

## Особенности поглощения света низкоразмерным неупорядоченным молекулярным агрегатом

И.Ю. Ропаква

*Институт сцинтилляционных материалов, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины  
пр. Науки, 60, г. Харьков, 61001, Украина*

А.А. Звягин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

*Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, 38 Noethnitzer Str., Dresden, D-01187, Germany  
E-mail: zvyagin@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 10 июля 2017 г., опубликована онлайн 28 ноября 2017 г.

Теоретически исследовано поглощение света экситонной системой квантовых молекулярных низкоразмерных комплексов (агрегатов). Показано, что в основном состоянии уже небольшая степень беспорядка примесей Н-агрегатов в цепочке J-агрегатов приводит к существенному ослаблению интенсивности J-полосы поглощения (наряду с появлением Н-полосы). Дальнейший рост степени беспорядка примесей не приводит к существенной перестройке спектра поглощения системы. В случае полного беспорядка поглощение отсутствует.

Теоретично досліджено поглинання світла екситонною системою квантових молекулярних низьковимірних комплексів (агрегатів). Показано, що в основному стані вже невеликий ступінь безладдя домішок Н-агрегатів в ланцюжку J-агрегатів призводить до суттєвого ослаблення інтенсивності J-смуги поглинання (поряд з появою Н-смуги). Подальше зростання ступеня безладдя домішок не призводить до суттєвої перебудови спектру поглинання системи. У випадку повного безладдя поглинання відсутнє.

PACS: 71.35.Aa Экситоны Френкеля и автолокализованные экситоны;

78.67.Sc Нанолюминофоры, нанокомпозиты.

Ключевые слова: экситоны Френкеля, J-агрегаты, люминофоры, беспорядок.

Низкоразмерные оптические материалы, такие как квантовые ямы и проволоки, и органические системы — сопряженные полимеры, фотосинтезированные комплексы растений и бактерий, молекулярные агрегаты, интенсивно изучаются в последние годы. Интерес к ним связан с их особыми оптическими свойствами: быстрая передача электромагнитной энергии, сильное (с возможностью изменения цвета) оптическое поглощение, возможность оптического переключения и фотолюминесценция [1]. Свет в таких молекулярных системах поглощается коллективно многими молекулами, и их оптические свойства проявляют коллективное когерентное поведение [2]. Изменение формы органических молекул при образовании агрегата помогает понять природу взаимодействия между мономерами в таких молекулярных агрегатах и определить величину этого

взаимодействия. Агрегаты органических молекул являются супермолекулярными комплексами с сильными взаимодействиями между электронными переходами [3]. Так называемые J-агрегаты [4] демонстрируют длинноволновое смещение (тогда как для Н-агрегатов — гипсохроматический сдвиг — характерно коротковолновое смещение) и многие агрегаты характеризуются сужением полосы спектра поглощения, J-полосы (Н-полосы). Это происходит, например, для цианиновых красителей с сильным межмолекулярным взаимодействием дипольной природы. Противоположно известным эффектам концентрации [5] (которые проявляются в уширении оптического спектра и уменьшении люминесценции органических молекул вследствие хаотической их ассоциации) агрегаты выявляют упорядоченную агрегацию молекул с новой узкой полосой поглощения, сдвиг

нутой по отношению к поглощению мономеров. Агрегаты относятся к классу больших нанокластеров с длиной  $L \geq 100$  нм и трансляционной симметрией [6]. Наноплазмоника — одна из ветвей современной квантовой оптики, она посвящена оптическим явлениям в наноструктурных системах на наномасштабах [7]. Молекулы (или наночастицы), связанные с агрегатами, могут служить хорошим примером таких наноструктур. Недавно было показано, что люминесценция и поглощение наночастиц, связанных с молекулярными квантовыми агрегатами, сильно зависят от расстояния между ними [8,10].

В отличие от агрегатов с J-полосой, линия поглощения H-полосы обычно содержит высокую степень влияния вибраций, ее ширина больше J-полосы и сравнима по величине с шириной полосы мономеров, образующих агрегат. Некоторые вещества, например краситель PIC (псевдоизоцианин), при агрегации могут выявлять как J-полосу, так и H-полосу. В результате сложного вклада вибраций изучение поглощения света в системах с H-полосой затруднено, и гораздо меньше работ (по сравнению со случаем J-агрегатов) посвящено исследованию оптических свойства H-агрегатов [11]. Цель настоящей работы — теоретическое исследование влияния беспорядочно распределенных примесей H-агрегатов в цепочках J-агрегатов на спектры поглощения таких квантовых молекулярных комплексов. В работе на основании точного квантовомеханического решения модельной задачи показано, что в основном состоянии даже небольшая степень беспорядка примесей H-агрегатов в цепочке J-агрегатов приводит к существенному ослаблению интенсивности J-полосы поглощения (наряду с появлением H-полосы). Дальнейший рост степени беспорядка примесей не приводит к существенной перестройке спектра поглощения системы. Но в случае полного беспорядка поглощение отсутствует.

Экситонные возбуждения квантовых молекулярных агрегатов в основном описываются зонной теорией [12]. В молекулярных агрегатах обычно имеют место экситоны Френкеля, поскольку перекрытие волновых функций соседних молекул мало. Для экситонов Френкеля типично отсутствие разделения между электроном и дыркой, т.е. электрон-дырочная пара существует на одной молекуле. Связь же между электроном и дыркой велика. Для описания ансамбля экситонов удобно использовать метод вторичного квантования [13]. В приближении Хартри–Фока возбужденное состояние экситона формируется за счет рождения электрона на свободной (возбужденной) орбитали и одновременного уничтожения электронного состояния на занятой (основной) орбитали, при этом пренебрегают межмолекулярным переносом заряда. Подобное появление и уничтожение экситона в  $n$ -й двухуровневой молекуле может быть описано в терминах операторов Паули рождения  $B_n^\dagger$  и уничтожения  $B_n$ , которые удовлетворяют коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} [B_n, B_m] &= 0, \quad [B_n, B_m^\dagger] = 0, \quad n \neq m; \\ B_n^\dagger B_n + B_n B_n^\dagger &= 1, \\ (B_n)^\dagger &= (B_n^\dagger)^\dagger = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Проблема квантовомеханического описания такого ансамбля экситонов Френкеля заключается в том, что эти коммутационные соотношения являются бозонными для различных молекул и фермионными для одной молекулы. Это приводит к возникновению так называемого кинематического взаимодействия между экситонами. Число экситонов в одной молекуле равно  $N_n = B_n^\dagger B_n$ . Используя эти обозначения, гамильтониан ансамбля экситонов можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_n [(\hbar\omega_0 + D_n) B_n^\dagger B_n - \sum_m J_{n,m} (B_n^\dagger B_m + \\ + B_m^\dagger B_n)] + H_{\text{int}} + E_g, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\omega_0$  — частота перехода между основным и возбужденным состояниями отдельной молекулы,  $D_n$  — флуктуации энергии возбужденных состояний молекул в молекулярной цепочке,  $J_{n,m}$  — параметр, описывающий перенос экситонов из узла  $n$  в узел  $m$ ,  $H_{\text{int}}$  — часть гамильтониана, содержащая операторы  $B_n^\dagger$  и  $B_n$  более высокого порядка (например, четверные), его обычно называют динамическим взаимодействием,  $E_g$  — энергия основного состояния молекул. В дипольном приближении динамическим взаимодействием  $H_{\text{int}}$  можно пренебречь. Тем не менее кинематическое взаимодействие сохраняется, поэтому квадратичная форма операторов Паули рождения и уничтожения все еще описывает взаимодействующую систему. Поскольку дипольный оператор можно записать в виде  $\hat{\mu} = \mu \sum_n (B_n^\dagger + B_n)$ , в линейной оптике можно исследовать только свойства одноэкситонных состояний. В настоящей работе рассмотрим только одномерные молекулярные агрегаты с одинаковыми собственными частотами перехода. Кроме того, ограничимся случаем перескока экситонов только между соседними узлами. Тогда, используя преобразование Йордана–Вигнера [14], запишем

$$\begin{aligned} B_n^\dagger &= \prod_{m<n} (1 - 2a_m^\dagger a_m) a_n, \\ B_n &= a_n^\dagger \prod_{m<n} (1 - 2a_m^\dagger a_m), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $a_n$  ( $a_n^\dagger$ ) — оператор уничтожения (рождения) бесспинового фермиона в узле  $n$ , можно точно переписать гамильтониан системы экситонов одномерного квантового агрегата в виде

$$\mathcal{H}_0 = \sum_n [\hbar\omega_0 a_n^\dagger a_n - J_n (a_n^\dagger a_{n+1} + a_{n+1}^\dagger a_n)] + E_g. \quad (4)$$

Преимущество перехода к фермионному описанию в отсутствие в нем кинематического взаимодействия, присущего ансамблю частиц Паули. В случае однородного взаимодействия  $J_n = J$  гамильтониан легко диагонализуются с помощью фурье-преобразования. Случай  $J > 0$  описывает длинноволновый сдвиг полосы поглощения по сравнению с поглощением мономера (J-полоса), а для  $J < 0$  такой сдвиг происходит в коротковолновую часть спектра (H-полоса).

Рассмотрим поглощение света квантовым одномерным молекулярным агрегатом в основном состоянии, если  $J_n = x_n J$  с  $x_n = \pm 1$ , т.е. параметр перескока между соседними узлами  $n$  и  $n+1$  может быть J-типа, если  $x_n J > 0$ , или H-типа, если  $x_n J < 0$ , в зависимости от конфигурации  $x_1, \dots, x_L$ . Калибровочное преобразование  $B_n \rightarrow b_n = x_1 \dots x_{n-1} B_n$  и аналогично для оператора рождения ( $b_n$  и  $b_n^\dagger$  — также паулиевские операторы рождения и уничтожения) преобразует гамильтониан системы экситонов в выражение, в котором формально заменены все операторы  $B_n$  ( $B_n^\dagger$ ) на  $b_n$  ( $b_n^\dagger$ ) и  $J_n \rightarrow J$ , т.е. в гамильтониан однородной цепочки, не зависящей от набора  $x_1, \dots, x_N$ . Однако парные динамические корреляционные функции (динамический структурный фактор)

$$S(k, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^L \sum_{m=1}^L e^{-ikm} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle B_n^\dagger B_{n+m} \rangle, \quad (5)$$

которые определяют поглощение света системой экситонов цепочки, естественно, зависят от набора параметров неоднородности. Поглощение циркулярно поляризованного света системой экситонов можно представить в виде  $Q = \mu^2 P \omega \chi''(\omega) / 2$ , где  $P$  — мощность источника света,  $\chi''(\omega)$  — мнимая часть динамической восприимчивости цепочки молекулярного агрегата. Последнюю в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой можно выразить через динамический структурный фактор

$$S(\omega) = \frac{2\hbar}{1 - \exp(-\hbar\omega / k_B T)} \chi''(\omega), \quad (6)$$

где  $T$  — температура,  $k_B$  — константа Больцмана. В основном состоянии в случае однородной световой волны имеем  $Q = \mu^2 P \omega S(k=0, \omega) / 4\hbar$ . Таким образом, поглощение света квантовым одномерным молекулярным агрегатом определяется его динамическим структурным фактором.

Рассмотрим распределение параметров неоднородности [15]

$$p(x_n) = p\delta(x_n + 1) + (1-p)\delta(x_n - 1), \quad (7)$$

где  $0 \leq p \leq 1$  — параметр беспорядка. Естественно, нас интересуют усредненные по беспорядку измеряемые величины типа  $\bar{A} = \prod_n \int_{-\infty}^{\infty} dx_n p(x_n) A$ . Для парных корреляционных функций имеем

$$\overline{\langle B_n^\dagger(t) B_{n+m} \rangle} = (1-2p)^{|m|} \langle b_n^\dagger(t) b_{n+m} \rangle.$$

После введения корреляционной длины  $\xi = -1 / \ln |1-2p|$  парные корреляционные функции для  $0 \leq p \leq 1/2$  можно записать как

$$\overline{\langle B_n^\dagger(t) B_{n+m} \rangle} = \exp(-|m|/\xi) \langle b_n^\dagger(t) b_{n+m} \rangle,$$

и для  $1/2 \leq p \leq 1$  как

$$\overline{\langle B_n^\dagger(t) B_{n+m} \rangle} = (-1)^m \exp(-|m|/\xi) \langle b_n^\dagger(t) b_{n+m} \rangle.$$

Для динамического структурного фактора при  $0 \leq p \leq 1/2$  имеем

$$\bar{S}(k, \omega) = \sum_{m=0, \pm 1, \pm 2, \dots} e^{-ikm - |m|/\xi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle b_n^\dagger b_{n+m} \rangle. \quad (8)$$

Для  $1/2 \leq p \leq 1$  появляется дополнительный множитель  $(-1)^m$ . Таким образом, усредненный по беспорядку динамический структурный фактор неоднородной цепочки молекулярного агрегата выражается через динамический структурный фактор однородной цепочки. Для поглощения света, однородного по всей цепочке, используем предел  $k = 0$  в обоих случаях.

Для ненулевой температуры вычисление динамического структурного фактора цепочки молекулярного агрегата весьма сложная задача вследствие нелокального характера преобразования Йордана–Вигнера — как следствие кинематического взаимодействия оно требует рассмотрения многофермионных корреляторов. Однако в случае основного состояния для случая  $\hbar\omega_0 > |J|$  можно воспользоваться результатами работы [16] для однородной спиновой цепочки, описание которой подобно описанию ансамбля экситонов в одномерном молекулярном агрегате, с помощью которой можно показать, что  $S(k, \omega) \sim \pi \delta(\hbar\omega - |\hbar\omega_0 - J \cos k|)$ . Используя результаты работ [17], для спиновой цепочки в случае  $0 \leq p \leq 1/2$  для поглощения света цепочкой неупорядоченного молекулярного агрегата в основном состоянии получаем

$$Q = \frac{\mu^2 P \omega}{2\hbar} \frac{J}{\sqrt{J^2 - \hbar^2(\omega - \omega_0)^2}} \times \frac{\Theta(\hbar(\omega - |\omega_0|) - J) \Theta(\hbar(|\omega_0| - \omega) + J)}{J \operatorname{ch}(\xi^{-1}) - \hbar(\omega - |\omega_0|)}. \quad (9)$$

Здесь функции Хевисайда  $\Theta(x)$  ограничивают полосу поглощения границами существования экситонов в молекулярном агрегате.

В случае  $1/2 \leq p \leq 1$  имеем

$$Q = \frac{\mu^2 P \omega}{2\hbar} \frac{J}{\sqrt{J^2 - \hbar^2(\omega - \omega_0)^2}} \times \frac{\Theta(\hbar(\omega - |\omega_0|) - J) \Theta(\hbar(|\omega_0| - \omega) + J)}{J \operatorname{ch}(\xi^{-1}) + \hbar(\omega - |\omega_0|)}. \quad (10)$$

Видно, что в однородном пределе  $\xi^{-1} \rightarrow 0$  ( $p \rightarrow 0$  или  $p \rightarrow 1$  для цепочек со связями только J- или H-типа) имеет место поглощение однородным J-агрегатом (или H-агрегатом). В другом предельном случае  $\xi \rightarrow 0$  ( $p \rightarrow 1/2$ ) наблюдается полностью неоднородная ситуация. Заметим, что при  $\xi = 0$  поглощение отсутствует. Регулируя величину  $\xi$  (или  $p$ ) можно видеть, как степень беспорядка влияет на поглощение света молекулярной квантовой цепочкой.

Рассмотрим, как влияют примеси H-типа на поглощение света молекулярной цепочкой с взаимодействием J-типа. На рис. 1 представлено поведение поглощения циркулярно поляризованного света цепочкой квантового J-агрегата с примесями H-агрегата для больших значений корреляционной длины (слабой степени беспорядка) в основном состоянии. Параметры  $\omega_0$  и  $J$  выбраны так, чтобы в полностью однородном случае теоретически рассчитанное поглощение было похоже на ситуацию, наблюдаемую в красителе P1С в случае длинноволнового смещения.

На рис. 2 видно, что дальнейший рост степени беспорядка (уменьшение корреляционной длины) практически не влияет на перераспределение интенсивностей поглощения между J- и H-полосами поглощения. Но в случае полного беспорядка  $\xi = 0$  поглощение отсутствует.

Наконец, на рис. 3 показано, как примеси J-типа в квантовом молекулярном агрегате H-типа с малой степенью беспорядка (большой корреляционной длиной) приводят к появлению J-полосы спектра поглощения и уменьшению интенсивности поглощения. Дальнейшее увеличение степени беспорядка не приводит, как и в ранее рассмотренном случае примесей H-типа в J-агрегате, к дальнейшему изменению характера спектра поглощения. Но в случае полного беспорядка  $\xi = 0$ , как и для примесей H-типа, поглощение отсутствует.

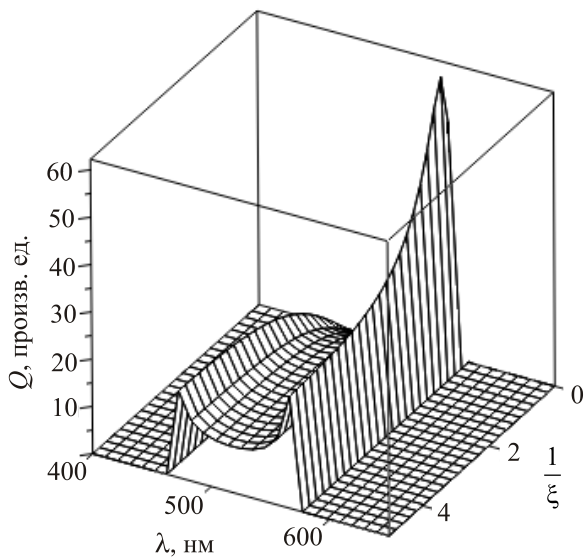


Рис. 1. Нормированное поглощение экситонной системой цепочки квантового J-агрегата с малой степенью беспорядка примесей H-агрегата в основном состоянии.

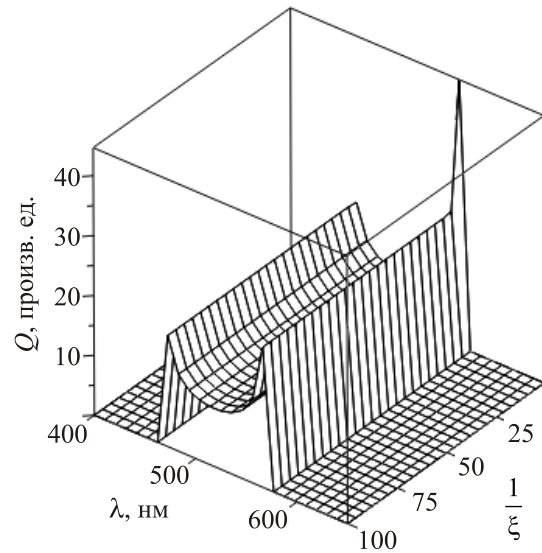


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для больших степеней беспорядка.

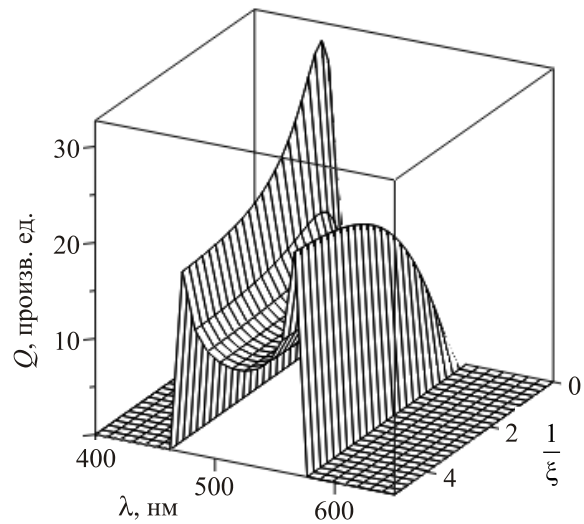


Рис. 3. Поглощение экситонной системой цепочки квантового H-агрегата с примесями J-агрегата.

Таким образом, в работе на основании точного квантовомеханического решения модельной задачи изучено влияние беспорядка в распределении примесей в одномерных квантовых молекулярных агрегатах. Показано, что даже небольшая степень примесей другого знака взаимодействия может существенно изменить спектр поглощения света экситонной системой квантового агрегата. Дальнейшее увеличение степени беспорядка в молекулярной цепочке не приводит к существенным изменениям характера поглощения экситонами квантовых агрегатов. В случае же полного беспорядка поглощение света молекулярной цепочкой отсутствует.

1. G.D. Scholes and G. Rumbles, *Nature Mater.* **5**, 683 (2006).
2. S.K. Saikin, A. Eisfeld, S. Valleau, and A. Aspuru-Guzik, *Nanophotonics* **2**(1), 21 (2013); Ю.В. Малюкин, А.В. Сорокин, В.П. Семиноженко, *ФHT* **42**, 551 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 429 (2016)].
3. R.L. Fulton and M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **35**, 1059 (1961); M. Kasha, *Radiat. Res.* **20**, 55 (1963); H. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 616 (1972); E.W. Knapp, *Chem. Phys.* **85**, 73 (1984); H. Fidder, J. Knoester, and D. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **95**, 7880 (1991); C. Warns, P. Reineker, and I. Barvák, *Chem. Phys.* **290**, 1 (2003).
4. E.E. Jelley, *Nature* **138**, 1009 (1936); *ibid.* **139**, 631 (1937); G. Scheibe, *Angew. Chemie* **50**, 212 (1937); *ibid.* **52**, 631 (1939).
5. J.R. Lacowitz, *Principles of the Fluorescent Spectroscopy*, Springer, New-York (2006).
6. F. Wurthner, T.E. Kaiser, and Ch.R. Saha-Muller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3376 (2011); D. Möbius, *Adv. Matter.* **7**, 437 (1995); T. Kobayashi (ed.), *J-Aggregates*, World Scientific Publishing, Singapore (1996); E. Lang, A. Sorokin, M. Drechsler, Yu.V. Malyukin, and J. Köhler, *Nano Lett.* **5**, 2635 (2005); H. von Berlepsch and C. Böttcher, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3146 (2002); D.M. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J.P. Rabe, and D.A. Vanden Bout, *Nat. Nanotech.* **4**, 658 (2009).
7. M.I. Stockman, *Opt. Express* **19**, 22029 (2011).
8. A.V. Sorokin, A.A. Zabolotskii, N.V. Pereverzev, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin, and A.I. Plekhanov, *J. Phys. Chem. C* **118**, 7599 (2014); A.V. Sorokin, A.A. Zabolotskii, N.V. Pereverzev, I.I. Bespalova, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin, and A.I. Plekhanov, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2743 (2015).
9. P. Törmä and W.L. Barnes, *Rep. Progr. Phys.* **78**, 013901 (2015).
10. И.Ю. Ропакова, А.В. Сорокин, А.А. Звягин, Ю.В. Малюкин, *ФHT* **43**, 513 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 416 (2017)].
11. G. Scheibe, *Kolloid Z.* **82**, 1 (1938); Z. Zhao and F.C. Spano, *J. Chem. Phys.* **122**, 114701 (2005); E.W. Knapp, P.O.J. Scherer, and S.F. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 481 (1984); P.O.J. Scherer and S.F. Fischer, *Chem. Phys.* **86**, 269 (1984); F.C. Spano and S. Siddiqui, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 481 (1999); A. Eisfeld and J.S. Briggs, *J. Chem. Phys.* **324**, 376 (2006).
12. A.S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Springer Science and Business Media, New York (1971); *Excitons*, E.I. Rashba and M.D. Sturge (eds.), North-Holland, Amsterdam (1982).
13. J. Knoester and V.M. Agranovich, in: *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures, Thin Films and Nano-Structures*, V.M. Agranovich and G.F. Bassani (eds.), Elsevier, Amsterdam (2003), vol. 31.
14. P. Jordan and E. Wigner, *Z. Phys.* **47**, 631 (1928).
15. A. Furusaki, M. Sigrist, P.A. Lee, K. Tanaka, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2622 (1994); K. Hamacher, J. Stolze, and W. Wenzel, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 127202 (2002).
16. H.B. Cruz and L.L. Goncalves, *J. Phys. C* **14**, 2785 (1981).
17. O. Derzhko and T. Krokhmalkskii, *Phys. Rev. B* **56**, 11659 (1997); O. Derzhko, T. Krokhmalkskii, and J. Stolze, *J. Phys. A* **33**, 3063 (2000); T. Verkholyak, O. Derzhko, T. Krokhmalkskii, and J. Stolze, *Phys. Rev. B* **76**, 144418 (2007).

### Features of light absorption by a low-dimensional disordered molecular aggregate

I.Yu. Ropakova and A.A. Zvyagin

Absorption of light by the exciton system of quantum molecular low-dimensional complexes (aggregates) is studied theoretically. It is shown that in the ground state rather small level of randomness of the impurities of H-aggregates to the chain of J-aggregates causes essential weakening of the intensity of the absorption of the J-band (together with the onset of the H-band). Further growth of the level of randomness of the impurities does not yield any essential reconstruction of the absorption spectrum of the system. In the case of the total randomness the absorption is absent.

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

78.67.Sc Nanoluminophors, nanocomposites.

Keywords: Frenkel excitons, J-aggregates, luminescent substances, disorder.