

КОНТРОЛЬ ЭКСИТОНОВ В ИЗОГНУТОМ ПУЧКЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

*А. А. Заболотский**

*Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 20 апреля 2017 г.

Исследуется нелокальное диполь-дипольное взаимодействие между возбуждениями в хромофорах, образующих пучок или трубку J -агрегатов, и близко расположенными квантовыми точками (КТ). Выведены уравнения, описывающие эволюцию экситонных импульсов в квазиодномерной среде с учетом взаимодействия с резонансным переходом наночастиц. Показано, что в системе возможен эффективный управляемый резонансный перенос энергии между КТ и экситонным импульсом. Эффективность этого процесса существенно возрастает в случае, если пучок агрегатов деформирован так, что он огибает наночастицы. Показано, что взаимодействие постоянных дипольных моментов КТ и хромофоров приводит к формированию потенциального барьера или ямы. Обнаружено, что совместное влияние этих факторов может быть основой эффективного механизма управления динамикой импульсов в агрегате.

DOI: 10.7868/S0044451017100054

1. ВВЕДЕНИЕ

Наномасштабная интеграция органических и неорганических материалов интенсивно исследуется в настоящее время, поскольку их сочетание, как ожидается, позволит открыть новые возможности для конструкции высокопроизводительных наноразмерных устройств. Преимущество возможного синергического эффекта — в специфических дополняющих особенностях элементов, таких как большая сила осциллятора органической фазы и высокая стабильность неорганической. Одна из главных проблем синтеза таких материалов заключается в точной структурной организации в нанометровом масштабе, поскольку функциональность в решающей степени зависит от правильного состава и взаимного расположения молекулярных агрегатов и неорганических наноструктур. Таким образом, имеется важная задача формирования стратегии по созданию гибридных систем с управляемой структурой.

Сильная электронная связь между органическими и неорганическими элементами определяет но-

вые функциональные возможности, которыми отдельные компоненты не обладают. Одним из известных примеров эффективной функциональности гибридной наносистемы является резонансное диполь-дипольное взаимодействие между органической сложной структурой и неорганическими полупроводниками [1–4]. Особенно перспективными нелинейными свойствами обладают протяженные системы, в которых возникают экситоны Френкеля, такие как J -агрегаты амфифильных цианиновых красителей [5–7]. Как правило, экситоны в J -агрегатах делокализованы над более чем 10 молекулами [7, 8], что ведет к большим силам осцилляторов и спектральным особенностям. С другой стороны, ключевыми ингредиентами являются неорганические частицы, такие как квантовые точки (КТ), обладающие превосходной фотостабильностью, высоким квантовым выходом флуоресценции и перестраиваемыми оптическими свойствами [9, 10].

Оптимизация таких гетероструктур в конечном счете зависит от точного наноразмерного позиционирования отдельных материалов, которое является сложной задачей [8–12]. Недавно перенос энергии возбуждения на основе резонансного механизма Ферстера был экспериментально реализован в системе J -агрегат–КТ [13–15]. Трубочатые J -агрегаты [15], их плотно упакованные пучки [16–18] синтези-

* E-mail: zabolotskii@iae.nsk.su

ровались путем сборки самоорганизующихся красителей. Подобные агрегаты рассматриваются в качестве базиса для моделирования комплексов супрамолекулярных ансамблей в биологии, таких как центры фотосинтеза растений [5, 19]. Их синтетические аналоги сделают возможным изучение механизмов быстрого переноса энергии возбуждения для сотен молекул, позволяя имитировать миграцию энергии и перенос заряда — процессы, наблюдаемые при естественном фотосинтезе. Трубки и пучки J -агрегатов могут использоваться в качестве строительных блоков для исследований резонансной диполь-дипольной связи с неорганическими полупроводниковыми наночастицами. Достоинства гибридов J -агрегат–КТ заключаются не только в существовании стабильных и высокоэффективных экситонных переходов при комнатной температуре, но и в их нитевидной структуре, обеспечивающей квазиодномерное нелинейное поведение [20]. Структурные особенности позволяют использовать большую площадь поверхности с несколькими слоями и высокую стабильность, которая облегчает практическое применение.

Квазиодномерные структуры J -агрегатов обладают керровской нелинейностью и пространственной дисперсией, обусловленной продольным переносом энергии между соседними хромофорами, составляющими цепочку молекул [20]. В последнее время появились исследования таких наносистем, включающих металлические наночастицы [16, 17]. Взаимодействие относительно больших постоянных дипольных моментов (ПДМ), которыми обладают КТ и молекулы, составляющие J -агрегаты цианиновых красителей, может приводить к ряду новых эффектов. Стратегия по созданию таких гибридных систем требует теоретического анализа и обоснования выбора эффективных физических сред, конфигураций, форм наночастиц и молекулярных агрегатов, условий взаимодействия с внешней средой. Учет взаимодействия ПДМ сред в сочетании с их другими особенностями может выявить новые функциональные возможности таких структур.

Модели эволюции солитонных импульсов в протяженных молекулярных средах, как правило, ограничивались рассмотрением прямолинейных сред, см., например, [20–22]. Точные решения и интегрируемые модели эволюции импульсов в непрямолинейных средах известны только для частных случаев [23].

В настоящей работе выводится эволюционная модель переноса энергии в системе КТ–молекулярный агрегат с учетом нелокального диполь-диполь-

ного взаимодействия. Исследуется комбинированное влияние величины изгиба пучка агрегатов и взаимодействия индуцированных ПДМ хромофоров и КТ на динамику экситонных импульсов в агрегате. Ввиду сложности нелинейной эволюционной модели используется ее численное моделирование. В разд. 2 выведены уравнения эволюции и диполь-дипольного переноса энергии в системе J -агрегат–КТ. В разд. 3 приводятся результаты численного решения уравнений и анализ динамической трансформации энергии. В Заключении обсуждаются полученные результаты. В Приложении выведено выражение для гамильтониана взаимодействия КТ и цепочки хромофоров.

2. УРАВНЕНИЯ ЭВОЛЮЦИИ ЭКСИТОНОВ И ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

Размеры хромофоров, составляющих агрегат, приблизительно $1.6 \times 0.3 \times 0.8 \text{ нм}^3$ [21] много меньше длины пучка $L \approx 800 \text{ нм}$ и его диаметра $\sim 30\text{--}50 \text{ нм}$ [15, 16]. Продольные размеры агрегата, как правило, в сотни раз больше расстояний между центрами хромофоров. Поэтому для описания эволюции экситонов в пучках или трубках J -агрегатов применяется континуальное приближение и пренебрегается влиянием их концов. Теория эволюции экситонных импульсов в одно- и двумерных системах J -агрегатов развивалась различными авторами, например, в работах [20–22].

При построении модели распространения импульсов экситонов в одномерном J -агрегате следуем подходу авторов [21, 22]. Дополнительно полагаем, что трубка или пучок, состоящие из нитей J -агрегатов красителя, может быть периодически изогнута вдоль своей оси. Центры молекул хромофора находятся в точках $\mathbf{C}_j = (j, 0, -Z_1 \cos(2\pi jl/L))$, $j = \pm 1, \pm 2, \dots$, где $L \gg l$ и $l \approx 1.2\text{--}1.6 \text{ нм}$ — продольный размер молекулы хромофора в цепочке агрегата. КТ расположены в точках $\mathbf{Q}_m = ((m-1)L, 0, Z_0)$, $m = 1, 2, 3$, см. схему наносистемы, изображенную

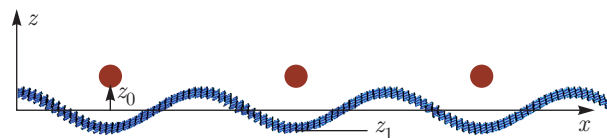


Рис. 1. Схема гибридной наносистемы. Сферами показаны КТ, расположенные на одинаковом расстоянии $z_0 = 5$ от оси x . Расстояние между соседними КТ $x_0 = 10$; z_1 — амплитуда периодической деформации агрегата

на рис. 1. В континуальном пределе $l \rightarrow 0$, $jl \rightarrow \chi$, $\mathbf{C}_j \rightarrow \mathbf{C}_\chi = (\chi, 0, -Z_1 \cos(2\pi \chi/L))$, где χ – пространственная координата.

Эволюция возбуждений в одномерном J -агрегате с учетом фотон-фононного взаимодействия описывается нелинейным уравнением Шредингера [21, 22] с внешней силой:

$$i\hbar\partial_\tau\Psi + i\hbar\omega_e\Psi + J\partial_\chi^2\Psi + V|\Psi|^2\Psi = \sum_{m=1}^M \frac{\text{Tr}\hat{\rho}_m\hat{H}_m}{\partial\Psi^*}. \quad (1)$$

Здесь Ψ – амплитуда экситона, τ – временная переменная, ω_e – частота перехода между его основным и возбужденным состояниями, $\hat{\rho}_m$ – матрица плотности m -й КТ. Гамильтониан \hat{H}_m в правой части (1), описывающий взаимодействие локального поля, создаваемого постоянными и осциллирующими дипольными моментами хромофоров и КТ, выведен в Приложении.

Заменим переменные $t = J\tau/\hbar$, $x = \chi/l$, $x_0 = L/l$, $z_{0,1} = Z_{0,1}/l$, $\psi = \sqrt{V}/\sqrt{2J}\Psi \exp(-i\omega_e t)$ и, соответственно, индексы $\chi \rightarrow x$. Для циаина значения параметров: $J \approx 3 \cdot 10^{-14}$, $V \approx 4 \cdot 10^{-14}$ СГСЭ [22], т.е. безразмерные параметры $x = 1$ и $t = 1$ отвечают значениям 1.2–1.6 нм и $3 \cdot 10^{-14}$ с, соответственно.

Положение оси пучка (трубки) агрегатов хромофоров и КТ описывается, соответственно, векторами

$$\mathbf{r}_x = (x, 0, -z_1 \cos(2\pi x/x_0)), \quad x \in \mathbb{R}, \quad (2)$$

$$\mathbf{r}_m = ((m-1)x_0, 0, z_0), \quad m = 1, 2, \dots, M. \quad (3)$$

Из (1) с учетом выражения (18) (см. Приложение) получаем

$$\begin{aligned} i\partial_t\psi + \partial_x^2\psi + 2|\psi|^2\psi &= \sum_{m=1}^M \frac{\text{Tr}\hat{\rho}_m\hat{H}_m}{J\partial\psi^*} = \\ &= -\frac{1}{J} \sum_{m=1}^M \left[\widehat{\mathbf{d}_x^{(12)}\mathbf{d}_m^{(12)}} R_m + \right. \\ &\quad \left. + 0.5 \widehat{\mathbf{d}_x^{(11)}\mathbf{d}_m^{(11)}} (N_m + N_m^{(0)}) \psi \right]. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь $\mathbf{d}_x^{(ij)} = \mathbf{d}^{(ij)}(\mathbf{r}_x)$, $\mathbf{d}_m^{(ij)} = \mathbf{d}^{(ij)}(\mathbf{r}_m)$ – дипольные моменты перехода в точке \mathbf{r}_x , лежащей на оси пучка, и КТ, находящейся в точке \mathbf{r}_m , соответственно; $N_m = \rho_m^{(11)} - \rho_m^{(22)}$, $N_m^{(0)} = \rho_m^{(11)} + \rho_m^{(22)}$, $\rho_m^{(12)} = R_m \exp(-i\omega_e t)$, где $R_m(t)$ – медленная амплитуда быстро осциллирующего перехода.

Уравнение (2) определяет зависимость коэффициентов в правой части (4) от z_1, x_0 . Считаем, что

z_1, x_0 имеют тот же масштаб, что и область действия поля диполей КТ, т.е. $\sim z_0$. В то же время полагаем, что координата хромофоров агрегата \mathbf{r}_x медленно меняется с изменением x ($x_0 \gg 1$), поэтому влиянием изгиба оси пучка на коэффициенты в левой части уравнения (4) пренебрегаем.

Уравнения Блоха $i\hbar\partial_\tau\hat{\rho} = [\hat{\sigma}_3\omega_m + \hat{H}_m, \hat{\rho}]$ для двухуровневой среды с верхним уровнем -1 и основным -2 описывают динамику двухуровневого перехода КТ, расположенной в точке \mathbf{r}_m . В приближении медленных огибающих с учетом выражения для гамильтониана (17) и с добавлением релаксационных членов эти уравнения приводятся к виду

$$\begin{aligned} \partial_\tau R_m + i(\omega_m - \omega_e - i\gamma_2) R_m &= \\ &= \frac{-iN_{tr}}{\hbar} \left[\int dx \widehat{\mathbf{d}_x^{(12)}\mathbf{d}_m^{(12)}} \psi N_m + \right. \\ &\quad \left. + 0.5 R_m \int dx \widehat{\mathbf{d}_x^{(11)}\mathbf{d}_m^{(11)}} |\psi|^2 (N_m + N_m^{(0)}) \right], \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_\tau N_m + \gamma_1 (N_m - N_m^{(0)}) &= \\ &= \frac{-2N_{tr}i}{\hbar} \left[\left(\int dx \widehat{\mathbf{d}_x^{(12)}\mathbf{d}_m^{(12)}} \psi \right)^* R_m - \right. \\ &\quad \left. - \left(\int dx \widehat{\mathbf{d}_x^{(12)}\mathbf{d}_m^{(12)}} \psi \right) R_m^* \right]. \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь γ_1, γ_2 – константы релаксации, ω_m – частота перехода, N_{tr} – эффективное число одномерных цепочек агрегата пучка или трубки, взаимодействующих с КТ. Уравнения (5) и (6) описывают нелокальное взаимодействие КТ с электрическими полями диполей хромофоров в пучке агрегатов, возбуждения которых образуют волновой пакет с амплитудой $\psi(x, t)$.

КТ и молекулы цианиновых красителей часто обладают относительно большим ПДМ [5, 6, 15, 24]. Поэтому взаимодействие ПДМ хромофора и КТ может оказывать критическое влияние на динамику экситонов в агрегате. Для оценки коэффициента $V_{PDM} = \widehat{\mathbf{d}_x^{(11)}\mathbf{d}_m^{(11)}}/J$ в правой части уравнения (4) сравним его с коэффициентами V, J в уравнении (1). Для (псевдо)цианиновых красителей $V \approx (1-3)J$ [21, 22]. Коэффициент J , в свою очередь, определяется кулоновским или эффективным взаимодействием дипольных моментов соседних хромофоров [21]. Возьмем для примера КТ CdSe размером 1–2 нм. Имеем $d_m \approx 9D$, $d_m^{(11)} \approx \pm 40D$. Для изоцианина эффективный дипольный момент $d_x \approx 10D$ и $d_x^{(11)} \approx 10D$, расстояние между центрами хромофоров приблизительно 0.8 нм [21]. Для $z_0 = 5$ нахо-

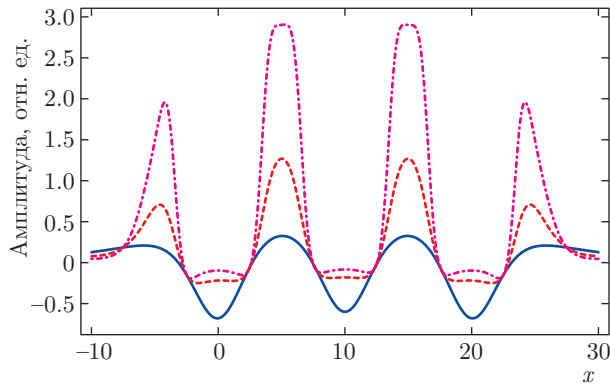


Рис. 2. Амплитуды дипольных полей трех КТ, действующих на изогнутый вдоль оси пучок агрегатов. Поле для прямолинейного пучка, $z_1 = 0$, показано сплошной линией; $z_1 = 2$ — штриховой, $z_1 = 4$ — штрихпунктирной; $\mathbf{d}_m^{(11)} = -4\mathbf{d}_x^{(11)} = (-40D, 0, 0)$. КТ расположены в точках $\mathbf{r}_m = ((m - 1)10, 0, 5)$, $m = 1, 2, 3$

дим $|V_{PDM}| \approx 0.03J$. Вклад нелинейности с коэффициентом V_{PDM} в динамику экситонных импульсов определяется расстоянием от КТ до каждого хромофора и длительностью процесса обмена энергией. Форма потенциала определяется степенью возбуждения перехода КТ и знаком V_{PDM} . ПДМ квантовой точки может принимать как положительные, так и отрицательные значения [8, 24]. Как следствие, для первоначально инвертированного перехода КТ возникает энергетический барьер или яма, влияющий на траекторию и форму солитона.

Другим важным фактором, влияющим на энергию связи поляризацй хромофоров и КТ, является кривизна агрегата вблизи КТ. Периодическая деформация пучка агрегатов в виде, показанном на рис. 1, приводит к существенному изменению локального поля КТ, действующего на часть пучка, см. рис. 2. Для большей кривизны пучка агрегатов потенциальный барьер или яма, создаваемый полем ПДМ системы КТ, имеет большую величину и крутизну фронта. Взаимодействие резонансных переходов в хромофорах агрегата и в КТ для $N_{tr} \approx 1$, $z_0 \lesssim 10$ может быть достаточно сильным для эффективного переноса энергии. Если длина экситонного импульса больше или порядка z_0 , то взаимодействие с КТ может привести к существенной деформации его формы. Эволюцию коротких импульсов в системах, близких к интегрируемым, к которым относится уравнение (1) с малой правой частью, можно описывать в адиабатическом приближении. Однако в рассматриваемой модели, вследствие нелокальности и непрямолинейной формы агрегата, отклонения от

адиабатического режима проявляются уже при относительно слабом взаимодействии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

При написании численного кода применялась комбинация методов быстрого преобразования Фурье и Рунге–Кутты четвертого порядка. Система уравнений (4)–(6) решалась для случая одной и трех КТ ($M = 1, M = 3$), расположенных на расстоянии $z_0 = 5$ от оси x , в плоскости $y = 0$ и на расстоянии $x_0 = 10$ между соседними наночастицами, см. схему на рис. 1. Начальные условия для КТ отвечают различной степени инверсии двухуровневых сред и выбору распределения возбуждений в пучке J -агрегатов в виде солитонного решения уравнения (4) с нулевой правой частью:

$$\psi_{ini}(x, t) = \frac{A \exp \{ i [\phi_{ini} + v(x - x_{ini}) - (v^2 - A^2)t] \}}{\text{ch} [A(x - 2vt - x_{ini})]}, \quad (7)$$

где $A = 1$, $\phi_{ini} = 0$, $v = 0.5$, $x_{ini} = -20$. Солитон (7) в начальный момент движется вдоль оси пучка агрегатов со скоростью v . Характеристики двухуровневых переходов КТ и хромофоров следующие: $\omega_e = \omega_m$, $m = 1, 2, 3$, $\gamma_1 = 0.01$, $\gamma_2 = 0.1$, $\mathbf{d}_m^{(22)} = \mathbf{d}_x^{(22)} = 0$, $|\mathbf{d}_m^{(12)}| = |\mathbf{d}_x^{(12)}| = 10D$. Остальные параметры приведены ниже.

Кривизна оси пучка агрегатов κ , такая что $\kappa z_0 \approx 1$, приводит к существенному изменению величины локальных полей, создаваемых диполями КТ. Изменение амплитуды электрического поля диполей КТ с ростом z_1 , показанное на рис. 2, приводит к формированию потенциального барьера, влияющего на динамику экситонного импульса.

Введем параметр, характеризующий обмен энергией между КТ и возбуждениями хромофоров:

$$\frac{\delta U(t)}{U_0} = \frac{U(t) - U_0}{U_0} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, 0)|^2 dx} - 1. \quad (8)$$

Изменение $\delta U(t)/U_0$ обусловлено обменом энергией возбуждения КТ и резонансными переходами молекул агрегата.

На рис. 3 показано относительное изменение энергии экситонного импульса $\delta U/U_0$ в интервале

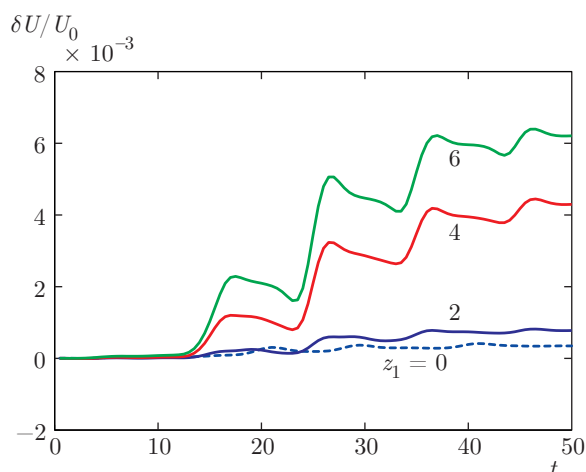


Рис. 3. Зависимости изменения нормированной энергии экситонного импульса $\delta U/U_0$ от времени при прохождении импульсом области с тремя КТ для разной степени изгиба оси пучка агрегатов. Числа возле линий $z_1 = 0, 2, 4, 6$ означают величину изгиба, см. формулу (2)

времени $t = [0, 50]$ вследствие прохождения им области расположения трех КТ. Двухуровневые переходы КТ в начальный момент инвертированы, $N_m(0) = 0.99$. Здесь представлены результаты численного моделирования без учета ПДМ ($|\mathbf{d}_m^{(11)}| = 0$, $m = 1, 2, 3$) для разных значений кривизны пучка агрегата z_1 . Предполагалось, что КТ эффективно взаимодействуют с тремя нитями J -агрегатов, $N_{tr} = 3$ и $\mathbf{d}_m^{(12)} = \mathbf{d}_x^{(12)} = (10D, 0, 0)$. Для прямолинейного пучка $z_1 = 0$ энергия импульса изменяется несущественно, $|\delta U(t)/U_0| \sim 10^{-4}$. Как видно на рис. 3, с ростом кривизны пучка, огибающего КТ, обмен энергией растет и увеличивается для $z_1 = 4$ более чем на порядок по сравнению со случаем $z_1 = 0$.

Учет ПДМ КТ и хромофоров приводит к критическому изменению картины взаимодействия. Для направлений диполей вдоль оси x и отрицательного значения x -компоненты $\mathbf{d}_m^{(11)}$ деформация пучка агрегата в виде (2) порождает потенциальный барьер. Высота барьера определяется величиной начальной инверсии $N_m(0)$. Изменяя $N_m(0)$, можно управлять траекторией и формой солитонного импульса, распространяющегося в окрестности КТ. На рис. 4 и 5 показаны плотности числа экситонов импульсов $|\psi(x, 50)|^2$, взаимодействующих с одной КТ, для поляризации всех диполей, направленных соответственно вдоль осей x и z . Графики, отвечающие разным значениям начальной инверсии двухуровневого перехода КТ ($M = 1$), объединены в один. Координаты оси пучка агрегатов описываются выражением (2), где $z_1 = 4$. Параметры среды следующие:

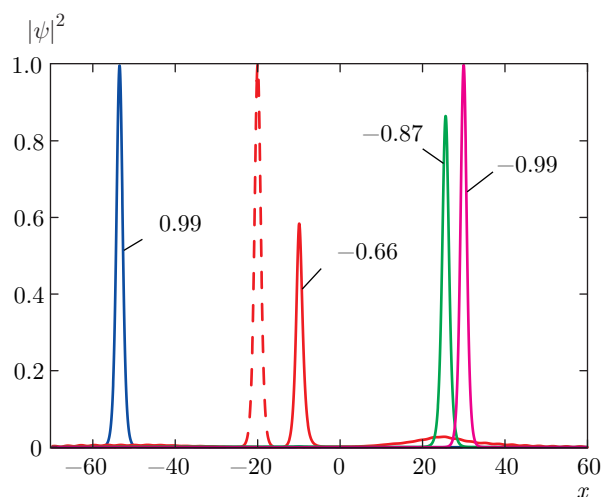


Рис. 4. Форма квадрата амплитуды экситонного импульса $|\psi(x, 50)|^2$ для периодически изогнутого пучка с $z_1 = 4$ после взаимодействия с дипольными полями одной КТ. Поляризации всех диполей направлены вдоль оси x . Начальное положение импульса $|\psi(-20, 0)|^2$ показано штриховой линией. Числа возле линий показывают начальную инверсию $N_1(0)$ перехода КТ. Импульс, находящийся слева от начального положения, квазиупруго отразился от потенциального барьера, образованного энергией взаимодействия ПДМ хромофоров и агрегата

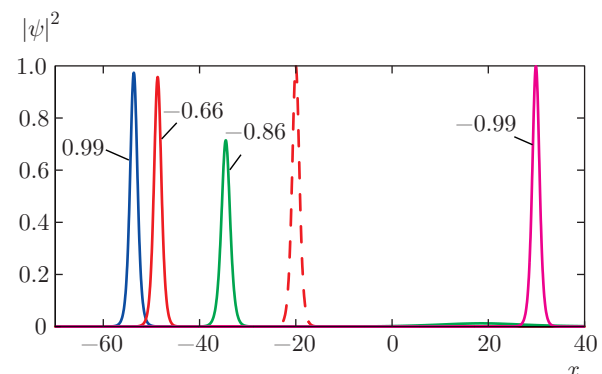


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для поляризаций диполей, направленных по оси z

щие: $N_{tr} = 1$, $|\mathbf{d}_m^{(12)}| = |\mathbf{d}_x^{(11)}| = 10D$, $|\mathbf{d}_x^{(11)}| = 10D$, $|\mathbf{d}_x^{(11)}| = 0$. На рис. 4 представлены графики для $\mathbf{d}_m^{(11)} = (-40D, 0, 0)$ (x -поляризация диполей), на рис. 5 — для $\mathbf{d}_m^{(11)} = (0, 0, -40D)$ (z -поляризация диполей).

В прямолинейной среде ($z_1 = 0$) солитон (7) проходит область расположения КТ с незначительным $\sim 0.1\%$ изменением своей скорости. В то же время величина начальной инверсии перехода КТ $N_m(0)$ критическим образом влияет на скорость и форму экситонного импульса для изогнутого пучка агрегата

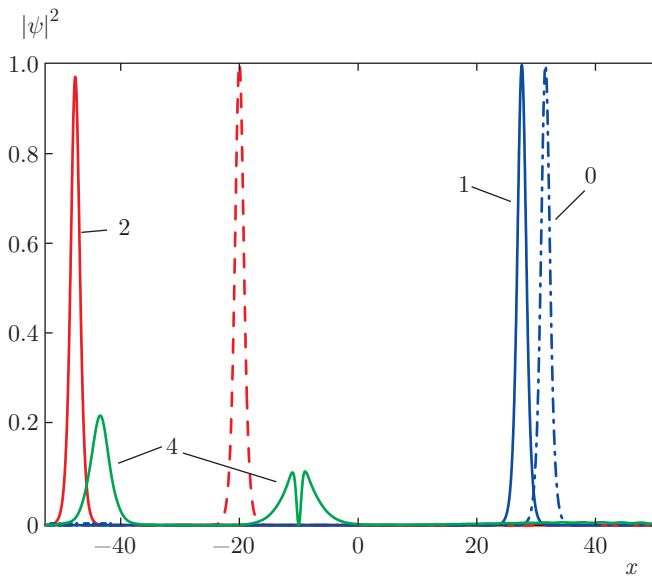


Рис. 6. Влияние величины изгиба пучка агрегатов вблизи КТ на форму экситонного импульса $|\psi(x, 50)|^2$. Начальное положение импульса $|\psi(-20, 0)|^2$ показано штриховой линией. $M = 1$, $\mathbf{d}_1^{(11)} = -4\mathbf{d}_x^{(11)} = (-40D, 0, 0)$. Числа возле кривых показывают величину z_1 . Остальные параметры такие же, как и для рис. 4

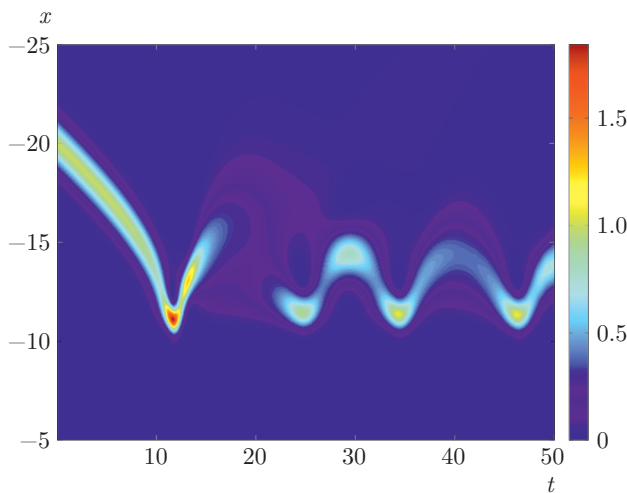


Рис. 7. (В цвете онлайн) Плотность экситонов $|\psi(x, t)|^2$ в потенциальной ловушке, образованной энергией взаимодействия положительных ПДМ КТ и хромофоров

тов. На рис. 6 показано положение солитона (7) после прохождения одной КТ с почти полностью инвертированным переходом центром $N_1(0) = 0.99$ для разных значений величины изгиба оси пучка агрегатов.

Для положительных значений ПДМ хромофоров и КТ возникает энергетическая ловушка. Солитон (7) с достаточно малой начальной скоростью может

быть захвачен в нее. Как и выше, для изогнутого пучка агрегатов эффективность влияния такой ловушки на параметры солитона существенно возрастает. Динамика солитона (7) в ловушке, образованной взаимодействием ПДМ хромофоров и КТ, показана на рис. 7 для условий $M = 1$, $z_1 = 4$; $N_1(0) = 0.99$, $v = 0.25$, $\mathbf{d}_1^{(22)} = (40D, 0, 0)$. Поляризация диполей направлена по оси x . Остальные параметры те же, что и выше.

Одним из важных условий эффективного переноса энергии между цепочкой КТ и J -агрегатом в условиях локального взаимодействия является фазовая синхронизация. Численный анализ показал, что в изучаемой модели различие фаз ϕ_m , $m = 1, 2, 3$, в начальных значениях $R_m(0)/|R_m(0)| = \exp(i\phi_m)$ не дает существенного изменения амплитуды импульса и эффективности переноса энергии. Это обусловлено нелокальностью взаимодействия, наиболее существенно проявляющейся для импульсов длительностью порядка или более z_0 . Различие в величине начальной инверсии КТ может приводить к сильному изменению скорости переноса энергии и динамики амплитуды экситонного импульса. Этот эффект объясняется неустойчивостью инвертированного состояния переходов КТ и тем, что большее значение $R_m(0)$ при $N_m(0) > 0$ отвечает большей начальной скорости переноса энергии.

Если квантовые переходы КТ первоначально не инвертированы, то энергия экситона может ими поглощаться. Для времен больших, чем $1/\Omega_{LR}$, Ω_{LR} — локальная частота Раби, и малой скорости солитона происходит квазипериодический обмен энергией между возбуждениями хромофоров и КТ. Этот процесс определяется динамическим ферстеровским диполь-дипольным механизмом переноса энергии экситона в частичную инверсию двухуровневых переходов КТ. С ростом потерь, т.е. с увеличением $\gamma_{1,2}$, эффективность преобразования энергии экситона из J -агрегата в инверсию КТ уменьшается. В то же время растет скорость переноса запасенной энергии из КТ в возбуждения хромофоров. Эффект также обусловлен неустойчивостью инвертированного состояния КТ, которое асимптотически стремится к основному, преобразуясь в энергию экситонных импульсов и радиацию. Это, по-видимому, объясняет несимметричный перенос энергии, обнаруженный в работе [15].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые теоретически и численно исследован динамический резонансный ферсте-

ровский перенос энергии в наносистеме с пучками (трубками) J -агрегатов красителя и двухуровневых наноразмерных сред, квантовых точек. При численном моделировании учитывалось несколько цепочек хромофоров, $N_{tr} \sim 1$. Для высокоупорядоченной системы J -агрегатов красителя, образующей трубку или пучок, это число может быть порядка 10. С увеличением осциллирующего и постоянного дипольных моментов КТ растет эффективность переноса энергии между КТ и хромофорами. Дополнительно, как показал численный анализ, изгиб пучка агрегатов существенно повышает эффективность воздействия локальных полей, генерируемых возбужденным переходом КТ, на экситонные импульсы по сравнению с прямолинейной формой. Приведенные в работе результаты численного моделирования показывают, что, если траектория импульса в J -агрегате частично огибает КТ, то эффективность переноса энергии может увеличиться более чем в 10 раз. Энергия связи ПДМ КТ и хромофоров в изогнутом пучке агрегатов может принимать локально много большие значения, чем в прямолинейном случае. Изменяя кривизну пучка, можно контролировать перенос возбуждений вдоль агрегата. КТ, расположенные вблизи агрегата, могут работать как переключатель экситонных импульсов. Для первоначально инвертированной двухуровневой среды импульс проходит вдоль цепочки КТ, усиливаясь; в то же время, если система находилась в основном состоянии, то КТ поглощает энергию экситонов и рассеивает ее в виде тепла или низкоамплитудной радиации. Экспериментальные результаты, приведенные в работе [15], показывают высокую эффективность переноса энергии и его контроля в подобной схеме при комнатной температуре. Представляет интерес более детальное исследование динамической стадии нелокального диполь-дипольного взаимодействия в системе, состоящей из протяженной молекулярной среды и КТ, для селективного воздействия на биологические объекты.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Гамильтониан взаимодействия хромофоров и КТ

Представим композитную среду в виде точечных двухуровневых сред, включающих осциллирующие дипольные переходы и постоянные дипольные моменты. Поляризация двухуровневой среды имеет вид

$$\mathbf{P}_q = \text{Tr} \hat{d}_q \hat{\rho}_q = \mathbf{d}_q^{(11)} \rho_q^{(11)} + \mathbf{d}_q^{(22)} \rho_q^{(22)} + \mathbf{d}_q \left(\rho_q^{(12)} + \rho_q^{(21)} \right), \quad (9)$$

где \hat{d}_q — матричный дипольный момент и

$$\hat{\rho}_q = 0.5 \hat{\sigma}_0 \left(\rho_q^{(11)} + \rho_q^{(22)} \right) + 0.5 \hat{\sigma}_3 \left(\rho_q^{(11)} - \rho_q^{(22)} \right) + \hat{\sigma}_+ \rho_q^{(12)} + \hat{\sigma}_- \rho_q^{(21)} \quad (10)$$

— матрица плотности; $\mathbf{d}^{(ij)} = \mathbf{d}^{(ji)} = \mathbf{d}_q^{(ij)}(\mathbf{r}_q)$, $\rho_q^{(ij)} = \rho^{(ij)}(\mathbf{r}_q)$ — элементы соответствующих матриц. Индексы $q = j, m$ ($j = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_J$, $m = 1, 2, \dots, M$) отвечают центрам хромофоров в одной цепочке J -агрегата и КТ соответственно. $\hat{\sigma}_i$, $i = 1, 2, 3$, — матрицы Паули и $\hat{\sigma}_\pm = 0.5(\hat{\sigma}_1 \pm \hat{\sigma}_2)$, $\hat{\sigma}_0 = \text{diag}(1, 1)$.

Уравнения Максвелла в приближении квазимонохроматических волновых пакетов и точечных диполей приводятся к виду

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} - k^2 \mathbf{E} = -\frac{k^2}{\epsilon_h} \sum_{n=j,m} \mathbf{P}_n(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n). \quad (11)$$

Здесь $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ — дельта-функция, $\epsilon_h \omega^2 = k^2 c^2$, $k = |\mathbf{k}|$, \mathbf{k} — волновой вектор, ϵ_h — диэлектрическая проницаемость окружающей среды.

Решение уравнения (11) дает выражение для поля в точке \mathbf{r} , $\mathbf{r}_q (\mathbf{r}_q \neq \mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi k^2}{\epsilon_h} \sum_{q=j,m} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_q) \cdot \mathbf{P}_q + \{ \mathbf{E}_+ e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{E}_- e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \} + \text{с.с.} \quad (12)$$

Здесь \mathbf{E}_\pm — внешние постоянные поля, определяемые из начальных и граничных условий. Считаем, что на бесконечности поле отсутствует и $\mathbf{E}_\pm = 0$. В (12)

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\{ \left(\frac{3(1 - ikr)}{k^2 r^2} - 1 \right) \mathbf{e} \cdot \mathbf{e} + \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \left(\frac{ikr - 1}{k^2 r^2} + 1 \right) \right\} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{4\pi r} \quad (13)$$

— диадная функция Грина, $\mathbf{e} = (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/r$, $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$.

Для любых векторов дипольных моментов, определяемых положением в пространстве, $\mathbf{d}_i = \mathbf{d}(\mathbf{r}_i)$ и $\mathbf{d}_j = \mathbf{d}(\mathbf{r}_j)$, $\mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_j$, обозначим $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{d}}_i \mathbf{d}_j = \mathbf{d}(\mathbf{r}_i) \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r}_j)$. Точка означает скалярное произведение.

Энергия взаимодействия двухуровневых хромофоров в J -агрегате и КТ имеет вид

$$U_{PDM} = - \sum_{m=1}^M \text{Tr} \widehat{\rho}_m \widetilde{U}_m = - \sum_{j=-N_J}^{N_J} \widehat{\mathbf{P}}_j \widehat{\mathbf{P}}_m - \sum_{j \neq j' = -N_J}^{N_J} \widehat{\mathbf{P}}_j \widehat{\mathbf{P}}_{j'}, \quad (14)$$

где \mathbf{P}_j и \mathbf{P}_m — поляризации соответственно j -го хромофора \mathbf{r}_j и m -й КТ.

Диполь-дипольным взаимодействием КТ между собой пренебрегаем. В рассматриваемой задаче считаем, что расстояние между ними x_0 достаточно для этого велико. Исключаем также диполь-дипольное взаимодействие хромофоров между собой, т.е. полагаем $\widehat{\mathbf{P}}_j \widehat{\mathbf{P}}_{j'} \rightarrow 0, j \neq j'$. Фактически это взаимодействие учтено при выводе уравнения Шредингера (1) и сведено к пространственной дисперсии, см. подробнее в [20–22]. В итоге учитываем в (14) только перекрестное взаимодействие диполей хромофоров и КТ.

В приближении, использованном при выводе уравнения Шредингера (1) в разд. 2, $\rho_j^{(22)} = 0$, $\rho_j^{(11)} = |\Psi_j|^2$, $\rho_j^{(12)} = \rho_j^{(21)*} = \Psi_j$. С учетом этих приближений получаем выражения для поляризаций хромофоров и КТ:

$$\mathbf{P}_j = \mathbf{d}_j^{(11)} |\Psi_j|^2 + \mathbf{d}_j^{(12)} [\Psi_j + \Psi_j^*], \quad (15)$$

$$\mathbf{P}_m = \mathbf{d}_m^{(11)} \rho_m^{(11)} + \mathbf{d}_m^{(22)} \rho_m^{(22)} + \mathbf{d}_m^{(12)} [\rho_m^{(12)} + \rho_m^{(21)}]. \quad (16)$$

Для описания возбуждений агрегата используем классическое описание, а для КТ — квантовое. Из (14) следует, что гамильтониан, описывающий взаимодействие диполей хромофоров и m -й КТ, имеет вид

$$\widetilde{H}_m = - \sum_j \left[\widehat{\mathbf{d}}_j^{(12)} \widehat{\mathbf{d}}_m^{(12)} (\Psi_j \widehat{\sigma}_+ + \Psi_j^* \widehat{\sigma}_-) + \sum_j |\Psi_j|^2 \left(\widehat{\mathbf{d}}_j^{(11)} \widehat{\mathbf{d}}_m^{(11)} \widehat{\sigma}_{11} + \widehat{\mathbf{d}}_j^{(22)} \widehat{\mathbf{d}}_m^{(22)} \widehat{\sigma}_{22} \right) \right], \quad (17)$$

где $\widehat{\sigma}_\pm = \widehat{\sigma}_1 \pm \widehat{\sigma}_2$, $\widehat{\sigma}_{11} = \text{diag}(1, 0)$, $\widehat{\sigma}_{22} = \text{diag}(0, 1)$.

Для КТ CdSe имеем $|\mathbf{d}_m^{(11)}| \gg |\mathbf{d}_m^{(22)}|$. С учетом этого условия переходим к континуальному пределу (2) и применяем приближение медленных огибающих после замен

$$\Psi_j \rightarrow \psi(x, t) \exp(-i\omega_e t), \\ \rho_m^{(12)}(t) \rightarrow R_m(t) \exp(-i\omega_e t),$$

$$\rho_m^{(11)}(t) - \rho_m^{(22)}(t) \rightarrow N_m(t), \quad \rho_m^{(11)}(t) + \rho_m^{(22)}(t) \rightarrow N_m^{(0)}.$$

В итоге гамильтониан (17) дает следующее выражение для энергии взаимодействия хромофоров и КТ, входящей в правую часть уравнения (4):

$$\text{Tr} \widehat{\rho}_m \widehat{H}_m = - \int dx \left[\widehat{\mathbf{d}}_x \widehat{\mathbf{d}}_m (\psi R_m^* + \psi^* R_m) + 0.5 \widehat{\mathbf{d}}_x^{(11)} \widehat{\mathbf{d}}_m^{(11)} |\psi|^2 (N_m + N_m^{(0)}) \right]. \quad (18)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. I. L. Medintz and H. Mattoussi, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 17 (2009).
2. D. Savateeva, D. Melnikau, V. Lesnyak, N. Gaponik, and Y. P. Rakovich, J. Mater. Chem. **22**, 10816 (2012).
3. S. Blumstengel, S. Sadofev, C. Xu, J. Puls, and F. Henneberger, Phys. Rev. Lett. **97**, 237401 (2006).
4. V. M. Agranovich, D. M. Basko, G. C. La Rocca, and F. Bassani, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 9369 (1998).
5. T. Kobayashi, *J-Aggregates*, World Sci., Singapore (1996).
6. J. Knoester and V. M. Agranovich, *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures. Thin Films and Nanostructures*, ed. by V. M. Agranovich and G. F. Bassani, Elsevier, Amsterdam, Oxford (2003), Vol. 31.
7. A. Eisfeld and J. S. Briggs, Chem. Phys. **324**, 376 (2006).
8. A. P. Alivisatos, Science **271**, 933 (1996).
9. C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, Ann. Rev. Mater. Sci. **30**, 545 (2000).
10. I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, Nat. Mater. **4**, 435 (2005).
11. C. Sandquist and J. L. McHale, J. Photochem. Photobiol. A **221**, 90 (2011).
12. B. J. Walker, V. Bulovic, and M. G. Bawendi, Nano Lett. **10**, 3995 (2010).
13. Q. Zhang, T. Atay, J. R. Tischler, M. S. Bradley, V. Bulovic, and A. V. Nurmikko, Nat. Nanotechnol. **2**, 555 (2007).
14. B. J. Walker, A. Dorn, V. Bulovic, and M. G. Bawendi, Nano Lett. **11**, 2655 (2011).

15. Yan Qiao, F. Polzer, H. Kirmse, E. Steeg, S. Kühn, S. Friede, S. Kirstein, and J. P. Rabe, *ACS Nano* **9**, 1552 (2015).
16. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 7599 (2014).
17. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev et al., *J. Phys. Chem. C* **119**, 2743 (2015).
18. A. A. Заболотский, *ЖЭТФ* **146**, 693 (2014).
19. V. I. Prokhorenko, D. B. Steensgaard, and A. R. Holzwarth, *Biophys. J.* **85**, 3173 (2003).
20. J. Yuan and A. H. E. Müller, *Polymer* **51**, 4015 (2010).
21. O. Bang, P. L. Christiansen, F. If, K. Ø. Rasmussen, and Y. B. Gaididei, *Phys. Rev. E* **49**, 4627 (1994).
22. Yu. B. Gaididei, K. Ø. Rasmussen, and P. L. Christiansen, *Phys. Rev. E* **52**, 2951 (1995).
23. A. A. Zabolotskii, *Phys. Rev. A* **80**, 063616(11) (2009).
24. T. Nakabayashi, R. Ohshima, and N. Ohta, *Crystals* **4**, 152 (2014).