

# ДИНАМИКА ЭКСИТОНА В СПИРАЛЬНОМ МОЛЕКУЛЯРНОМ АГРЕГАТЕ

А. А. Заболотский\*

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

Поступила в редакцию 9 апреля 2018 г.

Рассматривается формирование экситонов в молекулярной нанопечке спиральной формы. При выводе уравнений модели учитывается пространственная дисперсия поляризаций оптических переходов в приближении взаимодействия ближайших соседей и постоянный дипольный момент молекул. Выведены модели среды, определяющие формирование доменов поляризации. На ряде примеров показано, что в спиральной среде возможно формирование устойчивых локализованных структур, солитонов вследствие кривизны цепочки. Эти особенности наносистемы могут оказывать критическое влияние на люминесцентные свойства киральной среды.

DOI: 10.1134/S0044451018090079

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ряд оптических свойств молекулярных агрегатов нельзя понять без учета их геометрических свойств. Сложные молекулярные комплексы, например,  $J$ -агрегаты [1], бактерии, биологические комплексы [2, 3] образуют спиральные, кольцевые и другие геометрические структуры. Для агрегатов и набора несвязанных в цепи молекул особенности люминесценции могут существенно различаться. Большинство биологических (макро) молекул являются киральными и состоят из электронно-связанных единиц, взаимодействие между которыми приводит к делокализации фотовозбуждения [4], которая проявляется в оптических спектрах. Связь зависит от расстояния между атомами и их относительной ориентации, поэтому оптические спектры содержат данные о структуре молекулярной системы. Соответствующий отклик может быть получен с помощью оптической циркулярной спектроскопии, которая дает информацию о структуре белков, ДНК, жидких кристаллов и молекулярных структур [4–7]. Геометрическая структура биологических и других структур определяет механизм взаимодействия поляризаций составляющих ее молекул. Исследование влияния геометрических факторов позволит также

получить важную информацию о структуре молекулярных комплексов или бактерий, разработать интерфейсы с заданной функциональностью.

Супрамолекулярная самосборка полимеров является перспективной основой синтеза функциональных наноматериалов с периодической структурой, имеющих широкий спектр приложений. Такие полимеры, обладающие превосходными механическими свойствами [5], могут найти применение в регенеративной медицине [6]. Агрегаты, состоящие из сопряженных молекулярных блоков, могут использоваться в супрамолекулярной электронике [7, 8]. Самосборка обеспечивает сочетание преимуществ легкой обработки сопряженных полимеров и упорядоченной структуры, аналогичной молекулярным кристаллам. Эти «нанопроволоки» имеют потенциальные приложения в оптоэлектронных устройствах размером 5–100 нм [8]. В результате самосборки могут получаться спиральные структуры или трубчатые структуры  $J$ -агрегатов со спирально закрученной поверхностью. Механизм переноса возбуждения в цепочках молекул, как правило, описывается как следствие диполь-дипольного взаимодействия поляризаций соседних молекул [1, 9].

Известно, что в одномерных и двумерных структурах, например в магнетиках, жидких кристаллах, геометрические факторы могут играть критическую роль. Изучение эффектов, вызванных кривизной в моделях векторного поля в одномерных и двумерных геометриях, имеет довольно долгую ис-

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

торию, см., например, в [10–12]. Для упрощения вычислений был развит эффективный формализм, нашедший применение в континуальных моделях магнетиков и других структурах. Многочисленные результаты получены при изучении роли кривизны во взаимодействии дефектов в двумерных моделях с приложениями к сверхтекучим, сверхпроводящим и нематическим жидким кристаллам, нанесенным на криволинейные поверхности [11]. Показано, что кривизна молекулярных цепочек может существенно влиять на перенос энергии между ними и близко расположенными наночастицами [13]. В большинстве работ, за небольшим исключением, при выводе нелинейных уравнений экситонной динамики не учитывались влияние постоянного дипольного момента и криволинейность структуры цепочек молекулярных агрегатов. Нелинейные эффекты в подобных средах, в том числе в рамках интегрируемых моделей, исследуются достаточно давно, см. [14–17]. В то же время влияние кривизны и кручения на взаимодействие локальных возбуждений в оптических средах, состоящих из цепочек молекул с дипольным переходом, а также сопутствующие нелинейные и поляризационные эффекты остаются неизученными. В настоящей работе формализм, изложенный в работах [11, 12], применяется для исследования особенностей формирования экситонов в наночастице атомов или молекул вследствие взаимодействия молекул с локальными полями соседей.

## 2. ВЫВОД МОДЕЛИ

### 2.1. Уравнения Гейзенберга

Моделируем молекулы или атомы, составляющие протяженную цепочку в виде двухуровневой среды с циркулярно поляризованным переходом. Уравнение Гейзенберга для матрицы плотности  $\hat{\rho}$  с компонентами  $\tilde{\rho}_{ij}, i, j = 1, 2$ , описывающее двухуровневую среду, имеет вид (см., например, в [14])

$$i\hbar\partial_t\hat{\rho} = [\hat{\rho}, \hat{\mathcal{H}}], \quad (1)$$

где

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \left[ \omega_0 + (\mathbf{d}_z \cdot \hat{\mathbf{E}}) \right] \hat{\sigma}_3 + (\mathbf{d}_x \cdot \hat{\mathbf{E}}) \hat{\sigma}_1 + (\mathbf{d}_y \cdot \hat{\mathbf{E}}) \hat{\sigma}_2. \quad (2)$$

Здесь  $\hat{d} = d_x \hat{\sigma}_1 + d_y \hat{\sigma}_2 + d_z \hat{\sigma}_3$  — оператор дипольного момента,  $\hat{\sigma}_n, n = 1-3$ , — матрицы Паули,  $\hat{\mathbf{E}}$  — оператор электрического поля. Точка означает скалярное произведение. В случае эллиптически поляризованного поля необходимо учитывать обе части дипольного момента  $d_{x,y} \neq 0$ .

После перехода к медленным огибающим  $\rho_{12} \rightarrow \rho_{12} \exp(-i\omega_0 t)$  система уравнений (1) приводится к системе уравнений, описывающей динамику вектора Блоха  $\mathbf{S}$  [14]:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{S} \times \mathbf{f} = \mathbf{S} \times \frac{\delta \mathcal{U}}{\delta \mathbf{S}}. \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{f}$  — вектор с компонентами  $f_\alpha = d_\alpha E_\alpha \hbar^{-1}$ ,  $\alpha = x, y, z$ ;  $E_{x,y}$  — медленные огибающие проекции вектора электрического поля и  $E_z$  — эффективная дополнительная продольная компонента поля;  $\mathcal{U}$  — полная энергия взаимодействия поляризацій молекул с внешним полем и между собой. Вектор Блоха  $\mathbf{S} = \{S_x, S_y, S_z\}$  выражается через элементы матрицы плотности двухуровневой среды  $\hat{\rho}$ :

$$S_z = \frac{1}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}), \quad S_x = \frac{1}{2} (\rho_{12} + \rho_{21}),$$

$$S_y = \frac{i}{2} (\rho_{12} - \rho_{21}),$$

где  $S_z^2 + S_x^2 + S_y^2 = 1$ , т. е. суммарная заселенность уровней нормирована на единицу,  $2S_0 = \rho_{11} + \rho_{22} = 1$ . Для действительных  $f_\alpha$  длина вектора  $\mathbf{S}$  сохраняется:  $\partial_t S_0 = 0$ .

### 2.2. Геометрический формализм

Пусть кривая, на которую нанизаны молекулы, описывается вектор-функцией  $\gamma(s)$ , где  $s$  — длина кривой. В дипольном приближении энергия взаимодействия молекулы в точке  $\gamma(s_n)$  с дипольными полями  $\mathbf{F}_j$  других молекул, находящихся в точках  $\gamma(s_j), j \neq n$ , имеет вид

$$\mathcal{U} = - \sum_n \sum_{j \neq n} \mathbf{P}_n \cdot \mathbf{F}_j, \quad (4)$$

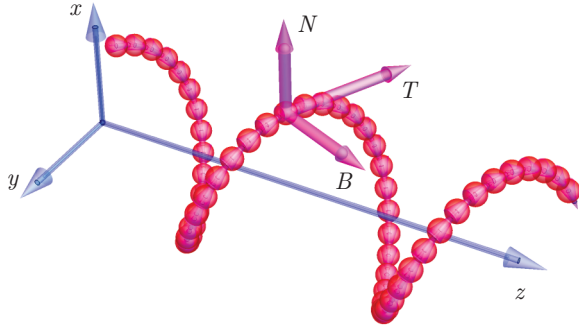
где  $\mathbf{P}_j$  — векторы поляризации  $j$ -й молекулы. Суммирование проводится по всем  $N_m$  молекулам в цепочке. В дипольном приближении имеем

$$\mathbf{P}_j = \sum_{\alpha=x,y,z} d_\alpha S_\alpha(\gamma(s_j), t) \mathbf{e}_\alpha, \quad (5)$$

$$\mathbf{F}_j = \sum_{n \neq j}^{N_m} \frac{3(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{a}_{jn}) \mathbf{a}_{jn} - \mathbf{d}_j}{\varepsilon |\gamma(s_n) - \gamma(s_j)|^3}, \quad (6)$$

$\mathbf{a}_{jn} = [\gamma(s_j) - \gamma(s_n)] / |\gamma(s_j) - \gamma(s_n)|$ ;  $\mathbf{e}_\alpha, \alpha = x, y, z$ , — орты декартовой системы координат,  $\gamma(s)$  — координаты цепочки,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды.

Для определения роли кривизны и кручения в динамике экситонов рассматриваем цепочку молекул в виде трехмерной спирали. В этом случае



**Рис. 1.** Форма спиральной молекулярной цепочки. Показаны декартова система координат  $(x, y, z)$  и система координат Френе–Серре  $(T, N, B)$

геометрические эффекты наиболее очевидны из-за постоянной кривизны и кручения. Параметризуем кривую спирали  $\gamma(s)$  следующим образом:

$$\gamma(s) = \mathcal{R} \left[ \mathbf{e}_x \cos \frac{2\pi s}{s_0} + \mathbf{e}_y \sin \frac{2\pi s}{s_0} \right] + \mathbf{e}_z \mathcal{C} \frac{s}{s_0} \mathcal{P}, \quad (7)$$

где  $s$  — длина цепочки (дуги),  $\mathcal{R}$  и  $\mathcal{P}$  — соответственно радиус и шаг спирали,  $\mathcal{C} = \pm 1$  — киральность спирали. Параметр  $s_0 = \sqrt{\mathcal{P}^2 + 4\pi^2 \mathcal{R}^2}$  — длина спирали при одном вращении на  $2\pi$ . Декартова система координат не оптимальна для спиральной наночепочки, поэтому переходим к локальной системе координат Френе–Серре [10], описываемой криволинейной системой координат:  $\mathbf{e}_\alpha = (\mathbf{e}_T, \mathbf{e}_N, \mathbf{e}_B)$ , где  $\mathbf{e}_T = \gamma'(s)$ ,  $\mathbf{e}_N = \gamma''(s)/|\gamma''(s)|$  и  $\mathbf{e}_B = \mathbf{e}_T \times \mathbf{e}_N$  — соответственно тангенциальный, нормальный и бинормальный единичные векторы (см. рис. 1).

Здесь и далее штрих обозначает производную по координате длины дуги  $s$ . В отличие от декартова базиса, локальный базис пространственно зависим и его дифференциальные свойства определяются формулами Френе–Серре:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}'_\alpha(s) &= \sum_{\beta=T,N,B} F_{\alpha\beta} \mathbf{e}_\beta, \\ \mathbf{e}''_\alpha(s) &= \sum_{\beta,\gamma=T,N,B} F_{\alpha\beta} F_{\beta\gamma} \mathbf{e}_\gamma = \sum_{\gamma=T,N,B} K_{\alpha\gamma} \mathbf{e}_\gamma, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{F} &= \begin{pmatrix} 0 & \varkappa & 0 \\ -\varkappa & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{K} &= \begin{pmatrix} -\varkappa^2 & 0 & \varkappa\tau \\ 0 & -\varkappa^2 - \tau^2 & 0 \\ \varkappa\tau & 0 & -\tau^2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9)$$

В случае симметричной спирали кривизна  $\varkappa = 4\pi^2 \mathcal{R}/s_0^2$ , а также кручение  $\tau = 2\pi \mathcal{C} \mathcal{P}/s_0^2$  являются константами. В декартовых координатах в уравнениях Блоха (3) в случае спиральной цепочки появятся коэффициенты, явно зависящие от  $s$  и отсутствующие в базисе Френе–Серре. Для компонент дипольного момента двухуровневого атома  $d_{ij}$ ,  $i, j = 1, 2$ , считаем, что  $d_{12} = d_{21}^* = d_x - id_y$  [14]. Пусть  $d_{11} - d_{22} = Jd$ ,  $d_x = d_y = d$ , где  $J$  — действительная константа. Вектор Блоха и поляризация молекулы в новой системе координат имеют вид

$$\mathbf{M} = m_1 \mathbf{e}_T + m_2 \mathbf{e}_N + m_3 \mathbf{e}_B, \quad \mathbf{P} = d \hat{J} \mathbf{M}, \quad (10)$$

где  $m_1 = S_z$ ,  $m_2 = S_y$ ,  $m_3 = S_x$  и  $\hat{J} = \text{diag}\{J, 1, 1\}$ .

### 2.3. Уравнения Блоха

В пределе  $1/\varkappa \gg |\gamma(s_j) - \gamma(s_{j+1})| = a \rightarrow 0$  получаем (с точностью до знака)  $\gamma(s_j) - \gamma(s_{j+1}) \rightarrow \mathbf{e}_T a$ . Энергия самодействия среды определяется внутренними локальными полями и поляризациями молекул. В случае молекулярных агрегатов, как правило, под локальными полями подразумеваются поля индуцированных диполей, отвечающие резонансным быстро осциллирующим переходам, см., например, в [1, 9]. Представление об экситоне Ванье в  $J$ -агрегате красителей нередко связывают с формированием облака зарядов, захватывающим большое число дипольных переходов [1]. В рамках этой картины для описания пространственной дисперсии в молекулярной цепочке, по-видимому, недостаточно ограничиваться диполь-дипольным взаимодействием. Поэтому представим энергию самодействия в общем виде:

$$\begin{aligned} U = \sum_n \mathcal{E}^{(n)} &= - \sum_n \sum_{m \neq n} [g_0(\gamma_n, \gamma_m) (\mathbf{P}_n \cdot \mathbf{P}_m) + \\ &+ g_T(\gamma_n, \gamma_m) (\mathbf{P}_n \cdot \mathbf{e}_T) (\mathbf{P}_m \cdot \mathbf{e}_T)], \end{aligned} \quad (11)$$

где  $g_0$  и  $g_T$  — функции координат. Первый член в правой части (11) — аналог обменного взаимодействия в магнетике, а второй описывает взаимодействие тангенциальных компонент векторов поляризации и локальных полей. Взаимодействие в плоскости, ортогональной  $\gamma(s)$ , при любых  $s$  считаем симметричным. Для диполь-дипольного взаимодействия

$$g_T(\gamma_n, \gamma_m) = -3g_0(\gamma_n, \gamma_m) = 3|\gamma_n - \gamma_m|^{-3}. \quad (12)$$

В случае однородной цепочки молекул с расстоянием между ними  $a$  в пределе  $a \rightarrow 0$  получаем  $g_T =$

$= -3g_0 \rightarrow 3a^{-3}$ . Перейдем к безразмерной переменной длины:  $s \rightarrow s/a$ . В приближении ближайших соседей поле, действующее на молекулу в точке  $\gamma_n$ , имеет вид  $\mathbf{E}_{n+1} + \mathbf{E}_{n-1} \approx 2\mathbf{E}_n + \mathbf{E}_n''$ , здесь и далее штрих означает производную по безразмерной переменной длины цепочки. С учетом представления (5) и уравнений (8) получаем выражение для плотности энергии взаимодействия в приближении ближайших соседей:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= a^2 g_0 [\mathcal{E}_{exch} + \mathcal{E}_{gs} + \mathcal{E}_F + \mathcal{E}_{FF} + \mathcal{E}_T] = \\ &= J^2 m_1^2 [B - (A+1)\kappa^2] + \\ &+ J m_1 [(A+1)(Jm_1'' - 2\kappa m_2') + (A+2)\kappa \tau m_3] + \\ &+ m_2^2 (B - \kappa^2 - \tau^2) + m_3 [(B - \tau^2) m_3 + 2\tau m_2' + m_3''] + \\ &+ m_2 (2J\kappa m_1' + m_2'' - 2\tau m_3'), \quad (13) \end{aligned}$$

где  $\mathcal{E}_{exch}$  — аналог обменного взаимодействия в прямолинейной цепочке,  $\mathcal{E}_{gs}$  — энергия основного состояния,  $\mathcal{E}_F$  и  $\mathcal{E}_{FF}$  — вклады анизотропии, вызванные криволинейностью,  $\mathcal{E}_T$  — вклад взаимодействия тангенциальных компонент поляризации молекул и локальных полей с учетом кривизны цепочки. Эти компоненты имеют вид

$$\mathcal{E}_{exch} = (\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}'') = J^2 m_1 m_1'' + m_2 m_2'' + m_3 m_3'', \quad (14)$$

$$\mathcal{E}_{gs} = B (\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}) = B (J^2 m_1^2 + m_2^2 + m_3^2), \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_F &= 2 [J\kappa (m_2 m_1' - m_1 m_2') + \\ &+ \tau (m_3 m_2' - m_2 m_3')], \quad (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{FF} &= \sum_{\alpha, \beta} m_\alpha K_{\alpha\beta} m_\beta = -(J\kappa m_1 - \tau m_3)^2 - \\ &- (\kappa^2 + \tau^2) m_2^2, \quad (17) \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_T = A J m_1 (Jm_1'' - J\kappa^2 m_1 - 2\kappa m_2' + \kappa \tau m_3). \quad (18)$$

Здесь  $B = 2$  и для диполь-дипольного взаимодействия  $A = -3$ .

Для спирали (7) в континуальном пределе  $\sum_n \rightarrow \int ds$  система уравнений (3) с учетом (8) представляема в общем виде:

$$\partial_u \mathbf{M} = \mathbf{M} \times \frac{\delta \mathcal{U}}{\delta \mathbf{M}}. \quad (19)$$

Здесь  $\mathcal{U} = \int \mathcal{E} ds$ ,  $u = g_0 t / \hbar$ . В общем виде уравнение Блоха (19) представляет собой обобщение уравнений Ландау – Лифшица:

$$\begin{aligned} \dot{m}_1 &= (A+2)J\kappa \tau m_1 m_2 - \\ &- m_3 (2J\kappa m_1' + m_2'' - 2\tau m_3') + \\ &+ m_2 (2\kappa^2 m_3 + 2\tau m_2' + m_3''), \\ \dot{m}_2 &= J m_3 \{ 2J m_1 [B - (A+1)\kappa^2] + \\ &+ (A+1)(Jm_1'' - 2\kappa m_2') + (A+2)\kappa \tau m_3 \} - \\ &- m_1 [(A+2)J\kappa \tau m_1 + 2(B - \tau^2) m_3 + \\ &+ 2\tau m_2' + m_3''], \\ \dot{m}_3 &= m_1 \{ -2m_2 [-(A+1)J^2 \kappa^2 + B(J^2 - 1) + \\ &+ \kappa^2 + \tau^2] + 2J\kappa m_1' + m_2'' - 2\tau m_3' \} - \\ &- J m_2 [(A+1)(Jm_1'' - 2\kappa m_2') + (A+2)\kappa \tau m_3]. \quad (20) \end{aligned}$$

### 3. ЧАСТНЫЕ РЕШЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим стационарный случай для  $J = 0$  (нулевой постоянный дипольный момент). Положим  $m_1(u, s) = 0$ ,  $m_2(u, s) = \cos(\phi(s))$ ,  $m_3(u, s) = \sin(\phi(s))$ . Для  $\kappa > 0 \wedge B > \tau^2$  это решение устойчиво. Из первого уравнения системы (20) находим

$$\phi''(s) = -\kappa^2 \sin(2\phi(s)). \quad (21)$$

Уравнение (21) имеет плоское вихревое (vortex) решение  $\phi_v(s) = \pm\pi/2$  и периодическое решение

$$\phi_p(s) = \text{am}(\chi, k), \quad \chi = \frac{2sK(k)}{\pi}, \quad (22)$$

где  $\text{am}(\chi, k)$  — амплитуда Якоби и  $K(k)$  — полный эллиптический интеграл первого рода с модулем  $k$ , удовлетворяющим уравнению  $2kK(k) = \kappa\pi$ . Эти решения отвечают состояниям поляризации молекул, возникающим вследствие спиральной структуры и исчезающим в случае прямолинейной цепочки. В первом случае вклад состояния  $\phi_v$  в плотность энергии системы имеет вид  $\mathcal{E}_v = 1 - \kappa^2$ , во втором  $\mathcal{E}_p = 4E(k)(k\kappa\pi)^{-1} - k^{-2} - \kappa^{-2}$ ,  $E(k)$  — полный эллиптический интеграл первого рода.

Для  $J = 0$  уравнения (20) имеют вид

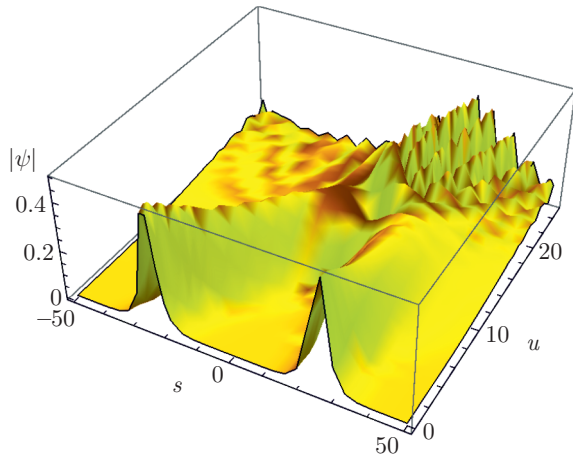
$$\begin{aligned} \dot{m}_1 &= m_2 (2\kappa^2 m_3 + 2\tau m_2' + m_3'') + \\ &+ m_3 (2\tau m_3' - m_2''), \quad (23) \end{aligned}$$

$$\dot{m}_2 = -m_1 [2(B - \tau^2) m_3 + 2\tau m_2' + m_3''], \quad (24)$$

$$\dot{m}_3 = m_1 [2m_2 (B - \kappa^2 - \tau^2) + m_2'' - 2\tau m_3']. \quad (25)$$

Состояние  $m_1 = 0$ ,  $m_2 = 0$ ,  $m_3 = -1$  устойчиво, если

$$B \geq \frac{-\kappa^4 + 4\kappa^2 \tau^2 + 4\tau^4}{8\tau^2} \wedge B \geq \frac{\kappa^2}{2}.$$



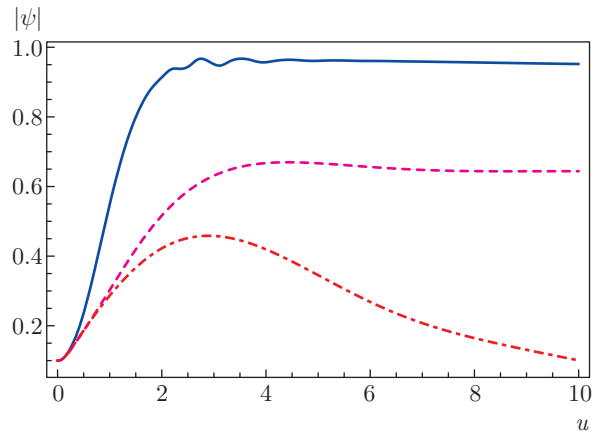
**Рис. 2.** Столкновение двух солитонов  $\psi(s, 0) = 0.5\text{sch}(0.5(25 + s)) + 0.5\exp(-is)\text{sch}(0.5(s - 25))$ ,  $\varkappa = 0$ ,  $B = \tau^2 - 1$ ,  $f = 0$ ,  $\gamma = 0$

В этом случае система уравнений (23) сводится к уравнению для функции  $\psi = m_2 + i m_3$

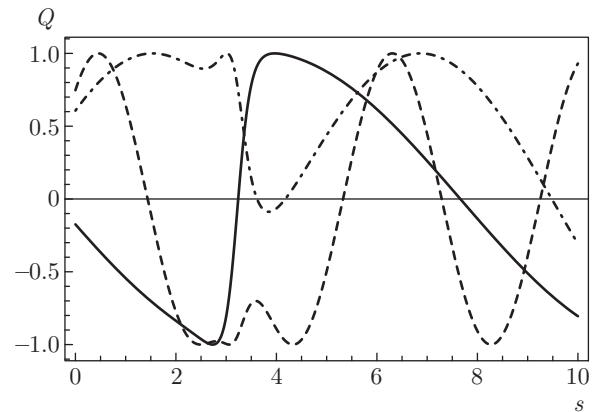
$$\dot{\psi} = [i\psi'' - 2\tau\psi' + 2i(B - \tau^2)\psi - \varkappa^2(\psi + \psi^*) - \beta\psi + f] \sqrt{1 - |\psi|^2}. \quad (26)$$

Здесь добавлены релаксационный член, пропорциональный  $\beta\psi$ , и внешняя накачка в виде внешней силы  $f$ . Уравнение (26) имеет светлые солитонные решения на фоне  $m_2 = 0, m_3 = 0$  для  $\varkappa = 0, \beta = 0, f = 0$  и достаточно большого кручения  $\tau^2 > B$ . Солитонное решение уравнения (26), полученное численно, показано на рис. 2. Уравнение (26) не является интегрируемым. Столкновение солитонов приводит к их разрушению. Кривизна  $\varkappa \neq 0$  приводит к изменению состояния поляризации среды. На рис. 3 показаны зависимости амплитуды поляризации от времени для разных значений кривизны цепочки. Амплитуда  $|\psi(u, s)|$  стремится со временем к единице для  $\varkappa > 0$  и к нулю для  $\varkappa = 0$ . Влияние внешней накачки и потерь  $f, \gamma \neq 0$  проявляется в возникновении промежуточных устойчивых асимптотических состояний  $|\psi(u, s)| \sim 1$  (см. рис. 3).

Рассмотрим вариант симметричного взаимодействия, аналогичного обменному в изотропном магнетике, т.е.  $A = 0, J = 1$ . Кривизна  $\varkappa \neq 0$  или кручение  $\tau \neq 0$  цепочки молекул приводят к появлению анизотропии с сохранением интегрируемости модели. Когерентное возбуждение может распространяться в такой среде без потерь. В этом случае система уравнений (20) имеет вид



**Рис. 3.** Зависимости амплитуды  $|\psi(u, 0)|$  для разных значений  $\varkappa$ . Начальное значение  $u(s, 0) = 1 - 0.9\text{sch}(0.5s)$ . Значениям  $\varkappa = 1, 0.5, 0.25$  соответствуют сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии,  $f = -0.01, \gamma_0 = 0.2$



**Рис. 4.** Изменение степени поляризации  $Q(s) = (|m_2|^2 - |m_3|^2) / (|m_2|^2 + |m_3|^2)$  солитонного решения (32), (33) для  $\eta = 1, \xi = -0.4, u = -2$ . Сплошная, штрихпунктирная и штриховая линии отвечают значениям соответственно  $\varkappa = 1, 0.5, 0$

$$\begin{aligned} \dot{m}_1 &= m_2(2\varkappa^2 m_3 + 2\tau m_2' + m_3'') - \\ &\quad - m_3(2\varkappa m_1' + m_2'' - 2\tau m_3') + 2\varkappa\tau m_1 m_2, \\ \dot{m}_2 &= m_3(-2\varkappa m_2' + 2\varkappa\tau m_3 + m_1'') - \\ &\quad - m_1[2(\varkappa^2 - \tau^2)m_3 + 2\tau m_2' + m_3''] - 2\varkappa\tau m_1^2, \\ \dot{m}_3 &= m_1(2\varkappa m_1' + m_2'' - 2\tau(\tau m_2 + m_3')) - \\ &\quad - m_2(-2\varkappa m_2' + 2\varkappa\tau m_3 + m_1''). \end{aligned} \quad (27)$$

Для  $\varkappa = 0$  решение системы уравнений (27) выражается через решения  $\mathbf{w} = \{w_1, w_2, w_3\}$  интегрируемой версии уравнений Ландау–Лифшица (ЛЛ) [18] типа легкая ось:

$$\partial_u \mathbf{w} = \mathbf{w} \times \partial_s^2 \mathbf{w} + \mathbf{w} \times \hat{J}_{LL} \mathbf{w}, \quad (28)$$

где  $\hat{J}_{LL} = \text{diag}\{\tau^2, 0, 0\}$  и

$$\begin{aligned} m_1 &= w_1, & m_2 &= w_2 \cos(\tau s) + w_3 \sin(\tau s), \\ m_3 &= w_3 \cos(\tau s) - w_2 \sin(\tau s). \end{aligned} \quad (29)$$

Аналогичным образом в случае  $\tau = 0$  (атомы расположены по кругу) решение уравнений (27) имеет вид

$$m_1 = w_1 \cos(\varkappa s) + w_2 \sin(\varkappa s), \quad (30)$$

$$m_2 = w_2 \cos(\varkappa s) - w_1 \sin(\varkappa s), \quad m_3 = w_3,$$

$\hat{J}_{LL} = \text{diag}\{0, 0, \varkappa^2\}$  и  $\mathbf{w}$  — решение уравнения (28).

В последнем случае, используя известное односолитонное решение уравнения ЛЛ [18], находим для действительных  $\eta, \xi$

$$m_1 = 1 - \frac{4\eta^2}{a_1 + a_2 \text{ch}^2 \beta}, \quad (31)$$

$$m_2 = \frac{4\eta\sqrt{|a_2|} [\text{sh} \beta \sin \phi \cos(\theta + \varkappa s) + \text{ch} \beta \cos \phi \sin(\theta + \varkappa s)]}{a_1 + a_2 \text{ch}^2 \beta}, \quad (32)$$

$$m_3 = \frac{4\eta\sqrt{|a_2|} [\text{ch} \beta \cos \phi \cos(\theta + \varkappa s) - \text{sh} \beta \sin \phi \sin(\theta + \varkappa s)]}{a_1 + a_2 \text{ch}^2 \beta}, \quad (33)$$

где

$$a_1 = \eta^2 + \xi^2 + \frac{\varkappa^2}{16}, \quad a_2 = (\xi + i\eta)^2 + \frac{\varkappa^2}{16}, \quad \phi = \arg(a_2),$$

$$\theta(u, s) = 2\xi s - 4 \left( \xi^2 - \eta^2 + \frac{\varkappa^2}{16} \right) u,$$

$$\beta(u, s) = 2\eta(s - 4\xi u).$$

Из решения (31)–(33) видно, что кривизна цепочки молекул приводит к существенному изменению динамики поляризации солитона (см. рис. 4).

Используя рациональное решение модели ЛЛ (28), полученное в работе [18], с учетом преобразования (30) получаем решение системы (27):

$$\begin{aligned} m_3 &= \frac{16\varkappa(s - s_0)}{16 + 4\varkappa^2(s - s_0)^2 + \varkappa^4(u - u_0)^2}, \\ m_1 - im_2 &= \frac{e^{i\varkappa s - i\gamma_0} [16 - \varkappa^2(2(s - s_0) + i\varkappa(u - u_0))^2]}{16 + 4\varkappa^2(s - s_0)^2 + \varkappa^4(u - u_0)^2}, \end{aligned} \quad (34)$$

где  $\gamma_0, s_0, u_0$  — действительные константы. Параметры решения полностью определяются кривизной цепочки. Решение описывает локализованное возбуждение и в прямолинейной среде становится тривиальным:  $m_3 \rightarrow 0, m_1 - im_2 \rightarrow \exp(-i\gamma_0)$ .

#### 4. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СПИРАЛИ

Поле, создаваемое оптическими дипольными переходами двухуровневых точечных атомов с поля-

ризациями  $\mathbf{P}_j$ , находящихся в точках  $s_j \in \gamma$ , имеет вид

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi k^2}{\varepsilon_h} \left( \sum_{j=1}^{N_d} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, \gamma(s_j)) \cdot \mathbf{P}_j \right), \quad (35)$$

где  $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — диадная функция Грина. Для размеров спирали, много меньших  $|\mathbf{r}|$ , получаем из (35) для  $J = 0$  в континуальном пределе на расстояниях от спирали, меньших длины волны люминесценции:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \approx \frac{4d\pi}{\varepsilon_h} \int_{s \in \gamma} \frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}_r - \boldsymbol{\mu}}{|\boldsymbol{\gamma}(s) - \mathbf{r}|^3} ds, \quad (36)$$

где

$$\mathbf{e}_r(s) \approx \frac{\boldsymbol{\gamma}(s) - \mathbf{r}}{|\boldsymbol{\gamma}(s) - \mathbf{r}|},$$

$$\boldsymbol{\mu}(s, u) = m_2(s, u) \mathbf{e}_N(s) + m_3(s, u) \mathbf{e}_B(s).$$

Интеграл в правой части (36) берется по всей цепочке. На рис. 5, 6 показаны зависимости коэффициента поляризации  $Q(z) = (|E_x|^2 - |E_y|^2)/(|E_x|^2 + |E_y|^2)$  на оси  $z$  от  $s$  для разных радиусов  $R$  спирали и форм экситонных импульсов в молекулярной цепочке. Вне спирали  $Q(z)$  стремится к постоянному значению, которое зависит как от геометрических параметров спирали, так и от формы возбуждения. Вблизи конца спирали  $z = 50$  динамика  $Q(z)$  повторяет зависимость степени поляризации внутри спирали на ее оси. Эти свойства среды могут быть использованы для изучения поляризационных особенностей возбуждения в спиральной среде.

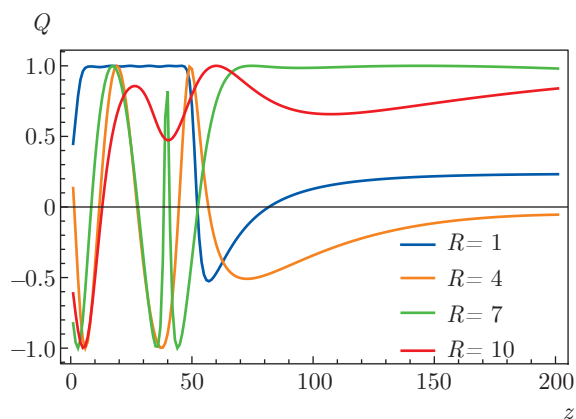


Рис. 5. (В цвете онлайн) Зависимости степени поляризации люминесценции  $Q(z)$  на оси  $z$  для разных радиусов спирали. Начальная поляризация отвечает периодической зависимости (22). Спираль расположена вдоль оси  $z$  на интервале  $z \in (0, 50)$ ,  $P = 1$

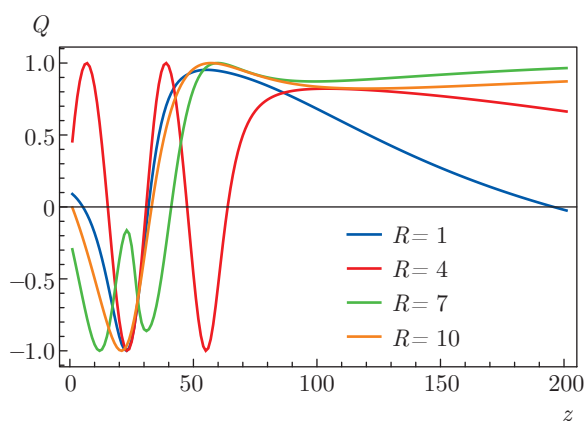


Рис. 6. (В цвете онлайн) То же, что на рис. 5 для солитонного решения (32), (33) с максимумом в середине спирали

### 5. ВЫВОД

В работе проанализировано влияние взаимодействия ближайших соседей в молекулярной спиральной цепочке на формирование возбуждений. На ряде примеров показано, что криволинейность влияет на формирование, а иногда и приводит к возникновению устойчивых доменных или солитонных структур, форма которых определяется параметрами цепочки. Эти локальные возбуждения приводят к изменению динамики поляризации, которое может быть зафиксировано спектроскопическими методами. Обнаружено, что даже на больших по сравнению с размерами спирали расстояниях поляризация излучения содержит информацию о форме экситонных доменов. Параметры доменов, в свою

очередь, как показано выше, определяются наряду с другими также и геометрическими факторами наносистемы. Предполагается, что обнаруженные особенности спиральных наноструктур позволят получить дополнительную информацию об экситонах в биологических и супрамолекулярных структурах. Подобные геометрические свойства наносистемы позволят управлять и контролировать динамику экситонов и свойства люминесценции среды путем изменения кривизны молекулярной цепочки с помощью механического, теплового воздействия или синтеза первоначально заданных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-02-00379).

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Knoester, *Int. J. Photoenergy*, Article ID 61364 (2006).
2. G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer et al., *Nature* **374**, 517 (1995).
3. S. Kirstein, H. von Berlepsch, B. Böttcher et al., *Chem. Phys. Phys. Chem.* **1**, 146 (2000).
4. D. A. Lightner and J. E. Gurst, *Organic Conformational Analysis and Stereochemistry from Circular Dichroism Spectroscopy*, Wiley-VCH, New York (2000).
5. T. F. A. de Greef and E. W. Meijer, *Nature* **453**, 171 (2008).
6. G. A. Silva, C. Czeisler, K. L. Niece, E. Beniash, D. A. Harrington, J. A. Kessler, and S. I. Stupp, *Science* **303**, 1352 (2004).
7. E. W. Meijer and A. P. H. Schenning, *Nature* **419**, 353 (2002).
8. F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, and A. P. H. Schenning, *J. Chem. Rev.* **105**, 1491 (2005).
9. Yu. B. Gaididei, K. Ø. Rasmussen, and P. L. Christiansen, *Phys. Rev. E* **52**, 2951 (1995).
10. R. Kamien, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 953 (2002).
11. A. M. Turner, V. Vitelli, and D. R. Nelson, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1301 (2010).
12. S. Sternberg, *Curvature in Mathematics and Physics*, Dover Publ., Mineola, New York (2012).
13. А. А. Заболотский, *ЖЭТФ* **152**, 676 (2017).

14. L. Allen and J. H. Eberly, *Optical Resonances and Two-Level Atoms*, Wiley & Sons, New York (1975).
15. А. А. Заболотский, Письма в ЖЭТФ **77**, 558 (2003).
16. A. A. Zabolotskii, Phys. Rev. E **77**, 036603 (2008).
17. A. A. Zabolotskii, Phys. Rev. A **80**, 063616 (2009).
18. Р. Ф. Бикбаев, А. И. Бобенко, А. Р. Итс, ТМФ **178**, 163 (2014) [R. F. Bikbaev, A. I. Bobenko, and A. R. Its, Theoretical and Mathematical Physics **178**, 143 (2014)].