

Эффекты локализации экситонов в наноразмерных молекулярных кластерах (J-агрегатах)

С.Л. Ефимова, А.В. Сорокин, И.К. Катрунов, Ю.В. Малюкин

Институт сцинтилляционных материалов, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина

E-mail: malyukin@isma.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 19 мая 2010 г.

Анализ экспериментальных результатов по низкотемпературной селективной спектроскопии и спектроскопии одиночных J-агрегатов вскрыл иерархию экситонных состояний, которые имеют место в пределах полосы поглощения J-агрегатов, а также образуются в процессе релаксации возбужденного состояния. Для J-агрегатов, которые характеризуются значительным статическим беспорядком, на длинноволновом краю полосы поглощения обнаружены сильно локализованные экситоны, которые имеют дискретный энергетический спектр, прыжковую подвижность и не подвержены сильной релаксации. За исключением длинноволнового края, в пределах полосы поглощения J-агрегатов возбуждаются делокализованные (пространственно протяженные) экситоны, которые характеризуются когерентным экситонным транспортом и являются источником автолокализованных экситонов.

Аналіз експериментальних результатів з низькотемпературної селективної спектроскопії та спектроскопії одиночних J-агрегатів розкрив ієрархію екситонних станів, які мають місце в межах смуги поглинання J-агрегатів, а також утворюються в процесі релаксації збудженого стану. Для J-агрегатів, які характеризуються значним статичним безладдям, на довгохвильовому краї смуги поглинання виявлено сильно локалізовані екситони, які мають дискретний енергетичний спектр, стрибкову рухливість та не зазнають сильної релаксації. За винятком довгохвильового краю, у межах смуги поглинання J-агрегатів збуджуються делокалізовані (просторово протяжні) екситони, які характеризуються когерентним екситонним транспортом і є джерелом автолокалізованих екситонів.

PACS: 71.35.Aa Экситоны Френкеля и автолокализованные экситоны;

78.67.Sc Наноагрегаты, наноконкомпозиты.

Ключевые слова: J-агрегат, экситон Френкеля, статический беспорядок, локализация экситонов, автолокализованные экситоны.

1. Введение

J-агрегаты (Jelley's aggregate) обнаружены в прошлом столетии независимо друг от друга E. Jelley (1936) и G. Scheibe (1937) [1–3]. В очень редких случаях их называют S-полимеры (Scheibe's polymers) [3]. J-агрегаты принадлежат к широкому классу так называемых нековалентных молекулярных структур: мицеллы, протеины, липосомы, амилоиды и т.д. [4]. J-агрегаты представляют собой наноразмерные кластеры, построенные из линейных или замкнутых молекулярных цепочек [5–7]. В результате коллективного оптического отклика, который определяется сильным межмолекулярным взаимодействием внутри цепочек, отличительным признаком J-агрегатов является необычно узкая ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) полоса поглощения (J-полоса), сдвинутая в длинноволновую

область относительно широкой ($\sim 1500 \text{ см}^{-1}$) полосы поглощения мономеров [5–7]. Узкая полоса поглощения и сверхизлучательный распад возбужденного состояния J-агрегатов были объяснены в рамках модели одномерных (1D) экситонов Френкеля [6,8].

Значительный интерес к изучению экситонной динамики J-агрегатов обусловлен их уникальными и привлекательными свойствами. Прежде всего, J-агрегаты интересны как объекты, представляющие собой низкоразмерные 1D- и 2D-системы с сильной анизотропией [5–8]. J-агрегаты демонстрируют эффективный экситонный транспорт, подобный баллистическому распространению электронов в углеродных нанотрубках [9,10]. Аномально большое взаимодействие (расщепление Раби $\sim 250 \text{ мэВ}$) наблюдается между экситонами J-агрегатов и поверхностными плазмонами, что обу-

словливает их перспективное применение в новейших поляритонных технологиях [11]. J-агрегаты являются молекулярными квантовыми нитями, так как демонстрируют квантово-размерный эффект в виде спектрального сдвига полосы поглощения в зависимости от поперечной координаты [12]. Возможность контролировать длину делокализации экситонов делает J-агрегаты перспективными объектами для реализации алгоритма квантовых вычислений [13]. Специфическое взаимодействие между J-агрегатами и важными биологическими объектами (митохондриями, ДНК, РНК) позволяет рассматривать их в качестве перспективных люминесцентных зондов [14,15].

В случае J-агрегатов мы имеем дело с компактными, пространственно ограниченными экситонными состояниями, которые возникают под воздействием статического и динамического беспорядков [6,8]. Экситонная волновая функция делокализована в пределах десятка постоянных молекулярной цепочки и, в отличие от полупроводниковых квантовых точек, не является объектом пространственного ограничения, обусловленного физическими размерами реального J-агрегата. Механизмы образования и динамика компактных экситонов представляют общий интерес для физики конденсированного состояния. Концепция делокализации экситона играет ключевую роль в объяснении оптических, люминесцентных и транспортных свойств J-агрегатов [6,8]. Несмотря на многочисленные теоретические работы [16–23], в основном касающиеся рассмотрения эффекта локализации экситонов под действием статического беспорядка, экспериментальных работ мало и отсутствует общее понимание иерархии и свойств локализованных экситонов в J-агрегатах.

В настоящей статье приведен и проанализирован набор важных, глубоко взаимосвязанных экспериментальных данных, касающихся влияния статического беспорядка и экситон-решеточного взаимодействия на локализацию экситонов в J-агрегатах. Показано, что в J-агрегатах может возникать иерархия локализованных экситонных состояний, которые существенно различаются по своим физическим свойствам. Установлено, что экситон-решеточным взаимодействием в J-агрегатах можно управлять, изменяя степень локализации экситонов.

2. Техника эксперимента

Для получения J-агрегатов нами использованы молекулы 1-methyl-1'-octadecyl-2,2'-cyanine perchlorate (amphi-PC, рис. 1,а). J-агрегаты получались в результате спонтанной агрегации молекул в бинарных растворах диметилформамид (ДМФА)/вода, которые при низкой температуре образуют стеклующиеся матрицы хорошего оптического качества [24,25]. После агрегации молекул amphi-PC с исходной концентрацией в растворе

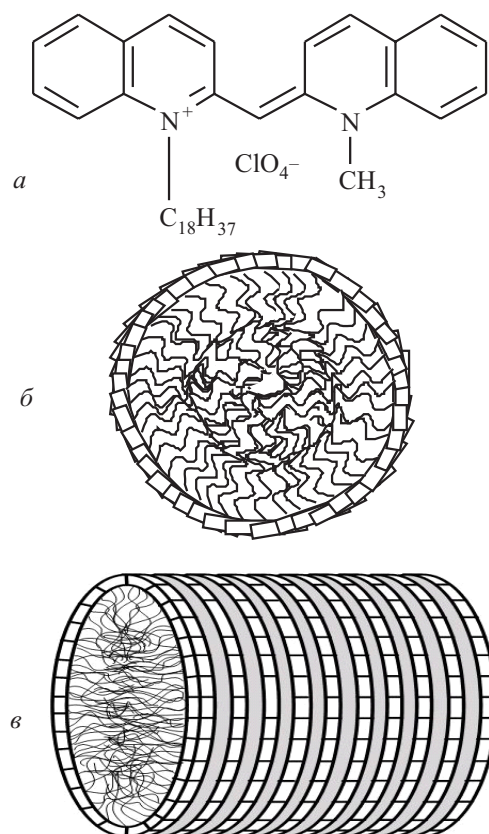


Рис. 1. Модель структуры J-агрегатов amphi-PC: структурная формула красителя (а), кольцо из молекул amphi-PC (б), цилиндрическая упаковка колец (в).

$\sim 10^{-4}$ моль/л J-агрегаты представляли собой кластеры, окруженные сольватной оболочкой, которая состояла из молекул ДМФА и воды. При такой малой исходной концентрации молекул amphi-PC J-агрегаты представляют собой полые цилиндры, образованные стопкой колец диаметром $\sim 3,5$ нм, состоящими из примерно 30 молекул красителя (рис. 1,б,в), расстояние между молекулами в кольце ~ 4 Å [26,27]. Радиус колец определяется длиной углеводородного хвоста $C_{18}H_{37}$ [26,27].

Экспериментальная техника, которая использовалась для получения спектральных характеристик J-агрегатов, описана в работах [24–27].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Введем в рассмотрение некоторые параметры, характеризующие экситонные возбуждения в J-агрегатах amphi-PC. Прежде всего, по сдвигу J-полосы относительно полосы поглощения мономеров [6,8] получаем значение интеграла переноса $\beta \sim 700$ см $^{-1}$, а следовательно, и ширину экситонной зоны $\epsilon_{ex} \sim 4\beta$ J-агрегатов amphi-PC [24,25]. Длину делокализации экситонов в J-агрегатах принято выражать через N_{coh} — число когерентно связанных мономеров [6,8]. С учетом

только статического беспорядка, который связан с флуктуациями энергии мономеров (энергетический беспорядок) и межмолекулярного интеграла переноса (топологический беспорядок), можно получить оценку протяженности экситона из сопоставления экспериментальных данных:

$$N_{\text{coh}} \approx \frac{3(\Delta\nu_{FWHM}^{\text{mon}})^2}{2(\Delta\nu_{FWHM}^J)^2},$$

где $\Delta\nu_{FWHM}^{\text{mon}}$ и $\Delta\nu_{FWHM}^J$ — ширины на полувысоте полос поглощения мономеров и J-агрегатов [8]. Пользуясь соответствующими характеристиками спектров для мономеров amphi-PIС и J-агрегатов amphi-PIС, получаем $N_{\text{coh}} \sim 25\text{--}30$ (для сравнения в J-агрегатах PIС $N_{\text{coh}} \sim 100$ [17]), что соответствует длине делокализации экситона $\sim 100 \text{ \AA}$ [28].

В общем случае экситон-фононная динамика определяется соотношением трех параметров, которые были введены Э. Рашбой [29,30]: это полуширина экситонной зоны $\sim 2\beta$, энергия релаксации решетки ε_{LR} и частота фононной моды, взаимодействующей с экситоном ω_{ph} . Экситон-решеточное взаимодействие обычно характеризуют безразмерным параметром $g = \varepsilon_{LR}/2\beta$. Идея слабого ($g < 1$) экситон-решеточного взаимодействия использовалась для объяснения температурной зависимости экситонного сверхизлучения [17] и ширины полосы поглощения J-агрегатов [18]. В случае J-агрегатов нет однозначности относительно выбора фононной моды. Рассматривались и низкочастотные матричные фононы, и оптические фононы J-агрегатов [9,10,17]. Однако в любом случае для J-агрегатов amphi-PIС выполняется условие $\varepsilon_{\text{ex}} > \omega_{\text{ph}}$, что соответствует критерию легких экситонов [25,29,30]. Сильное ($g > 1$) экситон-решеточное взаимодействие рассматривалось для объяснения автолокализации экситонов в J-агрегатах [25]. Для ряда 2D J-агрегатов, которые получают в пленках Ленгмюра-Блоджет, было установлено слабое ($g < 1$) и сильное ($g > 1$) экситон-решеточное взаимодействие [31].

3.1. Локализация экситонов под действием статического беспорядка

При гелиевой температуре рассеянием экситонов на фононах можно пренебречь и N_{coh} определяется только статическим беспорядком [8,25,28]. Основным источником статического беспорядка в J-агрегатах является их сольватная оболочка [25,28]. Согласно теоретическим представлениям, при возрастании статического беспорядка следует ожидать уширения J-полосы (N_{coh} уменьшается) и изменения ее формы [18,32]. Действительно, гетерогенная сольватная оболочка J-агрегатов amphi-PIС в замороженной матрице ДМФА/вода дает существенное уширение J-полосы ($\Delta\nu_{FWHM} \sim 380 \text{ см}^{-1}$,

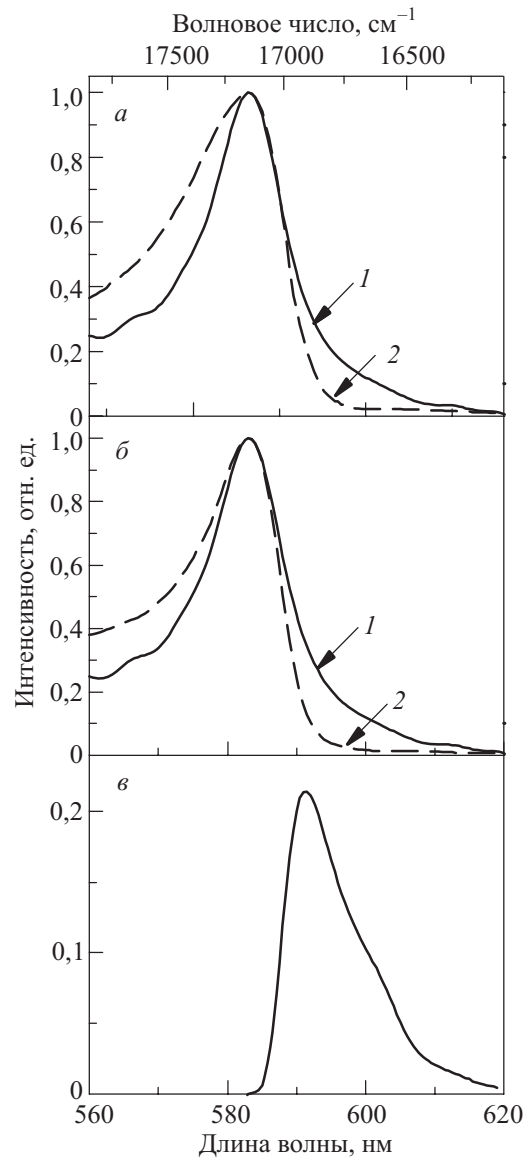


Рис. 2. Полосы поглощения J-агрегатов amphi-PIС (J-полосы) при разном содержании воды в бинарном растворе ДМФА/вода при $T = 80 \text{ K}$: 1 — 50%, 2 — 75% (а); Сравнение J-полосы (кривая 1) с полосой в спектре возбуждения люминесценции ловушки (кривая 2, $\lambda_{\text{reg}} = 680 \text{ nm}$) для J-агрегатов в растворе с содержанием воды 50% при $T = 80 \text{ K}$ (б); Полоса поглощения локализованных экситонов (в).

рис. 2,а) по сравнению с полосами поглощения J-агрегатов PIС ($\Delta\nu_{FWHM} \sim 34 \text{ см}^{-1}$), THIATS ($\Delta\nu_{FWHM} \sim 85 \text{ см}^{-1}$) и TDBC ($\Delta\nu_{FWHM} \sim 160 \text{ см}^{-1}$), которые имеют однородную сольватную оболочку [10,33,34]. Средняя флуктуация узельной энергии для J-агрегатов amphi-PIС составляет $\delta \sim 0,2\beta$, что следует из соотношения $\delta/\beta = 3\pi^2(N_{\text{coh}} + 1)^{3/2}$ [8].

Особое внимание обращает на себя медленно спадающий край J-полосы для J-агрегатов amphi-PIС с большим статическим беспорядком (рис. 2,а) [28]. При понижении степени статического беспорядка, что оп-

ределяется значительном содержании воды ($\geq 75\%$) в бинарном растворе ДМФА/вода, длинноволновый край J-полосы становится более крутым и описывается контуром Гаусса (рис. 2,а). Появление медленно спадающего длинноволнового края J-полосы (рис. 2,а) обусловлено андерсоновской локализацией экситонов и появлением «хвоста» Лифшица в плотности экситонных состояний ниже дна экситонной зоны [18,28,32]. Нам удалось экспериментально показать, что в этом случае (рис. 2,б) на длинноволновом краю J-полосы образуются сильно локализованные экситонные состояния, которые отличаются, прежде всего, своей малой подвижностью [35]. Для этого был исследован перенос энергии экситонов на ловушки [35] при сканировании длины волны возбуждения в пределах J-полосы (рис. 2,б). Экситонные ловушки внедрялись в J-агрегат по специальной методике, при этом их концентрация была намного ниже концентрации amphi-PIС (ловушка/ $\text{amphi-PIС} \leq 1:20$), а перенос энергии экситонов можно было наблюдать по сенсibilизированному свечению ловушек [27,35]. Возбужденный синглетный уровень экситонных ловушек лежал ниже дна экситонной зоны J-агрегатов amphi-PIС на 1850 см^{-1} [35]. При исследовании особенностей миграции экситонов при помощи экситонных ловушек возбуждение производилось в полосу поглощения молекул amphi-PIС так, чтобы отсутствовало прямое возбуждение люминесценции ловушек. На рис. 2,б видно, что люминесценция экситонных ловушек действительно возбуждается через полосу поглощения J-агрегатов amphi-PIС . Но форма J-полосы отличается от формы полосы, соответствующей J-полосе в спектре возбуждения люминесценции экситонных ловушек (рис. 2,б). Вычитание спектра возбуждения люминесценции экситонных ловушек из спектра поглощения J-агрегатов amphi-PIС дает нам полосу сильно локализованных экситонных состояний, которые обладают малой подвижностью (рис. 2,в, приведена только длинноволновая часть полученного разностного спектра). Согласно теоретическим представлениям, протяженность сильно локализованных экситонных состояний существенно меньше N_{coh} [21,36]. Температурная зависимость интенсивности свечения ловушек при возбуждении в полосу локализованных экситонов (рис. 2,в) экспоненциально растет и проходит через характерный максимум (рис. 3, кривая 2), что указывает на термостимулированный, прыжковый механизм миграции сильно локализованных экситонов [35,36]. В температурном диапазоне 160–140 К интенсивность люминесценции ловушки резко уменьшается (рис. 3, кривая 2), что связано с рассеянием экситонов на фонах [35,36]. При возбуждении в максимум J-полосы (рис. 2,б) температурная зависимость интенсивности свечения экситонных ловушек следует закону $T^{-1/2}$ (рис. 3, кривая 1), который характерен для когерентного экситонного транспорта [35,36].

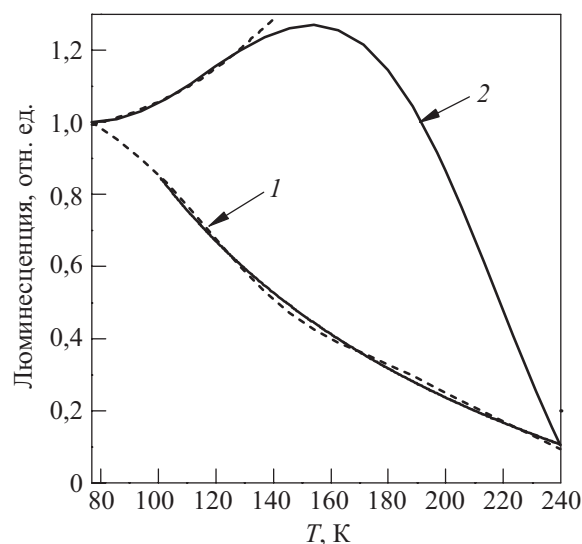


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности люминесценции экситонных ловушек ($\lambda_{\text{рег}} = 680 \text{ нм}$, ловушка/ $\text{amphi-PIС} = 1:50$) при возбуждении в разные области J-полосы: 1 — возбуждение в максимум ($\lambda_{\text{exc}} = 580 \text{ нм}$); 2 — возбуждение в полосу локализованных экситонов на длинноволновом краю ($\lambda_{\text{exc}} = 590 \text{ нм}$). Пунктирные линии показывают аппроксимации кривых соответствующими законами: кривая 1 — $T^{-1/2}$, кривая 2 — экспонентой.

Спектр сильно локализованных экситонных состояний (рис. 2,в) не имеет явно выраженных особенностей, так как является результатом усреднения (суперпозиции) спектров по ансамблю сильно локализованных экситонных состояний. Понятно, что даже на одном J-агрегате, который состоит из набора молекулярных цепочек с физической длиной, превышающей N_{coh} , может реализоваться несколько сильно локализованных экситонных состояний. В работе [37] удалось избежать ансамблевого усреднения, используя технику одномолекулярной спектроскопии (single molecule spectroscopy) при низкой температуре. Спектры возбуждения люминесценции одиночного J-агрегата получались в результате сканирования в пределах J-полосы узкополосного, перестраиваемого по частоте лазера на красителе [37]. Отметим, что одиночные J-агрегаты состоят из нескольких колец (рис. 1,б), число которых может варьироваться. Несколько типичных спектров возбуждения люминесценции различных одиночных J-агрегатов представлены на рис. 4. В отличие от спектра сильно локализованных экситонных состояний (рис. 2,в), на длинноволновом краю спектров возбуждения люминесценции одиночного J-агрегата видна четкая дискретная структура, состоящая из узких спектральных линий (рис. 4). Имеет место значительная флуктуация дискретной части спектров возбуждения люминесценции отдельных J-агрегатов. Эта флуктуация связана не только с изменением индивидуальных характеристик

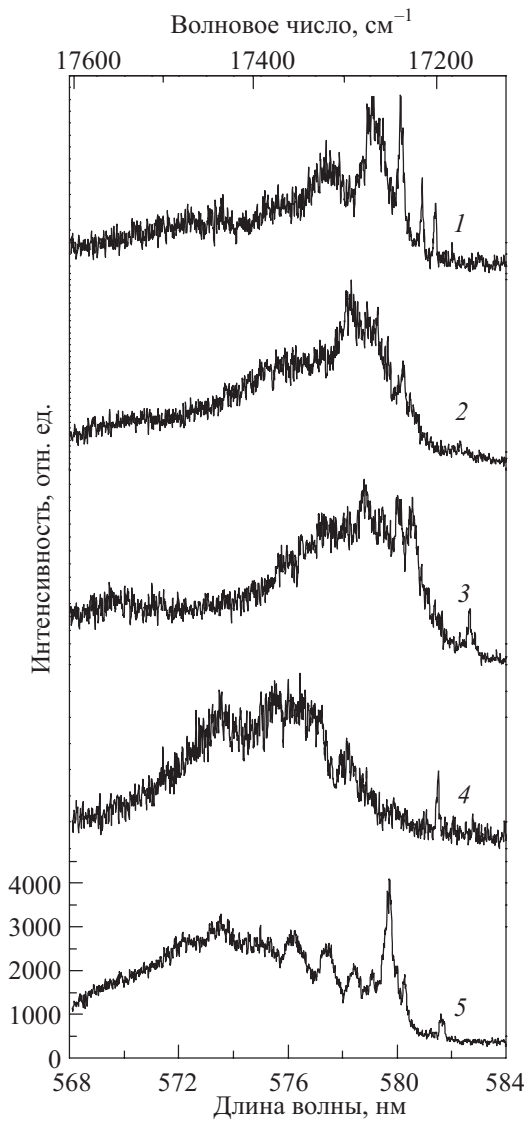


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции одиночных J-агрегатов amphi-PIC при $T = 1,5$ К, $\lambda_{\text{рег}} \geq 610$ нм. Кривые 1–5 соответствуют спектрам различных J-агрегатов.

J-агрегатов. Даже для одного J-агрегата в пределах одной молекулярной цепочки может реализоваться несколько сильно локализованных экситонных состояний, разделенных энергетическими барьерами, обусловленными флуктуацией узельной энергии мономеров [37].

3.2. Автолокализации экситонов в J-агрегатах

В общем случае экситон-решеточное взаимодействие определяет два механизма, под действием которых сокращается протяженность экситона, т.е. уменьшается N_{coh} : это рассеяние экситонов на фононах [33] и автолокализация экситонов [38]. Экспериментально установлено, что понижение температуры J-агрегатов ведет к монотонному возрастанию N_{coh} , что объясняется ослаблением рассеяния экситонов на фононах [33]. Протяженность экситона может уменьшиться скачкообразно в результате его автолокализации при $g \geq 1$ [38]. В случае

J-агрегатов, которые построены из 1D молекулярных цепочек, автолокализация экситонов должна протекать без преодоления барьера автолокализации [30,38]. Именно в таком ракурсе анализировались первые результаты по спектроскопии S-полимеров [29]. Кроме того, модель безбарьерной автолокализации использовалась для объяснения стока сдвига полосы люминесценции J-агрегатов [39]. Однако при низкой температуре для J-агрегатов amphi-PIC обнаружено сосуществование свободных и автолокализованных экситонов [24]. Наличие барьера автолокализации было объяснено в [25], где предполагалось, что 1D экситоны взаимодействуют с 2D деформацией. Ниже будут проанализированы экспериментальные результаты, касающиеся J-агрегатов amphi-PIC, когда реализуется условие $g > 1$ [24,25,40].

При низкой температуре спектр люминесценции J-агрегатов amphi-PIC формируется свечением свободных и автолокализованных экситонов (рис. 5) [24,25,40].

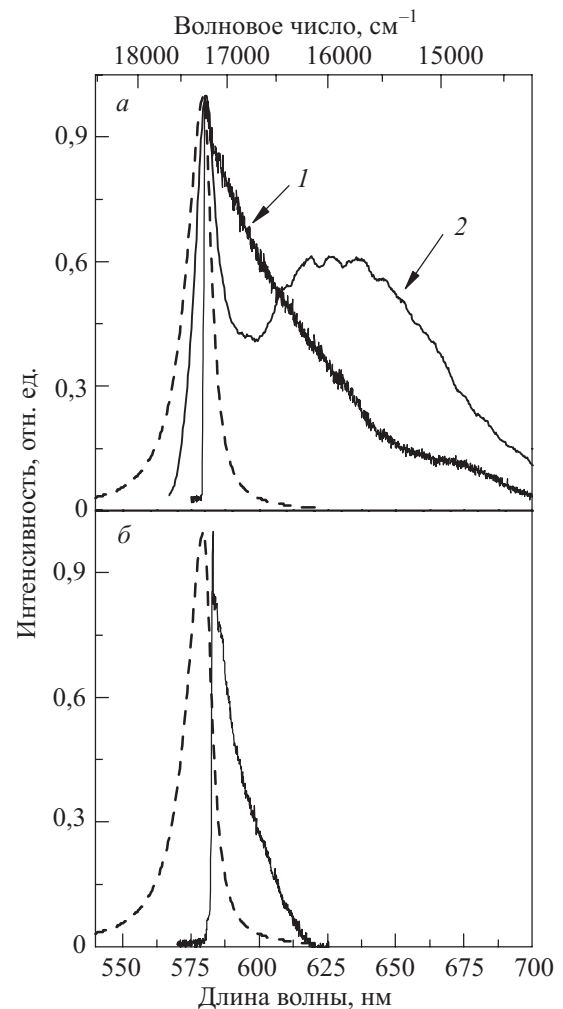


Рис. 5. Спектры люминесценции J-агрегатов amphi-PIC при различных условиях эксперимента: (а) $T = 1,5$ К, $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм (1); $T = 80$ К, $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм (2); (б) $T = 1,5$ К, $\lambda_{\text{exc}} = 585$ нм. Пунктиром показана J-полоса при $T = 1,5$ К. Содержание воды в бинарном растворе ДМФА/вода — 50%.

На рис. 5, кривая 1, видно, что при гелиевой температуре реализуется широкая бесструктурная полоса свечения. Эта полоса трансформируется в полосу свечения с двумя максимумами при азотной температуре (рис. 5, кривая 2). Коротковолновая полоса, имеющая незначительный спектральный сдвиг $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ относительно J-полосы, формируется свечением свободных экситонов или поляронов большого радиуса [24,25,40]. А длинноволновая, широкая полоса со стоковым сдвигом относительно J-полосы $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ принадлежит свечению автолокализованных экситонов или поляронов малого радиуса [24,25,40]. В [25] показано, что селективное возбуждение сильно локализованных экситонных состояний на длинноволновом краю J-полосы (рис. 2,в) не дает вклада в полосу свечения автолокализованных экситонов (рис. 5,б). Состояния свободных и автолокализованных экситонов разделяет барьер автолокализации $W \sim \epsilon_{\text{ex}}/g^2 = 390 \text{ см}^{-1}$ с пространственной протяженностью $r_W \sim gd$, т.е. порядка постоянной решетки [25]. В области температур 4,2–80 К механизм преодоления барьера автолокализации принципиально не изменяется в силу соотношения $kT < W$ [25]. Поэтому появление двух максимумов в спектре люминесценции J-агрегатов amphі-PIС при 80 К (рис. 5, кривая 2) объясняется ускорением темпа релаксации автолокализованного экситона после преодоления барьера автолокализации [25,40]. Для J-агрегатов amphі-PIС была предложена эксимерная модель автолокализованного состояния [25], которое имеет протяженность на порядок меньшую N_{coh} , сравнимую с r_W . Спектральный сдвиг полосы свечения автолокализованных экситонов (рис. 5) позволяет непосредственно определить $\epsilon_{LR} \sim 2700 \text{ см}^{-1}$, что дает значение $g = \epsilon_{LR}/2\beta \sim 1,9$ [25]. Таким образом, для J-агрегатов amphі-PIС реализуется случай сильного ($g > 1$) экситон-решеточного взаимодействия [25].

В [38] показано, что электрон-фононное взаимодействие возрастает для локализованных электронных состояний. Мы предположили, что варьирование N_{coh} может привести к изменению экситон-решеточного взаимодействия в J-агрегатах и существенно отразиться на эффекте автолокализации экситонов. Ранее установлено, что добавление в раствор с J-агрегатами amphі-PIС молекул поверхностно активного вещества (ПАВ), которые образуют молекулярную шубу вокруг J-агрегата, приводит к сужению J-полосы и, следовательно, к возрастанию N_{coh} [41]. Согласно [38], это должно привести к ослаблению экситон-решеточного взаимодействия, т.е. уменьшению g . Действительно, в этом случае относительная интенсивность полосы свечения автолокализованных экситонов падает (рис. 6, кривая 2), что можно объяснить увеличением барьера автолокализации $W \sim \epsilon_{\text{ex}}/g^2$. (Отметим, что кривая 1 на рис. 6 отличается от кривой 2 на рис. 5, что связано с особенностями приготовления образцов.)

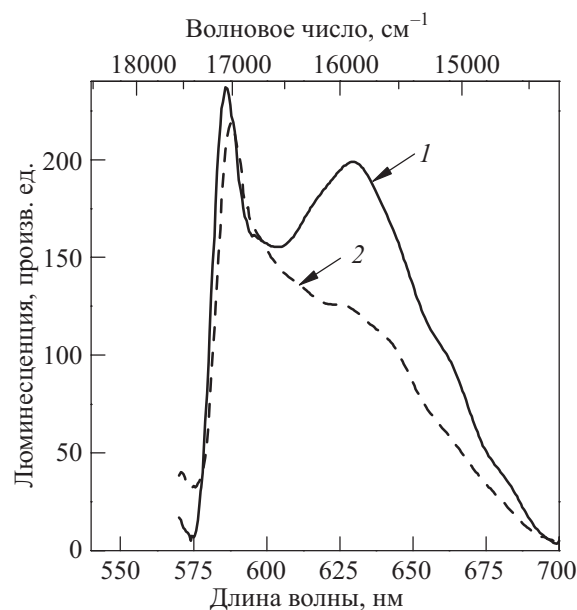


Рис. 6. Спектры люминесценции J-агрегатов amphі-PIС при $T = 80 \text{ К}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$): 1 – в отсутствие ПАВ, 2 – в присутствии ПАВ. Содержание воды в бинарном растворе ДМФА / вода — 50%.

4. Заключение

Таким образом, в J-агрегатах amphі-PIС со значительным статическим беспорядком ($\delta \sim 0,2\beta$) наблюдается андерсоновская локализация, которая ведет к появлению сильно локализованных экситонных состояний на длинноволновом краю полосы поглощения J-агрегатов. Сильно локализованные экситоны характеризуются дискретным энергетическим спектром и прыжковым, термостимулированным транспортом, а их селективное возбуждение не дает вклада в полосу свечения автолокализованных экситонов. В пределах остальной части J-полосы возбуждаются протяженные экситоны ($N_{\text{coh}} \sim 25\text{--}30$), которые являются поляронами большого радиуса и характеризуются когерентным транспортом. Именно эти экситоны являются источником автолокализованных экситонов или поляронов малого радиуса.

1. E.E. Jelley, *Nature* **138**, 1009 (1936).
2. E.E. Jelley, *Nature* **139**, 631 (1937).
3. G. Scheibe, *Angew. Chem.* **50**, 212 (1937).
4. J.W. Steed and J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Chichester (2009).
5. D. Mobius, *Adv. Matter.* **7**, 437 (1995).
6. T. Kobayashi (ed.), *J-Aggregates*. World Scientific Publishing, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (1996).
7. Б.И. Шапиро, *Успехи химии* **75**, 484 (2006) [*Russ. Chem. Rev.* **75**, 433 (2006)].

8. J. Knoester, and V.M. Agranovich, in: V.M. Agranovich, and G.F. Bassani (eds.), *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures. Thin Films and Nanostructures*, vol. 31, Elsevier, Amsterdam, Oxford (2003).
9. J.A. Tuszyński, M.F. Jørgensen, and D. Möbius, *Phys. Rev.* **E59**, 4374 (1999).
10. I.G. Scheblykin, O.Yu. Sliusarenko, L.S. Lepnev, A.G. Vitukhnovsky, and M. Van der Auweraer, *J. Phys. Chem.* **B105**, 4636 (2001).
11. S. Kobayashi and F. Sasaki, *Nonlinear Opt.* **4**, 305 (1993).
12. P.G. Lagoudakis, M.M. de Souza, F. Schindler, J.M. Lupton, J. Feldmann, J. Wenus, and D.G. Lidzey, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 257401 (2004).
13. D. Loss, and D.P. DiVincenzo, *Phys. Rev.* **A57**, 120 (1998).
14. S. Salvioli, A. Ardizzoni, C. Franceschi, and A. Cossarizza, *FEBS Lett.* **411**, 77 (1997).
15. G.Ya. Guralchuk, A.V. Sorokin, I.K. Katrunov, S.L. Yefimova, A.N. Lebedenko, Yu.V. Malyukin, and S.M. Yarmoluk, *J. Fluorescence* **17**, 370 (2007).
16. E.W. Knapp, *Chem. Phys.* **85**, 73 (1984).
17. F. C. Spano, J. R. Kuklinski, and S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 211 (1990).
18. H. Fidder, J. Knoester, and D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **95**, 7880 (1991)
19. E.O. Potma and D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **108**, 4894 (1998).
20. J.P. Lemaistre, *Chem. Phys.* **246**, 283 (1999).
21. A.V. Malyshev, V.A. Malyshev, and F. Dominguez-Adame, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 417 (2003).
22. J.A. Klugkist, V.A. Malyshev, and J. Knoester, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 216403 (2008).
23. J.P. Lemaistre, *J. Lumin.* **128**, 874 (2008).
24. Ю.В. Малюкин, В.П. Семиноженко, О.Г. Товмаченко, *ЖЭТФ* **107**, 812 (1995) [*JETP* **80**, 460 (1995)].
25. G.S. Katrich, K. Kemnitz, Yu.V. Malyukin, and A.M. Ratner, *J. Lumin.* **90**, 55 (2000).
26. Yu.V. Malyukin, S.L. Efimova, A.V. Sorokin, and A.M. Ratner, *Funct. Mat.* **10**, 715 (2003).
27. A.V. Sorokin, I.I. Filimonova, R.S. Grynyov, G.Ya. Guralchuk, S.L. Yefimova, and Yu.V. Malyukin, *J. Phys. Chem.* **C114**, 1299 (2010).
28. Ю.В. Малюкин, О.Г. Товмаченко, Г.С. Катрич, *ФНТ* **24**, 1171 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 879 (1998)].
29. Э.И. Рашба, *Опт. и спектр.* **2**, 77 (1957).
30. Э.И. Рашба в кн.: Э.И. Рашба, М.Д. Стредж (ред.). *Экситоны*, Наука, Москва (1985), Гл. 13.
31. A. Nabetani, A. Tomioka, H. Tamaru, and K. Miyano, *J. Chem. Phys.* **102**, 5109 (1995).
32. J. Durrant, J. Knoester, and D. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 450 (1994).
33. H. Fidder, J. Terpstra, and D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **94**, 6895 (1991).
34. J. Moll, S. Dähne, J.R. Durrant, and D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **102**, 6362 (1995).
35. A.N. Lebedenko, R.S. Grynyov, G.Ya. Guralchuk, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, and Yu.V. Malyukin, *J. Phys. Chem.* **C113**, 12883 (2009).
36. В.М. Агранович, М.Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, Наука, Москва (1978).
37. E. Lang, A. Sorokin, M. Drechsler, Yu.V. Malyukin, and J. Köhler, *Nano Lett.* **5**, 2635 (2005).
38. R. Atta-Fynn, P. Biswas, and D.A. Drabold, *Phys. Rev.* **B69**, 245204 (2004).
39. M.A. Drobizhev, M.N. Sapozhnikov, I.G. Scheblykin, Van der Auweraer, O.P. Varnavsky, and A.G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys.* **211**, 445 (1996).
40. Yu. Malyukin, *Phys. Status Solidi C3*, 3386 (2006).
41. 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.* **C112**, 14762 (2008).

Exciton localization effects in nanoscale molecular clusters (J-aggregates)

S.L. Yefimova, A.V. Sorokin, I.K. Katrunov,
and Yu.V. Malyukin

Analysis of the experimental data on low temperature selective spectroscopy and single J-aggregate spectroscopy has disclosed a hierarchy of exciton states that occur within the J-aggregate band and are formed in the course of excited state relaxation. For J-aggregates, which are characterized by a significant static disorder, strongly localized excitons are found at a long-wave edge of the absorption band. They reveal a discrete energy spectrum, jump mobility and undergo no strong relaxation. Delocalized (space extended) excitons are excited within the whole absorption band except its long-wave edge. They are characterized by coherent exciton transport and are the source of self-trapped excitons.

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

78.67.Sc Nanoaggregates; nanocomposites.

Keywords: J-aggregate, Frenkel exciton, static disorder, exciton localization, self-trapped excitons