Физика низких температур, 1996, т. 22, № 4, с. 442–445

Особенности низкотемпературной автолокализации экситонов в одномерных молекулярных цепочках (J-агрегатах*)

Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко

Институт монокристаллов НАН Украины, Украина, 310001, г. Харьков, пр. Ленина, 60

Статья поступила в редакцию 21 ноября 1995 г.

Рассмотрены особенности автолокализации экситонов в J-агрегатах хино-2-монометин цианина при низких температурах. Определены параметры, характеризующие экситон-фононное взаимодействие. Их соотношение указывает на сосуществование свободных и автолокализованных экситонов.

Розглянуто особливості автолокалізації екситонів в J-агрегатах хіно-2-монометін ціаніна при низьких температурах. Визначено параметри, які характеризують екситон-фононну взаємодію. Їх співвідношення вказує на співіснування вільних і автолокалізованих екситонів.

Введение

Основной причиной, вызывающей повышенный интерес к исследованию оптических свойств J-агрегатов [1–3], является предоставляемая уникальная возможность изучения фундаментальных закономерностей при переходе от физики одиночных молекул к физике макрокристаллов. В частности, J-агрегаты могут выступать в качестве модельных систем для проверки представлений, касающихся динамики элементарных возбуждений в низкоразмерных структурах. Считается установленным, что в растворах J-агрегаты представляют собой высокоупорядоченные молекулярные цепочки (рис. 1) с линейными размерами 400–600 Å. Расстояние между цепочками, которое зависит от условий получения J-агрегатов, колеблется в пределах 400–6 500 Å (рис. 1). J-агрегаты характеризуются широкой экситонной зоной ($\sim 1\,000\ \text{см}^{-1}$), сильной полосой поглощения и быстро затухающей люминесценцией ($\tau^R \sim 10^{-9}$ с при $T = 300$ K). В последнее время наиболее принципиальные результаты по исследованию экситонной динамики в J-агрегатах получены с использованием низких температур [1,2,5], однако число таких работ пока невелико.

В настоящей работе приведены новые экспериментальные результаты по исследованию автолокализации экситонов в J-агрегатах [4,5], а также численные оценки параметров, характеризующих экситон-фононное взаимодействие.

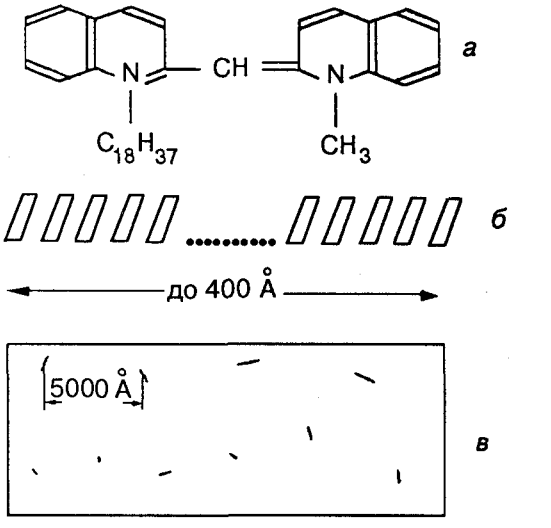

Рис. 1. Молекула хино-2-монометин цианина (*а*); упаковка молекул в J-агрегате (*б*); замороженный бинарный раствор ДМФА: В = 1:1, содержащий J-агрегаты (*в*).

* В названии «J-агрегаты» первая буква соответствует первой букве в фамилии J. Jelly, который в конце 30-х годов описал такие молекулярные структуры.

© Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, Р. Г. Товмаченко, 1996

Методика

Используемая нами методика получения J-агрегатов молекул хино-2-монометин цианина детально описана в [6]. В области низких температур исследуемые образцы представляли собой стеклующийся бинарный раствор диметилформамида и воды (ДМФА-В), содержащий J-агрегаты. Среднее расстояние между J-агрегатами составляло 5 000 Å. Для получения низких температур использовался гелиевый оптический криостат, в котором образцы находились в парах гелия. Изменение температуры в криостате осуществлялось посредством нагрева образцов через систему стабилизации температуры. Комплекс лазерных источников и система регистрации свечения, используемые в эксперименте, описаны в [5,6].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры поглощения и люминесценции исследуемых образцов, полученные при температуре 1,5 К, приведены на рис. 2,*а*. Полоса с λ_{max} = 578,7 нм связана с экситонным поглощением J-агрегатов. Широкая бесструктурная полоса свечения не зависит от способа возбуждения люминесценции [6] и имеет максимум, сдвинутый относительно максимума полосы поглощения J-агрегатов на величину 59,6 см$^{-1}$. Обращает на себя внимание достаточно большая ширина полосы низкотемпературной люминесценции в сравнении с шириной полосы поглощения J-агрегатов. Полученные ранее экспериментальные результаты [6,7], а также их детальный анализ [5] позволили сделать вывод о том, что появление широкой полосы люминесценции (рис. 2,*а*) отражает процесс автолокализации экситонных возбуждений в J-агрегатах.

Мы не наблюдали принципиальных изменений в спектре поглощения J-агрегатов при изменении температуры образца в интервале 6,5–120 К. В то же время полоса свечения претерпевала значительную трансформацию (рис. 2,*б,в*), которая носила обратимый по температуре характер. Так, при 80 К в длинноволновой части спектра свечения появляется четко выраженный максимум, отстоящий на 1 215 см$^{-1}$ относительно коротковолнового края полосы свечения. Дальнейшее повышение температуры до 120 К приводило к появлению еще одного максимума (рис. 2,*в*). Энергетический интервал, характеризующий положение второго максимума относительно коротковолнового края полосы свечения, составил 2 203 см$^{-1}$. Из рис. 2,*б,в* видно, что характерный масштаб изменений (1 215 см$^{-1}$ и 2 203 см$^{-1}$) в спектре люминесценции намного превышает среднюю тепловую энергию 84 см$^{-1}$ при температуре 120 К. Это означает, что наблюдаемые изменения не могут быть связаны с тривиальной термоактивацией.

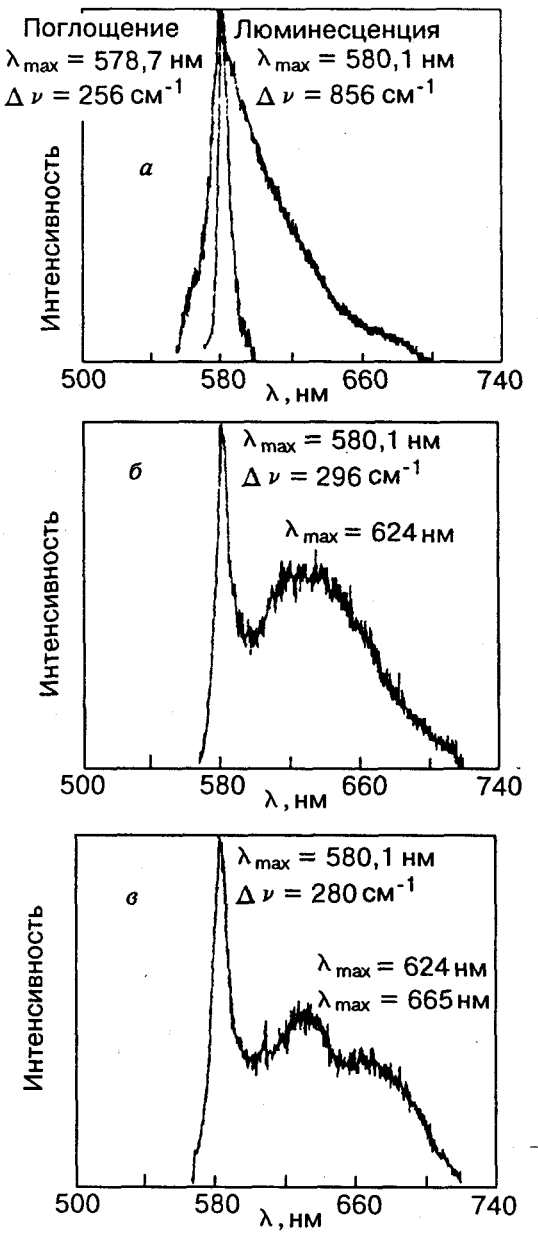

Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции замороженного бинарного раствора ДМФА: В = 1:1, содержащего J-агрегаты. T = 1,5 (*а*), T = 80 (*б*), T = 120 (*в*) К. На рисунках *б* и *в* спектр поглощения не приведен.

Кинетика люминесценции, регистрируемая в широкой полосе свечения (рис. 2,*а*), носила сложный немоноэкспоненциальный характер и зависела от длины волны регистрации. Для получения количественной информации мы провели аппроксимацию экспериментальных кривых суммой двух экспонент:

$$a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2),$$

$$a_1 + a_2 = 1, \quad \tau_1 < \tau_2.$$

Результаты аппроксимации показали, что когда длина волны регистрации кинетики затухания свечения увеличивается, то вес короткой экспоненты a_1 монотонно уменьшается, но при этом τ_1 возрастает. Что касается величины τ_2, то она равна в среднем $2 \cdot 10^{-9}$ с и имеет значительный разброс. Поведение τ_1 и τ_2 отображено на рис. 3.

Проведем количественную оценку параметров, характеризующих экситон-фононное взаимодействие в J-агрегатах. В соответствии с [8] таких параметров два:

$$\Lambda \approx \varepsilon_{FC} \beta^{-1} \text{ и } \lambda \approx \varepsilon_{FC} \omega_D \beta^{-2}, \qquad (1)$$

где ε_{FC} — энергия франк-кондоновской релаксации, отсчитываемая от середины экситонной зоны; β — резонансная энергия экситона, составляющая около половины ширины зоны; ω_D — дебаевская частота.

Параметр Λ отражает степень деформации решетки при воздействии экситонного возбуждения, а λ характеризует кинетические свойства экситонов. Для образования автолокализованного состояния (АЛС) необходимо выполнение условия $\Lambda \geq 1$. Если при этом $\lambda < 1$, то экситоны «легкие» и испытывают слабое рассеяние на фононах.

Величину резонансной энергии β можно оценить из спектрального интервала между максимумами полосы поглощения J-агрегатов и полосы поглощения изолированных молекул, составляющих J-агрегат. Используя данные [6,7], для J-агрегатов хино-2-монометин цианина получаем $\beta = 627{,}1$ см$^{-1}$. Значение ε_{FC} определяем в соответствии с экспериментальными спектрами свечения при температурах 80 и 120 К (см. рис. 2), так как в этих случаях можно провести однозначный

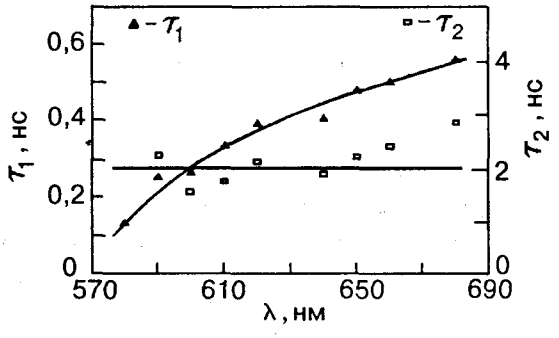

Рис. 3. Спектральная зависимость констант τ_1 и τ_2 при температуре 1,5 К в образце ДМФА: В = 1:1. Линии указаны только для наглядности.

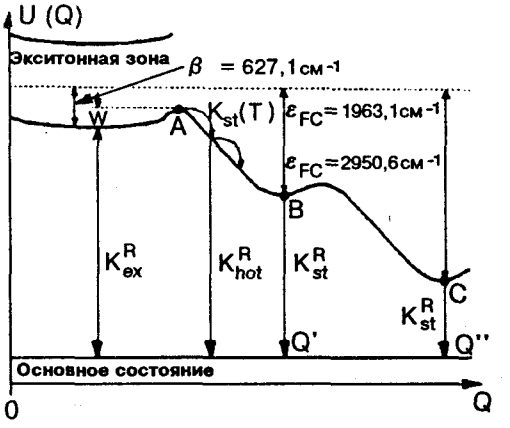

Рис. 4. Схема адиабатического потенциала, отражающая автолокализацию экситонов в J-агрегатах. w — величина потенциального барьера автолокализации; K^R_{ex} — константа излучательной релаксации свободных экситонов; K^R_{hot} — константа излучательной релаксации из «горячего» АЛС; $K_{st}(T)$ — зависящая от температуры константа автолокализации экситонов; K^R_{st} — константа излучательной релаксации из АЛС.

выбор ε_{FC}. На рис. 4 показана однокоординатная схема адиабатического потенциала возбужденного состояния с двумя минимумами, соответствующими двум максимумам в спектрах низкотемпературной люминесценции, а также приведены параметры β и ε_{FC}. (В действительности адиабатический потенциал может зависеть от нескольких координат и его минимумы могут соответствовать разным координатам.) Полагая $\omega_D \sim 50$ см$^{-1}$, что характерно для молекулярных кристаллов, получаем оценку параметров Λ и λ для минимумов B и C: $\Lambda_B = 3{,}13$, $\lambda_B = 0{,}24$ и $\Lambda_C = 4{,}7$, $\lambda_C = 0{,}4$. В обоих случаях выполняется как условие автолокализации, так и условие существования достаточно легких свободных экситонов. Отсюда следует возможность сосуществования свободных и автолокализованных экситонов, что и наблюдается в эксперименте. Полосу с $\lambda_{max} = 580{,}1$ нм (рис. 2) следует отнести к свечению свободных экситонов, а две полосы с $\lambda_{max} = 624$ нм и $\lambda_{max} = 665$ нм — к свечению автолокализованных экситонов.

Для сосуществования свободных и автолокализованных экситонов необходим разделяющий их потенциальный барьер, показанный на рис. 4. Прозрачность барьера D можно оценить из соотношения

$$D \approx \frac{S_{ex}}{S_{st}\, \omega_D\, \tau_{ex}}, \qquad (2)$$

где S_{ex} — площадь полосы люминесценции свободных экситонов; S_{st} — площадь полосы люминес-

ценции автолокализованных экситонов; τ_{ex} — время затухания люминесценции свободных экситонов.

Используя спектр люминесценции, приведенный на рис. 2,*б*, и соответствующие значения для $\omega_D \sim 50\ \text{см}^{-1}$ и $\tau_{ex} \sim 10^{-10}$ с [5,7], получаем $D = 2 \cdot 10^{-3}$. Барьер автолокализации оказывается небольшим в сравнении с трехмерным случаем, реализующимся, например, в кристаллах инертных элементов [9]. В соответствии с континуальной теорией Рашбы [10], относящийся к предельному случаю экситонов большого радиуса барьер автолокализации в одномерном случае вообще отсутствует. Однако эта теория не применима для *J*-агрегатов хино-2-монометин цианина, поскольку предполагаемый радиус автолокализованного возбуждения [5] оказывается порядка межмолекулярного расстояния.

Температурная трансформация спектра люминесценции, показанная на рис. 2,*б,в*, определяется соотношением двух характерных скоростей: скорость высвечивания K^R_{hot} экситонов, не достигших точки *B* на кривой адиабатического потенциала (рис. 4), и скорость их автолокализации $K_{st}(T)$. Причем последняя зависит от температуры. При низкой температуре (рис. 2), когда $K^R_{hot} > K_{st}(T)$, электронные возбуждения не успевают достигнуть точки *B* за радиационное время жизни. Поэтому максимум в спектре люминесценции, соответствующий накоплению возбуждений в точке *B*, не образуется. При более высокой температуре (рис. 2,*б,в*), когда $K^R_{hot} < K_{st}(T)$, максимумы свечения, соответствующие точкам *B* (рис. 2,*б*) и *C* (рис. 2,*в*), успевают сформироваться.

Сложный закон затухания свечения в широкой полосе люминесценции (рис. 2,*а*), а также зависимость параметров затухания от частоты в пределах полосы люминесценции обусловлены тем, что количество возбуждений в каждой спектральной точке и соответствующей точке на кривой адиабатического потенциала (рис. 1) определяется как их распадом со скоростями K^R_{hot} и $K_{st}(T)$, так и поступлением возбуждения в эту точку с более высоких уровней (рис. 4). Соотношение между скоростями этих трех процессов существенно меняется вдоль кривой адиабатического потенциала и приводит к спектральной зависимости параметров, характеризующих затухание люминесценции (рис. 3). Наблюдаемый сложный закон затухания свечения в пределах всей полосы люминесценции (рис. 2,*а*) означает, что полное термодинамическое равновесие между подсистемой ядер и электронных возбуждений не успевает установиться в течение радиационного времени жизни.

Выводы

Таким образом, соотношение параметров Λ и λ для *J*-агрегатов хино-2-монометин цианина указывает на сосуществование автолокализованных и свободных экситонов, которое и наблюдается экспериментально. Сложный характер кинетики свечения отражает незавершившийся процесс установления термодинамического равновесия между ядерной подсистемой и электронными возбуждениями. В дальнейшем представляется актуальным выяснить микроскопические механизмы автолокализации экситонов в *J*-агрегатах и установить структуру АЛС.

1. J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* 102, 6362 (1995).
2. K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa, and T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* 218, 67 (1994).
3. A. A. Muenter, D. V. Brumbaugh, J. Apolito et. al., *J. Chem. Phys.* 96, 2783 (1992).
4. Ю. В. Малюкин, О. Г. Товмаченко, *Письма в ЖЭТФ* 53, 385 (1993).
5. Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко, *ЖЭТФ* 107, 112 (1995).
6. А. А. Ищенко, М. А. Кудинова, Ю. В. Малюкин, О. Г. Товмаченко, *УФЖ* 60, 661 (1994).
7. А. А. Ищенко, М. А. Кудинова, Ю. В. Малюкин, О. Г. Товмаченко, *УФЖ* 39, 910 (1994).
8. Э. И. Рашба, *Известия АН СССР, сер. физ.* 40, 1793 (1976).
9. А. М. Ратнер, И. Я. Фуголь, *ФНТ* 19, 322 (1993).
10. С. В. Иорданский, Э. И. Рашба, *ЖЭТФ* 74, 1872 (1978).

Peculiarities of low-temperature self-trapping of excitons in one-dimensional molecular chains (*J*-aggregates)

Yu. V. Malyukin, V. P. Seminozhenko, and O. G. Tovmachenko

The peculiarities of self-trapping of excitons in *J*-aggregates of quino-2-monomethin cyanine are discussed. The parameters are defined which characterize the exciton-phonon-interaction.