

Особенности экситонной динамики в молекулярных нанокластерах (J -агрегатах): автолокализация экситонов

(Обзор)

Ю.В. Малюкин¹, А.В. Сорокин¹, В.П. Семиноженко²

¹*Институт сцинтилляционных материалов, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины
пр. Науки, 60, г. Харьков, 61001, Украина*

E-mail: malyukin@isma.kharkov.ua

²*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Науки, 60, г. Харьков, 61001, Украина*

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2016 г.

Представлены и всесторонне проанализированы экспериментальные результаты, демонстрирующие anomальное проявление хорошо известного для объемных кристаллов эффекта автолокализации экситонов в упорядоченных молекулярных нанокластерах, так называемых J -агрегатах. Основным структурным состоянием J -агрегатов являются одномерные (1D) молекулярные цепочки, между которыми реализуется слабая связь, а электронные возбуждения J -агрегатов представляют собой 1D экситоны Френкеля. Согласно континуальной теории Рашби–Тюзавы, в J -агрегатах могут существовать только автолокализованные экситоны, так как для 1D экситонов должна наблюдаться их безбарьерная автолокализация при сколь угодно малой константе экситон-фононного взаимодействия $g = \varepsilon_{LR}/2\beta$, где ε_{LR} — энергия релаксации решетки, 2β — полуширина экситонной зоны. В противоположность этому, зачастую в экспериментах с J -агрегатами наблюдалось свечение только свободных экситонов, обладающих подвижностью. Использование правила Урбаха для анализа низкочастотного края в низкотемпературных спектрах экситонного поглощения показало, что в J -агрегатах может реализовываться как слабое ($g < 1$), так и сильное ($g > 1$) экситон-фононное взаимодействие. Более того, экспериментально продемонстрировано, что при определенных условиях в возбужденном состоянии J -агрегатов имеет место сосуществование свободных и автолокализованных экситонов, т.е. для 1D экситонов Френкеля установлено существование барьера автолокализации. Показаны и анализируются причины anomального сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в J -агрегатах и продемонстрировано принципиально невозможное для объемных кристаллов управление эффективностью автолокализации экситонов в J -агрегатах за счет вариации величины g . Обсуждается альтернативная возможность интерпретации широкополосного свечения некоторых J -агрегатов, которое получило объяснение в рамках модели сильно локализованных экситонов, с использованием явления автолокализации экситонов.

Представлено и всебічно проаналізовано експериментальні результати, що демонструють anomальне проявлення добре відомого для об'ємних кристалів ефекту автолокалізації екситонів у впорядкованих молекулярних нанокластерах, так званих J -агрегатах. Основним структурним станом J -агрегатів є одновимірні молекулярні ланцюжки, між якими реалізується слабкий зв'язок, а електронні збудження J -агрегатів являють собою 1D екситони Френкеля. Згідно континуальної теорії Рашбі–Тюзави, в J -агрегатах можуть існувати тільки автолокалізовані екситони, оскільки для 1D екситонів повинна спостерігатися їх безбар'єрна автолокалізація при скільки завгодно малій константі екситон-фононної взаємодії $g = \varepsilon_{LR}/2\beta$, де ε_{LR} — енергія релаксації ґратки, 2β — півширина екситонної зони. На протилежність цьому, часто в експериментах з J -агрегатами спостерігалось світіння тільки вільних екситонів, які мають рухливість. Використання правила Урбаха для аналізу низькочастотного краю в низькотемпературних спектрах екситонного поглинання показало, що в J -агрегатах може реалізуватися як слабка ($g < 1$), так і сильна ($g > 1$) екситон-фононна взаємодія. Більш того, експериментально продемонстровано, що при певних умовах у збуджених станах J -агрегатів має місце співіснування вільних і автолокалізованих екситонів, тобто для 1D екситонів Френкеля встановлено існування бар'єру автолокалізації. Показано та проаналізовано причини anomального співіснування вільних автолокалізованих екситонів в J -агрегатах і проде-

монстровано принципово неможливе для об'ємних кристалів керування ефективністю автолокалізації екситонів в J -агрегатах за рахунок варіації величини g . Обговорюється альтернативна можливість інтерпретації широкосмужного світіння деяких J -агрегатів, яке отримало пояснення в рамках моделі сильно локалізованих екситонів, з використанням явища автолокалізації екситонів.

PACS: 71.35.Aa Экси́тоны Френкеля и автолокализованные экситоны;
8.67.Sc Наноагрегаты, нанокomпозиты.

Ключевые слова: экситон, автолокализация, барьер автолокализации, J -агрегат, экситон-фононное взаимодействие.

Содержание

1. Введение	552
2. Экспериментальное определение величины экситон-фононного взаимодействия в J -агрегатах	556
3. Прямое наблюдение автолокализации экситонов в J -агрегатах	558
4. Подавление автолокализации экситонов за счет изменения экситон-фононного взаимодействия ..	563
5. Заключение	564
Литература.....	565

1. Введение

J -агрегаты, люминесцирующие молекулярные нанокластеры, представляют собой упорядоченные ассоциаты нековалентно связанных органических люминофоров [1–7]. Они были открыты в 1936 г. Э. Джелли (E. Jelley) [8,9] и Г. Шайбе (G. Scheibe) [10,11]. Независимо друг от друга Э. Джелли и Г. Шайбе обнаружили агрегацию молекул псевдоизоцианина (1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodide, pseudoisocyanine, (PIC)) в водных растворах при высоких концентрациях, которая сопровождалась появлением узкой полосы поглощения, смещенной в длинноволновую область относительно полосы поглощения мономеров, а также резонансной ей полосы люминесценции, имеющей незначительный Stokes сдвиг (рис. 1). Подобные ассоциаты получили название J -агрегатов, по имени одного из открывателей (агрегаты Джелли), а узкую длинноволновую полосу их поглощения обычно называют J -полосой [1]. Следует отметить, что иногда в литературе данный тип ассоциатов называют агрегатами Шайбе [2]. Кроме полиметиновых красителей, к которым принадлежит и PIC, данный тип упорядоченных нанокластеров образуют и представители других классов красителей, такие как порфирины, перилены и др. [1–5]. Уже вскоре после открытия J -агрегатов была установлена экситонная природа их электронных возбуждений [12], подтвержденная эффективным тушением полосы люминесценции J -агрегатов при малой концентрации молекул тушителей [1–7]. Дальнейшие исследования показали, что в результате высокой степени упорядоченности молекул в одномерных (1D) молекулярных цепочках J -агрегатов происходит делокализация их электронных возбуждений и формирование молекулярных экситонов или экситонов Френкеля [1–7]. Экситонная природа электронных возбуждений в J -агрегатах обуславливает их уникальные оптические свойства: рекордно малая для

органических материалов спектральная ширина J -полосы, гигантская сила осциллятора, гигантская величина кубической восприимчивости, экситонное сверхизлучение [1–7,13–17].

Еще одной особенностью J -агрегатов является сильная зависимость их структуры и, как следствие, спектральных характеристик от свойств молекул, формирующих агрегат, а также от их микроокружения (сольватной оболочки) [1–5,18–21]. Например, в зависимости от взаимной ориентации молекул в J -агрегатах их спектры поглощения могут одновременно содержать J -полосу и H -полосу (от англ. *hypsochromic*), сдвинутую в коротковолновую область спектра относительно полосы поглощения мономеров (рис. 1), или

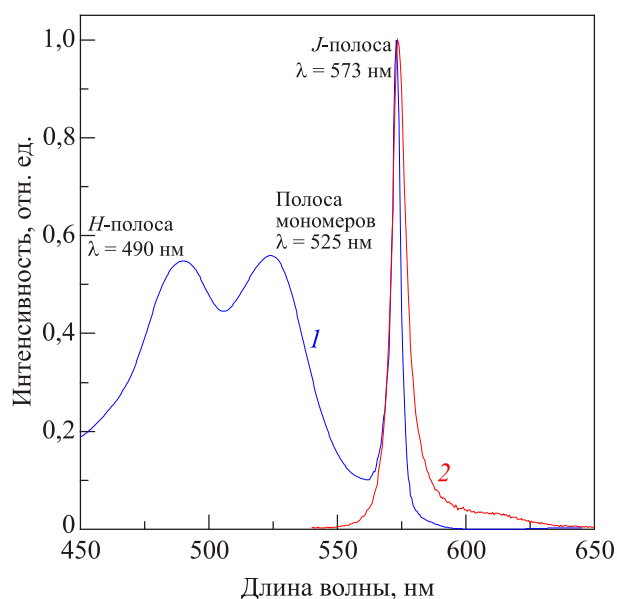


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Спектр поглощения (кривая 1) и люминесценции (кривая 2, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ нм) J -агрегатов PIC в водном растворе. Спектры нормированы по максимуму J -полосы.

же только отдельные полосы (*J*- или *H*-) [1–5]. Кроме того, если в растворах *J*-агрегаты чаще всего выявляют структуры в виде линейных или замкнутых молекулярных цепочек, между которыми реализуется слабая связь и которые, в свою очередь, могут образовывать сложные супрамолекулярные структуры [1–5, 22–25], то на поверхностях (в том числе в тонких пленках) структуру *J*-агрегатов чаще всего описывают с помощью двумерных (2D) молекулярных моделей, например «кирпичная кладка» [1–5, 26, 27]. Причем, *J*-агрегаты с различной структурой могут формироваться одной и той же молекулой, но в разных средах [23, 26, 27]. Благодаря таким уникальным особенностям *J*-агрегатов имеется возможность манипулирования их спектральными свойствами [20, 21, 28], что невозможно для объемных молекулярных кристаллов, несмотря на то, что *J*-агрегаты, несомненно, являются их наноразмерными аналогами.

Имеющиеся данные [1–5, 8, 22–25] о геометрических размерах *J*-агрегатов позволяют отнести их к группе больших кластеров ($L \geq 100$ нм), в которых имеет место трансляционная симметрия. В силу этого экситонные возбуждения *J*-агрегатов принято описывать в рамках представлений зонной теории [29, 30]. Однако наряду с единым подходом описания экситонов в *J*-агрегатах и молекулярных кристаллах и подобию экситонных характеристик в этих молекулярных структурах (ширина экситонной зоны, параметры миграции экситонов, времена высвечивания экситонов, коэффициенты экстинкции экситонного поглощения), существуют и значительные, нетривиальные их отличия [1–5, 7, 29–33]. Одно из таких существенных отличий заключается в чувствительности структуры *J*-агрегатов к микроокружению (солевой оболочке), которое может индуцировать в них значительные энергетический и топологический беспорядки, определяющие спектральные характеристики *J*-агрегатов и их экситонную динамику [7]. Кроме того, как уже анонсировалось выше и будет показано в последующем изложении, для *J*-агрегатов следует учитывать экситон-фононное взаимодействие $g = \epsilon_{LR}/2\beta$ (где ϵ_{LR} — энергия релаксации решетки, 2β — полуширина экситонной зоны), несмотря на то, что в подавляющем числе работ, посвященных анализу экситонной динамики в *J*-агрегатах, константа g предполагалась малой ($g < 1$) [3, 4, 7]. Поэтому в общем случае гамильтониан цепочки, состоящей из N молекул, в узельном представлении записывается в виде [7, 34]:

$$H = \sum_n (\bar{\omega} + \delta_n) |n\rangle \langle n| + \sum_{n,m} (\bar{\beta} + \beta_{n,m}) |n\rangle \langle m| + g \sum_{n,r} q_r |n\rangle \langle n|, \quad (1)$$

где $\bar{\omega}$ — средняя энергия молекулы-мономера в молекулярной цепочке; δ_n — флуктуация энергии молекулы

в узле n (энергетический беспорядок); $\bar{\beta}$ — усредненный интеграл переноса; $\beta_{n,m}$ — флуктуация интеграла переноса (топологический беспорядок); g — константа экситон-фононного взаимодействия; q_r — колебательная координата r -й фононной моды; $|n\rangle$ — узельные состояния.

В идеальной молекулярной цепочке, без учета энергетического ($\delta_n = 0$) и топологического ($\beta_{n,m} = 0$) беспорядков, а также экситон-фононного взаимодействия, экситон делокализован по всей длине цепочки $L = aN$ (a — постоянная цепочки), т.е. все молекулы в цепочке когерентно связаны в экситонном состоянии [3, 4, 7]. Тогда для квантового перехода в нижайшее экситонное состояние $k = 1$ молекулярной цепочки при $N \gg 1$ квадрат дипольного момента $\sim Nd_{\text{mon}}^2$ (d_{mon} — дипольный момент молекулы-мономера) [3, 4, 7]. Если же $\delta_n \neq 0$, то гамильтониан диагонализуется только численным методом [7]. Однако и в этом случае можно показать [7, 34], что квадрат дипольного момента квантового перехода из основного в первое возбужденное экситонное состояние молекулярной цепочки $\sim N_{\text{del}} d_{\text{mon}}^2$ (N_{del} — число когерентно связанных молекул в экситоне, $N > N_{\text{del}}$). Чем больше δ_n , тем меньше N_{del} по сравнению с полным числом молекул в цепочке N . В первую очередь, статический беспорядок $\delta_n \neq 0$ определяет спектральную ширину *J*-полосы, время затухания экситонной люминесценции *J*-агрегатов и их нелинейные оптические свойства. Длина делокализации экситонного состояния ($L_{\text{del}} = aN_{\text{del}}$) в *J*-агрегатах является основным масштабом квантования [3, 4, 7].

Для *J*-агрегатов, в отличие от молекулярных кристаллов, имеется возможность надежно оценить N_{del} из эксперимента по двум независимым параметрам: из соотношения спектральных ширин полос поглощения и радиационных времен затухания люминесценции *J*-агрегатов и молекул-мономеров [7]:

$$N_{\text{del}} = \frac{3 (\Delta\nu_{FWHM}^{\text{mon}})^2}{2 (\Delta\nu_{FWHM}^J)^2} - 1, \quad (2)$$

$$N_{\text{del}} \approx \frac{\pi^2 \tau_{\text{rad}}^{\text{mon}}}{8 \tau_{\text{rad}}^J}, \quad (3)$$

где $\Delta\nu_{FWHM}^{\text{mon}}$ и $\tau_{\text{rad}}^{\text{mon}}$ — соответственно полная ширина на полувысоте полосы поглощения и время высвечивания мономеров; $\Delta\nu_{FWHM}^J$ и τ_{rad}^J — то же для *J*-агрегатов.

Так, например, используя (2), (3) и экспериментальные данные [21, 35], можно показать, что для водных растворов *J*-агрегатов PIC и *amphi*-PIC (амфифильный аналог псевдоизоцианина, 1-methyl-1'-octadecyl-2,2'-cyanine iodide) при комнатной температуре N_{del} составляет 86 и 4 мономеров соответственно. Как правило, считается, что соотношение между величинами инте-

грала переноса β и энергетического беспорядка δ_n определяет длину делокализации экситона N_{del} в молекулярной цепочке [3,4,7].

При рассмотрении влияния беспорядка на спектры и экситонную динамику J -агрегатов обычно используется модель полностью некоррелированного энергетического (диагонального) беспорядка δ_n , обусловленного гауссовым распределением частот оптических переходов отдельных молекул, формирующих J -агрегат [3,4,7]. Используя это простейшее приближение [3,4,7,34], было показано, что наличие энергетического беспорядка приводит к асимметрии J -полосы при низких температурах: низкочастотный край описывается контуром Гаусса, тогда как высокочастотный край — контуром Лоренца. Топологический (недиагональный) же беспорядок β_n , обусловленный случайным распределением расстояний (ориентаций) между ближайшими молекулами в J -агрегате, проявляется во многом аналогично энергетическому беспорядку, однако приводит к изменению контура низкочастотного края J -полосы с гауссовой формы на лоренцеву форму [7,34]. Экспериментально подобное изменение низкочастотного края J -полосы при низких температурах наблюдалось только в нескольких случаях [27,28,36–38]. Например, в работе [28] впервые был экспериментально изучен вклад топологического беспорядка в изменение формы низкочастотного края J -полосы для J -агрегатов *amphi*-PIC в стеклющихся диэлектрических матрицах разного состава. Было установлено, что в замороженных бинарных матрицах диметилформамид:вода (ДФФА:В)

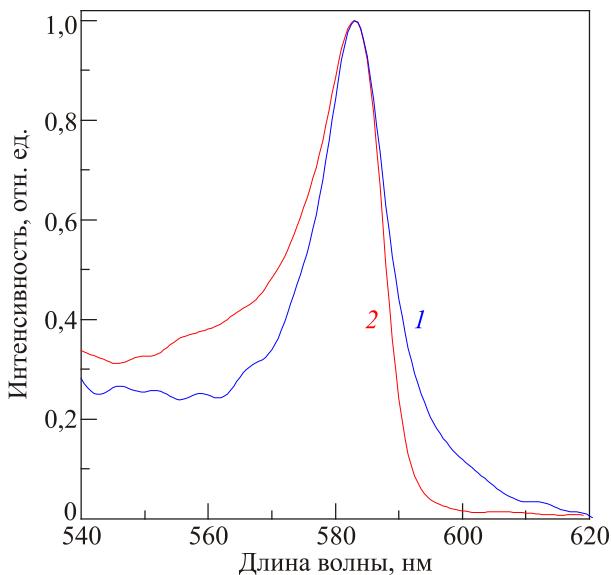


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Сравнение J -полосы (кривая 1) с полосой в спектре возбуждения люминесценции экситонной ловушки (кривая 2, $\lambda_{exc} = 680$ нм) для J -агрегатов в стеклющейся матрице ДМФА:В = 1:1 при $T = 80$ К. Спектры нормированы по максимуму J -полосы. Воспроизведено с разрешения из [38]. © 2009 American Chemical Society.

при уменьшении процентного содержания воды форма низкочастотного края экситонной полосы меняется с гауссовой на лоренцеву (рис. 2) [28,38]. Подобные изменения связаны с увеличением топологического беспорядка в J -агрегатах за счет неоднородной сольватной оболочки и избирательной сольватации молекулами воды амфифильных молекул *amphi*-PIC, из которых построены агрегаты [28].

Экситонные возбуждения могут локализоваться в J -агрегатах не только в результате статического беспорядка, как показано выше, но и под влиянием динамического беспорядка, который связан с экситон-фононным взаимодействием [7,29–33]. В общем случае смещение атомов из их равновесных положений в идеальной решетке вызывает нарушение строгой периодичности потенциального поля, которое сопровождается локальным изменением экситонного состояния. И, наоборот, локальное изменение экситонного состояния приводит к локальному изменению сил взаимодействия между атомами и, следовательно, к локальной деформации решетки, которая сопровождается возбуждением атомных колебаний (фононов), т.е. между экситонами и фононами имеется взаимодействие [30–33]. Формально, линейное экситон-фононное взаимодействие вводится добавлением в гамильтониан (1) соответствующего члена. Экситон-фононное взаимодействие проявляется даже при абсолютном нуле. При увеличении температуры его роль существенно возрастает. Экситон-фононное взаимодействие индуцирует ряд специфических явлений [30–33]: движение экситонов в кристалле всегда сопровождается движением поля деформации (поляронный эффект); экситоны, испуская и поглощая фононы, переходят из одних квантовых состояний в другие, т.е. испытывают рассеяние на фононах.

Экситон-фононное взаимодействие играет чрезвычайно важную роль, поскольку изменяет динамику экситонов и, соответственно, их оптические и люминесцентные свойства [7,29–33]. Простейшим примером может служить образование фононных крыльев в оптических спектрах за счет того, что квант света может возбудить экситонное состояние, «одетое» несколькими квантами фононов [29–33]. В случае большого числа низкочастотных фононов этот эффект проявляется как уширение экситонной полосы поглощения [29–33]. Рассеяние экситонов на фононах является важным процессом, который необходимо учитывать при описании транспорта экситонов и релаксации экситонных возбуждений.

При сильном экситон-фононном взаимодействии ($g > 1$) деформация решетки, вызванная экситоном, может быть настолько велика, что экситон оказывается захваченным в индуцированную им потенциальную яму и образует так называемое автолокализованное экситонное состояние [30–33,39]. При этом энергия таких состояний понижается и их энергетические уровни

ни лежат ниже дна экситонной зоны [30–33,39]. Кроме того, вследствие значительного повышения эффективной массы экситонов при автолокализации их подвижность значительно понижается и осуществляется по прыжковому механизму. Также значительно уменьшается длина делокализации экситона вплоть до предельного случая — формирования эксимера, т.е. экситона, состоящего из двух молекул [30–33,39]. Впервые идею автолокализации для электронов предложил Л.Д. Ландау [40], а в дальнейшем она успешно развивалась применительно к экситонам в работах С.И. Пекара, Г. Фрелиха, Р.Ф. Фейнмана, Э.И. Рашбы, Ю. Тоязавы, А.С. Давыдова, В.М. Аграновича и др. [29–33,39]. Формирование автолокализованного состояния экситона может идти с преодолением потенциального барьера (барьера автолокализации) или без него [30–33,39]. Следуя континуальной теории Рашбы–Тоязавы [30,33], в молекулярных кристаллах для 2D и 3D (трехмерных) экситонов и короткодействующего экситон-фононного взаимодействия, которое описывается в рамках деформационного потенциала, реализуется сценарий автолокализации с преодолением потенциального барьера при условии $g > 1$. Наличие барьера автолокализации обеспечивает сосуществование свободных и автолокализованных экситонов, что должно проявляться в спектре люминесценции в виде двух полос: полосы свечения свободных экситонов и полосы свечения автолокализованных экситонов [30,33]. В то же время для 1D экситонов имеет место безбарьерная автолокализация экситонов даже при условии слабого ($g < 1$) экситон-фононного взаимодействия [30,33].

Таким образом, для *J*-агрегатов, в которых электронные возбуждения представляют собой 1D экситоны Френкеля [7], автолокализация экситонов должна быть, казалось бы, обычным явлением. Кроме того, в *J*-агрегатах должны наблюдаться только автолокализованные экситоны [30–33,39], даже, как отмечалось выше, с учетом принятого для них слабого экситон-фононного взаимодействия ($g < 1$). Однако в подавляющем числе экспериментов регистрировалась узкая полоса люминесценции *J*-агрегатов, которая имеет незначительный стоксов сдвиг относительно *J*-полосы (рис. 1). Эта полоса принадлежит свечению свободных экситонов [7,30–33,39]. Более того, автолокализацию экситонов в *J*-агрегатах обычно не учитывают, даже при расчете влияния экситон-фононного взаимодействия на спектральные свойства *J*-агрегатов [3,4,7,15–17,41–43]. Однако для *J*-агрегатов *amphi*-PIC при низких температурах было обнаружено существование автолокализованных экситонов, состояния которых отделены барьером автолокализации от состояний свободных экситонов [44–49]. Ниже будет представлен подробный анализ результатов [44–49], для интерпретации которых впервые была привлечена идея автолокализации экситонов.

В дальнейшем идея автолокализации экситонов также успешно применялась для объяснения стоксового сдвига люминесценции, динамики излучения и нелинейных оптических свойств некоторых *J*-агрегатов [50–55]. Например, при изучении процессов экситонной релаксации в *J*-агрегатах 3,3',9-triethyl-5,5'-dichlorothiacyanine iodide (TDC) при низких температурах авторы работ [50,51] обнаружили три типа *J*-агрегатов, обозначив их J_1 , J_2 и J_3 соответственно. При анализе данных анизотропии люминесценции для полос разных типов *J*-агрегатов, их стоксовых сдвигов и температурной зависимости ширины провала, выжженного вблизи максимума *J*-полосы, был сделан вывод, что оптические свойства J_3 -агрегатов TDC хорошо описываются в рамках модели автолокализованных экситонов [50,51]. Рассчитанная константа экситон-фононного взаимодействия $g = 0,35 < 1$ указывает на формирование поляронов большого радиуса, поэтому, с учетом температурной зависимости полосы люминесценции, авторами была предложена модель классической, безбарьерной автолокализации экситонов в 1D цепочке J_3 -агрегатов TDC (рис. 3) [50,51].

В работе [52] было показано, что автолокализация экситонов существенно влияет на экситонное сверхиз-

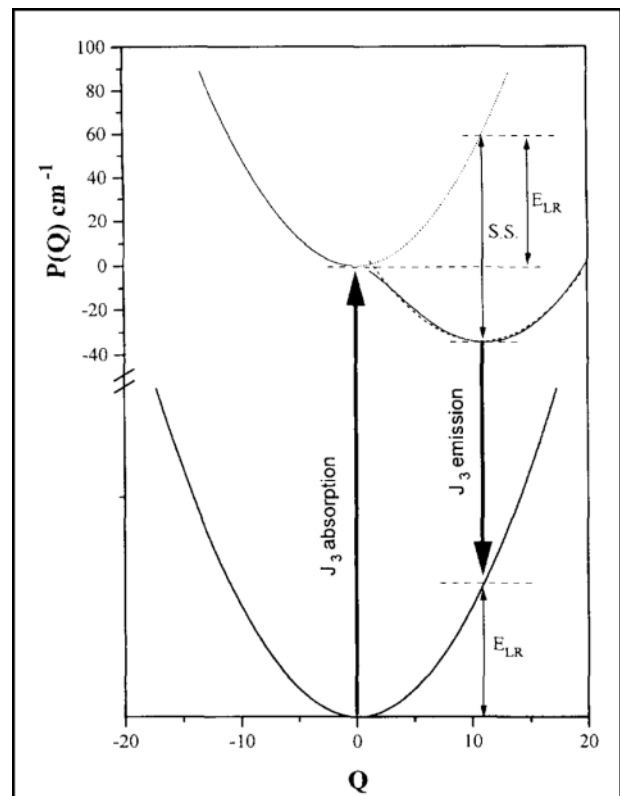


Рис. 3. Адиабатические потенциалы *J*-агрегатов TDC (соответствующих J_3 -агрегатам) с учетом $2\beta = 1400 \text{ см}^{-1}$ и $g = 0,35$. E_{LR} — энергия релаксации решетки, SS — стоксов сдвиг, Q — эффективная конфигурационная координата. Жирные стрелки показывают оптические переходы. Воспроизведено с разрешения из [51]. © 2005 Elsevier.

лучение, типичное для J -агрегатов при низких температурах [7]. Действительно, без учета экситон-фоонного взаимодействия ($g < 1$) оптический переход для нижайшего экситонного состояния 1D молекулярной цепочки при низкой температуре характеризуется силой осциллятора $F_1 \sim 0,85f_0(2L/a)$, где f_0 — сила осциллятора молекулы-мономера, L — длина молекулярной цепочки и a — постоянная молекулярной цепочки, что и приводит к эффекту экситонного сверхизлучения в J -агрегатах [7,52]. Но при $g > 1$ сила осциллятора экситонного перехода оказывается пропорциональной не физической длине молекулярной цепочки L , а радиусу полярона [52]. В дальнейшем данная модель была использована при анализе экспериментальных данных, полученных для J -агрегатов карбоцианинового красителя ВИС, сформированных в полимерной пленке поливинилового спирта (PVA) [53]. Авторами [53] было показано, что для правильного объяснения фотофизики J -агрегатов следует учитывать автолокализацию экситонов. В частности, учет простой модели (1D экситон, безбарьерная автолокализация) термализованных, автолокализованных экситонов позволяет качественно аппроксимировать экспериментальную температурную зависимость излучательного времени жизни J -агрегатов ВИС (рис. 4) [53].

При изучении тонких пленок J -агрегатов тиацианинового красителя был обнаружен существенный рост нелинейно-оптического отклика J -агрегатов при использовании фемтосекундных импульсов возбуждающего излучения (рис. 5) [54]. Авторы [54] объяснили данный эффект с использованием трехуровневой системы с учетом автолокализованных состояний. В дальнейшем полученные в [54] экспериментальные данные были успешно описаны теоретически и роль автолокализации экситонов в усилении нелинейно-оптического отклика J -агрегатов была подтверждена [55].

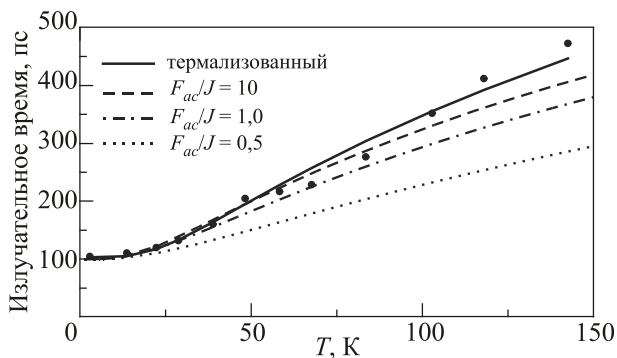


Рис. 4. Излучательное время жизни J -агрегатов ВИС: (●) — экспериментальные данные, пунктирные кривые — τ , рассчитанные по динамике населенности при разной скорости экситон-фоонного рассеяния. Сплошная кривая — среднее излучательное время, рассчитанное для термализованной населенности. Воспроизведено с разрешения из [53]. © 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

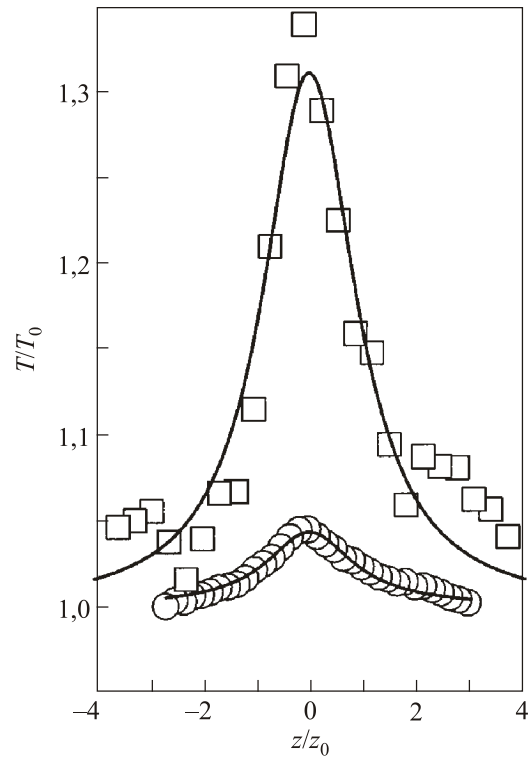


Рис. 5. Нормированное пропускание пленок J -агрегатов тиацианина, измеренное на длине волны $\lambda = 625$ нм. Длительность импульса излучения 5 нс (□); 50 фс (○); сплошные линии — подгонка методом наименьших квадратов. Воспроизведено с разрешения из [54]. © 2004 Springer-Verlag

2. Экспериментальное определение величины экситон-фоонного взаимодействия в J -агрегатах

Э.И. Рашба показал, что экситон-фоонная динамика определяется соотношением трех ключевых параметров: полушириной экситонной зоны 2β , энергией релаксации кристаллической решетки ϵ_{LR} и частотой фоонной моды ω_{ph} , с которой взаимодействует экситон [30]. В этом случае сила экситон-фоонного взаимодействия определяется безразмерным параметром $g = \epsilon_{LR}/2\beta$. При $g < 1$ реализуется слабое экситон-фоонное взаимодействие, а при $g > 1$, наоборот, сильное. Если $\beta < \omega_{ph}$, то экситоны являются тяжелыми и деформация кристаллической решетки следует за экситоном [30].

Величину g можно экспериментально оценить по наклону длинноволнового края, так называемого урбаховского «хвоста», экситонной полосы поглощения, используя правило Урбаха [39]:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{E_0 - E}{kT}\right), \quad (4)$$

где $\alpha(E)$ — коэффициент поглощения; α_0 и E_0 — координаты пересечения прямых линий, которые являются аппроксимацией длинноволновых краев полосы по-

глощения (урбаховских «хвостов») в полулогарифмической шкале при разных температурах; σ — наклон урбаховского «хвоста».

В свою очередь σ зависит от температуры согласно уравнению [39]:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_{\text{ph}}} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_{\text{ph}}}{2kT}\right), \quad (5)$$

где $\hbar\omega_{\text{ph}}$ — энергия фоновой моды, взаимодействующей с экситоном, σ_0 — предельное значение σ при высокой температуре. σ_0 может быть получено путем аппроксимации точек, соответствующих значениям σ при разных температурах.

Величина g связана с σ_0 простым выражением [39]:

$$g = \frac{s}{\sigma_0}, \quad (6)$$

где s — безразмерный параметр, так называемый индекс крутизны, который зависит только от размерности и геометрических параметров кристаллической решетки. Для 3D кубической решетки $s = 1,5$; для 2D квадратной решетки $s = 1,24$; для 1D цепочек s зависит от температуры как $T^{1/3}$ [39].

Описанный выше алгоритм определения g был успешно использован для оценки экситон-фононного взаимодействия в *J*-агрегатах, сформированных в пленках Ленгмюр–Блоджетт [56,57]. Такой же подход был применен для анализа экситон-фононного взаимодействия в *J*-агрегатах *amphi*-PIC с высокой степенью топологического беспорядка [58], для которых была установлена автолокализация экситонов [44–49]. Следует отметить, что экситонные состояния, формирующие низкочастотный край *J*-полосы при большом топологическом беспорядке (рис. 2, кривая 1), сильно локализованы и не обладают подвижностью, так как их селективное возбуждение не дает вклад в люминесценцию экситонных ловушек, введенных в *J*-агрегаты (рис. 2, кривая 2) [27,38,59]. При использовании правила Урбаха (4) анализировались спектры поглощения *J*-агрегатов *amphi*-PIC, снятые при разных температурах (рис. 6). Как видно на рис. 6(а), низкочастотные края *J*-полосы при разных температурах удовлетворительно описываются экспоненциальным законом и могут быть аппроксимированы прямой линией в полулогарифмической шкале [58]. Согласно описанной выше процедуре, были получены следующие параметры: $\sigma_0 = 0,65$ и $\omega_{\text{ph}} = 220 \text{ см}^{-1}$ [58]. Поскольку в *J*-агрегатах *amphi*-PIC молекулярная цепочка представляет собой кольцо, состоящее из 25–30 молекул [22,59], то в таком случае параметр s должен лежать между значениями s для 1D и 2D решетки и требует отдельных расчетов [39]. Для оценки g мы приняли $s = 1$, как предельное значение зависимости индекса крутизны от температуры для 1D цепочки при рассматриваемых температурах [58]. Та-

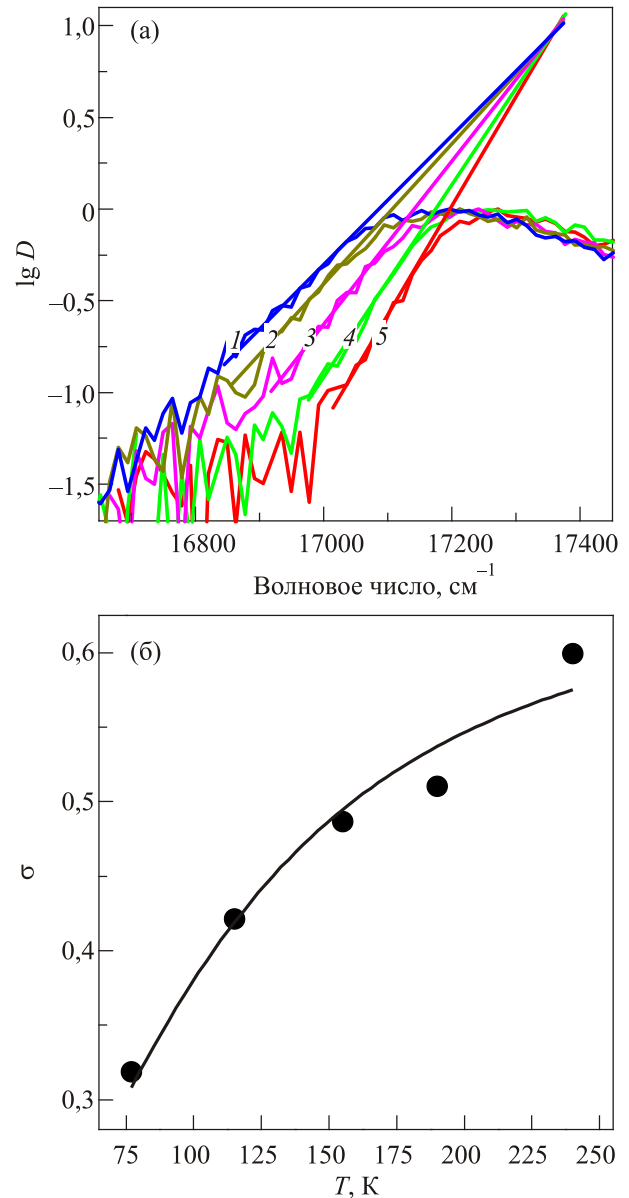


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Зависимость наклона длинноволнового края *J*-полосы для *J*-агрегатов *amphi*-PIC в стеклющейся матрице ДМФА:В = 1:1 при различных температурах T , К: 220 (1), 190 (2), 155 (3), 105 (4), 80 (5) (а); температурная зависимость параметра σ (точки) и кривая аппроксимация согласно (5) (б). Воспроизведено с разрешения из [58]. © 2011 Taylor & Francis.

ким образом получили оценочное значение $g \sim 1,55$, которое позволяет сделать вывод, что в *J*-агрегатах *amphi*-PIC действительно реализуется случай сильного экситон-фононного взаимодействия $g > 1$, и, следовательно, существование автолокализованных состояний возможно [58].

На примере смешанных *J*-агрегатов мероцианиновых красителей в пленках Ленгмюра–Блоджетт было продемонстрировано, что в зависимости от условий формирования данных агрегатов величина экситон-фо-

нонного взаимодействия в них может быть достаточно велика, и может обеспечить формирование автолокализованных экситонов (табл. 1) [56]. В данном случае смешивались красители с разными гетероатомами (O, S, Se), которые в пленках Ленгмюра–Блоджетт формируют *J*-агрегаты [56]. При формировании пленок смешанных красителей в спектрах поглощения в широком диапазоне температур (6–293 К) наблюдались либо две *J*-полосы отдельных агрегатов, либо одна *J*-полоса агрегатов смешанного типа [56]. В любом случае введение красителей одного типа в агрегаты красителя другого типа позволяло модулировать беспорядок в последних, что отражалось на величине экситон-фононного взаимодействия (табл. 1) [56]. Поскольку в пленках Ленгмюра–Блоджетт *J*-агрегаты обычно имеют 2D структуру, то для случаев с $g > 1$ авторы предсказывали возможность автолокализации с преодолением барьера автолокализации [56].

Таблица 1. Параметры σ_0 и $\hbar\omega$, полученные с использованием правила Урабаха (5) и величина экситон-фононного взаимодействия g , полученная при помощи (6) с учетом $s = 1,24$ полос поглощения *J*-агрегатов MC(O), MC(S) и MC(Se) и *J*-полос смесей MC(O)/MC(S) и MC(O)/MC(Se), а также *J*-полосы смешанных *J*-агрегатов MC(S)/MC(Se). Воспроизведено с разрешения из [56]. © 2006 Elsevier

Dye assemblies	σ_0	$\hbar\omega / \text{cm}^{-1}$	g
MC(O)	0,75	520	1,65
MC(S)	1,30	350	0,95
MC(Se)	1,33	300	0,93
MC(O):MC(S) = 5:5	0,96	400	1,29
MC(O):MC(S) = 3:7	1,13	390	1,10
MC(O):MC(S) = 1:9	1,28	370	0,97
MC(O):MC(Se) = 5:5	1,13	410	1,10
MC(O):MC(Se) = 3:7	1,35	380	0,92
MC(O):MC(Se) = 1:9	1,38	360	0,90
MC(S):MC(Se) = 9:1	1,29	280	0,96
MC(S):MC(Se) = 7:3	1,33	300	0,93
MC(S):MC(Se) = 5:5	1,32	290	0,94
MC(S):MC(Se) = 3:7	1,43	340	0,87
MC(S):MC(Se) = 1:9	1,44	380	0,86

Недавно было обнаружено, что вследствие изменения структуры *J*-агрегатов PIC при их формировании в полиэлектролитных пленках с 1D, характерной для них в водных растворах, на 2D, в них также имеет место сильный статический беспорядок [27]. Применение правила Урбаха (4) к анализу температурной зависимости низкочастотного края *J*-полосы в данном случае показало сильное экситон-фононное взаимодействие ($g \sim 1,97$) и, следовательно, возможность автолокализации экситонов, причем с преодолением барьера автолокализации, поскольку речь в данном случае идет о 2D структуре *J*-агрегатов PIC [27].

3. Прямое наблюдение автолокализации экситонов в *J*-агрегатах

Таким образом, в некоторых *J*-агрегатах с высокой степенью статического беспорядка существует сильное экситон-фононное взаимодействие, которое должно приводить к автолокализации экситонов [30–33,39]. Это действительно справедливо для *J*-агрегатов *amphi*-PIC, для которых при низкой температуре спектр люминесценции состоит из двух полос (рис. 7(а), кривая 3): одна — узкая полоса ($\Delta\nu_{FWHM} \sim 210 \text{ cm}^{-1}$), практически

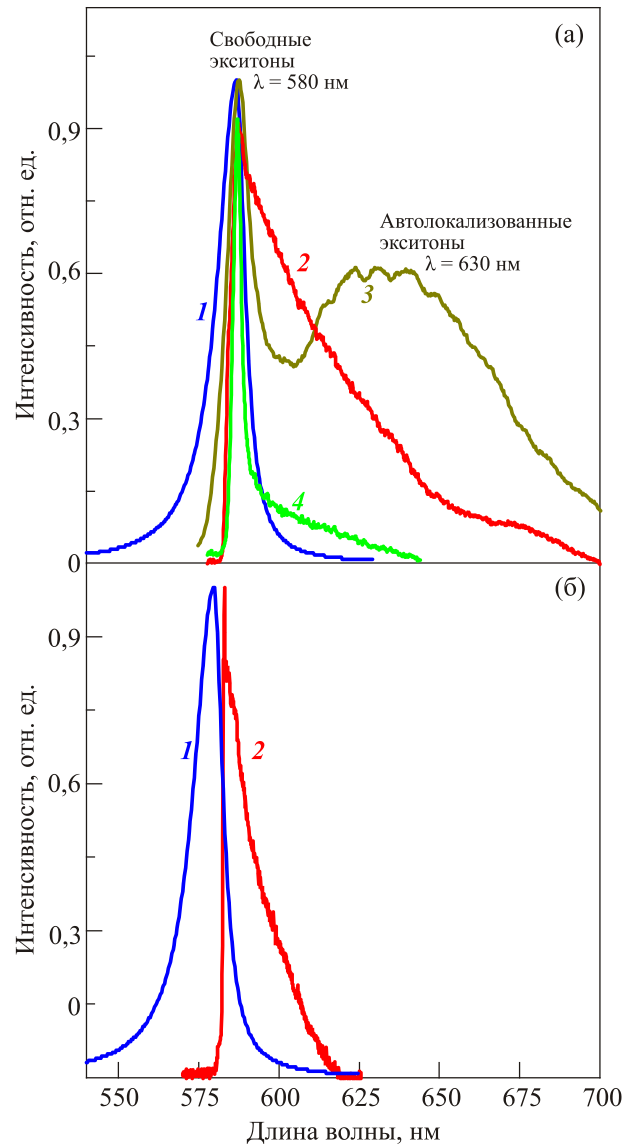


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Спектры поглощения (кривая 1) и люминесценции (кривые 2, 3 и 4) *J*-агрегатов *amphi*-PIC в стеклюющей матрице при разном соотношении компонентов: ДМФА:В = 1:1, кривые 1, 2 и 3; ДМФА:В = 1:3, кривая 4. Спектры люминесценции зарегистрированы при разных условиях их возбуждения: $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ (а), $\lambda_{\text{exc}} = 585 \text{ нм}$ (б); кривые 1, 2 и 4 записаны при $T = 1,5 \text{ К}$, а кривая 3 при $T = 80 \text{ К}$. Воспроизведено с разрешения из [48]. © 2005 Elsevier.

резонансно совпадающая с *J*-полосой, а вторая — широкая полоса ($\Delta\nu_{FWHM} \sim 1785 \text{ см}^{-1}$), сдвинутая примерно на 1400 см^{-1} в длинноволновую область спектра относительно *J*-полосы [44–49]. Две полосы свечения разрешаются спектрально при $T = 80 \text{ К}$ (рис. 7(а), кривая 3), а при $T = 1,5 \text{ К}$ сливаются в одну широкую полосу (рис. 7(а), кривая 2). В работах [44–49] узкая полоса была приписана свечению свободных экситонов (поляронов большого радиуса), а широкая — свечению автолокализованных экситонов (поляронов малого радиуса). Отметим, что в случае малой степени статического беспорядка в *J*-агрегатах *amphi*-PIC в спектре люминесценции присутствует только узкая резонансная полоса люминесценции (рис. 7(а), кривая 4) [45,47].

Кривые затухания свечения в разных спектральных точках спектра люминесценции *J*-агрегатов *amphi*-PIC при $T = 1,5 \text{ К}$ (рис. 8) подтвердили разную природу двух полос люминесценции. Было обнаружено, что все кривые имеют немонотонноэкспоненциальную форму, при этом их время затухания значительно варьировалось в зависимости от длины волны регистрации. При регистрации на коротковолновом краю (вблизи *J*-полосы, рис. 8, кривая 1) время затухания люминесценции было очень коротким ($\tau \sim 85 \text{ пс}$), что в общем характерно для *J*-агрегатов [3,4]. При смещении в длинноволновую область (удалении от *J*-полосы) время затухания люминесценции значительно возросло (рис. 8). Такое

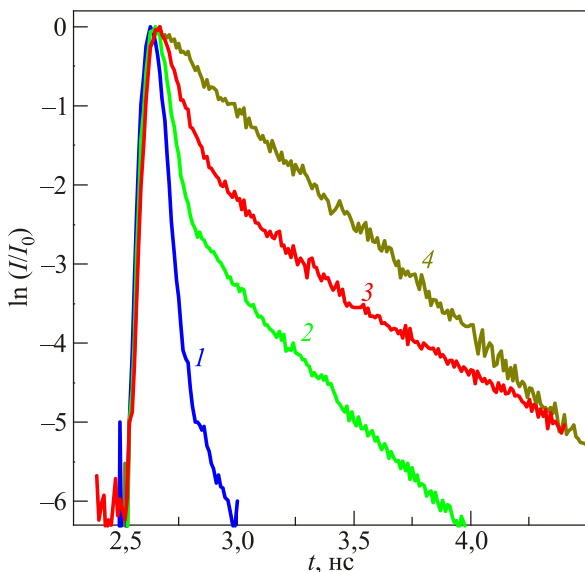


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Кривые затухания люминесценции *J*-агрегатов *amphi*-PIC в стеклюющейся матрице ДМФА:В = 1:1 при $T = 1,5 \text{ К}$, зарегистрированные на разных длинах волн в спектре люминесценции: (1) $\lambda_{\text{рег}} = 580 \text{ нм}$ ($\tau = 85 \text{ пс}$); (2) $\lambda_{\text{рег}} = 600 \text{ нм}$ ($a_1 = 0,9$, $\tau_1 = 0,2 \text{ нс}$; $a_2 = 0,1$, $\tau_2 = 1,7 \text{ нс}$); (3) $\lambda_{\text{рег}} = 640 \text{ нм}$ ($a_1 = 0,8$, $\tau_1 = 0,3 \text{ нс}$; $a_2 = 0,2$, $\tau_2 = 2,5 \text{ нс}$). (4) кривая затухания люминесценции мономеров в ДМФА ($\tau = 1,4 \text{ нс}$), приведена для сравнения. В скобках приведены результаты аппроксимации. Воспроизведено с разрешения из [49]. © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

поведение кривых затухания полностью соответствует модели автолокализации экситонов как переходу от поляронов большого радиуса, большое N_{del} и малое $\tau \sim 1/N_{\text{del}}$, к поляронам малого радиуса, для которых $\tau \sim 1/N_{\text{del}}$ возрастает в соответствии с уменьшением N_{del} [30–33,39]. На основании анализа кривых затухания было высказано предположение, что в конечном состоянии экситон локализуется всего на двух молекулах, т.е. образует эксимер [45,49].

Для того чтобы выяснить, какие именно экситонные состояния являются источником автолокализованных экситонов, были сняты низкотемпературные ($T = 1,5 \text{ К}$) спектры люминесценции *J*-агрегатов *amphi*-PIC при селективном лазерном возбуждении в разные спектральные точки *J*-полосы (рис. 7). Как уже отмечалось выше, при коротковолновом нерезонансном возбуждении ($\lambda_{\text{exc}} \sim 532 \text{ нм}$) в спектре люминесценции наблюдается свечение свободных и автолокализованных экситонов (рис. 7(а), кривые 2 и 3). Стоксов сдвиг полосы свечения свободных экситонов при этом составляет порядка 30 см^{-1} . При резонансном возбуждении ($\lambda_{\text{exc}} \sim 579 \text{ нм}$) в максимум *J*-полосы, т.е. возбуждении делокализованных подвижных экситонов, форма полосы люминесценции не меняется. При селективном возбуждении в длинноволновый край *J*-полосы ($\lambda_{\text{exc}} \sim 584 \text{ нм}$), т.е. возбуждении сильно локализованных экситонов (рис. 2, кривая 2), широкая полоса люминесценции автолокализованных экситонов отсутствует и в спектре люминесценции наблюдается только узкая резонансная полоса (рис. 7(б)). Отметим, что в этом случае сдвиг максимума полосы люминесценции относительно линии лазерного возбуждения отсутствует. То есть можно предположить, что узкая резонансная полоса в спектре люминесценции *J*-агрегатов *amphi*-PIC (рис. 7(а), кривая 3) является суперпозицией полосы люминесценции свободных экситонов и полосы люминесценции экситонов, сильно локализованных под действием статического беспорядка. Для проверки этого предположения было проанализировано тушение люминесценции *J*-агрегатов *amphi*-PIC экситонными ловушками [48]. Спектры люминесценции, разрешенные во времени, *J*-агрегатов с ловушками четко показали различные характеристики двух полос (рис. 9). Оказалось, что узкая резонансная полоса люминесценции практически полностью тушится экситонными ловушками, при этом остаточная люминесценция (рис. 9, плечо на кривой 1) однозначно связана со свечением сильно локализованных экситонов. Таким образом, делокализованные экситонные состояния дают основной вклад в узкую резонансную полосу свечения, т.е. полосу свечения свободных экситонов. Именно из этих состояний формируются автолокализованные экситоны, свечение которых формирует широкую длинноволновую полосу (рис. 7(а), кривая 3). Отметим, что данная полоса люминесценции практически не тушится экс-

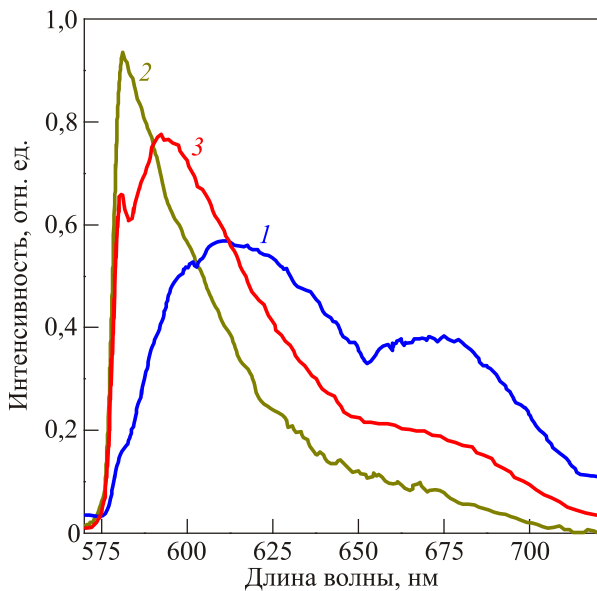


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Разрешенные во времени спектры люминесценции *J*-агрегатов *amphi*-PIC с экситонной ловушкой при различных условиях: 1 — стационарный спектр; 2 — временное окно 0–0,1 нс; 3 — временное окно 0,1–1,0 нс. $T = 1,5$ К. Воспроизведено с разрешения из [48]. © 2005 Elsevier.

тонными ловушками (рис. 9), что еще раз доказывает, что она связана со свечением автолокализованных экситонов, которые теряют свою подвижность. Наличие двух полос в стационарных спектрах (рис. 7(a), кривая 3) и спектрах, разрешенных во времени (рис. 9), доказывает сосуществование свободных и автолокализованных экситонов и наличие барьера автолокализации экситонов в случае *J*-агрегатов *amphi*-PIC [44–49].

Формирование автолокализованных экситонов в *J*-агрегатах *amphi*-PIC может быть представлено в модели двухъямного адиабатического потенциала (рис. 10). При $T = 1,5$ К скорость автолокализации на участке *AB*

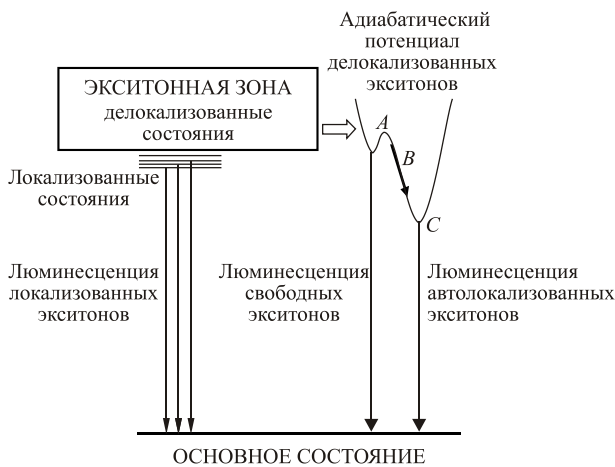


Рис. 10. Схема экситонных уровней и адиабатического потенциала, описывающая образование автолокализованных экситонов в *J*-агрегатах *amphi*-PIC. Воспроизведено с разрешения из [48]. © 2005 Elsevier.

низкая, вследствие чего мы наблюдаем излучение из промежуточных релаксирующих состояний. В результате формируется одна широкая полоса в спектре люминесценции *J*-агрегатов *amphi*-PIC (рис. 7(a), кривая 2). При $T = 80$ К темп автолокализации на участке *AB* ускоряется и возбуждения перед излучательной дезактивацией сосредотачиваются в нижнем минимуме *C* адиабатического потенциала (рис. 10). В результате мы наблюдаем две хорошо разрешенные полосы в спектре люминесценции (рис. 7(a), кривая 3) [48].

Однако остается вопрос, почему в *J*-агрегатах *amphi*-PIC реализуется сценарий автолокализации 1D экситонов с преодолением барьера автолокализации? В работах [46,47,49] было показано, что для *J*-агрегатов *amphi*-PIC, находящихся в стеклющейся матрице при низких температурах, реализуется значительный статический беспорядок, который может локализовать экситон на малом фрагменте N_{del} молекулярной цепочки достаточном, чтобы началась ее специфическая, фактически, 2D деформация (см. ниже). Кроме того, поскольку молекулярные цепочки *J*-агрегатов *amphi*-PIC находятся в непосредственном контакте со стеклющейся матрицей, то их деформация в процессе автолокализации экситонов может индуцировать деформацию сольватной оболочки *J*-агрегатов. Следовательно, деформация стеклющейся матрицы вовлекается в поляронную релаксацию и может быть причиной возникновения барьера автолокализации даже в случае 1D экситонов [46,47,49]. Эти нетривиальные идеи, касающиеся особенностей автолокализации экситонов в *J*-агрегатах, впервые были сформулированы А.М. Ратнером [46].

Действительно, периодическое распределение плотности заряда вдоль полиметинового мостика молекулы *amphi*-PIC, которое характерно для цианиновых красителей (рис. 11) [5,6], приводит к необходимости рассмотрения специфического механизма деформации молекулярных цепочек в *J*-агрегатах *amphi*-PIC [46,47,49]. В основном состоянии *J*-агрегата межмолекулярное кулоновское взаимодействие минимизируется при сдвиге молекул между собой в молекулярной цепочке на постоянную полиметинового мостика *b* (рис. 11). Но при переходе одной из молекул в возбужденное состояние распределение зарядов вдоль полиметинового мостика изменяется на противоположное, что вызывает энергетически выгодный сдвиг соседних молекул на $\pm b/2$ (рис. 8). Такое поперечное смещение молекул в молекулярной цепочке также может вызывать деформацию окружения (сольватной оболочки) *J*-агрегатов. Согласно [46], упругая энергия такой деформации фрагмента из N молекул в 1D молекулярной цепочке пропорциональна $N\xi^2$. Молекулярные смещения в n -м узле молекулярной цепочки с чередованием знаков можно записать в виде $\xi_n = (-1)^n u(na)$, где a — период цепочки и $u(x)$ — функция, слабо изменяющаяся вдоль молекулярной цепочки. Ясно, что энергия экситон-фононного

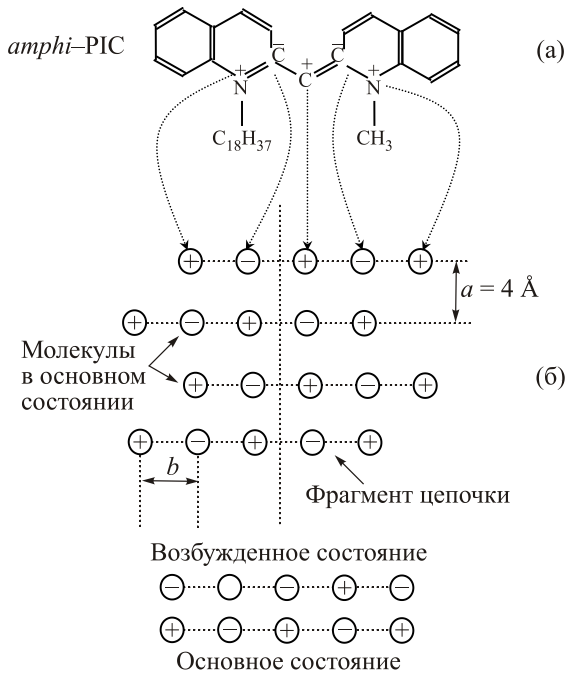


Рис. 11. Структура молекулы *amphi*-PIC (а); фрагмент цепочки *J*-агрегата *amphi*-PIC (показаны два типа смещения мономеров) (б). Воспроизведено с разрешения из [49]. © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

взаимодействия не изменится при изменении знака функции $u(x)$, а значит, она является функцией $u(x)^2$. Используя атомные единицы, можно выразить общую энергию системы «экситон+деформация» в виде степенного ряда по $u(x)^2$ [46,47,49]:

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \int_0^{L=Na} \left\{ (1/m_{\text{eff}})(d\varphi/dx)^2 + (-Cu(x)^2 + C_4u(x)^4 + \dots)\varphi(x)^2 + (Ku(x)^2 + K_4u(x)^4 + \dots) \right\} dx. \quad (7)$$

где m_{eff} — эффективная масса экситона, C — удельная константа экситон-фононного взаимодействия, $\varphi(x)$ — экситонное состояние, K — удельная константа упругости.

Первый член в (7) представляет кинетическую энергию экситона, второй член — распределение энергии экситон-фононного взаимодействия, интегрированное вдоль молекулярной цепочки с экситонной плотностью $\varphi(x)^2$; последний член в (7) — энергия упругой деформации самой молекулярной цепочки.

Используя новую переменную $v = u^2 - (C_4/C)u^4$ можно переписать (7) с точностью до членов порядка u^4 [46,47,49]:

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \int_0^{L=Na} \left\{ (1/m_{\text{eff}})(d\varphi/dx)^2 - Cv(x)\varphi(x)^2 + K_4v(x) + (q/2)v(x)^2 \right\} dx, \quad (8)$$

где $q = 2K_4 + 2C_4/C$.

Поляронная релаксация возможна только при $C > 0$, так как K_4 и q должны быть положительны для обеспечения стабильности молекулярной цепочки. Следовательно, переменная v принимает положительные значения в области малых смещений молекул. Можно приравнять нулю частную производную ε_{tot} по v и решить уравнение относительно v [46,47,49]:

$$v(x) = q^{-1} \{ C\varphi(x)^2 - K \} \theta(C\varphi(x)^2 - K), \quad (9)$$

$$\theta(z) = 1 \text{ for } z > 0, \quad \theta(z) = 0 \text{ for } z \leq 0.$$

После подстановки (9) выражение (8) принимает вид [46,47,49]:

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \int_0^{L=Na} \left\{ (1/m_{\text{eff}})(d\varphi/dx)^2 - (1/2q)(C\varphi(x)^2 - K)^2 \times \theta(C\varphi(x)^2 - K) \right\} dx. \quad (10)$$

Согласно (8), переменная $v(x)$, описывающая смещение молекул при формировании полярона, отличается от нуля только в области $\varphi(x)^2 > K/C$ [46,47,49]. Это условие порогового характера автолокализации экситонов: она становится возможной, только когда экситонная плотность достигает при том же x критического значения K/C . Данное условие выполняется для локализованных экситонов (N_{del} мала) или сильного экситон-фононного взаимодействия. Поскольку молекулярное смещение в молекулярной цепочке связано с чередованием знаков, энергия экситон-фононного взаимодействия является функцией квадрата смещения, и ее разложение в ряд начинается с квадратичного члена, аналогично упругой энергии (см. (7)). Следовательно, молекулярное смещение может уменьшить общую энергию системы, только если основной член взаимодействия превышает по величине упругую энергию. В строго одномерном случае экситон-фононное взаимодействие содержит линейный член, который по величине всегда превышает упругую энергию для достаточно малых смещений, поэтому поляронное состояние формируется без порога [30,33].

Величина экситон-фононного взаимодействия $w = 4m_{\text{eff}}C^3/Kq$ и критическая длина экситона $L_0 = 2C/K$ являются главными параметрами, определяющими достаточно сложную картину автолокализации экситонов в квази-1D системе: «1D экситон + деформация» [46,47,49]. Возникновение критической длины локализации экситона L_0 при рассмотрении особенностей автолокализации экситонов в *J*-агрегатах тесно перекликается с результатами работы [60]. В [60] показано, что с усилением локализации экситона экситон-фононное взаимодействие растет. Вследствие существования критической длины L_0 условие $\varphi(x)^2 > K/C$ может быть выполнено для экситона, локализованного под действием беспорядка ($aN_{\text{del}} < L_0$). Следовательно, статический беспорядок играет ключевую роль в раз-

вители поляронной релаксации ниже дна экситонной зоны J -агрегатов *amphi*-PIC. Автолокализация экситонов происходит при условии, что N_{del} достигает критического значения L_0 . Как уже отмечалось ранее, при возбуждении молекулы *amphi*-PIC происходит изменение зарядов вдоль полиметинового мостика (рис. 8). Тогда чем меньше N_{del} , тем больше локальное изменение заряда, приходящегося на одну молекулу, в возбужденном J -агрегате. Когда $aN_{del} = L_0$, значительное изменение в распределении заряда вдоль полиметинового мостика молекулы *amphi*-PIC стимулирует деформацию молекулярной цепочки и окружения фотовозбужденного J -агрегата [46,47,49]. При выгодном соотношении между выигрышем энергии при поляронной релаксации и энергией деформации молекулярной цепочки ниже дна экситонной зоны формируются полярон малого радиуса или автолокализованный экситон [46,47,49].

Развитые выше представления об автолокализации экситонов в J -агрегатах нашли свое подтверждение и дальнейшее развитие в экспериментах с известными J -агрегатами PIC [27]. В многочисленных исследованиях установлено, что J -агрегаты PIC характеризуются узкой J -полосой и, следовательно, слабым статическим беспорядком [1–4,7]. Для них даже при комнатной температуре ширина J -полосы составляет 130 см^{-1} , соответственно, $N_{del} \sim 85$ [21]. Очевидно, для этих J -агрегатов PIC условие $N_{del} = L_0$ не выполняется, поэтому в спектрах их люминесценции полоса свечения автолокализованных экситонов не наблюдается. Однако для J -агрегатов PIC, сформированных в пленках, J -полоса значительно уширяется ($\sim 330 \text{ см}^{-1}$), что связано с возникновением в их структуре значительного статического беспорядка [27]. В этом случае $N_{del} \sim 15$ и обсуждаемое выше условие автолокализации экситонов $N_{del} = L_0$ выполняется так же, как и для J -агрегатов *amphi*-PIC [27,44–49]. Действительно, при $T = 80 \text{ К}$ в спектре люминесценции J -агрегатов PIC наблюдается дополнительная широкая полоса, смещенная на 1245 см^{-1} в длинноволновую область спектра относительно полосы, резонансной J -полосе (рис. 12) [27]. Как и в случае J -агрегатов *amphi*-PIC, время затухания растет по мере удаления длины волны регистрации в длинноволновую область спектра по отношению к J -полосе (рис. 13) [27]. Подробный анализ полученных экспериментальных данных для J -агрегатов PIC в пленках показал, что все наблюдаемые спектральные особенности можно объяснить только в рамках модели автолокализации экситонов с преодолением барьера автолокализации [27].

Следует отметить, что широкая длинноволновая полоса люминесценции наблюдалась и для J -агрегатов PIC, сформированных в пленках Ленгмюра–Блоджет (рис. 14) [36]. В этих условиях J -полоса была также сильно уширена ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$ при $T = 77 \text{ К}$), что является доказательством сильного статического беспорядка в

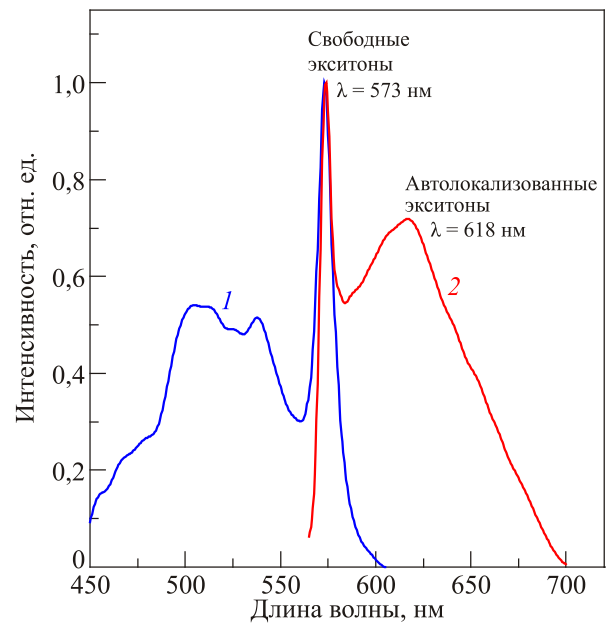


Рис. 12. (Онлайн в цвете) Спектры поглощения (кривая 1) и люминесценции (кривая 2, $\lambda_{exc} = 530 \text{ нм}$) J -агрегатов PIC в полиэлектролитной пленке при $T = 80 \text{ К}$. Спектры нормированы по максимуму J -полосы. Воспроизведено с разрешения из [27]. © 2015 American Chemical Society.

J -агрегатах PIC, сформированных в пленках Ленгмюра–Блоджет [36]. Кроме того, низкоэнергетичный край J -полосы описывался контуром Лоренца (рис. 14), что

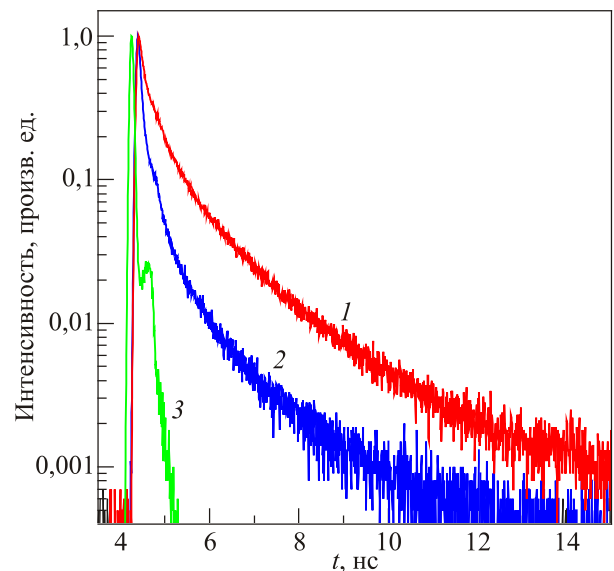


Рис. 13. (Онлайн в цвете) Кривые затухания люминесценции J -агрегатов PIC в полиэлектролитной пленке при $T = 80 \text{ К}$, полученные при различной длине волны регистрации: $\lambda_{rec} = 580 \text{ нм}$ ($a_1 = 0,91$, $\tau_1 \sim 40 \text{ пс}$; $a_2 = 0,08$, $\tau_2 \sim 0,25 \text{ нс}$; $a_3 = 0,01$, $\tau_3 \sim 0,38 \text{ нс}$) (1); $\lambda_{rec} = 630 \text{ нм}$ ($a_1 = 0,74$, $\tau_1 \sim 90 \text{ пс}$; $a_2 = 0,21$, $\tau_2 \sim 0,5 \text{ нс}$; $a_3 = 0,05$, $\tau_3 \sim 1,85 \text{ нс}$) (2); инструментальная функция (3). В скобках приведены результаты аппроксимации. Воспроизведено с разрешения из [27]. © 2015 American Chemical Society.

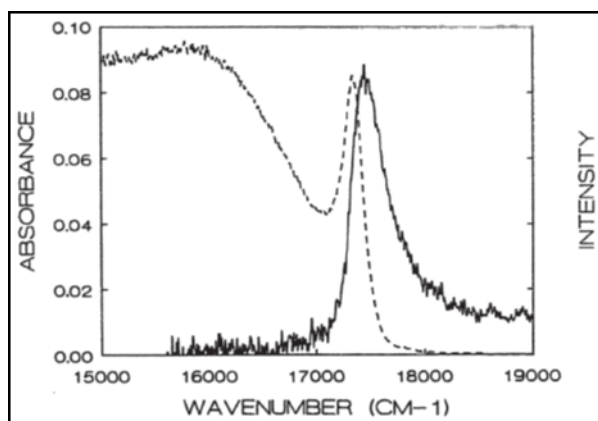


Рис. 14. Спектры поглощения (сплошная кривая) и люминесценции (пунктирная кривая) монослоя *J*-агрегатов PIC при 77 К. Воспроизведено с разрешения из [36]. © 1992 Springer-Verlag.

свидетельствовало о большом топологическом беспорядке [36]. Наблюдаемая широкая полоса люминесценции была приписана эксимерному свечению без детального анализа причин появления эксимеров [36]. При формировании бислоев *J*-агрегатов PIC длинноволновая полоса в спектре люминесценции исчезала, в то время как низкоэнергетичный край *J*-полосы не претерпевал существенных изменений [36].

Широкую длинноволновую полосу также обнаружили в низкотемпературном спектре люминесценции *J*-агрегатов PIC, сформированных в полимерных пленках PVS (поливинил сульфата) [61]. При увеличении температуры в интервале 4–300 К наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности данной полосы с одновременным длинноволновым смещением ее максимума (рис. 15) [61]. Авторы [61] объяснили полученные экспериментальные данные захватом экситонов на ловушках, которые представляют собой димерные состояния (фактически эксимеры).

Широкополосная длинноволновая люминесценция обнаружена недавно для одиночных *J*-агрегатов регюлене бисимиде (PBI), иммобилизованных на поверхности стеклянной подложки (рис. 16) [37]. Эта полоса объяснялась исключительно в рамках свечения экситонов, локализованных под действием сильного статического беспорядка [37]. При этом низкоэнергетический край *J*-полосы описывался при помощи распределения Леви, частным случаем которого являются распределения Гаусса и Лоренца [37]. Авторы [37] показали, что в случае одиночных *J*-агрегатов PBI реализуется значительный топологический беспорядок. При этом экситонные состояния в *J*-агрегатах PBI достаточно подвижные и пробегают до 100 нм до захвата на ловушки, в качестве которых предполагаются одиночные леви-состояния [37]. Однако наши эксперименты, проведенные на двух разных системах (*J*-агрегаты *amphi*-PIC в стеклюющей матрице и *J*-агрегаты PIC в пленках), убедительно показывают, что локализованные под дей-

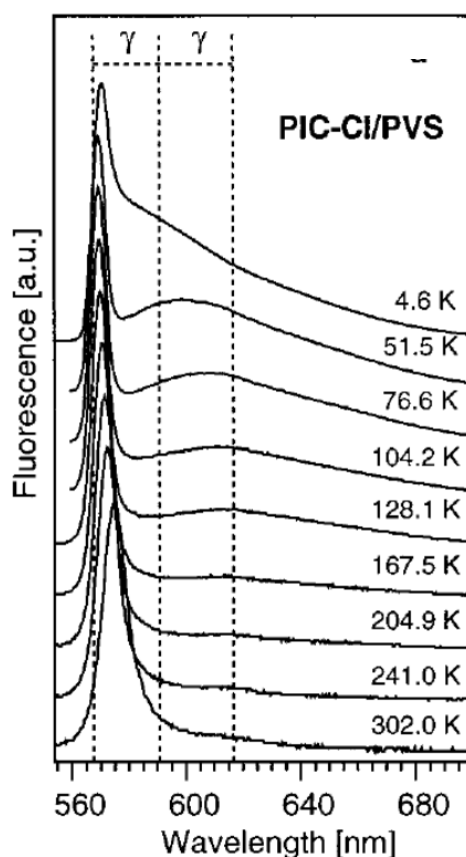


Рис. 15. Температурная зависимость спектров люминесценции *J*-агрегатов PIC в пленках PVS при $\lambda_{\text{exc}} = 500$ нм. Вертикальные пунктирные линии — маркеры положения максимума *J*-полосы (слева) и максимума широкой полосы люминесценции при 4,6 К (справа). Воспроизведено с разрешения из [61]. © 1998 American Chemical Society.

ствием статического беспорядка экситоны не дают вклад в свечение длинноволновой полосы [27,45–49]. Таким образом, можно сделать вывод, что в случаях, описанных в работах [36,37,61], причиной появления широкой длинноволновой полосы в спектре люминесценции при низких температурах следует считать автолокализацию экситонов.

4. Подавление автолокализации экситонов за счет изменения экситон-фононного взаимодействия

Кроме общезначимого интереса, изучение явления автолокализации экситонов имеет и практическое значение, поскольку автолокализация может служить одним из каналов безызлучательной дезактивации возбужденного состояния *J*-агрегатов, что сопровождается снижением квантового выхода их люминесценции [21]. Действительно, автолокализация экситонов в *J*-агрегатах *amphi*-PIC и *J*-агрегатах PIC является причиной очень низкого квантового выхода их люминесценции $\sim 0,5\%$ [27,35,62]. Поэтому нахождение механизмов (путей) подавления эффекта автолокализации эксито-

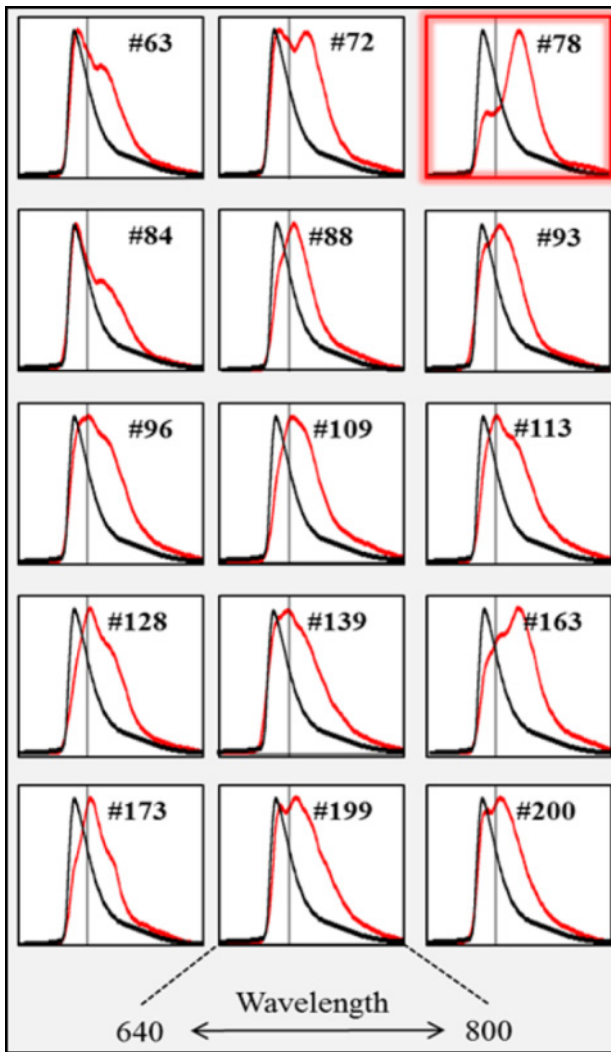


Рис. 16. (Онлайн в цвете) Пятнадцать спектров люминесценции отдельных агрегатов (красные кривые) по сравнению со спектром объемного образца, налитого на подложку (черные линии) при 77 К. Для каждого спектра показана линия сравнения на 700 нм. Воспроизведено с разрешения из [37]. © 2014 American Chemical Society.

нов в *J*-агрегатах представляет нетривиальную научную и важную практическую задачу. Учитывая изложенные выше соображения и идеи, а также результаты, полученные в [60], для *J*-агрегатов такая возможность действительно существует, так как, изменяя свойства окружения (сольватной оболочки) *J*-агрегатов, можно изменять длину делокализации экситонного возбуждения N_{del} и, следовательно, воздействовать на эффективность автолокализации экситонов [21,58,62]. Следует отметить, что эту идею невозможно реализовать в случае объемных кристаллов.

Ранее нами было обнаружено, что добавление в раствор, в котором формируются *J*-агрегаты *amphi*-PIC, катионного поверхностно-активного вещества (цетилпиридиния бромида, ЦПБ) приводит к понижению величины статического беспорядка в *J*-агрегатах *amphi*-

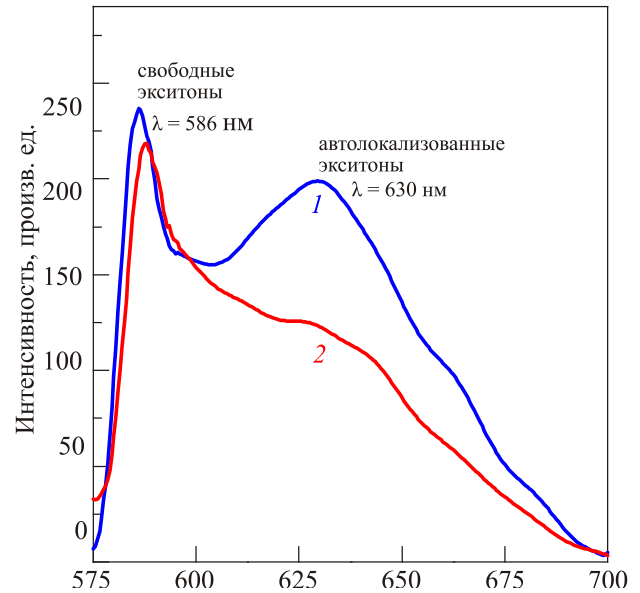


Рис. 17. (Онлайн в цвете) Спектры люминесценции *J*-агрегатов *amphi*-PIC при $T = 80$ К ($\lambda_{exc} = 532$ нм) в стеклующейся матрице ДМФА:В = 1:1, не содержащих ЦПБ (кривая 1) и содержащих ЦПБ (кривая 2). Воспроизведено с разрешения из [58]. © 2011 Taylor & Francis.

PIC за счет образования молекулярной «шубы» вокруг *J*-агрегата и, как следствие, улучшения его структуры [21,35,58,62]. При этом ширина *J*-полосы при комнатной температуре уменьшается с 650 cm^{-1} до 410 cm^{-1} и, соответственно, N_{del} увеличивается от 4 до 11 [35]. Понижение величины статического беспорядка в *J*-агрегатах *amphi*-PIC действительно подавляет автолокализацию экситонов [49,58]. Как видно на рис. 17, в матрицах ДМФА:В, содержащих ЦПБ, относительная интенсивность полосы люминесценции автолокализованных экситонов падает [49,58]. Используя правило Урбаха и представленный выше алгоритм оценки константы g , получаем для этого случая следующие параметры экситон-фононного взаимодействия: $\sigma_0 = 0,8$, $\omega_{ph} = 225 \text{ cm}^{-1}$ и $g^{ЦПБ} = 1,25 < g = 1,55$ [58]. То есть можно сделать вывод, что уменьшение величины статического беспорядка в *J*-агрегатах *amphi*-PIC под действием ЦПБ действительно приводит к уменьшению величины экситон-фононного взаимодействия, что, в свою очередь, проявляется в подавлении автолокализации экситонов. Однако видно, что даже в этом случае величина $g > 1$, что объясняет неполное подавление автолокализации (рис. 17, кривая 2).

5. Заключение

В обзоре представлен детальный анализ нетривиальных особенностей проявления хорошо известного для объемных молекулярных кристаллов эффекта автолокализации экситонных возбуждений в *J*-агрегатах, молекулярных нанокластерах. Современные представ-

ления позволяют выделить два основных фактора, которые определяют оптические свойства и экситонную динамику *J*-агрегатов: статический (энергетический и топологический) беспорядок, индуцируемый взаимодействием *J*-агрегатов с окружением (солевой оболочкой); сильное экситон-фононное взаимодействие в *J*-агрегатах со значительным статическим беспорядком. Продемонстрированная возможность управления экситон-фононным взаимодействием в *J*-агрегатах не имеет аналогов для случая объемных молекулярных кристаллов. Развитие фундаментальных представлений об экситонной динамике в *J*-агрегатах имеет не только глубокий научный интерес, но также чрезвычайно актуально в прикладном аспекте. *J*-агрегаты различного строения уже нашли широчайшее применение в современных фотографических материалах и оптических пленочных технологиях. *J*-агрегаты обладают громадными (10^6 л/моль·см), в сравнении с мономерами (10^5 л/моль·см), коэффициентами экстинкции, что обеспечивает полное поглощение фотонов в нескольких молекулярных слоях и позволяет использовать эффект сенсбилизации для дальнейшего преобразование энергии фотонов. Благодаря значительной оптической нелинейности *J*-агрегатов (кубическая восприимчивость до 10^{-5} ед. СГСЭ) они находят применение в оптических мультиплексорах систем обработки и хранения информации. И, наконец, *J*-агрегаты находят широкое применение в качестве нового типа люминесцентных зондов для мониторинга состояния биологических объектов.

1. F. Wurthner, T.E. Kaiser, and Ch.R. Saha-Muller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3376 (2011).
2. D. Möbius, *Adv. Matter.* **7**, 437 (1995).
3. T. Kobayashi (ed.), *J-aggregates*, World Scientific Publishing, Singapore (1996), vol. 1.
4. T. Kobayashi (ed.), *J-aggregates*, World Scientific Publishing, Singapore (2012), vol. 2.
5. Б.И. Шапиро, *Усп. химии* **75**, 484 (2006) [*Russ. Chem. Rev.* **75**, 433 (2006)].
6. A. Mishra, R. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, and G.B. Behera, *Chem. Rev.* **100**, 1973 (2000).
7. J. Knoester and V.M. Agranovich, in: *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures. Thin Films and Nanostructures*, V.M. Agranovich and G.F. Bassani (eds.), Elsevier, Amsterdam (2003), vol. 31.
8. E.E. Jelley, *Nature* **138**, 1009 (1936).
9. E.E. Jelley, *Nature* **139**, 631 (1937).
10. G. Scheibe, *Angew. Chemie* **50**, 212 (1937).
11. G. Scheibe, *Angew. Chemie* **52**, 631 (1939).
12. J. Franck and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **6**, 861 (1938).
13. Ф.А. Журавлев, Н.А. Орлова, А.И. Плеханов, С.Г. Раутиан, В.П. Сафонов, В.В. Шелковников, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 264 (1992) [*J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **56**, 260 (1992)].
14. R.V. Markov, A.I. Plekhanov, V.V. Shelkovnikov, and J. Knoester, *Phys. Status Solidi B* **221**, 529 (2000).
15. F.C. Spano and S. Mukamel, *Phys. Rev. A* **40**, 5783 (1989).
16. F.C. Spano and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **91**, 683 (1989).
17. S. de Boer and A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 45 (1990).
18. Yu.V. Malyukin, A.V. Sorokin, S.L. Efimova, and A.N. Lebedenko, *J. Lumin.* **112**, 429 (2005).
19. G.Ya. Guralchuk, A.V. Sorokin, I.K. Katrunov, S.L. Yefimova, A.N. Lebedenko, Yu.V. Malyukin, and S.M. Yarmoluk, *J. Fluoresc.* **17**, 370 (2007).
20. А.В. Сорокин, *ЖПХ* **76**, 250 (2009) [*J. Appl. Spectrosc.* **76**, 234 (2009)].
21. G.Ya. Guralchuk, I.K. Katrunov, R.S. Grynyov, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, I.A. Borovoy, and Yu.V. Malyukin, *J. Phys. Chem. C* **112**, 14762 (2008).
22. E. Lang, A. Sorokin, M. Drechsler, Yu.V. Malyukin, and J. Köhler, *Nano Lett.* **5**, 2635 (2005).
23. H. von Berlepsch and C. Böttcher, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3146 (2002).
24. S. Kirstein and S. Dähne, *Intern. J. Photoenergy* **2006**, 1 (2006).
25. D.M. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J.P. Rabe, and D.A. Vanden Bout, *Nat. Nanotech.* **4**, 658 (2009).
26. H. Yao, Sh. Sugiyama, R. Kawabata, H. Ikeda, O. Matsuoka, S. Yamamoto, and N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4452 (1999).
27. A.V. Sorokin, N.V. Pereverzev, I.I. Grankina, S.L. Yefimova, and Yu.V. Malyukin, *J. Phys. Chem. C* **119**, 27865 (2015).
28. Ю.В. Малокин, О.Г. Товмаченко, Г.С. Катрич, К. Кемниц, *ФНТ* **24**, 1171 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 879 (1998)].
29. А.С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, Москва (1968) [A.S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Springer Science+Business Media, New York (1971)].
30. E.I. Rashba and M.D. Sturge (eds.), *Excitons*, North-Holland, Amsterdam (1982).
31. В.М. Агранович, *Теория экситонов*, Наука, Москва (1968) [V.M. Agranovich, *Excitations in Organic Solids*, Oxford University Press, New York (2008)].
32. J. Singh, *Excitation Energy Transfer Processes in Condensed Matter. Theory and Applications*, Springer Science+Business Media, New York (1994).
33. Yu. Toyozawa, *Optical Processes in Solids*, Cambridge University Press, New York (2003).
34. H. Fidler, J. Knoester, and D. Wiersma, *J. Chem Phys.* **95**, 7880 (1991).
35. A.V. Sorokin, I.I. Filimonova, R.S. Grynyov, G.Ya. Guralchuk, S.L. Yefimova, and Yu.V. Malyukin, *J. Phys. Chem. C* **114**, 1299 (2010).
36. D.A. Wiersma, H. Fidler, J. Terpstra, and J. Knoester, in: *Time Resolved Vibrational Spectroscopy V*, H. Takahashi (ed.), Springer, Berlin (1992).
37. A. Merdasa, A.J. Jimenez, R. Camacho, M. Meyer, F. Würthner, and I.G. Scheblykin, *Nano Lett.* **14**, 6774 (2014).

38. A.N. Lebedenko, R.S. Grynyov, G.Ya. Guralchuk, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, and Y.V. Malyukin, *J. Phys. Chem. C* **113**, 12883 (2009).
39. K.S. Song and R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons. Second Edition*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996).
40. L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion Un.* **3**, 664 (1933).
41. E.O. Potma and D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **108**, 4894 (1998).
42. F. Dominguez-Adame and V.A. Malyshev, *J. Lumin.* **83–84**, 61 (1999).
43. F.C. Spano and H. Yamagata, *J. Phys. Chem. B* **115**, 5133 (2011).
44. Ю.В. Малюкин, О.Г. Товмаченко, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 385 (1993) [*JETP Lett.* **58**, 393 (1993)].
45. Ю.В. Малюкин, В.П. Семиноженко, О.Г. Товмаченко, *ЖЭТФ* **107**, 812 (1995) [*JETP* **80**, 460 (1995)].
46. A.M. Ratner and M.E. Globus, *Phys. Lett. A* **249**, 335 (1998).
47. G.S. Katrich, K. Kemnitz, Yu.V. Malyukin, and A.M. Ratner, *J. Lumin.* **90**, 55 (2000).
48. Yu.V. Malyukin, A.N. Lebedenko, A.V. Sorokin, and S.L. Efimova, *J. Lumin.* **112**, 424 (2005).
49. Yu. Malyukin, *Phys. Status Solidi C* **3**, 3386 (2006).
50. M.A. Drobizhev, M.N. Sapozhnikov, I.G. Scheblykin, O.P. Varnavsky, M. Van der Auweraer, and A.G. Vitukhnovsky, *Pure Appl. Opt.* **5**, 569 (1996).
51. 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).
52. V.M. Agranovich and A.M. Kamchatnov, *Chem. Phys.* **245**, 175 (1999).
53. D. Embriaco, D.B. Balagurov, G.C. La Rocca, and V.M. Agranovich, *Phys. Status Solidi C* **1**, 1429 (2004).
54. Р.В. Марков, А.И. Плеханов, З.М. Иванова, Н.А. Орлова, В.В. Шелковников, А.А. Иванов, М.В. Алфимов, *ЖЭТФ* **126**, 549 (2004) [*JETP* **99**, 480 (2004)].
55. А.А. Заболотский, *ЖЭТФ* **133**, 466 (2008). [*JETP* **106**, 404 (2008)].
56. A. Yamaguchi, N. Kometani, and Y. Yonezawa, *Thin Solid Films* **513**, 125 (2006).
57. A. Nabetani, A. Tomioka, H. Tamaru, and K. Miyano, *J. Chem. Phys.* **102**, 5109 (1995).
58. I.K. Katrunov, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, and Yu.V. Malyukin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **535**, 57 (2011).
59. С.Л. Ефимова, А.В. Сорокин, И.К. Катрунов, Ю.В. Малюкин, *ФНТ* **37**, 195 (2011) [*LTP* **37**, 157 (2011)].
60. R. Atta-Fynn, P. Bismas, and D.A. Drabold, *Phys. Rev. B* **69**, 245204 (2004).
61. M. Vacha, M. Furuki, and T. Tani, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1916 (1998).
62. Yu.V. Malyukin, B.A. Gnarp, A.V. Sorokin, and S.L. Yefimova, *Opt. Mater.* **32**, 2008 (2012).

Features of exciton dynamics in molecular nanoclusters (*J*-aggregates): exciton self-trapping (Review Article)

Yu.V. Malyukin, A.V. Sorokin,
and V.P. Semynozhenko

In this review experimental results have been presented and analyzed, that are demonstrated an anomalous manifestation of the well-known for bulk crystals effect of exciton self-trapping in ordered molecular nanoclusters, so called *J*-aggregates. The main structure motive of the *J*-aggregates are weakly coupled 1D molecular chains in which electron excitations are existed as 1D Frenkel excitons. According to continuum theory of Rashba-Toyozawa only self-trapped excitons should exist in *J*-aggregates because 1D excitons have to be barrierless self-trapped at any exciton-phonon coupling constant $g = \varepsilon_{LR}/2\beta$, where ε_{LR} — the lattice relaxation energy, 2β — the half-width of exciton band. By contrast, in experiments on the *J*-aggregates only emission of mobile free excitons was often observed. Using the Urbach rule for low-frequency edges analysis of exciton absorption spectra at low temperatures it was found that both weak ($g < 1$) and strong ($g > 1$) cases of exciton-phonon coupling could be realized in the *J*-aggregates. Moreover, it was experimentally demonstrated coexistence of free and self-trapped excitons in excited state of the *J*-aggregates at certain conditions, i.e. existence of the self-trapping barrier for the 1D Frenkel excitons. In the review it has been shown and analyzed reasons for the anomalous coexistence of the free and self-trapped excitons in the *J*-aggregates and demonstrated a control of exciton self-trapping efficiency in the *J*-aggregates through the constant g varying, which is principally impossible for the bulk molecular crystals. Using the exciton self-trapping phenomenon it has been discussed an alternative interpretation of wide band emission for some *J*-aggregates, which was explained in the framework of strongly localized exciton model.

PACS: 71.35.Aa Frenkel excitons and self-trapped excitons;

78.67.Sc Nanoaggregates; nanocomposites.

Keywords: exciton, self-trapping, self-trapping barrier, *J*-aggregate, exciton-phonon coupling.