Физика низких температур, 1997, т. 23, № 4, с. 476–478

Разрешенные во времени спектры свечения J-агрегатов с экситонными ловушками

Ю. В. Малюкин

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

Статья поступила в редакцию 29 декабря 1996 г, после переработки 23 января 1997 г.

На основании экспериментального исследования разрешенных во времени низкотемпературных спектров свечения доказана возможность сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в одномерных молекулярных цепочках (J-агрегатах).

На основі експериментального дослідження дозволених у часі низькотемпературних спектрів світіння доказано можливість існування вільних і автолокалізованих екситонів в одновимірних молекулярних ланцюжках (J-агрегатах).

PACS: 78.55.Kz

Центральный вывод адиабатической теории автолокализации экситонов для $1D$ систем состоит в том, что для любого типа экситон-фононной связи переход свободного экситона в деформирующее состояние происходит без преодоления барьера автолокализации и, следовательно, отсутствует альтернатива между зонными и автолокализованными состояниями экситона [1]. Однако эксперименты [2,3] указывают на то, что в одномерных молекулярных цепочках (J-агрегатах) наблюдается свечение свободных и автолокализованных экситонов. Учитывая принципиальный характер сложившегося противоречия, представляется немаловажным провести сравнительный анализ люминесцентных характеристик полосы свечения автолокализованных экситонов и полосы свечения реальных экситонных ловушек, а также выяснить влияние ловушек на люминесценцию свободных экситонов. Часть работы в этом направлении уже сделана [4]. Для получения J-агрегатов в [4] использовались молекулы хино-2-монометин цианина (S120), аналогичные тем, что и в [2,3], а в качестве экситонных ловушек — молекулы 1-метил-1′-октадецил-2,2′- цианина (ДТП). В [4] было показано, что при соотношении S120 : ДТП = 500:1 наблюдается эффективный перенос энергии экситонных возбуждений J-агрегатов S120 на ловушки.

В настоящей работе исследованы спектры свечения, разрешенные во времени, J-агрегатов S120, содержащих экситонные ловушки, а также кинетика свечения экситонных ловушек.

Объекты исследования и методика их приготовления идентичны представленным в [2-4].

Стационарный спектр низкотемпературной люминесценции J-агрегатов S120 с ловушками состоял из длинноволновой полосы свечения ловушек с максимумом при $\lambda_{tr} = 674$ нм, полосы свечения автолокализованных экситонов с максимумом при $\lambda_{st} = 600$ нм и небольшого перегиба на коротковолновом крае спектра при $\lambda_{ex} = 580$ нм (рис. 1,*а*). В предварительной трактовке [4] этот перегиб был отнесен к свечению свободных экситонов, не захваченных ловушками. Это предположение полностью подтвердилось при исследовании спектров свечения, разрешенных во времени (рис. 1,*б,в,г*). Действительно, для временного окна $0–0{,}1 \cdot 10^{-9}$ с в спектре свечения (рис. 1,*б*) присутствует только коротковолновая относительно узкая полоса с максимумом при $\lambda_{ex} = 580$ нм. Эта полоса по своим характеристикам совпадает с полосой свечения свободных экситонов [2,3] в J-агрегатах без ловушек. Спектральное положение перегиба, наблюдаемого на коротковолновом крае стационарного спектра (рис. 1,*а*), совпадает с максимумом этой полосы. По мере увеличения временного окна регистрации спектра свечения и его сдвига в спектре появляются две широкие полосы (рис. 1,*в,г*). Одна из них связана со свечением ловушек, и ее максимум и полуширина остаются неизменными по сравнению со стационарным спектром (рис. 1,*а*). В то же время максимум полосы свечения автолока-

© Ю. В. Малюкин, 1997

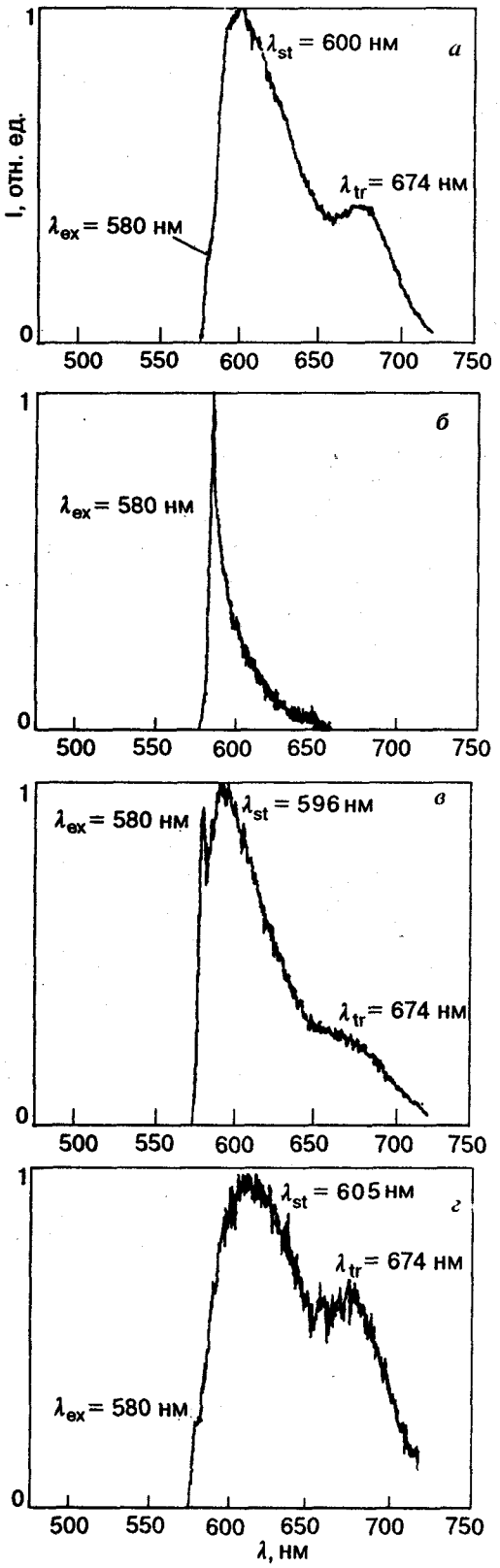

Рис. 1. Спектры люминесценции *J*-агрегатов *S*120 с ловушками ДТП в стеклующемся растворе при $T = 1{,}5$ К: при стационарном возбуждении (*а*); разрешенные во времени, временные окна $(0–0{,}1)\cdot10^{-9}$ с (*б*); $(0{,}4–1{,}4)\cdot10^{-9}$ с (*в*); $(1{,}5–3{,}5)\cdot10^{-9}$ с (*г*).

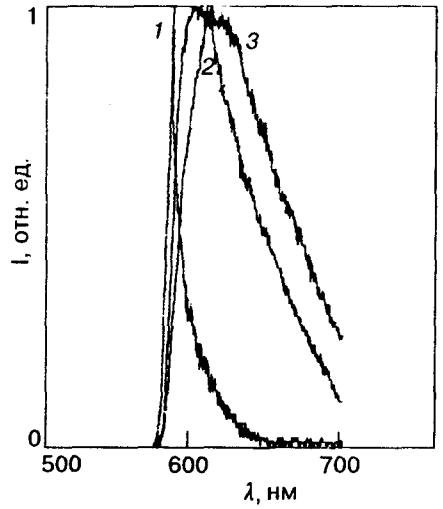

Рис. 2. Спектры люминесценции *J*-агрегатов *S*120 без ловушек при $T = 1{,}5$ К, разрешенные во времени: временные окна $(0–0{,}3)\cdot10^{-9}$ с; (*1*); $(1–2{,}9)\cdot10^{-9}$ с (*2*); $(2{,}9–5{,}9)\cdot10^{-9}$ с (*3*)

лизованных экситонов [2,3] сдвигается при увеличении и сдвиге временного окна регистрации спектра (рис. 1,*в*,*г*). Аналогичный сдвиг максимума полосы свечения автолокализованных экситонов наблюдается для *J*-агрегатов S120 без экситонных ловушек (рис. 2). Следовательно, спектральное перекрытие полос свечения ловушек и автолокализованных экситонов (рис. 1,*а*), хотя и может давать вклад в сдвиг максимума последней (рис. 1,*в*,*г*), он не является определяющим, что подтверждается спектрами, приведенными на рис. 2. Сдвиг максимума полосы свечения автолокализованных экситонов (рис. 1 и 2) происходит вследствие незавершенности процесса релаксации автолокализованного состояния [2,3].

При увеличении и сдвиге временного окна регистрации спектра свечения относительная интенсивность полосы свечения свободных экситонов падает (рис. 1,*г*) и эта полоса проявляется как перегиб аналогично стационарному спектру (рис. 1,*а*). Надо отметить, что в стационарном спектре относительная интенсивность полосы свечения свободных экситонов в *J*-агрегатах S120 без ловушек всегда превышала интенсивность полосы свечения автолокализованных экситонов [2,3]. Наблюдаемая на рис. 1,*а* обратная ситуация свидетельствует о том, что часть свободных экситонов, сохраняющих подвижность, захватывается ловушками.

Затухание свечения свободных экситонов в *J*-агрегатах S120 с ловушками происходило быстрее ($\tau \sim 5{,}0\cdot10^{-11}$ с), чем в *J*-агрегатах без ловушек ($\tau \sim 7{,}5\cdot10^{-11}$ с). Детальное исследование формы кинетической кривой не удалось провести из-за ограничений, накладываемых временным разре-

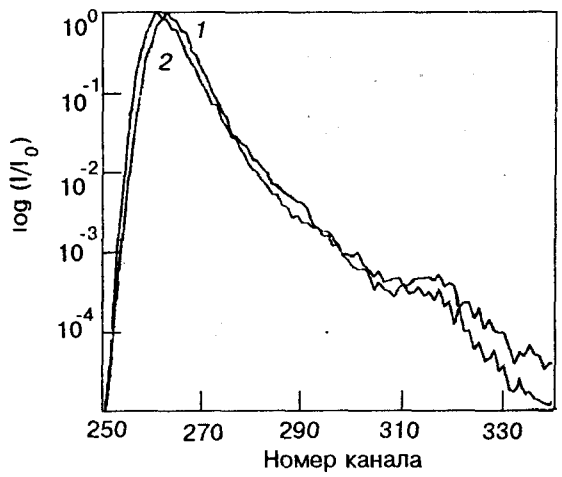

Рис. 3. Кинетика люминесценции в максимуме полосы свечения ловушек при T = 300 (*1*) и 1,5 K (*2*) (1 кан. = 98 псек).

шением используемой аппаратуры [2,3]. В полосе свечения автолокализованных экситонов (рис. 1,*а*) кинетика люминесценции имеет сложный немоноэкспоненциальный характер и зависит от спектральной точки регистрации свечения так же, как отмечалось в [2,3]. В то же время, кинетика люминесценции в полосе свечения ловушек не зависела от точки регистрации (при перемещении от максимума полосы ловушек в длинноволновую область) и также была немоноэкспоненциальной (рис. 3). Хотя свечение изолированных молекул ДТП описывалось одной экспонентой с $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$ с. Еще одна особенность кинетики свечения ловушек (рис. 3) состоит в хорошо определяемом фронте нарастания, который уменьшался при понижении температуры исследуемого образца. Если эти изменения связать с изменением константы захвата экситонов ловушками (k_{tr}), то можно получить оценки k_{tr} при разных температурах, аппроксимируя фронт нарастания кинетики свечения на основе использования системы кинетических уравнений: $k_{tr}(300\ \text{K}) = 2{,}6 \cdot 10^{11}\ \text{c}^{-1}$ и $k_{tr}(1,5\ \text{K}) = 3{,}7 \cdot 10^{11}\text{c}^{-1}$.

Таким образом, низкотемпературная полоса люминесценции J-агрегатов S120, содержащих ловушки, состоит из относительно узкой коротковолновой полосы свечения свободных экситонов, интенсивность которой потушена по сравнению с интенсивностью этой полосы для J-агрегатов S120 без ловушек вследствие захвата подвижных экситонов ловушками и широкой полосы свечения автолокализованных экситонов. Обьяснить это в рамках адиабатической теории [1] невозможно. Согласно [1], барьер автолокализации для 1D систем отсутствует при любом типе экситон-фононной связи. Это также подтверждено в [5], где было показано, что J-агрегаты обладают свойствами 1D систем. Возникает вопрос, можно ли обьяснить сосуществование свободных и автолокализованных экситонов в 1D системах без привлечения адиабатической теории автолокализации [1]? Одно из обьяснений действительно может быть найдено при неадиабатическом подходе [6], где барьер автолокализации вообще не возникает. Но его роль, по существу, выполняют высокоэнергетические, медленно релаксирующие состояния («exotic-state»), приводящие к эффекту «бутылочного горла» при релаксации экситона в автолокализованное состояние. Люминесценция из медленно релаксирующих состояний формирует узкую полосу свечения свободных экситонов, а часть возбуждений, просочившихся через «бутылочное горло», формируют полосу свечения автолокализованых экситонов.

По-видимому, окончательный выбор подхода, в рамках которого возможна непротиворечивая интерпретация экспериментальных результатов, требует глубокого и всестороннего анализа результатов эксперимента и теоретических моделей.

Работа выполнена при поддержке грантом INTAS-94-4461.

1. Э. И. Рашба, в кн.: *Экситоны*, Э. И. Рашба, М. Д. Стредж (ред.) Наука, Москва (1985).
2. Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко, *ЖЭТФ* **107**, 112 (1995).
3. Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко, *ФНТ* **22**, 442 (1996).
4. Ю. В. Малюкин, А. А. Ищенко, О. Г. Товмаченко, *Оптика и спектроскопия* **80**, 96 (1996).
5. M. A. Drobizhev, M. N. Sapozhnikov, O. P. Varnavsky, and A. G. Vitukhnovsky, *Excitonic Processes in Condensed Matter*, M. Schreiber (ed.), Kurort Gohrisch, Germany, (1996), P. 11.
6. M. Wagner and A. Kongeter, *J. Lumin* **45**, 235 (1990).

Time-resolved luminescence spectra of J-aggregates with excitons traps

Yu. V. Malyukin

Basing on studies of low-temperature time-resolved luminescence spectra, experimental evidence is given of possible coexistence of free and autolocalized excitons in one-dimensional molecular chains (J-aggregates).