

УДК 539.1

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ J-АГРЕГАТОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

О. П. Варнавский, А. Г. Витухновский, М. А. Дробижев,
И. Г. Щеблыкин, М. Н. Ушомирский¹

Проведены исследования анизотропии люминесценции J-агрегатов красителя 3,3',9-триэтил-5,5'-диэтилортикарбоцианин йодид (TDC) в замороженном растворе вода/этиленгликоль при температуре 77 К. Значения анизотропии люминесценции, близкие к теоретическому пределу ($-0,16$ при коротковолновом возбуждении и $+0,35$ при резонансном), указывают на сильную упорядоченность системы и отсутствие ферстеровского переноса возбуждения между отдельными хаотически ориентированными сегментами цепи. Впервые зафиксирована структура спектра анизотропии люминесценции внутри J-полосы, что указывает на неоднородный характер излучающих центров. Положение максимума анизотропии смещено в синюю область относительно главного максимума люминесценции. Результаты указывают на возможность релаксации возбуждения только по уровням экситонной зоны данного сегмента цепи и/или переноса энергии на соседние сегменты той же цепи, ориентация которых мало отличается от исходной.

Поляризация люминесценции непосредственно связана со структурой элементарных излучателей, их ориентацией в пространстве и процессами переноса между ними. По

¹АО НИИХИМФОТОПРОЕКТ.

Для случая хаотически ориентированных неподвижных центров люминесценции с дипольными моментами перехода излучения и поглощения под углом φ друг к другу анизотропия люминесценции задается формулой Левшина-Перрена

$$r = (3 \cos^2 \varphi - 1)/5. \quad (2)$$

Формула дает величину анизотропии $r = +0,4$ для угла $\varphi = 0^\circ$ и $r = -0,2$ для $\varphi = 90^\circ$. При промежуточных значениях угла φ анизотропия будет лежать в этих пределах, т.е. $-0,2 \leq r \leq 0,4$. Любые процессы переноса, релаксации возбуждения, изменение ориентации излучательного дипольного момента за время жизни и т.д. приводят к уменьшению абсолютного значения анизотропии по сравнению с теоретической. В частности, один акт ферстеровского переноса энергии между хаотически ориентированными центрами приводит к практически полной деполяризации люминесценции (анизотропия падает в 20 раз) [4].

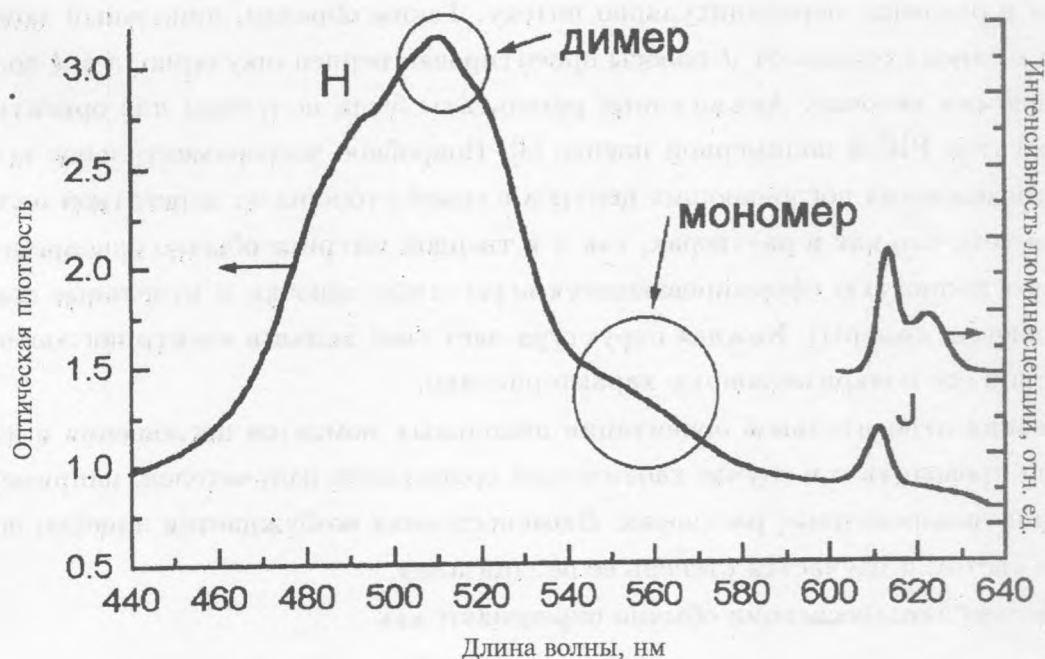


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции J-агрегатов красителя TCD при температуре 77К.

Спектры поглощения и люминесценции J -агрегатов красителя 3,3',9-триэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианин йодида (TDC) в замороженном растворе (вода/этиленгликоль 3/2) при температуре 77 K показаны на рис. 1. При данной температуре агрегатная полоса люминесценции имеет два максимума: 614 нм ("синий" пик) и 622 нм ("красный" пик). В спектре поглощения наблюдается лишь один агрегатный пик на 611 нм. Характерной особенностью спектров люминесценции агрегатов красителя TDC является немонотонная зависимость относительной интенсивности "красного" и "синего" пиков от температуры. Так, "красный" пик отсутствует в спектре люминесценции в диапазонах температур от 5 до 40 K и от 140 K и выше [5].

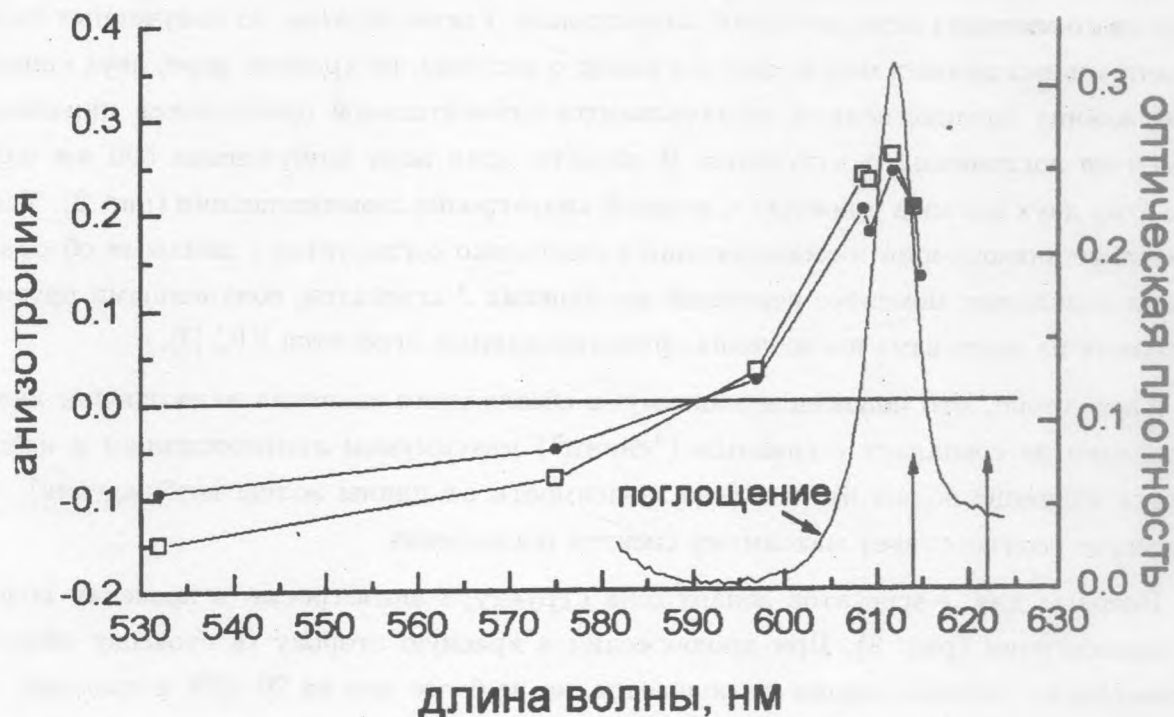


Рис. 2. Анизотропия люминесценции J -агрегатов красителя TDC в максимумах синего (квадраты) и красного (кружки) пиков при разных длинах волн возбуждения (температура 77 K).

На рис. 2 представлен спектр возбуждения анизотропии люминесценции. Длина волны возбуждения изменялась от 532 нм (возбуждение в область мономера) до 610 нм (резонансное возбуждение); значение анизотропии люминесценции измерялось в максимумах "синего" и "красного" пиков. Максимальное значение анизотропии люминесценции

при резонансном возбуждении приближается к $+0,4$, что является предельным значением для хаотически ориентированных излучателей с взаимно параллельными диполями поглощения и излучения в замороженной матрице. При возбуждении в синей области (532 нм) относительно J -полосы, анизотропия люминесценции становится отрицательной и достигает величины $-0,16$ в районе "синего" пика (предельное значение $-0,2$ для взаимно перпендикулярных диполей поглощения и испускания), что свидетельствует о практически перпендикулярной ориентации диполя поглощения к оси цепочки агрегата, совпадающей по направлению с диполем излучения (по формуле 1 анизотропии $r = 0,16$ соответствует угол $\varphi = 75^\circ$). Можно с уверенностью утверждать, что для синего возбуждения φ лежит в пределах от 75 до 90° , т.к. влияние рассеянного света лазера, оптические неоднородности образца и т.д. приводят только к уменьшению абсолютного значения отрицательной анизотропии. Таким образом, из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о наличии, по крайней мере, двух каналов возбуждения люминесценции, отличающихся относительной ориентацией дипольных моментов поглощения и излучения. В области длин волн возбуждения 590 нм наличие этих двух каналов приводит к нулевой анизотропии люминесценции (рис. 2). Такое поведение анизотропии люминесценции качественно согласуется с данными об ориентации дипольных моментов переходов поглощения J -агрегатов, полученными другими авторами из дихроизма поглощения ориентированных агрегатов PIC [3].

Характерно, что положение максимума абсолютного значения анизотропии люминесценции не совпадает с главным ("синим") максимумом люминесценции и наблюдается на длине волны 611 нм (вне зависимости от длины волны возбуждения), что примерно соответствует максимуму спектра поглощения.

Впервые для J -агрегатов обнаружена структура анизотропии в пределах полосы люминесценции (рис. 3). При продвижении в красную сторону (в стоксову область) анизотропия люминесценции уменьшается, но не более чем на $20-30\%$ в пределах люминесцентной полосы. Наличие структуры спектра анизотропии люминесценции указывает на неоднородную природу излучающих центров J -агрегатов.

Почти предельные значения анизотропии и ее слабое изменение внутри агрегатной полосы люминесценции (рис. 3) позволяет сделать вывод об отсутствии переноса возбуждения между хаотически ориентированными цепочками, т.к. в результате лишь одного акта такого переноса происходит почти полная деполяризация излучения (см. выше). Для иллюстрации сказанного предположим, что причиной уменьшения величины анизотропии люминесценции на $20-30\%$ внутри полосы излучения служит перенос

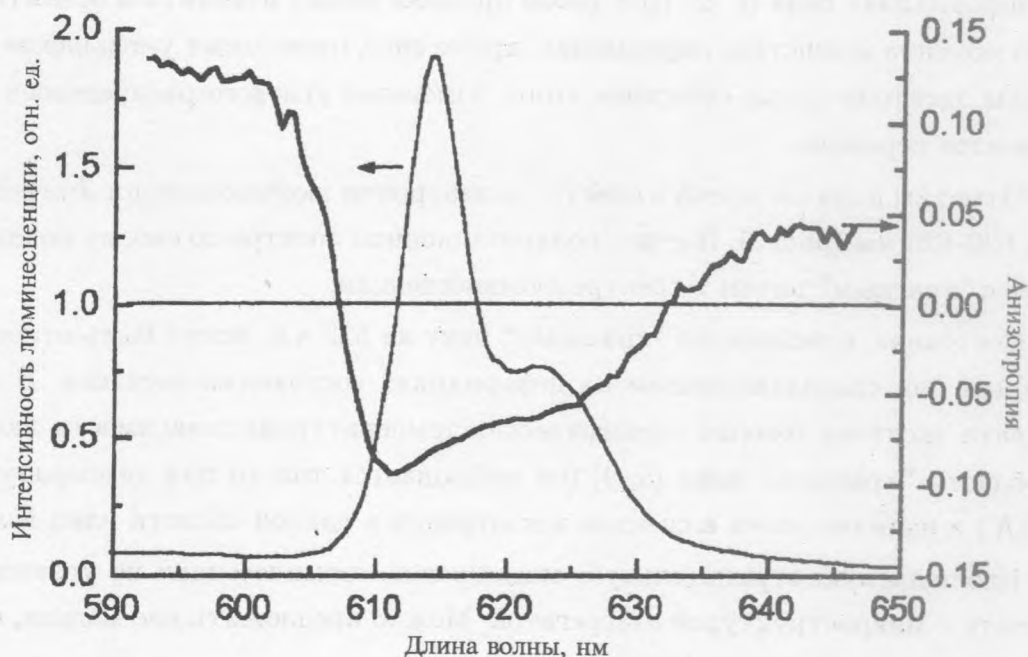


Рис. 3. Спектр анизотропии люминесценции при температуре 77 К. Длина волны возбуждения 575 нм. Хорошо заметна структура анизотропии люминесценции в пределах люминесцентной полосы.

возбуждения с вероятностью 100% на соседний сегмент цепи с другой ориентацией. При этом из формулы 2 получаем, что угол между исходным и конечным сегментами цепи должен составлять лишь около 10–15°.

Отсюда можно сделать вывод, что за время жизни экситона происходит релаксация возбуждения только по уровням энергии данного сегмента цепи или перенос энергии на соседние сегменты той же цепи, ориентация которых достаточно мало отличается от исходной.

Уменьшение анизотропии люминесценции в красной области от максимума отражает процессы релаксации экситонного возбуждения.

Мы предполагаем следующие причины уменьшения анизотропии в красной области J -полосы:

1. Миграция энергии по сегментам цепи, ориентация которых слабо отличается от первоначальной [6].

2. Захват экситона уже имеющимися дефектами или самозахват (автолокализация) на деформациях цепи [7, 8]. При таком процессе может измениться ориентация дипольного момента вследствие деформации, кроме того, происходит уменьшение когерентной длины экситона и, как следствие этого, изменение углового распределения дипольных моментов перехода.

Отметим наличие плеча в спектре анизотропии люминесценции J -агрегатов в области 620–625 нм (рис. 3). Плечо в поляризационном спектре по своему положению совпадает с "красным" пиком в спектре люминесценции.

Состояния, отвечающие "красному" пику на 622 нм, могут быть отнесены к захваченным или самозахваченным на деформациях состояниям экситона. В пользу самозахвата экситона говорит специфическая температурная зависимость люминесценции в области "красного" пика [5, 9] (он наблюдается только при температурах от 40 до 140 К) и наличие плеча в спектре анизотропии в данной области длин волн.

Наблюдаемую отрицательную анизотропию люминесценции не удастся однозначно связать с микроструктурой J -агрегатов. Можно предложить две модели, позволяющие объяснить это явление в J -агрегатах:

1. Возбуждение в синей области (532–575 нм) происходит в основном через димеры или мономеры, жестко ориентированные относительно цепи J -агрегата (дипольный момент под углом близким к 90° относительно оси), с последующим переносом энергии на агрегат.

2. Возбуждение в синей области (532–575 нм) происходит преимущественно через H -полосу, отвечающую переходам в потолок экситонной зоны [10], в то время, как J -полоса соответствует переходам на дно зоны. Дипольный момент поглощения H -полосы ориентирован перпендикулярно оси цепочки. При этом одновременное присутствие H - и J -полос в спектре поглощения может возникать только при определенном геометрическом построении цепи [10].

При образовании агрегатов TDC (появлении узкой J -полосы на 611 нм) появляется почти симметричный относительно мономера сравнительно узкий пик в области 490 нм (рис. 1), который многие авторы относят к H -полосе, исходя из вида спектра поглощения и кругового дихроизма [11, 12]. По нашим наблюдениям, заметная отрицательная анизотропия люминесценции отсутствует в агрегатных системах, не обладающих сильно выраженной H -полосой в спектре поглощения.

В пользу второй модели свидетельствуют также модельные расчеты спектра поглощения J -агрегатов красителя PIC [13], которые показали наличие полос поглощения с

синей стороны от J -полосы с дипольным моментом перехода, ориентированным перпендикулярно оси агрегатной цепочки.

Что касается первой модели, то она требует наличия в замороженных растворах J -агрегатов димеров или мономеров, жестко связанных с агрегатной цепочкой, сохраняющих, однако, практически неизменным свой спектр поглощения. Это довольно трудно предположить, поскольку явление отрицательной анизотропии поглощения [2, 3, 12] или люминесценции (настоящая работа) наблюдается для различных по молекулярной структуре красителей. Кроме того, для некоторых красителей эта модель плохо согласуется со спектром возбуждения люминесценции J -агрегатов [11] (несмотря на наличие одновременно с H -полосой сильной димерной полосы в спектре поглощения).

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект 93-02-3656) и INTAS (проект 93-85) за финансовую поддержку работы и благодарят проф. М. Ван дер Авераера (Leuven, Belgium) за стимулирующие обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F i d d e r H., K n o e s t e r J., and W i e r s m a D. A. J. Chem. Phys. **95**, 7880 (1991).
- [2] S c h e i b e G., in: Optische Anregung organischer Systeme. Verlag Chemie, Weinheim, 1966, p. 109.
- [3] M i s a w a K., O n o H., M i n o s h i m a K., and K o b a y a s h i T. J. of Luminescence, **60** & **61**, 812 (1994).
- [4] Г а л а н и н М. Д. Труды ФИАН, **5**, 339 (1950).
- [5] D r o b i z h e v M. A., S a p o z h n i k o v M. N., V a r n a v s k y O. P., V i t u k h n o v s k y A. G., and A r g y r a k i s P. Jap. J. of Appl. Phys., **34**, Suppl. 34-1 (1995).
- [6] K i m Y. R., L e e M., T h o r n e J. R. G., H o c h s t r a s s e r R. M. and Z e i g l e r J. M. Chem. Phys. Letters, **145**, 75 (1988).
- [7] Р а ш б а Э. И., в кн. "Экситоны", под ред. Э. И. Рашба и М. Д. Стерджа, М., Наука, 1985, гл. 13.
- [8] М а л ю к и н Ю. В., С е м и н о ж е н к о В. П., Т о в м а ч е н к о О. Г. ЖЭТФ, **107**, 812 (1995).
- [9] S u m i H. and T o y o z a w a Y. J. Phys. Soc. Jpn., **31**, 342 (1971).
- [10] M c R a e E. G., and K a s h a M. J. Chem. Phys., **28**, 721 (1958).

- [11] H a d a H., H o n d a C., and T a n e m u r a H. Photographic Science and Engineering, **21**, N 2, 83 (1977).
- [12] H o n d a C., H a d a H. Photographic Science and Engineering, **21**, N 2, 91 (1977).
- [13] S c h e r e r P. O. J. and F i s c h e r F. Chem. Phys., **86**, 269 (1984).

Поступила в редакцию 11 сентября 1995 г.