

Оптическая спектроскопия беспорядка в молекулярных цепочках (J -агрегатах)

Ю. В. Малюкин, О. Г. Товмаченко, Г. С. Катрич

Институт монокристаллов НАН Украины, Украина, 310001, г. Харьков, пр. Ленина, 60
E-mail: malyukin@isc.kharkov.ua

К. Кемниц

Еврофотон GmbH, Германия, D-12247, Берлин, ул. Моцарта, 27
E-mail: 100520.3341@compuserve.com

Статья поступила в редакцию 22 мая 1998 г., после переработки 30 июля 1998 г.

Исследована форма экситонной полосы поглощения $1D$ молекулярных цепочек и их люминесценция при селективном возбуждении в стеклюющихся диэлектрических матрицах разного состава и ЛБ(Ленгмюр–Блоджетт)-пленке. Показано, что полоса экситонного поглощения $1D$ цепочек всегда имеет асимметричный вид. В зависимости от способа получения $1D$ молекулярных цепочек форма низкочастотного края их полосы поглощения изменяется от гауссовской до лоренцевской, что обусловлено изменением диагонального и недиагонального беспорядка в молекулярных цепочках. При селективном возбуждении $1D$ молекулярных цепочек отсутствует эффект значительного сужения их полосы люминесценции, что связано со статистическими свойствами экситонной полосы поглощения и с релаксационными процессами в возбужденном состоянии в исследуемых системах.

Досліджено форму екситонної смуги поглинання $1D$ молекулярних ланцюжків та їх люмінесценцію при селективному збудженні в стеклюючих діелектричних матрицях різного складу та ЛБ(Ленгмюр–Блоджетт)-плівці. Показано, що смуга екситонного поглинання $1D$ ланцюжків завжди має асиметричний вигляд. В залежності від способу одержання $1D$ молекулярних ланцюжків форма низькочастотного краю їх смуги поглинання змінюється від гауссівської до лоренцівської, що обумовлено зміною діагонального та недиагонального не порядку в молекулярних ланцюжках. При селективному збудженні $1D$ молекулярних ланцюжків ефекту значного звуження їх смуг люмінесценції немає, що пов'язано із статистичними властивостями екситонної смуги поглинання та з релаксаційними процесами у збудженому стані в цих системах.

PACS: 78.55.Kz

1. Введение

С момента открытия в 30-х годах [1,2] J -агрегаты (молекулярные цепочки [3]) долгое время оставались экзотическими объектами химических исследований. Однако в последнее десятилетие ситуация существенно изменилась. Используя J -агрегаты, в [4–13] удалось получить ряд принципиальных физических результатов по экситонной динамике в этих системах. Ключевую роль в объяснении этих результатов сыграла концепция о делокализации экситона [12–17]. Степень делокализации экситона в J -агрегатах

принято выражать количеством когерентно связанных молекул в молекулярной цепочке [12–17]. Делокализация экситона в J -агрегате зависит от двух физических параметров — резонансного диполь-дипольного взаимодействия и диагонального беспорядка [12–17].

Следует отметить, что изучение влияния беспорядка (диагонального и недиагонального [18]) на электронные состояния $1D$ систем выходит далеко за рамки конкретного применения к J -агрегатам и представляет общефизический интерес [18–20]. Подавляющее число работ, выполненных в этом направлении,

являются теоретическими, и их результаты детально экспериментально не верифицированы. Так, например, известное общее положение [18,19] о полной локализации электронных (и любых других [18]) возбуждений в $1D$ системах со сколь угодно малым диагональным беспорядком с точки зрения эксперимента порождает и в настоящее время актуальные вопросы: насколько верно это утверждение для реальных $1D$ систем, как получить из эксперимента количественную характеристику степени делокализации электронных волновых функций, как контролировать и управлять беспорядком реальных $1D$ систем?

Некоторые ответы на поставленные вопросы получены при исследовании спектров и динамики экситонных возбуждений в J -агрегатах [4–8,12,13]. Именно для J -агрегатов проблема влияния беспорядка на экситонную динамику существенно продвинулась в ее решении как в экспериментальном [4–8,12,13], так и в теоретическом [12–17] аспектах. При рассмотрении влияния беспорядка на спектры и экситонную динамику $1D$ систем использовалась модель полностью некоррелированного диагонального беспорядка, обусловленного гауссовским распределением частот оптических переходов отдельных молекул, формирующих $1D$ систему. В [17] показано, что полная ширина на полувысоте ($\Delta\nu_{FWHM}$) полосы поглощения J -агрегатов в $N^{1/2}$ раз меньше (N — число когерентно связанных молекул в J -агрегате), чем $\Delta\nu_{FWHM}$ полосы поглощения изолированных молекул. Помимо этого, N входит в соотношение, которое связывает константы радиационного затухания экситонов в J -агрегатах и радиационного затухания электронного возбуждения изолированных молекул, а именно: время радиационного затухания экситонов в N раз меньше времени радиационного затухания электронного возбуждения изолированных молекул [14–16]. Другими словами, результаты [14–17] позволяют обнаружить связь независимых экспериментально наблюдаемых величин с делокализацией экситонов в J -агрегатах.

В том же простейшем приближении некоррелированного диагонального беспорядка в [21,22] установлено, что его наличие приводит к асимметрии экситонной полосы поглощения $1D$ систем. Форма полосы поглощения описывается половиной контура Гаусса с низкочастотной стороны и половиной контура Лоренца с

высокочастотной [21,22]. Такая асимметрия экситонной полосы поглощения наблюдалась в кристаллах ТХБ [23] и в J -агрегатах PIC [12,13] и TDBC [5].

В [24] анализировалась более сложная модель диагонального беспорядка с междоузельной корреляцией, которую можно оценить только из экспериментов по двухчастотной накачке [24]. Форма экситонной полосы поглощения $1D$ систем нечувствительна к степени корреляции диагонального беспорядка [17,24]. Эксперименты по двухчастотной накачке были проведены для J -агрегатов PIC [6] и TDBC [5]. Из [5,6] следует, что масштаб корреляции диагонального беспорядка для J -агрегатов PIC составляет 50–100 молекул [6], а для J -агрегатов TDBC [5,6] — несколько сотен молекул. В то же время экситонная полоса поглощения J -агрегатов PIC ($\Delta\nu_{FWHM} = 34 \text{ см}^{-1}$) [25]) значительно уже таковой для J -агрегатов TDBC ($\Delta\nu_{FWHM} = 240 \text{ см}^{-1}$) [5]. Эти противоречивые данные до конца не ясны [5,6] и являются свидетельством того, что модель коррелированного диагонального беспорядка требует дальнейшего всестороннего исследования.

По аналогии с $3D$ системами [12,13,18,19] длительное время считалось, что недиагональный беспорядок в $1D$ системах проявляется аналогично диагональному. Однако в [12,13] было показано, что недиагональный беспорядок, обусловленный случайным распределением расстояний (ориентаций) между ближайшими молекулами в $1D$ системе, приводит к изменению контура низкочастотного края экситонной полосы поглощения $1D$ систем. В этом случае он описывается так же, как и высокочастотный [12,13,21,22], половиной контура Лоренца. Этот факт до сих пор не нашел экспериментального подтверждения. Заметим также, что степень и тип беспорядка в экспериментах с реальными $1D$ системами [4–9,12,13,18,19] фактически оставались неуправляемыми.

Проанализировав известные методы получения J -агрегатов в растворах [1,2,26,27] и мономолекулярных слоях [28], мы пришли к предварительному заключению, что используемый в [10,11] способ получения J -агрегатов может позволить контролировать и управлять беспорядком в молекулярных цепочках, что, по-видимому, даст реальную возможность экспериментально проверить основные положения о влиянии беспорядка на

экситонные спектры и экситонную динамику в 1D системах, сформулированные в [12,13,18–22].

Целью настоящей работы является детальное исследование контура низкотемпературной полосы экситонного поглощения J -агрегатов 1-метил-1'-октадецил-2,2'-цианин йодида (S120) в стеклюющихся диэлектрических матрицах разного состава и в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ-пленках) [28], а также исследование спектра люминесценции J -агрегатов при селективном возбуждении в полосу поглощения.

2. Методика эксперимента

Спектры поглощения и люминесценции исследуемых образцов регистрировались на автоматизированном спектрофлуориметре, основу которого составлял монохроматор МДР–23. Управление монохроматором и запись спектров осуществлялись посредством электронных модулей, выполненных в стандарте КАМАК. Крейт КАМАК был соединен через интерфейс с персональным компьютером на базе процессора INTEL 286.

Для получения низких температур использовался гелиевый оптический криостат Р-46 с откачкой паров гелия. Скорость охлаждения образцов при заливке жидкого азота и гелия была постоянной в каждом эксперименте.

J -агрегаты S120 в растворе получали по методике [27]. Суть ее состоит в том, что для инициации процесса ассоциации молекул в исходный раствор S120 в диметилформамиде (ДМФА) с концентрацией 10^{-4} М добавляется часть дистиллированной воды. Только в этом случае наблюдается ассоциация молекул и появляется длинноволновая узкая полоса поглощения J -агрегатов [27]. Причем постепенное увеличение содержания воды в бинарном растворе не означало монотонного возрастания числа проассоциировавшихся молекул. Нами было установлено, что процент ассоциированных молекул изменяется скачком от 30 до 45% при содержании воды в бинарном растворе $\approx 50\%$. Дальнейшее увеличение концентрации воды от 50 до 80% приводило к слабому увеличению числа ассоциированных молекул. Приготовленный таким образом бинарный раствор, который содержал J -агрегаты и неассоциированные молекулы S120, помещался в стеклянные кюветы и охлаждался до температуры сверхтекучего гелия. Если принять, что J -агрегат состоит из 50 молекул S120 (по оценке, представленной ниже, число когерентно связанных молекул в J -агрегате S120 составляет

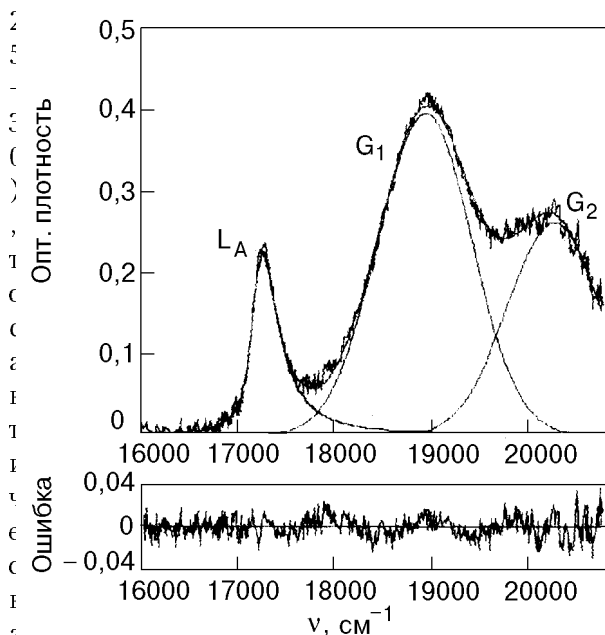


Рис. 1. Суммарный спектр поглощения молекул S120 и J -агрегатов в стеклюющейся матрице ДМФА:В с содержанием воды 50% ($T = 1,5$ К).

центрация свободных молекул S120 и J -агрегатов (J -агрегат рассматривается как одна молекула) в стеклюющейся матрице составит порядка 10^{-6} моль/л. При таких концентрациях взаимодействие между свободными молекулами S120 и J -агрегатами полностью исключается, а суммарный спектр поглощения исследуемых образцов является аддитивной суммой спектра поглощения неассоциированных молекул и J -агрегатов.

Молекулярные слои S120 наносились на стеклянные предварительно подготовленные подложки по технологии Ленгмюра–Блоджетт [28]. Молекулярные стопки молекул S120 упаковывались на подложке в двумерные структуры по типу «кирпичной кладки» [29].

При обработке экспериментальных спектров, кроме минимизации среднеквадратичной ошибки, мы использовали наглядное представление результата аппроксимации в виде отклонений экспериментальных точек от кривой аппроксимации. В идеальном случае статистические шумы в экспериментальном спектре должны равномерно распределяться относительно кривой аппроксимации, которая принимается в качестве нулевой линии.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр поглощения исследуемых образцов представлял собой аддитивную сумму узкой

полосы поглощения J -агрегатов S120 и широкой полосы поглощения неассоциированных молекул S120. Для исследования формы экситонной полосы поглощения J -агрегатов необходимо было установить, насколько сильное влияние оказывает на нее полоса поглощения молекул S120. Наиболее важный случай, который мы рассмотрим подробно, реализуется в стеклющейся матрице с содержанием воды 50%, когда интенсивность полосы поглощения изолированных молекул S120 превосходит интенсивность полосы поглощения J -агрегатов (рис. 1). Для корректного выбора числа контуров и их типа при аппроксимации экспериментальных спектров по методу наименьших квадратов мы исходили из физических соображений, вытекающих из эксперимента. Прежде всего нас интересовала форма длинноволнового края полосы поглощения молекул S120, который наиболее сильно мог повлиять на полосу поглощения J -агрегатов.

Спектр поглощения молекул S120 в бинарном растворе с содержанием воды 15% (J -агрегаты отсутствуют) состоял из основного максимума ($\lambda_{\max} = 528$ нм) и колебательного повторения

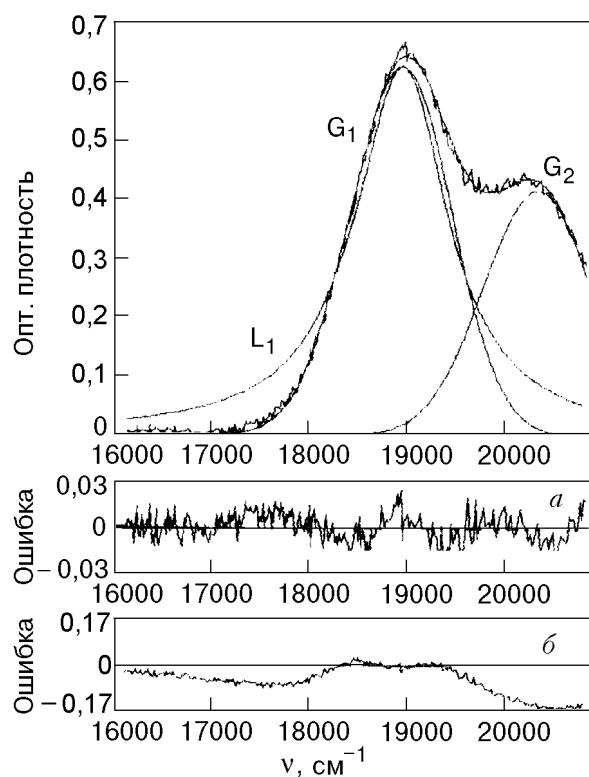


Рис. 2. Спектр поглощения молекул S120 в стеклющейся матрице ДМФА:В с содержанием воды 15% ($T = 1,5$ К): отклонение экспериментальных точек от кривых аппроксимации $G_1 + G_2$ (а) и $L_1 + L_2$ (контур L_2 и суммарная расчетная кривая не изображены) (б).

($\lambda_{\max} = 492$ нм) (рис. 2). Наилучшим образом (под этим мы понимаем минимальную среднеквадратичную ошибку и критерий равномерного распределения экспериментальных шумов относительно нулевой линии) спектр поглощения молекул S120 описывался суммой двух контуров Гаусса ($G_1(\Delta\nu_{FWHM} = 1206$ см $^{-1}$, $\lambda_{\max} = 528$ нм) и $G_2(\Delta\nu_{FWHM} = 1005$ см $^{-1}$, $\lambda_{\max} = 492$ нм)(рис. 2,а). Использование двух кривых Лоренца значительно ухудшало аппроксимацию, особенно в области длинноволнового края (рис. 2,б). Это согласуется с тем, что низкотемпературные спектры изолированных молекул в диэлектрических матрицах разного строения, как правило, неоднородно уширены и описываются контурами Гаусса [30–34]. Пронормировав на единицу спектры поглощения, представленные на рис. 1 и 2, совместили их, результат чего представлен на рис. 3. Видно, что спектр изолированных молекул S120 в бинарном растворе с содержанием воды 20% полностью ложится на спектр поглощения молекул S120 в присутствии J -агрегатов. Следовательно, для аппроксимации полосы поглощения молекул S120 в спектре, представленном на рис. 1, мы можем законно использовать два контура Гаусса. Полосу поглощения J -агрегатов (см. рис. 1) мы аппроксимировали симметричными и асимметричными контурами Лоренца и Гаусса, а также асимметричным составным контуром Гаусса–Лоренца с разной полушириной составляющих. Наилучшая аппроксимация спектра на рис. 1 достигалась двумя контурами Гаусса $G_1(\Delta\nu_{FWHM} = 1176$ см $^{-1}$, $\lambda_{\max} = 527,5$ нм) и $G_2(\Delta\nu_{FWHM} = 995$ см $^{-1}$, $\lambda_{\max} = 493,3$ нм) и

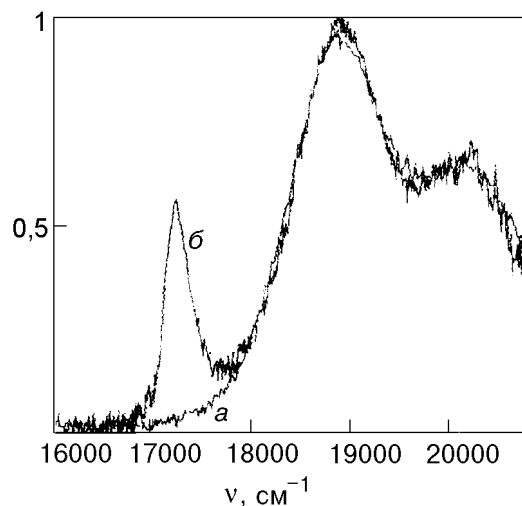


Рис. 3. Спектр поглощения (а), представленный на рис. 2, вписанный в спектр поглощения (б), представленный на рис. 1.

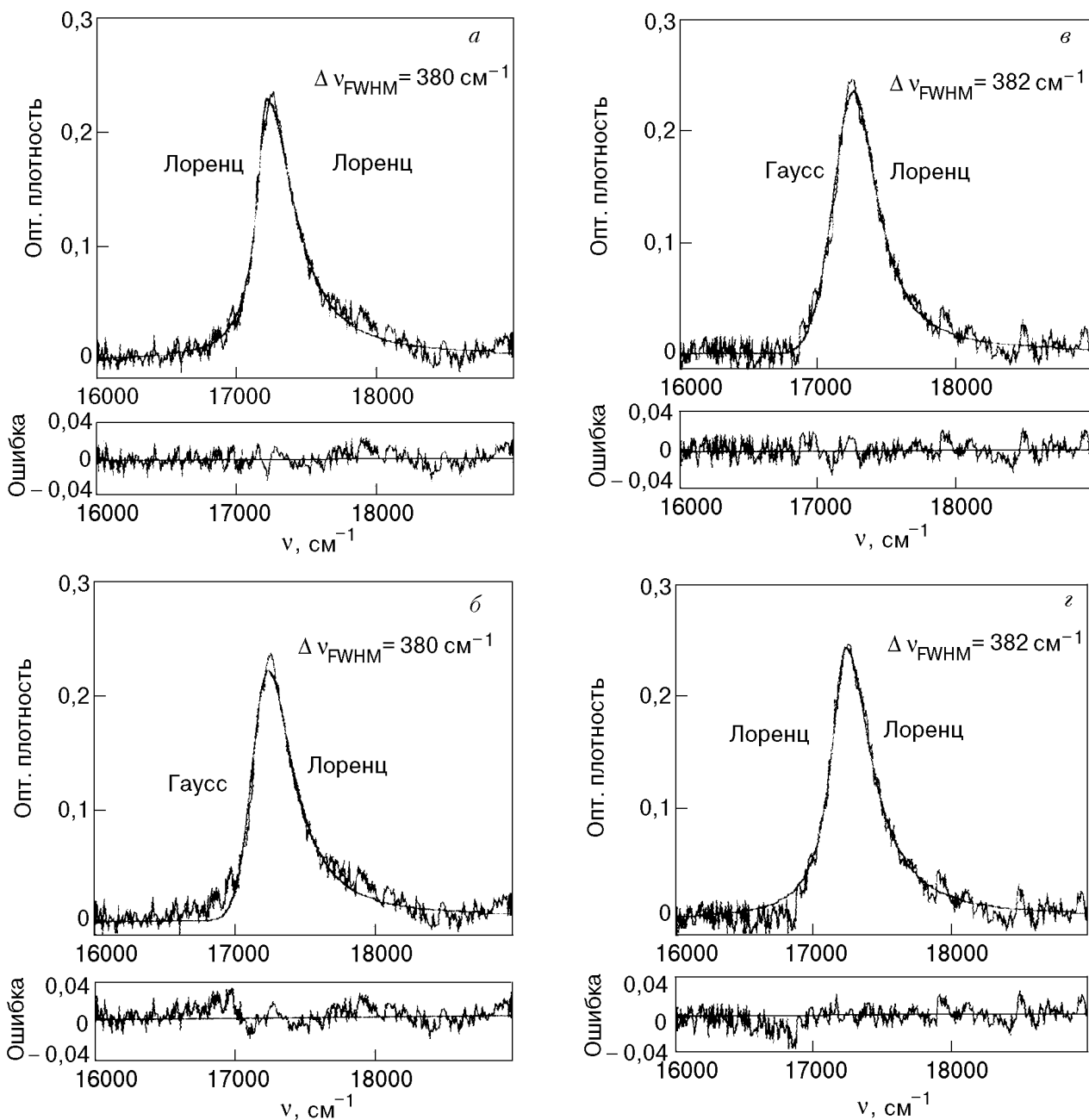


Рис. 4. Полоса поглощения J -агрегатов S120 при $T = 1,5$ К в стеклующейся матрице ДМФА:В = 1:1 при аппроксимации асимметричным контуром Лоренца (а) и составным контуром Гаусса–Лоренца (б); в стеклующейся матрице ДМФА:В = 1:2,5 при аппроксимации составным контуром Гаусса–Лоренца (в) и асимметричным контуром Лоренца (з).

асимметричным контуром Лоренца L_A ($\Delta\nu_{FWHM} = 380 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_{\max} = 580 \text{ нм}$). Параметры контуров Гаусса близки к таковым при аппроксимации спектра молекул S120 без полосы поглощения J -агрегатов (рис. 2). Амплитуда контура G_1 в области полосы поглощения J -агрегатов пренебрежимо мала (на низкочастотном крае J -полосы она равна нулю), следовательно, влияние полосы поглощения молекул S120 на полосу поглощения J -агрегатов незначительно и из общего спектра (рис. 1) можно выделить J -полосу путем вычитания

экспериментального спектра поглощения молекул S120 либо двух контуров G_1 и G_2 с параметрами, полученными при аппроксимации. Результаты такого выделения в обоих случаях идентичны и представлены на рис. 4. Там же приведена сравнительная аппроксимация J -полосы асимметричным контуром Лоренца (рис. 4,а) и составным контуром Гаусса–Лоренца (рис. 4,б). Видно, что функция Гаусса хуже описывает низкочастотный край J -полосы, так как статистический разброс значительно отклоняется от нулевой линии (рис. 4,б). В стеклующейся

диэлектрической матрице ДМФА:В = 1:2,5 J -полоса была в несколько раз больше полосы поглощения неассоциированных молекул S120 [11], поэтому влияние последней на J -полосу тем более несущественно. Однако для единообразия мы провели аналогичное выделение J -полосы в стеклющейся матрице с высоким содержанием воды (рис. 4,б), где полоса поглощения J -агрегатов наилучшим образом описывается составным асимметричным контуром Гаусса–Лоренца. Использование в этом случае асимметричной кривой Лоренц–Лоренца значительно ухудшало аппроксимацию экспериментального спектра (рис. 4,з).

Проведенный анализ показывает, что форма экситонной полосы поглощения J -агрегатов в стеклющейся матрице с высоким содержанием воды (рис. 4) совпадает с предсказанной для 1D систем с диагональным беспорядком [21,22] и ранее наблюдаемой для J -агрегатов PIC и TDBC [5,6,12,13]. Микроскопический механизм возникновения диагонального беспорядка в молекулярной цепи J -агрегата связан с флуктуацией локальных межмолекулярных полей, приводящих к хорошо известному неоднородному уширению оптических переходов примесных центров в кристаллах и стеклах [30–34]. Изменение формы длинноволнового края полосы поглощения J -агрегатов в стеклющейся матрице с малым содержанием воды (рис. 4) следует связать с появлением в молекулярной цепочке недиагонального беспорядка [12,13]. Хорошо известно, что молекулы воды играют ключевую роль в образовании J -агрегатов: без воды J -агрегаты отсутствуют [26,27]. Следовательно, малое количество молекул воды в бинарном растворе может приводить к образованию несовершенных молекулярных цепочек со случайным разбросом расстояний между ближайшими соседями или случайной относительной разориентацией молекул. И то, и другое в конечном итоге приводит к флуктуациям величины резонансного диполь-дипольного взаимодействия, а следовательно, к появлению недиагонального беспорядка [12,13,18,24].

В наших экспериментах мы проследили за изменением Δv_{FWHM} и положением максимума J -полосы и полосы поглощения неассоциированных молекул S120 при варьировании состава стеклющейся матрицы. При переходе от стеклющейся матрицы ДМФА:В = 1:1 к стеклющейся матрице ДМФА:В = 1:2,5 полоса поглощения изолированных молекул S120 уширилась на

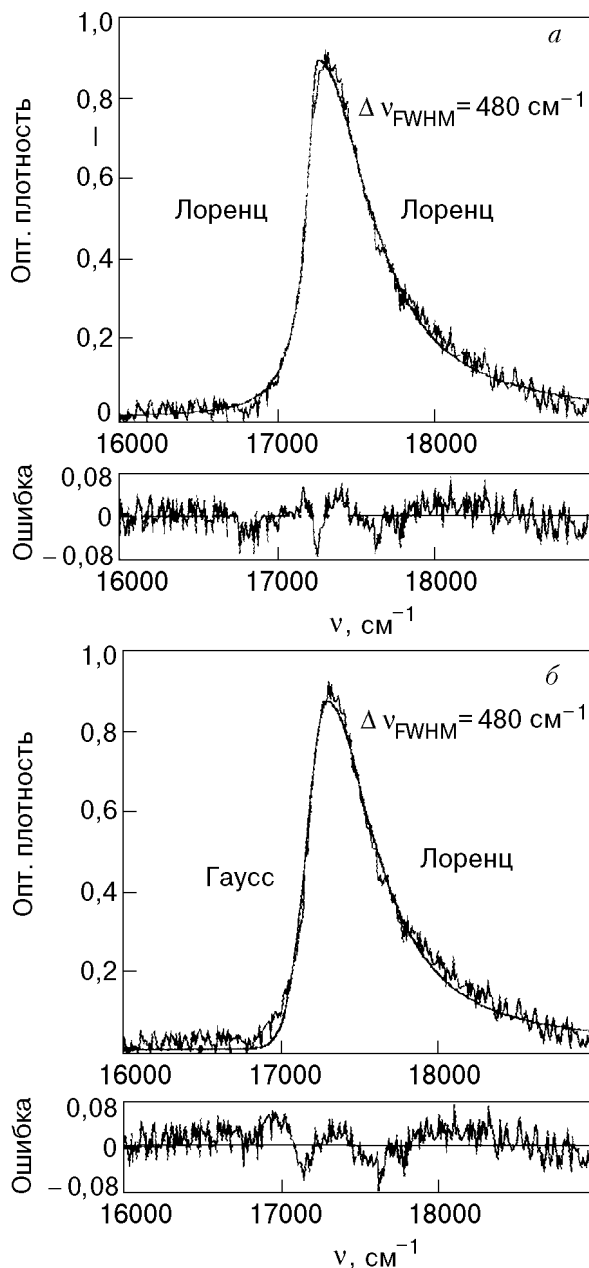


Рис. 5. Полоса поглощения J -агрегатов S120 при $T = 1,5$ К в ЛБ-пленке при аппроксимации асимметричным контуром Лоренца (а) и составным контуром Гаусса–Лоренца (б).

$25,4 \text{ см}^{-1}$ и сдвинулась в длинноволновую область на 45 см^{-1} , что обычно наблюдается при увеличении полярности стеклющихся диэлектрических матриц [31,32]. В то же время Δv_{FWHM} полосы поглощения J -агрегатов практически не изменилась (рис. 4), а максимум полосы сдвинулся в длинноволновую область на 16 см^{-1} . По-видимому, наблюдаемый длинноволновый сдвиг максимума J -полосы, как и ее Δv_{FWHM} , определяется результатом суммарного действия двух механизмов. С одной стороны, увеличение содержания воды в стеклющейся матрице приводит к снижению

степени беспорядка в J -агрегатах, и их полоса экситонного поглощения должна сдвигаться в коротковолновую область и сужаться [12,13]. Но, с другой стороны, увеличение содержания воды приводит к возрастанию общей полярности стеклюющейся диэлектрической матрицы, что должно сдвигать полосу поглощения J -агрегатов в длинноволновую область в соответствии с правилом Липперта [35] и ее уширением. При этом для полосы поглощения неассоциированных молекул справедливо только правило Липперта [35]. Действительно, в эксперименте J -полоса и полоса поглощения неассоциированных молекул S120 сдвигались по-разному при увеличении содержания воды в стеклюющейся матрице.

В спектре поглощения ЛБ-пленки полоса неассоциированных молекул S120 практически отсутствовала. Полоса поглощения J -агрегатов S120 в ЛБ-пленке имела асимметричную форму (рис. 5) и значительно большую $\Delta\nu_{FWHM}$ по сравнению с таковой для стеклюющихся матриц (см. рис. 4). Форма J -полосы плохо описывалась и асимметричным контуром Лоренца–Лоренца, и асимметричным контуром Гаусса–Лоренца (рис. 5). В обоих случаях статистический разброс точек экспериментального спектра относительно аппроксимирующего контура заметно отклоняется от нулевой линии (рис. 5, *a* и *б*). Для J -агрегатов PIC в ЛБ-пленке [12] полоса поглощения наилучшим образом описывается асимметричным контуром Лоренца–Лоренца, что связывалось со значительным недиагональным беспорядком. Недиагональный беспорядок имеется и в J -агрегатах S120, полученных в ЛБ-пленке, однако он меньше, чем в стеклюющейся матрице с малым содержанием воды (рис. 4). Сравнение $\Delta\nu_{FWHM}$ полос поглощения J -агрегатов в ЛБ-пленке (рис. 5) и в стеклюющейся матрице (рис. 4) свидетельствует о том, что диагональный беспорядок в них значительно больше в ЛБ-пленке.

Как отмечалось выше, число когерентно связанных молекул в $1D$ системе N является важнейшей характеристикой, определяющей динамику экситонных возбуждений [12–17]. Для J -агрегатов N можно оценить из двух независимых экспериментально наблюдаемых величин [12–17], так как N входит в соотношения, которые связывают спектральные характеристики поглощения и кинетические характеристики свечения неассоциированных молекул и J -агрегатов [14]:

$$\tau_J = \pi^2 \frac{\tau_M}{8N}, \quad \sigma_J = \frac{\sigma_M}{\sqrt{2(N+1)/3}}, \quad (1)$$

τ_J и σ_J — соответственно время высвечивания и полная ширина на полувысоте полосы поглощения J -агрегатов; τ_M и σ_M — то же для неассоциированных молекул.

Если воспользоваться экспериментальными данными по кинетике свечения J -агрегатов S120 [10] и неассоциированных молекул S120, а также $\Delta\nu_{FWHM}$ для J -полосы и полосы поглощения неассоциированных молекул, то в соотношения (1) можно подставить следующие значения параметров (для стеклюющейся матрицы ДМФА:В = 1:2,5): $\tau_J = 0,12$ нс, $\tau_M = 3,2$ нс, $\sigma_J = 382$ см⁻¹, $\sigma_M = 1460$ см⁻¹. Из двух независимых соотношений (1) следует, что делокализация экситона в J -агрегатах S120 при $T = 1,5$ К составляет 25–30 молекул. Число когерентно связанных молекул в J -агрегате определяется резонансным диполь-дипольным взаимодействием, которое стремится делокализовать экситон, и диагональным беспорядком с противоположной тенденцией. Эти три характеристики связаны общим соотношением [14]

$$\frac{\Delta}{V} = \frac{3\pi^2}{(N+1)^{3/2}}, \quad (2)$$

где Δ — величина диагонального беспорядка; V — величина резонансного диполь-дипольного взаимодействия.

Используя (2) и подставляя найденное из (1) значение N , получаем среднюю величину диагонального беспорядка в J -агрегатах S120 в единицах резонансного диполь-дипольного взаимодействия $\Delta/V \sim 0,2$ ($V \sim 600$ см⁻¹, по оценке из экспериментальных спектров [10] в приближении взаимодействия ближайших соседей).

Селективное возбуждение свечения J -агрегатов в полосу экситонного поглощения узкополосным ($\Delta\nu_{FWHM} = 0,2$ см⁻¹), перестраиваемым по частоте лазером не привело к значительному сужению их полосы люминесценции (рис. 6). Для стеклюющейся матрицы ДМФА:В = 1:2,5, когда люминесценция J -агрегатов в основном формируется свечением свободных экситонов [10,11,36–39], полоса люминесценции характеризовалась $\Delta\nu_{FWHM} = 118,8$ см⁻¹ при $\lambda_B = 574,4$ нм и $\Delta\nu_{FWHM} = 112,9$ см⁻¹ при $\lambda_B = 579,3$ нм (рис. 6, *a*). В том случае, когда полоса люминесценции J -агрегатов формируется свечением свободных и автолокализованных

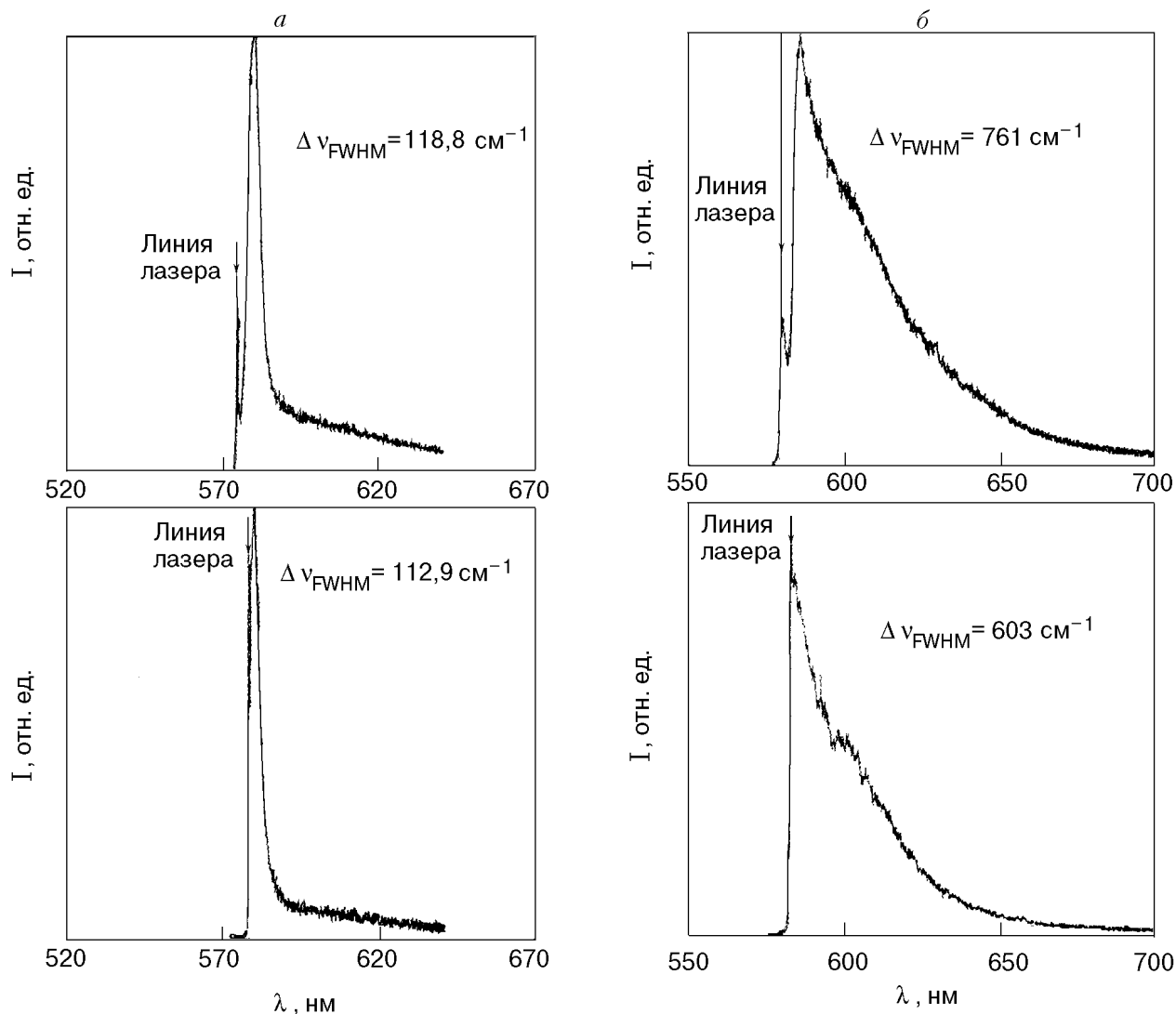


Рис. 6. Полоса люминесценции J -агрегатов S120 при селективном возбуждении и $T = 1,5$ К в стеклющейся матрице ДМФА:В = 1:2,5 (а) и ДМФА:В = 1:1 (б).

экситонов [10,11,36 39] в стеклющейся матрице ДМФА:В = 1:1, сканирование лазерной линии в пределах полосы поглощения J -агрегатов от 579,4 до 582,9 нм приводило к изменению $\Delta\nu_{FWHM}$ полосы люминесценции от 761 до 603 см^{-1} (рис. 6,б). На рис. 6,б видно, что сужение полосы люминесценции происходит на длинноволновом крае, который формируется свечением автолокализованных экситонов [10,11,36 39].

В экспериментах по селективному возбуждению (рис. 6) между максимумами лазерной линии и полосы люминесценции J -агрегатов всегда существовал частотный сдвиг. Он уменьшался и в конечном итоге исчезал, когда лазерная линия смещалась к длинноволновому краю полосы поглощения J -агрегатов. Так, для стеклющейся матрицы ДМФА:В = 1:2,5 при $\lambda_B = 574,4$ нм этот сдвиг составлял 162 см^{-1} , а при $\lambda_B = 579,3$ нм соответственно 62,6 см^{-1} (рис.

6,а). В стеклющейся матрице ДМФА:В = 1:1 такой сдвиг был больше, чем для матрицы ДМФА:В = 1:2,5, при возбуждении на одной длине волны. Так, при $\lambda_B = 579$ нм этот сдвиг составлял 276,9 см^{-1} для ДМФА:В = 1:1 и 62,6 см^{-1} для ДМФА:В = 1:2,5 (см. рис. 6). Обсуждаемый спектральный сдвиг полосы люминесценции J -агрегатов отсутствовал, если возбуждение осуществлялось на длинноволновом крае полосы поглощения (в дно экситонной зоны) (рис. 6,б).

Отсутствие значительного сужения полосы свечения свободных экситонов (рис. 6,а) обусловлено двумя причинами. Во-первых, поглощение фотона в J -агрегате происходит на сегменте из N молекул, который в каждом акте поглощения изменяет свою длину и случайно локализуется в пределах всей физической длины J -агрегата [12,13]. Поэтому один J -агрегат может

сформировать всю полосу поглощения, наблюдаемую в эксперименте. Следует отметить, что для простых примесных центров (ион, молекула) в диэлектрических матрицах различного строения полоса оптического поглощения является аддитивной суммой однородно уширенных линий, принадлежащих каждому примесному центру в отдельности [30–34]. Однако полоса поглощения ансамбля J -агрегатов не может быть представлена суммой однородно уширенных спектральных контуров, соответствующих каждому J -агрегату в отдельности, с соответствующей функцией неоднородного уширения [30–34], поэтому для J -агрегатов не достигается эффект селективного возбуждения люминесценции выделенной группы примесных молекулярных цепочек. Во-вторых, образовавшийся экситон сохраняет подвижность, мигрируя вдоль молекулярной цепи J -агрегата. На это указывает экситон-экситонная аннигиляция [4,40] и тушение полосы свечения свободных экситонов ловушками [37,39]. Если лазерная линия попадает в коротковолновый край J -полосы, то преимущественно возбуждаются короткие сегменты J -агрегата с большим диагональным беспорядком. Однако в процессе миграции экситон достигает сегментов с меньшей степенью беспорядка, в которых его энергия незначительно понижается. Отмеченные выше особые свойства полосы поглощения J -агрегатов и миграция экситонов являются причиной отсутствия сужения линии люминесценции J -агрегатов (см. рис. 6) при селективном возбуждении их свечения, как это обычно наблюдается для примесных центров в диэлектрических матрицах [30–34]. Кроме того, миграция свободных экситонов к сегментам J -агрегата с меньшим диагональным беспорядком обуславливает, как видно на рисунке, сдвиг максимума полосы люминесценции свободных экситонов по отношению к лазерной линии. Естественно, этот сдвиг будет уменьшаться или полностью исчезнет, если лазерная линия возбуждения будет смещаться на длинноволновый край полосы поглощения J -агрегатов.

Наряду с излучательной релаксацией и миграцией для свободных экситонов в J -агрегатах существует еще один канал релаксации, связанный с их автолокализацией [10,11,36–38]. Свечение автолокализованных экситонов формирует широкую полосу люминесценции (рис. 6,б). В сегментах J -агрегата с большей степенью диагонального беспорядка (возбуждение таких сегментов происходит на

коротковолновом крае J -полосы) автолокализация экситонов идет эффективней как в смысле ее большей вероятности, так и в смысле более сильного понижения уровня автолокализованного экситона ниже дна экситонной зоны. Поэтому при смещении лазерной линии на длинноволновый край полосы поглощения J -агрегатов наблюдается незначительное сужение полосы люминесценции в области свечения автолокализованных экситонов (рис. 6,б).

Таким образом, в работе показано, что асимметричная форма экситонной полосы поглощения J -агрегатов S120 в стеклующейся матрице с большим содержанием воды совпадает с ранее предсказанной в [21,22] для $1D$ систем с диагональным беспорядком. Изменение формы низкочастотного края полосы поглощения J -агрегатов в стеклующейся матрице с малым содержанием воды и в ЛБ-пленке связано с появлением недиагонального беспорядка в молекулярных цепочках. Отсутствие значительного спектрального сужения линии люминесценции J -агрегатов при возбуждении их свечения узкополосным лазером обусловлено статистическими свойствами полосы поглощения J -агрегатов и наличием безызлучательных релаксационных процессов, протекающих в возбужденном состоянии. Результаты работы демонстрируют возможность управления видом беспорядка в молекулярных цепочках, сконструированных из молекул одного типа, но разными методами и в разных условиях.

Авторы выражают благодарность В. Ткачеву за помощь в приготовлении ЛБ-пленок. Работа выполнена при поддержке гранта INTAS-96-0626.

1. E. E. Jelly, *Nature* **139**, 631 (1937).
2. G. Scheibe, *Angew. Chem.* **50**, 212 (1937).
3. D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, D. A. Higgins, and P. F. Barbara, *Acc. Chem. Res.* **30**, 204 (1997).
4. V. Sundstrom, T. Gillbro, R. A. Gadonas, and P. A. Piskarskas, *J. Chem. Phys.* **89**, 2754 (1988).
5. J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **102**, 6362 (1995).
6. H. Fidder, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **98**, 6564 (1993).
7. H. Fidder and D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1501 (1991).
8. H. Fidder, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 529 (1990).
9. M. A. Drobizhev, M. N. Sapozhnikov, I. G. Scheblykin, O. P. Varnavsky, M. Van der Auweraer, and A. G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys.* **211**, 455 (1996).
10. Ю. В. Малюкин, О. Г. Товмаченко, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 385 (1993).
11. Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко, *ЖЭТФ* **107**, 812 (1995).

12. H. Fidder, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **95**, 7880 (1991).
13. H. Fidder, J. Terpstra, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **94**, 6895 (1991).
14. В. А. Малышев, *Опт. и спектр.* **71**, 873 (1991).
15. В. А. Малышев, *Опт. и спектр.* **84**, 235 (1998).
16. V. Malyshev and P. Moreno, *Phys. Rev.* **B51**, 14587 (1995).
17. E. W. Klarr, *Chem. Phys.* **85**, 73 (1984).
18. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982).
19. Н. Ф. Мотт, *Переход металл-изолятор*, Наука, Москва (1979).
20. С. А. Гредескул, Л. А. Пастур, И. М. Лифшиц, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1982).
21. J. Klaffter and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **68**, 1513 (1978).
22. M. Schreiber and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1981).
23. М. Д. Файер, *Экситонная когерентность: спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных средах*, В. М. Агранович, Р. М. Хоштрассер (ред.). Наука, Москва (1987).
24. J. Knoester, *J. Chem. Phys.* **99**, 8466 (1993).
25. S. Boer and D. A. Wiersma, *J. Lumin.* **45**, 241 (1990).
26. А. Н. Теренин, *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*, Наука, Ленинград (1967).
27. А. А. Ищенко, *Успехи химии* **60**, 1708 (1991).
28. *Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов*, Д. Шемл, Ж. Зисс (ред.), Мир, Москва (1989).
29. C. Dusehl, W. Frey, and W. Knoll, *Thin Solid Films* **160**, 251 (1988).
30. I. S. Osad'ko, *Phys. Rep.* **206**, 45 (1991).
31. R. Jankowiak and G. J. Small, *Science* **257**, 618 (1987).
32. Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская, *ЖЭТФ* **65**, 1825 (1973).
33. R. M. Macfarlane, *J. Lumin.* **45**, 1 (1990).
34. J. L. Skinner, B. B. Laird, and L. Root, *J. Lumin.* **45**, 6 (1990).
35. Дж. Лакович, *Основы флуоресцентной спектроскопии*, Мир, Москва (1986).
36. Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко, *ФНТ* **22**, 442 (1996).
37. Yu. Malyukin, *ФНТ* **23**, 476 (1997).
38. Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко, *ЖПС* **62**, 104 (1995).
39. Yu. Malyukin, O. G. Tovmachenko, and A. A. Ishchenko, *Chem. Phys. Rep.* **16**, 1785 (1997).
40. S. Kobayashi and F. Sasaki, *J. Lumin.* **60/61**, 824 (1994).

Optic spectroscopy of disordering in molecular chains (*J*-aggregates)

Yu. V. Malyukin, O. G. Tovmachenko,
G. S. Katrich, and K. Kemnitz

The shape of the exciton absorption band of 1D molecular chains and their luminescence are studied in selectively excited glass matrices of various composition and on the Langmuir-Blodgett films. It is shown that the exciton absorption band of 1D chains is always asymmetric. Depending on the technique of preparation of 1D molecular chains, the shape of the low-frequency edge varies from the Gauss to the Lorentz type. This is due to a change in the diagonal and nondiagonal disordering in the molecular chains. Under selective excitation of 1D molecular chains, there is no appreciable narrowing of their luminescence band, which is related to the static properties of the exciton absorption band and to the relaxation processes in the excited state of investigated materials.