометрического строения таких цепей, экситонный транспорт в них является строго одномерным.

В настоящей работе сообщается о прямом экспериментальном наблюдении автолокализации экситонных возбуждений в системах с одномерным экситонным транспортом, представляющих собой *J*-агрегаты хино-2-монометин цианина, полученные в замороженных бинарных растворах. Следует отметить, что ранее в [3] уже обсуждалась возможность проявления эффекта автолокализации экситонных возбуждений в *J*-агрегатах пинацианоль-диэтилхлорида.

Спектральные и кинетические исследования мы проводили на спектрофлуориметре, включающем в себя: непрерывно накачиваемый YAG:Nd³⁺ лазер с активной синхронизацией мод и модуляцией добротности, синхронно накачиваемый струйный лазер на красителе, систему регистрации свечения, выполненную по методике время-коррелированного счета фотонов.

Для получения агрегации молекул-мономеров хино-2-монометин цианина в исходный раствор диметилформамида добавлялась часть дистиллированной воды [4]. Образование *J*-агрегатов контролировалось по характерной для них узкой длинноволновой полосе поглощения. Исходные растворы в неотпаянных кюветах медленно опускались в гелиевую ванну. В результате получались стеклющиеся образцы хорошего качества.

Низкотемпературный спектр исследуемого образца состоял из трех характерных полос: длинноволновой интенсивной полосы, соответствующей экситонному поглощению *J*-агрегатов, и менее интенсивных полос поглощения

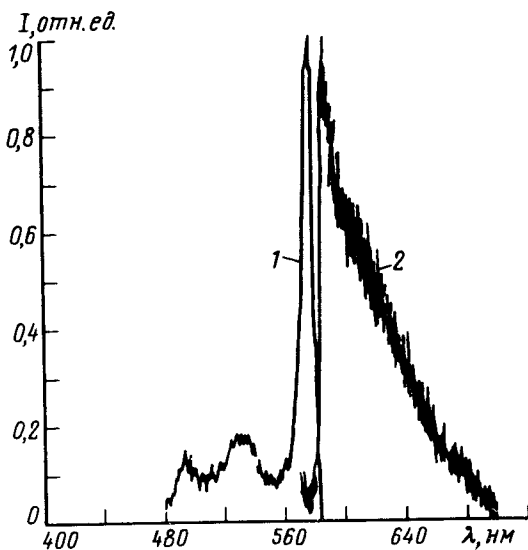


Рис.1. Спектры поглощения (кривая 1) и люминесценции (кривая 2) исследуемых растворов

мономеров и димеров (рис.1). Экспериментально наблюдаемая полуширина полосы поглощения J -агрегатов составляла $295,60 \text{ см}^{-1}$.

При возбуждении люминесценции непосредственно в полосу поглощения J -агрегатов в спектре свечения наблюдалась широкая бесструктурная полоса с полушириной $944,36 \text{ см}^{-1}$, превосходящая полуширину соответствующей полосы поглощения (рис.1).

Кинетики свечения в широкой бесструктурной полосе, зарегистрированные в разных спектральных точках, различались между собой. По мере продвижения в низкочастотную спектральную область кинетика свечения заметно удлинялась (рис.2). Характерной чертой полученных кинетик свечения является их явная неэкспоненциальность, проявляющаяся в невозможности удовлетворительной аппроксимации полученных экспериментальных кривых набором экспонент (кинетики свечения снимались при небольших плотностях возбуждения, исключающих возможные процессы экситон-экситонной аннигиляции). В отличие от этого кинетика свечения мономеров хино-2-монометин цианина является строго одноэкспоненциальной (рис.2).

Исследование спектров свечения, разрешенных во времени, при селективном возбуждении в полосу поглощения J -агрегатов показало, что максимум соответствующих временных спектров, а также их форма зависят от сдвига временного интервала регистрации по отношению к лазерному импульсу (рис.3).

Тривиальным объяснением полученных экспериментальных данных явилось бы предположение о том, что наблюдаемая бесструктурная полоса связана со свечением собственных дефектов молекулярной цепи J -агрегата, играющих роль низкоэнергетических ловушек для экситонных возбуждений (в качестве ловушек могут выступать молекулы мономеров, не вошедших регулярно в цепь J -агрегата, но расположенных вблизи нее). Однако уже то, что указанная полоса отсутствует в спектре поглощения [5], при детальном исследовании длинноволнового края, а кинетики свечения, снятые в этой полосе, отлича-

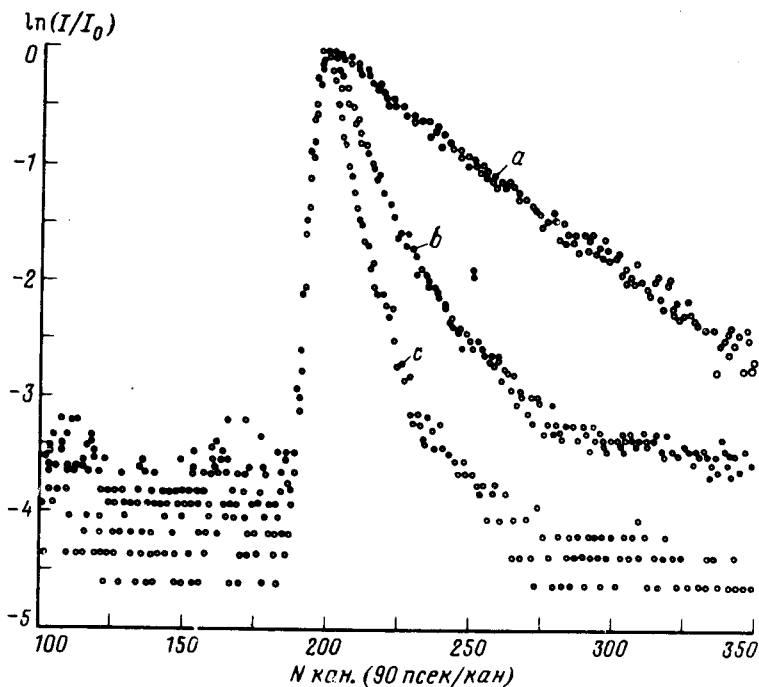


Рис.2. Кинетики свечения исследуемых растворов: *a* – кинетика свечения мономера $\tau \approx 3,2$ нс; *b* – кинетика свечения в широкой бесструктурной полосе $\lambda_{\text{рег}} = 640$ нм; *c* – кинетика свечения в широкой бесструктурной полосе $\lambda_{\text{рег}} = 590$ нм

ются от кинетики свечения мономеров (рис.2), говорит о несостоятельности высказанного предположения.

По-видимому, для наиболее разумного объяснения имеющихся результатов можно допустить, что в эксперименте наблюдается автолокализация экситонных возбуждений в цепи *J*-агрегата. В силу того, что ширина экситонной зоны в *J*-агрегатах по оценкам силы осциллятора составляет $1000 - 2000 \text{ см}^{-1}$, речь идет об автолокализации "легких" экситонов. Так как времена высвечивания экситонных возбуждений в *J*-агрегатах являются достаточно короткими [6], они, по-видимому, соизмеримы со скоростью автолокализации, поэтому наблюдаемая широкая полоса свечения обусловлена испусканием фотонов из релаксирующего АЛС. Подтверждением тому, что мы видим свечение из "горячего" АЛС, является неэкспоненциальный характер наблюдаемого свечения (рис.2), а также сдвигка максимумов спектров, разрешенных во времени (рис.3).

Наблюдаемая структура широкополосного спектра люминесценции с характерным резким контуром с высокочастотной стороны и монотонно спадающим, без каких-либо перегибов и дополнительных максимумов, низкочастотным краем, по-видимому подтверждает безбарьерную автолокализацию экситонов в системах с одномерным экситонным транспортом [1].

Таким образом, нами показано, что в *J*-агрегатах хино-2-монометин ци-

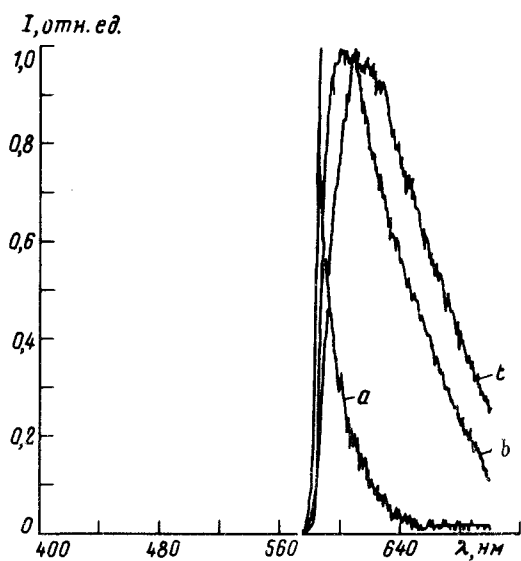


Рис.3. Спектры свечения, разрешенные во времени: *a* – время регистрации свечения 0,0–0,3 нс; *b* – время регистрации свечения 1,0–2,9 нс; *c* – время регистрации свечения 2,9–5,9 нс

анина, обладающих чисто одномерным экситонным транспортом, при низких температурах в бинарных растворах наблюдается автолокализация экситонных возбуждений, проявляющаяся в возникновении широкой бесструктурной длинноволновой полосы с неэкспоненциальной кинетикой свечения.

Авторы выражают благодарность Ищенко А.А. за предоставленный люминофор и полезные замечания.

1. Э.И.Рашба, Автолокализация экситонов. В сб.: Экситоны. М.: Наука, 1985.
2. А.Н.Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967.
3. Э.И.Рашба, Известия АН СССР (серия физическая) **21**, 37 (1957).
4. А.А.Ищенко, Успехи химии **60**, 1708 (1991).
5. А.А.Ищенко, М.А.Кудинова, Ю.В.Малюкин, О.Г.Товмаченко. Спектроскопия J-агрегатов цианиновых красителей в замороженных бинарных растворах: Препринт ИМК-93-8/ Институт монокристаллов АН Украины, Харьков, 1993.
6. S.de Boer and D.A.Wiersma, J. of Luminescence **45**, 241 (1990).