УДК 57.083 : 546.59

РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЕЙ И Ј-АГРЕГАТОМ*

А. А. Заболотский

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1 E-mail: zabolotskii@iae.nsk.su

Исследуется нерадиационный (ферстеровский) перенос энергии между J-агрегатом красителя и близко расположенными наночастицами, обладающими свойствами двухуровневых систем. Наночастицы могут быть квантовыми точками (КТ) или сферическисимметричным пакетом атомов. Для описания динамики процесса выведены уравнения, характеризующие динамику матрицы плотности в двухуровневой среде и эволюцию экситонных импульсов в протяжённом квазиодномерном J-агрегате красителя. Показано, что в системе реализуется эффективный управляемый резонансный перенос энергии, запасённой в КТ, который проявляется в усилении экситонных импульсов. В свою очередь, возможен обратный процесс переноса энергии экситонов в частичную инверсию двухуровневых переходов КТ. Результаты работы подтверждаются известными из литературы экспериментальными данными.

Ключевые слова: трубчатые J-агрегаты, квантовые точки, механизм Ферстера, нерадиационный перенос энергии, численное решение.

DOI: 10.15372/AUT20170311

Введение. Наномасштабная интеграция органических и неорганических материалов интенсивно исследуется в настоящее время, поскольку их сочетание перспективно для конструирования высокопроизводительных наноразмерных устройств. Преимущество возможного синергетического эффекта состоит в специфических дополняющих особенностях элементов, таких как большая сила осциллятора органической фазы и высокая стабильность неорганической. Одна из главных проблем синтеза этих 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 гибридной системы с управляемой структурой.

Сильная электронная связь между органическими и неорганическими элементами определяет новые возможности, которыми не обладают отдельные компоненты. Одним из известных примеров эффективной функциональности гибридной наносистемы является резонансное диполь-дипольное взаимодействие между органической сложной структурой и неорганическими полупроводниками [1, 2]. Особенно перспективными нелинейными свойствами обладают протяжённые системы, в которых возникают экситоны Френкеля, например J-агрегаты амфифильных цианиновых красителей [3, 4], т. е. молекулярные цепочки, состоящие из сотен молекул красителя, названные в честь Е. Е. Jelley, открывшего их в 1936 году. Как правило, экситоны в J-агрегатах делокализованы над более чем десятью молекулами [4, 5], что приводит к большим силам осцилляторов и спектральному сдвигу в

^{*}Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-03833).

красную область, интенсивным, но узким полосам поглощения и излучения. С другой стороны, ключевыми ингредиентами являются неорганические частицы, в частности квантовые точки (КТ), обладающие превосходной фотостабильностью, высоким квантовым выходом флуоресценции и перестраиваемыми оптическими свойствами [6].

Оптимизация таких гетероструктур в конечном счёте зависит от точного наноразмерного позиционирования отдельных материалов, которое является сложной задачей [5–8]. В работах [9–11] перенос энергии возбуждения на основе резонансного механизма Ферстера был экспериментально реализован в системе Ј-агрегат—КТ. В [11] в качестве протяжённой нелинейной квазиодномерной среды синтезировались трубчатые J-агрегаты путём сборки самоорганизующихся амфифильных красителей. В подобных системах молекулы красителя плотно упакованы в длинные упорядоченные структуры [12, 13]. Эти агрегаты рассматриваются в качестве базиса для моделирования комплексов супрамолекулярных ансамблей в биологии, таких как центры фотосинтеза растений [14]. Их синтетические аналоги позволят изучить механизмы быстрого переноса энергии возбуждения для сотен молекул, имитируя миграцию энергии и перенос заряда — процессы, наблюдаемые при естественном фотосинтезе. Трубчатые J-агрегаты могут применяться 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 [15–19]. Структурные особенности дают возможность использовать большую площадь поверхности с несколькими слоями и высокую стабильность.

Стратегия создания подобных гибридных систем требует теоретического анализа и обоснования выбора эффективных физических сред, конфигураций наночастиц и условий взаимодействия с внешней средой. В литературе такой анализ динамических процессов отсутствует и этот пробел частично восполняется в данной работе — выводится модель, описывающая перенос энергии в нестационарном случае. Ввиду сложности нелинейной модели применяется её численное решение.

Уравнения переноса энергии. Квазиодномерные структуры Ј-агрегатов обладают керровской нелинейностью и пространственной дисперсией, обусловленной продольным переносом энергии между соседними люминофорами, образующими цепочку молекул [15]. Подобные пучки одномерной системы Ј-агрегатов цианина синтезировались и изучались в [11–13]. Размеры составляющих агрегат люминофоров ($\sim(1,2 \times 0,4 \times 0,6)$ нм) много меньше длины пучка L (~800 нм) и его диаметра (порядка 30–50 нм) [11, 12]. Считаем, что продольные размеры агрегата много больше других масштабов, и не учитываем влияние концов. Теория эволюции экситонных импульсов в такой среде развивалась различными авторами, например в работах [15, 17]. Гамильтониан фотон-фононного взаимодействия приводит к нелинейному уравнению Шрёдингера с внешней силой

$$i\hbar\partial_{\tau}\Psi + i\hbar\omega_{e}\Psi + J\partial_{x'}^{2}\Psi + V|\Psi|^{2}\Psi = -N_{e}(\mathbf{d}_{e}\cdot\mathbf{E}),\tag{1}$$

где Ψ — амплитуда экситона; ω_e — частота J-перехода (для молекулярной среды, исследованной в [12], $\omega_e \approx 2,84$ эВ); \mathbf{d}_e — дипольный момент экситонного прехода; τ и x' — временная и пространственная координаты соответственно (ось прямолинейного протяжённого J-агрегата направлена по оси X (рис. 1)); **Е** — внешнее резонансное поле; N_e — эффективное число слоёв и цепочек люминофоров, взаимодействующих с внешним полем.

После замен $t = J\tau/\hbar$, x = x'/l, $\psi = \sqrt{V}/\sqrt{2J}\Psi e^{-i\omega_e t}$, $\mathbf{E} = \mathbf{A}e^{-i\omega_e t}$ приводим уравнение (1) к виду

$$i\partial_t \psi + \partial_x^2 \psi + 2|\psi|^2 \psi = -\frac{N_e}{J} \left(\mathbf{d}_e \cdot \mathbf{A} \right).$$
⁽²⁾



Рис. 1. Схема гибридной наносистемы. Сферами показаны наночастицы, расположенные над одномерным J-агрегатом красителя. Поляризация диполей направлена вдоль ос
и ${\cal Z}$

Для цианина значения параметров составляют $J \sim 4 \cdot 10^{-14}$, $V \sim 3 \cdot 10^{-14}$ SGSE, т. е. безразмерные x = 1 и t = 1 отвечают 1,2 нм и $4 \cdot 10^{-14}$ с соответственно.

Внешнее поле — сумма дипольных полей квантовых переходов *M* KT:

$$\mathbf{A} = 2 \sum_{m=1}^{M} \mathbf{D}_d(\mathbf{x} - \mathbf{s}_m) R_m, \tag{3}$$

где $\mathbf{x} = (x, 0, 0); \mathbf{s}_m = (x_m, 0, z_m); R_m = \rho_{12}^{(m)} \exp(i\omega_e t)$ — медленно изменяющаяся амплитуда недиагональной части матрицы плотности $\rho_{ij}^{(m)}$ (i, j = 1, 2) двухуровневого перехода КТ, находящейся в точке $\mathbf{s}_m, m = 1, \ldots, M$ (см. рис. 1).

Уравнения Блоха для двухуровневой среды, отвечающей наночастице в точке $\mathbf{s}_m,$ имеют вид

$$\partial_t R_m + i(\omega_a - \omega_e - i\gamma_2)R_m = \frac{\sqrt{2}(\mathbf{d}_a \cdot \mathbf{E}_m)N_m}{\hbar},\tag{4}$$

$$\partial_t N_m + \gamma_1 (N_m - N_m^{(0)}) = -\frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left[(\mathbf{d}_a \cdot \mathbf{E}_m)^* R_m + (\mathbf{d}_a \cdot \mathbf{E}_m) R_m^* \right].$$
(5)

Здесь $N_m = \rho_{22}^{(m)} - \rho_{11}^{(m)}$; γ_1, γ_2 — константы релаксации; ω_a — частота перехода; поле \mathbf{E}_m — сумма дипольных полей экситонных переходов люминофоров, расположенных вдоль оси X внутри агрегата. В континуальном пределе

$$\mathbf{E}_m = N_e \int \mathbf{D}_e(\mathbf{x} - \mathbf{s}_m) \psi(x) dx.$$
(6)

Для масштабов, много меньших длины волны,

$$\mathbf{D}_{e,a}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{e,a})\mathbf{e} - \mathbf{d}_{e,a}}{\varepsilon_h |\mathbf{r}|^3},\tag{7}$$

где ε_h — диэлектрическая проницаемость среды, в которой находятся агрегат и КТ; $\mathbf{e} = \mathbf{r}/r$, $r = |\mathbf{r}|$. Далее для ясности выберем поляризацию диполей, перпендикулярную оси агрегата.

В приближении слабого возбуждения двухуровневого перехода KT находим стационарное решение:

$$\mathbf{E}_{a}(\mathbf{x}) = iN_{a}\sqrt{2}\sum_{m=1}^{M}N_{m}^{(\infty)}\mathbf{D}_{a}(\mathbf{s}_{m}-\mathbf{x})\frac{N_{e}\int\psi(\mathbf{y})(\mathbf{d}_{a}\cdot\mathbf{D}_{e}(\mathbf{y}-\mathbf{s}_{m}))dy}{\hbar[\gamma_{2}+i(\omega_{e}-\omega_{a})]},$$
(8)

где $\mathbf{y} = (y, 0, 0); N_m^{(\infty)} = \lim N_m$ — асимптотическое значение для $t \gg 1/\gamma_1, 1/\gamma_2$.

Нелокальность взаимодействия в рассматриваемой задаче является следствием диполь-дипольной связи между экситонными переходами люминофоров и квантовыми переходами КТ. Оценим правую часть выражения (8):

$$|\mathbf{A}| \sim \frac{C d_a N_1^{(\infty)} M}{Z_m^3 \hbar |\gamma_2 + i(\omega_e - \omega_a)|} \Big[\frac{C d_e^2 N_e N_c |\psi(\mathbf{s}_m)|}{Z_m^3} \Big].$$
(9)

Здесь $z_m = Z_m \cdot 10^{-7}$ см; N_c — количество люминофоров в экситонном импульсе; $|\psi(\mathbf{s}_m)|$ — максимум импульса; $d_{a,e} = |\mathbf{d}_{a,e}|$; коэффициент C меняется в интервале [-1,2]. Для $d_a \sim 9$ D (Debye), $d_e \sim 4$ D, $\gamma_2 \sim 10^{-13}$ с и $\omega_e = \omega_a$ из уравнений (8) находим оценку $\sim (10^6 N_e N_c Z_m^{-6})$ для правой части (2). В нестационарном режиме оценка коэффициента в правой части уравнения (2) для одной КТ даёт $U/J \sim 3N_a R_m Z_m^{-3}$. Обратная связь для $N_e N_c \sim 1$, $Z_m \sim 10$ может быть достаточно сильной для эффективного обмена энергией между КТ и J-агрегатом. Если длина экситонного импульса больше z_m , то взаимодействие с КТ может привести к существенной деформации его формы. Эволюцию солитонов в системах, близких к интегрируемым, к которым относится уравнение (2) с малой правой частью, можно описывать в адиабатическом приближении. Однако в рассматриваемой модели вследствие нелокальности и начальных условий, отвечающих усилению, отклонения от адиабатического режима проявляются уже при слабом взаимодействии. Поэтому в данной работе применяется численное решение уравнений.

Результаты численного решения. При написании численного кода применялась комбинация методов быстрого преобразования Фурье и Рунге — Кутты 4-го порядка. Система уравнений (2), (4), (5) решалась для случая трёх КТ, расположенных на расстоянии $z_m = 4, m = 1, 2, 3, \text{ от J-агрегата в одной плоскости и на расстоянии <math>x_3 - x_2 = x_2 - x_1 = 10$ друг от друга (см. рис. 1). Начальные условия для КТ отвечали различной степени инверсии двухуровневых сред и выбору возбуждений в J-агрегате в виде солитонного решения уравнения (2) с нулевой правой частью

$$\psi_0 = \frac{A e^{i[\phi_0 + v(x - x_0) - (v^2 - A^2)t]}}{\cosh[A(x - 2vt - x_0)]},\tag{10}$$

где A = 0,7; $\phi_0 = 0$; v = 0,5; $x_0 = -13$. Параметрам модели отвечали следующие физические значения сред: $N_e = 1, 2, d_e = 4$ D, $d_a = 9$ D, $\gamma_1 = 0,01, \gamma_2 = 0,1$, а также приведённые в (2).

Одним из важных условий эффективного переноса энергии между цепочкой КТ и Јагрегатом 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 $R_m(0) = r_m e^{i\phi_m}$, $r_m = |R_m(0)|$, $n_m = \pm \sqrt{1 - r_m^2}$ не даёт существенного изменения амплитуды импульса и эффективности переноса энергии (см. рис. 2 и 3, кривые A ($\phi_m = 0, n_m = 0,99$) и B ($\phi_1 = \pi, \phi_2 = \pi/2, \phi_3 = -\pi/2, n_m = 0,99, m = 1-3$)). Это обусловлено нелокальностью взаимодействия, наиболее существенно проявляющейся для



Рис. 2. Зависимость изменения нормированной энергии экситонного импульса U/U_0-1 от времени. Кривые A и B построены для одной активной нити J-агрегата $(N_e=1)$ и следующих начальных параметров КТ: $\phi_1=-\pi, \phi_2=-1,48, \phi_1=1,12, n_m=0,99, m=1-3; \phi_m=0, n_m=0,99, m=1-3$. Кривые C, D, E построены для двух активных нитей $(N_e=2)$ и следующих начальных данных: $\phi_1=0, \phi_2=-\pi/2, \phi_1=\pi/2, n_1=n_3=-n_2=0,99, m=1-3; \phi_1=0, \phi_2=-\pi/2, \phi_1=\pi/2, n_m=-0,99, m=1-3; \phi_1=0, \phi_2=-\pi/2, \phi_1=\pi/2, n_m=0,866, m=1-3$

импульсов с длительностью порядка z_m или более. На рис. 2 показано относительное изменение энергии экситонного импульса $U/U_0 - 1$, где $U = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,t)| dx$, $U_0 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0(x,t)| dx$, на рис. 3 представлена динамика max $|\psi(x)|^2$ — квадрата амплитуды импульса.

Увеличение числа нитей J-агрегатов N_e , взаимодействующих с КТ, приводит в общем случае к более сильному обмену энергией между экситоном Френкеля и двухуровневой средой. Однако вследствие динамического характера взаимодействия в некоторый интервал времени большему значению N_e может отвечать меньшее усиление экситонного импульса (ср. кривые A и C на рис. 2 и 3, соответствующие $N_e = 1$ и $N_e = 2$).

Различие в величине начальной инверсии KT может приводить к сильному изменению скорости переноса энергии и динамики амплитуды экситонного импульса (кривые C, D и E). При начальной частичной инверсии наблюдался более быстрый перенос энергии из



Рис. 3. Зависимость $\max |\psi(x)|^2$ от времени (параметры даны в подписи к рис. 2)



Рис. 4. Динамика разности заселённостей двухуровневых сред N_m , m = 1, 2, 3, квантовых точек, вызванная взаимодействием с экситонным импульсом. Начальные данные те же, что и для кривой D на рис. 2

КТ в экситон, чем при полной (кривая E). Этот эффект объясняется неустойчивостью инвертированного состояния квантовых переходов КТ и тем, что большее значение r_m при $n_m > 0$ отвечает большей начальной скорости трансформации энергии.

Если квантовый переход КТ первоначально не инвертирован, то происходит поглощение ею энергии экситона. Кривые C на рис. 2 и 3 соответствуют $n_1 = n_3 = 0.99$, $n_2 = -0.99$, т. е. начальной почти полной инверсии переходов КТ 1 и 3 и КТ 2 (см. рис. 1), находящейся в основном состоянии. Провал в области КТ 2 отвечает переносу энергии из экситонного импульса в эту квантовую точку. Кривые D демонстрируют изменения энергии и максимума импульса при условии, что в начальный момент все двухуровневые системы находились в основном состоянии ($n_m = -1, m = 1$ -3). В этом случае амплитуда экситонного импульса асимптотически стремится к нулю. Процесс определяется потерей энергии импульсом при ферстеровской диполь-дипольной трансформации в частичную инверсию двухуровневых переходов КТ (рис. 4). С ростом потерь, т. е. с увеличением $\gamma_1 \sim 1, \gamma_2 \sim 0.1$, эффективность переноса энергии экситона из J-агрегата в инверсию КТ падает. Одновременно растёт скорость переноса запасённой энергии из КТ в возбуж-



Рис. 5. Изменение фаз поляризаций двухуровневых сред $N_m, m = 1, 2, 3$, квантовых точек при прохождении экситонного импульса. Начальные данные те же, что и для кривой A на рис. 2

дения люминофоров. Эффект обусловлен тем, что начальная инверсия КТ для системы уравнений (2), (4), (5) отвечает неустойчивому состоянию, которое асимптотически стремится к основному, преобразуясь в энергию экситонных импульсов. Это может объяснять несимметричность переноса энергии, обнаруженную в работе [11].

Выше отмечено, что эффективность усиления или поглощения экситонов цепочкой КТ слабо зависит от начальных фаз ϕ_m . В то же время обнаружено, что нелокальность и взаимодействие квантовых переходов КТ посредством обратной связи приводят к сильному изменению фаз со временем (рис. 5). Это свойство гибридной наносистемы может найти применение в квантовых компьютерах.

Заключение. В предлагаемой работе впервые теоретически и численно исследован динамический резонансный ферстеровский перенос энергии в системе одномерный J-агрегат цианинового красителя—КТ. При численном моделировании учитывались две цепочки люминофоров ($N_e = 2$). При низких температурах эффективное значение N_e может вырасти до 10, что приводит к существенному увеличению скорости переноса энергии, поскольку в линейном пределе эта константа входит в показатель экспоненты. Несмотря на то что с ростом температуры увеличиваются потери и деформация J-агрегата, экспериментальные результаты, приведённые в [11], показывают высокую эффективность переноса энергии и его контроля в подобной схеме при комнатных условиях. Квантовые точки, 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 находится в основном состоянии, КТ поглощает энергию экситонов и рассеивает её в виде тепла или низкоамплитудной радиации. Представляет интерес более детальное исследование динамической стадии ферстеровского механизма в системе, состоящей из протяжённой молекулярной среды и КТ, для селективного воздействия на биологические объекты [20]. Система уравнений, выведенная в данной работе, может быть обобщена на случай изогнутой молекулярной среды. Уравнение Шрёдингера (1) в этом случае может быть заменено более сложной системой уравнений с нетривиальными граничными условиями [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Medintz I. L., Mattoussi H. Quantum dot-based resonance energy transfer and its growing application in biology // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. 11, N 1. P. 17–45.
- Savateeva D., Melnikau D., Lesnyak V. et al. Hybrid organic/inorganic semiconductor nanostructures with highly efficient energy transfer // Journ. Mater. Chem. 2012. 22, Is. 21. P. 10816–10820.
- 3. J-Aggregates /Ed. T. Kobayashi. Singapore: World Scientific Publishing, 1996. 502 p.
- Eisfeld A., Briggs J. S. The J- and H-bands of organic dye aggregates // Chem. Phys. 2006. 324, Is. 2–3. P. 376–384.
- Alivisatos A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, quantum dots // Science. 1996. 271, Is. 5251. P. 933–937.
- 6. Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // Nature Mater. 2005. 4, N 6. P. 435–446.
- Sandquist C., McHale J. L. Improved efficiency of betanin-based dye-sensitized solar cells // Journ. Photochem. Photobiol. A. 2011. 221, Is. 1. P. 90–97.
- Walker B. J., Bulovic V., Bawendi M. G. Quantum dot/J-aggregate blended films for light harvesting and energy transfer // Nano Lett. 2010. 10, Is. 10. P. 3995–3999.

- Zhang Q., Atay T., Tischler J. R. et al. Highly efficient resonant coupling of optical excitations in hybrid organic/inorganic semiconductor nanostructures // Nature Nanotechnol. 2007. 2, Is. 9. P. 555–559.
- Walker B. J., Dorn A., Bulovic V., Bawend M. G. Color-selective photocurrent enhancement in coupled J-aggregate/nanowires formed in solution // Nano Lett. 2011. 11, Is. 7. P. 2655– 2659.
- 11. Qiao Y., Polzer F., Kirmse H. et al. Nanotubular J-aggregates and quantum dots coupled for efficient resonance excitation energy transfer // ACS Nano. 2015. 9, N 2. P. 1552–1560.
- Sorokin A. V., Zabolotskii A. A., Pereverzev N. V. et al. Plasmon controlled exciton fluorescence of molecular aggregates // Journ. Phys. Chem. C. 2014. 118, Is. 4. P. 7599–7605.
- Sorokin A. V., Zabolotskii A. A., Pereverzev N. V. et al. Metal-enhanced fluorescence of pseudoisocyanine J-aggregates formed in layer-by-layer assembled films // Journ. Phys. Chem. C. 2015. 119, N 5. P. 2743–2751.
- Prokhorenko V. I., Steensgaard D. B., Holzwarth A. R. Exciton theory for supramolecular chlorosomal aggregates: 1. Aggregate size dependence of the linear spectra // Biophys. Journ. 2003. 85, Is. 5. P. 3173–3186.
- Yuan J., Müller A. H. E. One-dimensional organic-inorganic hybrid nanomaterials // Polymer. 2010. 51, Is. 18. P. 4015–4036.
- 16. Заболотский А. А. Динамика экситонов в молекулярных агрегатах красителя вблизи металлических наночастиц // ЖЭТФ. 2014. 146, № 4. С. 693–699.
- 17. Gaididei Yu. B., Rasmussen K. O., Christiansen P. L. Nonlinear excitations in twodimensional molecular structures with impurities // Phys. Rev. E. 1995. 52, N 3. P. 2951–2962.
- 18. Заболотский А. А. Оптическая бистабильность в системе молекулярных J-агрегатов и наночастиц золота // Автометрия. 2016. 52, № 1. С. 92–103.
- 19. Заболотский А. А. Локальные электрические поля в ансамблях композитных наночастиц // Автометрия. 2016. 52, № 4. С. 88–97.
- Galanzha E. I., Weingold R., Nedosekin D. A. et al. Spaser as Novel Versatile Biomedical Tool // arXiv:1501.00342. 2015.
- 21. Zabolotskii A. A. Inverse scattering transform for the Yajima Oikawa equations with nonvanishing boundary conditions // Phys. Rev. A. 2009. 80, Is. 6. 063616.

Поступила в редакцию 24 января 2017 г.