

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ J-АГРЕГАТОВ И КРИСТАЛЛОВ АМФИФИЛЬНОГО АНТРОПИРИМИДИНА

© Ю.П.Пирятинский, О.В.Яцун

Институт физики Академии наук Украины,
252650, Киев, Украина
(Поступила в Редакцию 16 марта 1995 г.)

Исследуются кристаллы и пленки Ленгмюра-Блоджетт амфифильной производной антропиримидинового красителя. Спектры отражения и разрешенной во времени флуоресценции ленгмюровских пленок сравниваются с поляризованными спектрами отражения и флуоресценции кристаллов красителя. В спектрах флуоресценции пленок наблюдаются эксимероподобные конформации с характерной зависимостью между стоксовым сдвигом и временем жизни излучения. В кристаллах названные конформации реализуются уже в основном состоянии. Подобие спектров кристалла и пленки указывает на то, что упорядочение возбужденных молекул красителя вдоль длинной оси J -агрегата аналогично упаковке молекул в кристалле вдоль b -кристаллографического направления. Оценено минимальное количество молекул в J -агрегате.

Исследование низкоразмерных самоорганизующихся молекулярных объектов — J -агрегатов — представляет значительный интерес с точки зрения как фундаментальной теории конденсированного состояния, так и возможных применений в сфере новейших технологий. J -агрегат можно представить как низкоразмерный ансамбль когерентно-связанных молекул. Составляющие такой агрегат молекулы взаимодействуют с излучением когерентно, что приводит к согласованному колебанию электронной плотности отдельных молекул и делокализации электронного возбуждения. Хотя имеется обширный экспериментальный материал по J -агрегации, неясными остаются даже наиболее общие вопросы рассматриваемого явления, как-то: структура и число молекул в агрегате. Разные авторы предлагают свои значения порядка агрегации, которые изменяются от единиц $[1-4]$ до десятков $[5,6]$, сотен $[7,8]$ и даже десятков тысяч $[9]$ молекул.

В предыдущих работах $[10-12]$ мы исследовали J -агрегацию молекул производной антропиримидинового красителя в растворах и пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). При переходе от разбавленного раствора антропиримидина (АП) к ЛБ-пленкам наблюдали «красный» сдвиг и сужение J -полосы, а также ряд других типичных для J -агрегации явлений, например: сужение J -полосы при понижении температуры, уменьшение времени жизни флуоресценции агрегатов при понижении температуры и повышении интенсивности воз-

буждающего излучения, возбуждение аномально высокой поляризуемости J -агрегатов [12]. В настоящей работе рассмотрена взаимосвязь спектральных, кинетических и структурных свойств J -агрегатов в ЛБ-пленке АП с электронными спектрами и структурными особенностями кристаллов таких же молекул.

1. Методика и результаты экспериментов

Амфифильная молекула красителя АП (рис. 1) состоит из обладающей сильной флуоресцентной способностью антроновой группы, пиримидиновой, дифинильной групп, а также двух алкильных цепочек C_4H_9 и C_8H_{17} , которые крепятся к антроновой и дифинильной группам молекулы соответственно. Кристалл выращен путем медленного охлаждения насыщенного раствора АП. Кристалл АП представляет собой плоскую пластинку игольчатой формы. Характерные размеры кристаллов составляли примерно $5000 \times 300 \times 30 \mu m$. В работе исследовались спектры отражения и флуоресценции кристалла и ЛБ-пленки АП. Измерения проводились при комнатной температуре.

На рис. 2 показаны спектры отражения (1), интегральной (2) и разрешенной во времени (2.1-2.3) флуоресценции ЛБ-пленки АП при температуре $T = 77$ К. Наиболее интенсивная полоса в спектре 1 имеет максимум при 530 nm и связана с отражением возбуждающего излучения J -агрегатами [10]. Спектр 2 отображает несколько излучательных состояний ЛБ-пленки, которые отчетливо проявляются при определенных временах задержки t_d регистрации флуоресценции относительно максимума лазерного импульса возбуждения. При $t_d = -5$ ns максимум спектра флуоресценции расположен при $\lambda = 570$ nm (спектр 2.1). При больших временах задержки $t_d = 20$ ns в спектре ЛБ-пленки проявляется главным образом излучательное состояние при $\lambda = 610$ nm (спектр 2.2). На спектре 2.3, зарегистрированном при $t_d = 1 \mu s$, проявляется состояние с максимумом излучения при $\lambda = 630$ nm.

На рис. 3 приведены спектры отражения (1, 2) и флуоресценции (3) кристалла АП, поляризованные вдоль длинной оси кристалла. Спектральные переходы кристалла проявляются одновременно в обоих спектрах. Однако заметно, что разные участки кристалла АП характеризуются преобладанием определенных спектральных состояний. Например, в спектре 1 наиболее интенсивные электронные переходы рас-

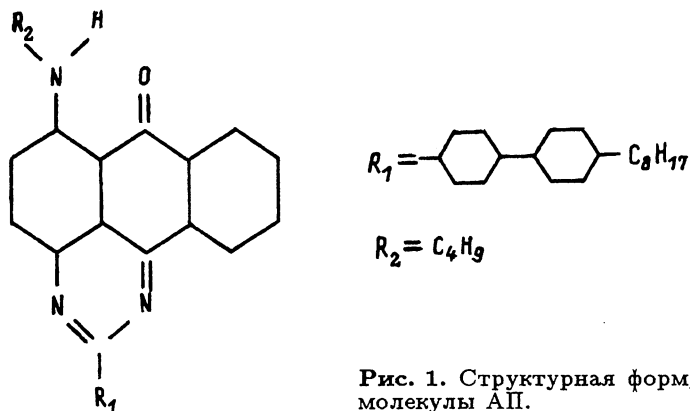


Рис. 1. Структурная формула молекулы АП.

положены при $\lambda = 530$ и 570 nm, тогда как в спектре 2 отчетливо выделяются полосы отражения с максимумами при 605, 630, 670 и 700 nm. Спектр 3 содержит две интенсивные полосы флуоресценции с максимумами при 570 и 690 nm.

2. Обсуждение

Сравнивая рис. 2 и 3, можно заметить, что состояния, которые проявляются в спектрах ЛБ-пленки, имеют место и в кристаллах АП. При сравнении спектров следует принять во внимание возможность небольшого энергетического сдвига полос отражения относительно бесфононных полос поглощения и излучения, который предусматривает феноменологическая теория отражения. На рис. 3 помимо общих с ЛБ-пленкой спектральных переходов с максимумами при 530, 570, 610 и 630 nm в длинноволновой области спектра проявляются чисто кристаллические состояния. Обсудим вначале природу коротковолновых «общих» состояний в ЛБ-пленке и кристалле АП.

В работах [10–12] спектральный переход при 530 nm связывался с образованием в ЛБ-пленке *J*-агрегатов. То, что аналогичное состояние проявляется в кристалле АП, подтверждает кристаллическую упорядоченность амфифильных молекул в *J*-агрегате. Здесь имеется в виду, что стопкообразование (стекинг) молекул вдоль длинной оси *J*-агрегата аналогичен упаковке молекул АП вдоль *b*-кристаллографического направления в кристалле. В связи с этим *J*-агрегат в ЛБ-пленке можно рассматривать как одномерный кристалл.

Состояния при 570, 610 и 630 nm также можно связать с *J*-агрегатами, которые, однако, образуются не в основном состоянии, а в возбужденном. Эти агрегаты имеют больший сдвиг в длинноволновую сторону спектра относительно молекулярного перехода и большие времена затухания флуоресценции. Так, агрегат с максимумом

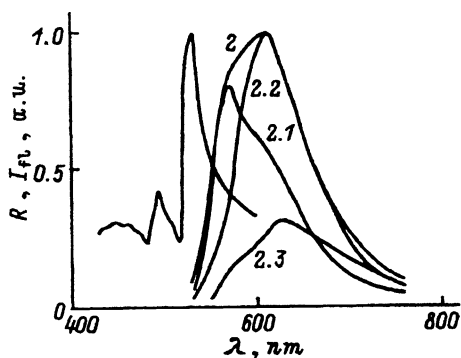


Рис. 2. Спектры отражения (1), интегральной (2) и разрешенной во времени (2.1–2.3) флуоресценции ЛБ-пленки АП при температуре $T = 77$ К.

Разрешенные во времени спектры зарегистрированы при следующих временах задержки t_d относительно максимума лазерного импульса: -5 ns (2.1), 20 ns (2.2) и 1 μ s (2.3).

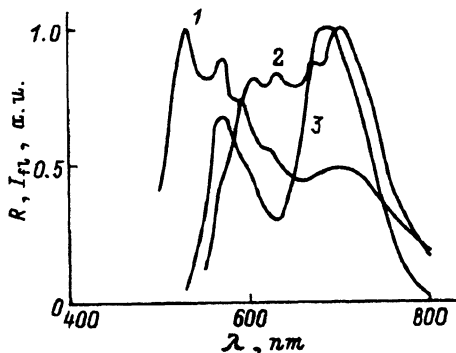


Рис. 3. Спектры отражения (1, 2) и интегральной флуоресценции (3) кристалла АП, поляризованные вдоль длинной оси кристалла.

Спектры 1 и 2 отвечают отражению различных участков кристалла, параллельных его длинной оси. Спектры зарегистрированы при комнатной температуре.

флуоресценции при $\lambda_1 = 570$ nm характеризуется стоксовым сдвигом $\Delta\nu_1 = 2220$ cm^{-1} и временем излучательной релаксации $\tau_1 = 3.7$ ns. Агрегат с максимумом флуоресценции при $\lambda_2 = 610$ nm имеет следующие характеристики: $\Delta\nu_2 = 3370$ cm^{-1} и $\tau_2 = 5.4$ ns, а состояние при $\lambda_3 = 630$ nm испытывает «красный» сдвиг $\Delta\nu_3 = 3890$ cm^{-1} и проявляется при больших временах задержки.

Подобные спектрально-кинетические особенности наблюдались в аморфных пленках антрацена, полученных вакуумным напылением на подложку при $T = 80$ K [13]. Заметим, что в нашем случае спектральные свойства молекулы АП определяются ее головной частью — антроном, который является производной антрацена. В [13] описано спектральное поведение эксимеров антрацена, которые имеют три типа конформаций. Эти конформации отличаются степенью перекрытия и взаимной ориентацией длинных осей молекул в эксимерной паре. Эксимер антрацена первого типа с параллельной ориентацией длинных осей молекулы и частичным перекрытием двух бензольных колец имеет стоксов сдвиг $\Delta\nu_1 = 2600$ cm^{-1} и время затухания флуоресценции $\tau_1 = 10$ ns. В эксимере второго типа длинные оси молекул расположены под углом 30° , и имеет место частичное перекрытие двух бензольных колец. При этом $\Delta\nu_2 = 3500$ cm^{-1} и $\tau_2 = 36$ ns. Эксимер третьего типа с параллельной ориентацией длинных осей и частичным перекрытием трех бензольных колец характеризуется $\Delta\nu_3 = 4400$ cm^{-1} и $\tau_3 = 165$ ns. Как и в случае АП, увеличение стоксового сдвига $\Delta\nu$ сопровождается ростом τ . В [13] повышение $\Delta\nu$ связывается с увеличением взаимодействия между парами молекул в эксимерах трех типов. Увеличение τ приписано повышению запрета на спектральный переход в эксимере по мере усиления взаимодействия между центросимметричными молекулами антрацена с параллельными дипольными моментами.

В случае АП систему дискретных состояний в спектрах ЛБ-пленки можно связать либо с наличием различных конформаций у J -агрегатов, которые образуются в возбужденном состоянии, либо с однотипными J -агрегатами, которые отличаются лишь числом молекул. В [14–16] приведено следующее выражение для величины сдвига полосы поглощения молекулярного ассоциата из N параллельно расположенных молекул по отношению к полосе мономера:

$$\Delta E_N = E_a - E_m = \frac{4(N-1)}{N} \frac{M^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta), \quad (1)$$

где E_a, E_m — энергии возбужденного состояния ассоциата и мономера соответственно, M — дипольный момент перехода молекулы, r — расстояние между молекулами, Θ — угол наклона дипольного момента молекулы относительно оси агрегата. Из формулы виден дискретный характер энергетического спектра ансамбля из агрегатов различной длины. Причем спектр энергетических состояний J -агрегатов с разным числом молекул является сходящимся в сторону меньших энергий. Если в эту формулу подставить величину «красного» сдвига для полосы при $\lambda_n = 570$ nm и необходимые параметры, приведенные в [10], то получим $N \sim 1.2$. Значит, формула (1) неприменима для нашего случая, так как величины смещения в длинноволновую область спектра намного превышают значения смещения, вызванного присоединением

к агрегату дополнительных молекул. Известно, что спектральные полосы агрегатов с $N > 4$ сливаются в одну сплошную полосу и становятся неразличимыми [17]. Таким образом, будем считать, что проявляющиеся на рис. 2 эксимерные состояния связаны с присутствием в ЛБ-пленке АП J -агрегатов с различными конформациями.

Можно предположить, что расположение соседних молекул в J -агрегатах с эксимерным поведением подобно конформациям соответствующих эксимеров антрацена. Тот факт, что в состав J -агрегатов входит большее число молекул, чем в эксимер, не должен существенно сказаться на спектральных свойствах агрегатов, так как «многократная» добавка к энергии эксимерных состояний мала [17]. Наличие в антроне атома кислорода с электронно-акцепторными свойствами отразится на спектральных и кинетических характеристиках эксимероподобных J -агрегатов. В результате стоковых сдвигов и времена жизни флуоресценции для трех конформаций агрегатов АП и антрацена будут отличаться. В эксимерной паре антрацена молекулам ничто не мешает сближаться. Следовательно, для случая антрацена можно ожидать относительно больших стоковых сдвигов $\Delta\nu$. С другой стороны, молекулы антрацена центросимметричны, и ван-дер-ваальсово взаимодействие вызывает компенсацию параллельных дипольных переходов в эксимерной паре. Запрет оптических переходов в эксимере антрацена обуславливает большие времена жизни флуоресценции τ . Наличие полярной части в молекуле АП (атом кислорода антрона и нецентросимметричность этой молекулы) должно проявиться в ее оптических свойствах следующим образом. Кулоновское отталкивание полярных частей АП препятствует сближению и взаимодействию молекул в агрегате. Следовательно, для эксимеров АП величины $\Delta\nu$ должны быть меньше. Примесь некоторого статического дипольного момента к оптическим переходам в агрегатах АП (другими словами, появление выделенного направления в колебании электронной плотности) заставляет соседние молекулы колебаться в фазе. Снятие запрета на оптические переходы приводит к более низким значениям τ . Именно такое соотношение между величинами $\Delta\nu$ и τ для соответствующих конформаций антрацена и АП наблюдается в эксперименте (см. выше).

Осталось выяснить природу сугубо кристаллических состояний, которые проявляются на рис. 3 в длинноволновой области спектра. Они характеризуются большим «красным» сдвигом $\Delta\nu \sim 5300 \text{ cm}^{-1}$ и сильным межмолекулярным взаимодействием. Эти особенности указывают на малое расстояние между соседними молекулами вдоль b -оси в кристалле АП и сильное перекрытие молекулярных плоскостей. Существенное сближение молекул АП может иметь место при условии компенсации их статических дипольных моментов. Это может произойти при реализации такой кристаллической конформации, тогда соседние молекулы АП ориентированы навстречу друг другу, а длинные углеводородные хвосты направлены в противоположные стороны. Такая ориентация молекул невозможна в ЛБ-пленке X -типа, когда алкильные заместители ориентированы в одну сторону.

На рис. 4 показаны все четыре типа конформаций, которые имеют место в ЛБ-пленке и кристалле АП. Первые три конформации реализуются в ЛБ-пленке лишь в возбужденном состоянии и проявляют эксимероподобные спектральные свойства. Такие эксимерные J -агрегаты могут возникать либо при взаимодействии между моле-

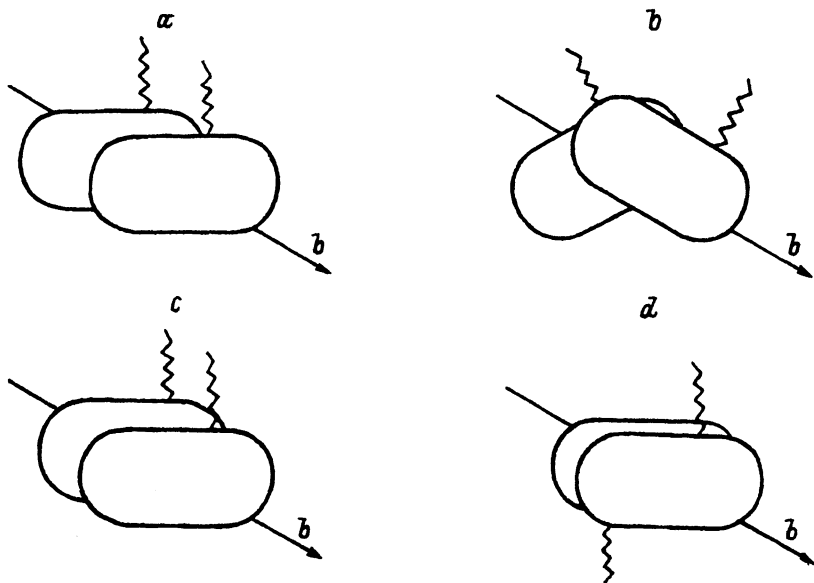


Рис. 4. Схема возможного расположения соседних молекул АП вдоль длинной оси J -агрегатов в случае ЛБ-пленки (а-с) и вдоль b -кристаллографического направления в кристалле (а-д).

Молекула АП изображена схематически: только ее антроновая часть и длинный алкильный хвост.

кулами, которые в основном состоянии не взаимодействуют, либо в результате конформационной перестройки J -агрегата. Последний существует уже в основном состоянии и проявляется в отражении при 530 nm. Вероятно, имеет место передача энергии от высокоэнергетических к низкоэнергетическим эксимерным состояниям. Организация молекул вдоль b -оси кристалла АП подобна вышеописанным конформациям. Однако в кристалле реализуется еще одна, чисто кристаллическая, конформация с наиболее плотной упаковкой молекул. То, что интенсивность одних и тех же полос отражения в разных частях кристалла отличается (рис. 3), говорит о том, что разные области кристалла характеризуются различной преобладающей упаковкой.

Важной задачей исследования J -агрегации является определение числа молекул N в агрегате. Способы оценки N основываются на изменении спектральных и кинетических свойств вещества при агрегации. Так, при переходе от молекулярных растворов АП к ЛБ-пленкам происходило уменьшение времени жизни флуоресценции красителя от $\tau_0 = 112$ ns для мономеров до $\tau(T = 77 \text{ K}) = 3.7$ ns при температуре $T = 77 \text{ K}$ для агрегатов, излучающих при 570 nm [10]. Уменьшение температуры измерений приводило к дальнейшему уменьшению времени жизни излучения J -агрегатов ($\tau(T = 5 \text{ K}) \sim 2$ ns [11]). Считается, что уменьшение времени жизни или увеличение скорости флуоресценции J -агрегата по сравнению с отдельной молекулой обусловлено резонансным взаимодействием составляющих ассоциат молекул и делокализацией электронного возбуждения по N молекулам агрегата. Число N отражает степень упорядоченности J -агрегата. Скорость излучательной релаксации линейных ассоциатов или скорость сверхизлуче-

ния из k -го состояния экситонной зоны агрегата Γ_k при низких температуре и уровне возбуждения выражается следующим образом [7]: при нечетных k

$$\Gamma_k = \frac{\gamma}{2} \frac{8}{(k\pi)^2} (N + 1), \quad (2)$$

а при четных k $\Gamma_k = 0$, где γ — скорость флуоресценции мономера, k — номер излучающего состояния в экситонной зоне, N — число молекул в J -агрегате. Здесь будем считать, что в излучении принимает участие только уровень $k = 1$ — дно экситонной зоны. После упрощений связь между временами излучательной релаксации τ ($\tau = 1/\Gamma$) мономера τ_0 , агрегата τ_a и числом молекул в J -агрегате задается следующим простым выражением [5,18]: $\tau_a = \tau_0/0.81N$. Таким образом, для слущая J -агрегата АП в ЛБ-пленке, излучающего при $\lambda = 570$ nm, имеем $N_{570}(T = 77 \text{ K}) = 3.7$ при азотной температуре и $N_{570}(T = 5 \text{ K}) = 6.8$ при гелиевой.

Теперь применим другой способ оценки числа молекул в J -агрегате, основанный на уменьшении полуширины полосы поглощения ассоциата с максимумом при 530 nm [10,11]. Узость J -полосы также объясняется резонансным взаимодействием агрегированных молекул. Неоднородная ширина экситонных уровней при отсутствии межпозиционной корреляции неоднородностей в $N^{1/2}$ раз меньше, чем неоднородная ширина молекулярного уровня [19]. Полуширина молекулярного перехода $\Delta\nu_0 = 980 \text{ cm}^{-1}$, для агрегатов АП при азотной и гелиевой температурах получено $\Delta\nu_{530}(T = 77 \text{ K}) = 430 \text{ cm}^{-1}$ и $\Delta\nu_{530}(T = 5 \text{ K}) = 400 \text{ cm}^{-1}$. Таким образом, имеем $N_{530}(T = 77 \text{ K}) = 5.2$, $N_{530}(T = 5 \text{ K}) = 6$. Занижение значений N при более высоких температурах связано с ограничениями теорий, которые используются для определения N : с одной стороны, с температурным заселением экситонных уровней $k = 2, 3, \dots$, а с другой — с однородным (фононным) уширением J -полосы благодаря повышению вероятности непрямых переходов. Таким образом, J -агрегаты, имеющие максимумы спектральных переходов при $\lambda = 530$ и 570 nm, состоят из шести-семи молекул. Приведенные значения N следует рассматривать как минимальные.

Изложенные результаты позволяют сделать следующие выводы. Корреляция спектральных свойств двух фаз конденсированного состояния (ЛБ-пленки и кристалла АП), по-видимому, обусловлена подобием их молекулярной организации. Действительно, в молекулярных кристаллах взаимодействие вдоль кристаллографического направления с традиционно слабое. В кристалле АП взаимодействие молекул вдоль a -направления ослаблено стерическими препятствиями — алкильными хвостами. Поэтому плоскости скола кристалла параллельны b -оси. Наблюдаемое разнообразие межмолекулярного взаимодействия в кристаллах АП обусловлено, как и в случае ЛБ-пленок АП, стопкообразованием молекул вдоль b -кристаллографического направления. Если в кристаллах такие особенности молекулярной структуры обусловлены естественными причинами кристаллообразования, то для пленок методика ЛБ вносит элемент принуждения в процесс сборки молекул. В отличие от кристалла дальний порядок в J -агрегате распространяется на ограниченное число молекул, которые называют когерентно-связанными. В J -агрегате количество

когерентно-связанных молекул в любом направлении ограничено, тогда как в монокристалле это значение определяется только его размерами. Таким образом, под J -агрегатом следует понимать низкоразмерный сверхмолекулярный объект, который характеризуется кристаллической упаковкой и ограниченной трансляционной симметрией. Принимая во внимание малые размеры такого объекта, J -агрегат можно рассматривать как органический нанокристалл.

Список литературы

- [1] Stiel H., Daehne S., Teuchner K. J. Lumin. **39**, 6, 351 (1988).
- [2] Stiel H., Teuchner K. J. Mol. Struct. **114**, 2, 351 (1984).
- [3] Scherer P.O.J., Fischer S.F., Knapp K.W. Chem. Phys. Lett. **106**, 2, 191 (1984).
- [4] Богданов В.Л., Викторова Е.Н. Письма в ЖЭТФ **53**, 2, 100 (1991).
- [5] Малышев В.А. Опт. и спектр. **71**, 6, 873 (1991).
- [6] Dinter M. J. Chem. Phys. **80**, 5, 2914 (1984).
- [7] De Boer S., Wiersma D.A. Chem.Phys. Lett. **165**, 1, 45 (1990).
- [8] Kopainsky B., Kaiser W. Chem. Phys. Lett. **88**, 3, 357 (1982).
- [9] Sundström V., Gillbro T. J. Chem. Phys. **89**, 5, 2754 (1988).
- [10] Пирятинский Ю.П., Яцун О.В., Юдин С.Г., Палто С.П. УФЖ **38**, 11, 1697 (1993).
- [11] Пирятинский Ю.П., Яцун О.В. УФЖ **39**, 9-10, 996 (1994).
- [12] Пирятинский Ю.П., Яцун О.В. УФЖ В печати.
- [13] Hofmann J., Seefeld K.P. Mol. Phys. **37**, 3, 973 (1979).
- [14] McRae E.G., Kasha M. J. Chem. Phys. **28**, 4, 721 (1954).
- [15] Южаков В.И. Успехи химии **47**, 11, 2007 (1979).
- [16] Fujiki M., Tabei H., Kurihara I. J. Phys. Chem. **92**, 5, 1281 (1988).
- [17] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М. (1985). Т. 1. 464 с.
- [18] Spano F.C., Mukamel S. J. Chem. Phys. **91**, 2, 683 (1989).
- [19] Knapp E.W. Chem. Phys. **85**, 1, 73 (1984).