Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт фундаментальной биологии и биотехнологии
Кафедра биофизики

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
КРАТАСЮК В.А.
«17» июня 2016 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Экситон-вибронные эффекты в молекулярных агрегатах

Направление 06.04.01 «Биология»

Магистерская программа 06.04.01.03 Биофизика

Научный руководитель _____ в.н.с, к. ф.-м. н. С.П. Полютов

Выпускник _____ В.В. Савченко

Рецензент _____ профессор, док. ф.-м. н. Е.А. Слюсарева

Красноярск 2016

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Экситон-вибронные эффекты в молекулярных агрегатах» содержит 43 страницы текстового документа, 22 использованных источника, 12 рисунков.

ЭКСИТОН-ВИБРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ, МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АГРЕГАТ, ГАМИЛЬТОНИАН, ФАКТОР ХУАНА-РИСА, СПЕКТР АБСОРБЦИИ, СПЕКТР ЭМИССИИ.

Целью работы является определение роли экситон-вибронного взаимодействия в спектрах поглощения и эмиссии в молекулярных агрегатах различной размерности. Развитие теории и методов расчета экситон-вибронного взаимодействия в молекулярных агрегатах большой размерности.

Задачи, поставленные для достижения цели работы:

1. адаптировать существующие теоретические методы расчета спектров поглощения и эмиссии молекулярных димеров на системы большей размерности (тримеры, тетрамеры) с учетом температурных эффектов и экситон-вибронного взаимодействия;
2. разработать пакет компьютерных программ для расчета экситонных спектров поглощения и эмиссии молекулярных агрегатов в двухчастичном базисе для больших систем;
3. рассчитать спектры поглощения и эмиссии димеров, тримеров и тетрамеров с учетом экситон-вибронного взаимодействия и температурных эффектов;
4. рассчитать интегральные спектры поглощения и эмиссии для молекулярных агрегатов различной размерности;
5. провести анализ полученных результатов.

Рассчитана структура экситонных уровней в двухчастичном базисе для димера, тримера и тетрамера, а также соответствующие спектры абсорбции и эмиссии.

СОДЕРЖАНИЕ

Реферат 2
Введение 4
1 Механизмы переноса энергии в молекулярных агрегатах 7
1.1 Ферстеровский механизм переноса энергии 7
1.2 Экситонный механизм переноса энергии 14
1.2.1 Стационарная задача 17
2 Модель молекулярного агрегата 21
2.1 Экситонный Гамильтониан Френкеля 21
2.2 Экситон-вибронное взаимодействие 23
2.2.1 Модель Хуана-Риса 24
2.3 n-частичное представление одно-экситонного Гамильтониана . . 25
2.3.1 Мономер 25
2.3.2 Димер 26
2.3.3 Мультимер 28
3 Вычислительные детали 30
3.1 Диагонализация гамильтониана и экситонные состояния 30
3.2 Спектры линейной абсорбции и эмиссии МА 32
4 Результаты и их обсуждение 34
4.1 Спектры абсорбции и эмиссии молекулярных агрегатов. 34
4.2 Интегральная интенсивность эмиссии 38
Выводы 41
Список использованных источников 42

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные агрегаты открывают возможности создания новых перспективных материалов для оптических технологий и являются интересными объектами физического исследования [1]. Изучение молекулярных агрегатов позволяет глубже понять свойства широкого класса надмолекулярных структур, связанные с коллективными состояниеми электронов, делокализованных вдоль связанных в единый агрегат атомов [2].

Благодаря развитию методов рентгеноструктурного анализа, а также появлению новых экспериментальных методов исследования сверхбыстрых фемтосекундных процессов, таких как методы 2D-спектроскопии, к настоящему моменту достигнут существенный прогресс в исследовании молекулярных агрегатов (МА) и, в частности, в изучении светособирающих комплексов листьев живых растений и цианобактерий. Молекулярные агрегаты являются неотъемлемым элементом в перспективных технологиях, связанных с созданием искусственного аналога природного фотосинтеза с улучшенными и управляемыми характеристиками. Следует отметить, что эффективность процесса переноса поглощенной солнечной энергии внутри природного светособирающего комплекса может достигать 100% за счет коллективных экситонных эффектов [3]. Например, коэффициент полезного действия полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей производимых в промышленных масштабах в среднем составляет 16-25%, что свидетельствует о потерях энергии вследствие поглощения солнечного света, преобразования и передачи его в электрический ток [4].

Наиболее известным механизмом передачи электронного возбуждения в молекулярных агрегатах является так называемый индуктивно-резонансный, или Фёрстеровский, механизм миграции энергии [5]. Известны также механизм Декстера, или обменный механизм, экситонный механизм и другие [6, 7].

Несмотря на достигнутые успехи в понимании первичных процессов переноса энергии в молекулярных агрегатах, остается невыясненным целый ряд вопросов. Например, в 2007 году в журнале Nature была опубликована работа, в которой было экспериментально обнаружен эффект долгоживущей когерентности в светособирающих комплексах зеленых серобактерий Chlorobium tepidum [8]. Ни одна из десятков предложенных моделей не могла корректно

объяснить данный эксперимент, пока в 2012 году не вышла статья в Chemical Physics [9], в которой в Гамильтониане явным образом были учтены колебательные степени свободы (в отличие от почти всех более ранних работ, в которых колебательные степени свободы были включены не в Гамильтониан, а в диссипативное окружение и учитывались только неявно). Затем на основе статьи [9] было предложено объяснение долгоживущей когерентности [10]. Эти работы подстегнули интерес и привели к ревизии теории переноса энергии и когерентности в молекулярных агрегатах и светособирающих комплексах. Сейчас признано, что необходимо дальнейшее развитие этой теории и методов расчета спектров и динамики с явным учетом колебательных степеней свободы в системном Гамильтониане.

Описание процессов переноса энергии в МА и в листьях живых растений требует расчета структуры экситонных уровней в многочастичном базисе с учетом экситон-вибронного взаимодействия. Для достижения этой цели в настоящей магистерской диссертации экситон-вибронное взаимодействие корректно учтено в рамках двухчастичного базиса, что позволило как расчитать структуру экситонных уровней в МА достаточно большой размерности, так и провести расчет спектров поглощения и эмиссии. Таким образом, целью настоящей работы являлся расчет спектров поглощения и эмиссии в МА большой размерности в двухчастичном базисе, с учетом экситон-вибронного взаимодействия. Были поставлены следующие задачи:

1. адаптировать существующие теоретические методы расчета спектров поглощения и эмиссии молекулярных димеров на системы большей размерности (тримеры, тетрамеры) с учетом температурных эффектов и экситон-вибронного взаимодействия;
2. разработать пакет компьютерных программ для расчета экситонных спектров поглощения и эмиссии молекулярных агрегатов в двухчастичном базисе для больших систем;
3. рассчитать спектры поглощения и эмиссии димеров, тримеров и тетрамеров с учетом экситон-вибронного взаимодействия и температурных эффектов;
4. рассчитать интегральные спектры поглощения и эмиссии для молекулярных агрегатов различной размерности;

5. провести анализ полученных результатов.

1 Механизмы переноса энергии в молекулярных агрегатах

Перенос энергии — безызлучательный процесс передачи энергии электронного возбуждения от одной возбужденной молекулы (донор, d) к другой находящейся на расстоянии R невозбужденной молекуле (акцептор, a), причем поглощения этой энергии не происходит [11]. Под воздействием внешнего излучения молекула может перейти в возбужденное состояние. Такой переход будет сопровождаться перераспределением электронной плотности и поляризации молекулы. Наибольший интерес представляет случай, когда поляризация молекулы сопровождается возникновением дипольного момента перехода. Электрическое поле, возбуждаемое в окружающем пространстве этим дипольным моментом, поляризует соседние молекулы. При выполнении определенных соотношений между параметрами возбужденной молекулы и молекулы, находящейся рядом, может произойти межмолекулярный перенос энергии возбуждения [12]. Ниже мы в духе теории, описанной в [13], рассматриваем два механизма переноса энергии – механизм Фёрстера и экситонный механизм переноса энергии.

1.1 Фёрстеровский механизм переноса энергии

В 1948 году Т. Фёрстером была развита теория индуктивно-резонансного механизма переноса энергии электронного возбуждения между молекулами донора (d) и акцептора (a) в рамках адиабатического приближения. Т. Фёрстер предложил рассматривать широкие полосы молекулярных спектров как непрерывные, а для вычисления вероятности миграции энергии воспользовался формализмом квантовой теории возмущений [12]. Вероятность в единицу времени, dk_m, переноса энергии от донора к акцептору имеет вид «золотого правила» Ферми:

$$dk_m = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{12}|^2\delta(\Delta E), \tag{1}$$

где аргумент δ-функции – энергетическая «расстройка»:

$$\Delta E = \Delta E_d - \Delta E_a \equiv (E_d^* - E_d) - (E_a^* - E_a), \tag{2}$$

представляющая собой разность между энергиями ΔE_d и ΔE_a возможных переходов из основного в возбужденное (*) состояние в пределах спектральных полос молекул донора и акцептора; V_{12} – матричный элемент, $\hbar$ – постоянная Планка. Формула (1) справедлива в рамках адиабатического приближения, когда вероятность переноса энергии за время поперечной релаксации мала (то есть слабая межмолекулярная связь и можно пренебречь когерентными эффектами) и после переноса происходит быстрая колебательная релаксация в молекуле акцептора, что обеспечивает необратимость процесса переноса энергии. Это означает, что обратимый перенос энергии, если он возможен, должен рассматриваться как независимый от прямого переноса. Для того, чтобы воспользоваться формулой (1) необходимо осуществить интегрирование по распределению энергии начального и конечного состояний с соблюдением закона сохранения энергии ($\Delta E = 0$).

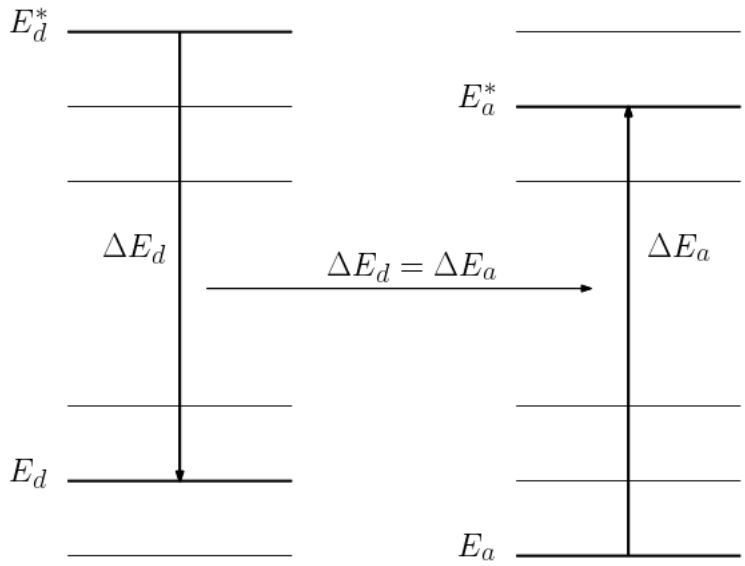

Рисунок 1 — Схема энергетических уровней молекул донора и акцептора. ΔE_d и ΔE_a – энергии переходов между подуровнями основного и возбужденного состояний соответственно молекул донора и акцептора. Перенос энергии возможен только при условии выполнения энергетического баланса ($\Delta E_d = \Delta E_a$ или $\Delta E = 0$

Согласно теории Фёрстера волновые функции начального ψ_1 и конечного ψ_2 состояний системы «донор+акцептор» можно представить в виде произве-

дения:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \phi_d^* \phi_a \Phi_d^*(E_d^*) \Phi_a(E_a), \\ \psi_2 &= \phi_d \phi_a^* \Phi_d(E_d) \Phi_a^*(E_a^*),\end{aligned} \tag{3}$$

где ϕ_i – электронные и Φ_i – колебательные волновые функции молекул донора ($i = d$) и акцептора ($i = a$) в основном и возбужденном (*) состояниях. Матричный элемент в (1) имеет вид (использованы обозначения Дирака)

$$\begin{aligned}V_{12} &= \langle \psi_2 | \, V \, | \psi_1 \rangle = M_{da} \, \langle \Phi_d(E_d) | \Phi_d^*(E_d^*) \rangle \, \langle \Phi_a^*(E_a^*) | \Phi_a(E_a) \rangle = \\ &= M_{da} S_d(E_d^*, E_d) S_a(E_a^*, E_a).\end{aligned} \tag{4}$$

Здесь S_i – интегралы перекрывания колебательных волновых функций в возбужденном и основном электронных состояниях молекул донора ($i = d$) и акцептора ($i = a$) по отдельности, так как их колебательные состояния независят друг от друга. Матричный элемент M_{da} выражается следующим образом:

$$M_{da} = \langle \phi_d \phi_a^* | \, \widehat{V} \, | \phi_d^* \phi_a \rangle \, , \tag{5}$$

где $\widehat{V}$ – оператор межмолекулярного взаимодействия, обуславливающий процесс переноса энергии с донора на акцептор. Если в молекулах разрешены дипольные переходы между различными энергетическими состояниями, то интегралы вида $\vec{p} = \alpha \langle \phi^* | \, e\vec{r} | \phi \rangle \neq 0$, имеющие размерность электрических дипольных моментов. Такие интегралы называются дипольными моментами перехода, а их величина определяет вероятность перехода молекулы из основного ϕ в возбужденное ϕ^* состояние ($\vec{r}$ – это оператор координаты, e – элементарный заряд, α – константа, вид которой определяется характером внешнего воздействия). Согласно этому определению обозначим дипольные моменты перехода молекул донора и акцептора $\vec{p}_d$ и $\vec{p}_a$ соответственно. Если $\vec{p}_d$ и $\vec{p}_a$ не равны нулю, то они определяют оператор взаимодействия $\widehat{V}$ между молекулами донора и акцептора, энергия которого имеет вид классического диполь-дипольного взаимодействия при условии, что диполи являются точечными:

$$V = \frac{3(\vec{p}_d \vec{R})(\vec{p}_a \vec{R})}{R^5} - \frac{\vec{p}_d \vec{p}_a}{R^3}, \tag{6}$$

где R – расстояние между центрами дипольных моментов. В этом случае матричный элемент (5) диполь-дипольного взаимодействия донора и акцептора примет вид

$$M_{da} = -\frac{\chi |p_d||p_a|}{R^3}, \tag{7}$$

где $|p_d|$ и $|p_a|$ – модули соответствующих дипольных моментов перехода, χ – форм-фактор:

$$\chi = 3\cos\vartheta_a \cos\vartheta_d - \cos\varphi_{ad}, \tag{8}$$

где ϑ_a и ϑ_d –полярные углы между вектором $\vec{R}$, соединяющем центры точечных диполей $\vec{p_a}$ и $\vec{p_d}$, и векторами этих дипольных моментов, угол φ_{ad} – угол между векторами самих дипольных моментов. Другое эквивалентное выражение для форм-фактора можно представить, если ввести сферическую систему координат, полярную ось которой направить вдоль вектора $\vec{R}$:

$$\chi = 2\cos\vartheta_a \cos\vartheta_d - \sin\vartheta_a \sin\vartheta_d \cos(\varphi_a - \varphi_d), \tag{9}$$

где φ_a и φ_d – азимутальные углы соответствующих дипольных моментов. В выражение (1) (см. также (11)) форм-фактор входит во второй степени(χ^2) и, согласно определению, может меняться в пределах $0 \leq \chi^2 \leq 4$. Форм-фактор $\chi^2 = 0$, когда дипольные моменты ортогональны вектору $\vec{R}$ ($\vartheta_a = \vartheta_d = \pi/2$), а также взаимно ортогональны ($\varphi_a - \varphi_d = \pi/2$). Форм-фактор χ^4, когда дипольные моменты коллинеарны вектору $\vec{R}$. Для случайной неподвижной ориентации дипольных моментов переходов в молекулах донора и акцептора средняя величина $\chi^2 = 0.56$, для случайно быстро вращающихся диполей $\chi^2 = 2/3$.

Пусть молекулы донора в возбужденном состоянии характеризуются распределением по энергии $g^*(E_d^*)$, а молекулы акцептора в нижнем электронном состоянии имеют распределение $g(E_a)$. Для получения полной вероятоности переноса k_m необходимо проинтегрировать (1) по этим распределениям и по разности энергий $\delta E = \hbar\omega$, где ω – частота перехода (заметим, что $\delta E = \Delta E_d = \Delta E_a$). Подставив (4) в (1) при этом учитывая, что $E_d = E_d^* - \delta E$

и $E_a^* = E_a + \delta E$, получим

$$k_m = \frac{2\pi}{\hbar} \int M_{da}^2 \left[\int g^*(E_d^*) S_d^2(E_d^*, E_d^* - \delta E) dE_d^* \times \right. \\ \left. \times \int g(E_a) S_a^2(E_a, E_a + \delta E) dE_a \right] d(\delta E). \tag{10}$$

Подставим сюда выражение для M_{da}, учитывая, что $d(\delta E)/\hbar = d\omega$, получим

$$k_m = \frac{2\pi\chi^2}{R^2} \int \left(p_d^2 \int g^*(E_d^2) S_d^2(E_d^*, E_d^* - \delta E_d^*) dE_d^* \right) \times \\ \times \left(p_a^2 \int g(E_a) S_a^2(E_a, E_a + \delta E) dE_a \right) d\omega. \tag{11}$$

В этом уравнении первое выражение в круглых скобках пропорционально спектру излучения молекулы донора, а второе выражение в круглых скобках пропорционально спектру поглощения молекулы акцептора. Введем функции распределения:

$$p_d^2 \int g^*(E_d^*) S_d^2(E_d^*, E_d^* - \hbar\omega) dE_d^* = \frac{1}{\hbar} p_d^2 G_d(\omega), \\ p_a^2 \int g(E_a) S_a^2(E_a, E_a - \hbar\omega) dE_a = \frac{1}{\hbar} p_a^2 G_a(\omega). \tag{12}$$

Функция $G_d(\omega)$ определяет распределение по частотам спектра флуоресценции молекулы донора при переходе ее из возбужденного в основное состояние, а функция $G_a(\omega)$ описывает распределение по частотам спектра поглощения молекулы акцептора при ее переходе из основного в возбужденное состояние. Распределения $G_a(\omega)$ и $G_d(\omega)$ предполагаются нормированными, то есть

$$\int G_d(\omega) d\omega = \int G_a(\omega) d\omega = 1. \tag{13}$$

В квантовой теории известны общие соотношения, связывающие величину матричного элемента дипольного перехода со временем жизни τ_d возбужденного состояния молекулы с показателем поглощения среды $\mu_a(\omega)$ [14]. Так, нормированный спектр излучения, выраженный в числе квантов на единич-

ный интервал частот, имеет вид

$$F_d(\omega) = \frac{4\omega^3 n^3}{3\hbar c^3} p_d^2 \tau_d G_d(\omega), \tag{14}$$

а показатель поглощения, характеризующий затухание интенсивности луча в законе Ламберта-Бугера-Бера $I(x) = I_0 e^{-\mu x}$, выражается в виде

$$\mu_a(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega n}{3\hbar c} N_a p_a^2 G_a(\omega). \tag{15}$$

Здесь c – скорость света, n – показатель преломления, N_a – концентрация молекул акцептора, имеющая размерность [см$^{-3}$]. Важно, что функциональные зависимости $F_d(\omega)$ и $\mu_a(\omega)$ могут быть получены в эксперименте.

Согласно выражениям (14) и (15) спектральные функции излучения донора и поглощения акцептора можно представить в виде

$$\frac{1}{\hbar} p_d^2 G_d(\omega) = \frac{3c^3}{4\omega^3 n^3 \tau_d} F_d(\omega) \tag{16}$$

и

$$\frac{1}{\hbar} p_a^2 G_a(\omega) = \frac{3c}{4\pi^2 \omega n N_a} \mu_a(\omega). \tag{17}$$

Подставляя (16) и (17) в (12), получим выражение для полной вероятности в единицу времени переноса энергии между молекулами донора и акцептора:

$$k_m = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_a \tau_d R^6 n^4} \int F_d(\omega) \mu_a(\omega) \omega^{-4} d\omega. \tag{18}$$

Характеристическое расстояние R_0 (Фёрстеровский радиус), на котором вероятность переноса энергии равна вероятности спонтанного излучения молекулы донора, определяется условием

$$k_m \tau_d = 1. \tag{19}$$

Следовательно, Фёрстеровский радиус определяется выражением

$$R_0^6 = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_a n^4} \int F_d(\omega) \mu_a(\omega) \omega^{-4} d\omega. \tag{20}$$

Если от частоты ω перейти к волновому числу $\tilde{v} = \omega/(2\pi c)$ (которое широко используется в спектроскопии) и от концентрации N_a перейти к молярной концентрации $[C_a] = 10^3 N_a/N_A$, где N_A – число Авогадро, а от коэффициента поглощения $\mu_a(\omega)$ – к молярному коэффициенту экстинкции $\varepsilon_a(\omega) = \mu_a(\omega)/([C_a]) \cdot \ln 10)$ и, кроме того, учесть квантовый выход излучения донора ϕ_d, то формулы (18) и (20) можно представить в виде, который широко используется для практических вычислений

$$k_m = \frac{A}{\tau_d R^6} \int F_d(\tilde{v}) \varepsilon_a(\tilde{v}) \tilde{v}^{-4} d\tilde{v}, \tag{21}$$

$$R_0^6 = A \int F_d(\tilde{v}) \varepsilon_a(\tilde{v}) \tilde{v}^{-4} d\tilde{v}, \tag{22}$$

где введено обозначение

$$A = \frac{9000 ln 10 \chi^2 \phi_d}{128 \pi^5 N_A n^4} \tag{23}$$

и используется нормированный спектр эмиссии донора

$$F_d(\tilde{v}) \equiv \frac{F'_d(\tilde{v})}{\int F'_d(\tilde{v}) d\tilde{v}}, \tag{24}$$

причем $F'_d(\tilde{v})$ – экспериментальный спектр. Размерности величин составляют: $[F_d] =$ см, $[\varepsilon] =$М$^{-1}$см$^{-1} \equiv Mol^{-1}$см^2 (здесь имеется ввиду, что М$\equiv Mol/litre$), размерность коэффициента $[A] = Mol$.

В результате переноса энергии уменьшаются квантовый выход излучения донора ϕ_d и время жизни возбужденного состояния донора τ_m по сравнению с собственным радиационным временем τ_d, так как появляется дополнительный канал снижения заселенности возбужденного состояния донора с константой переноса k_m. Если молекулы донора и акцептора находятся друг ль друга на расстоянии $R \neq R_0$, то, используя формулы (21) и (22), можно получить соотношение между характерным временем переноса $\tau_m = k_m^{-1}$ и собственным радиационным временем жизни возбужденного состояния донора:

$$\tau_m = \tau_d \left(\frac{R}{R_0} \right)^6. \tag{25}$$

Формулы (22) и (25) являются в теории Фёрстера базовыми для интерпретации экспериментальных данных, так как интегралы, входящие в эти выражения, могут быть оценены с помощью экспериментальных спектров поглощения и излучения молекул, участвующих в процессе передачи энергии.

Приведем две важные формулы, с помощью которых можно на основе экспериментальных данных оценить величину дипольного момента перехода молекул донора или акцептора. Обратимся к формулам (16) и (17). Проинтегрируем обе части этих выражений по всей области частот от минус до плюс бесконечности, при этом будем полагать, что показатель преломления среды и эмиссия молекулы донора мало зависят от частоты в области, где спектр $F_d(\omega)$ отличен от нуля. Тогда, принимая во внимание условие (13), из этих формул получим следующие выражения для дипольных моментов перехода молекул донора p_d и акцептора p_a:

$$p_d = \left(\frac{3\hbar}{32\pi^3 n^3 \tau_d} \int F_d(\tilde{v}) \tilde{v}^{-3} d\tilde{v} \right)^{\frac{1}{2}}, \tag{26}$$

$$p_a = \left(\frac{3000 \ln 10 c\hbar}{4\pi^2 n N_A} \int \varepsilon_a(\tilde{v}) \tilde{v}^{-1} d\tilde{v} \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{27}$$

1.2 Экситонный механизм переноса энергии

В 1931 году Я. И. Френкелем было введено понятие об экситоне как о бестоковом электронном бозе-возбуждении, способном перемещаться по кристаллической решетке. Экситоны — это квазичастицы, характеризующие коллективные свойства кристаллических тел и представляющие собой связанную пару «электрон-дырка». Наибольшую популярность получили две предельные модели экситонов: экситоны Френкеля (или экситоны малого радиуса) и экситоны Ванье–Мотта (или экситоны большого радиуса). Экситон Френкеля — это возбуждение, локализованное на одном узле кристаллической решетки, а экситон Ванье–Мотта представляет собой связанную пару «электрон–дырка», охватывающую несколько узлов кристаллической решетки.

Модель Френкеля может быть применена к описанию экситонов не только в кристаллах, но и в органических соединениях, где электрон и дырка локализованы на одной и той же молекуле. Это означает, что в таких соеди-

нениях взаимодействие локализованной пары «электрон–дырка» (экситона) с соседними молекулами слабое по сравнению с другими типами взаимодействий (например, вандерваальсовым). Слабость такого взаимодействия, а также отсутствие дальнего порядка в структуре биологических молекулярных систем исключают возможность существования в биосистемах экситонов Ванье–Мотта (то есть экситонов большого радиуса). Локализация электронного возбуждения (экситона) на отдельной молекуле и слабость взаимодействия экситона с соседними молекулами позволяют при построении волновой функции экситона использовать волновые функции изолированных молекул.

Экситонный механизм межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения отличается от рассмотренного выше индуктивно-резонансного механизма тем, что для его реализации необходимо образование связанной квантовой системы молекул донора и акцептора. Для образования такой системы кроме взаимодействия молекул друг с другом должно выполняться условие так называемого энергетического резонанса. Для системы «донор + акцептор» это условие означает, что в энергетической шкале должны совпадать положения основного и возбужденного уровней данных молекул, то есть должно выполняться равенство $\Delta E = 0$. Тогда электронные состояния системы $\phi_d^* \phi_a$ и $\phi_d \phi_a^*$ будут вырожденными. Взаимодействие, приводящее к возникновению связанной системы «донор + акцептор» (будем называть такую систему димером) снимает это вырождение, что проявляется в расщеплении вырожденного энергетического уровня на два подуровня, соответствующих различным состояниям димера. Переходы между этими состояниями соответствуют переносу энергии от одной молекулы димера к другой.

Очевидно, при реализации экситонного механизма отпадает необходимость в усреднении по возможным состояниям молекул донора и акцептора, что было необходимо в случае частично перекрывающихся широких спектров этих молекул. Описание таких димеров основывается на формализме квантовой теории возмущений и может быть представлено как в стационарном, так и нестационарном вариантах теории [15]. Ниже мы рассмотрим решение стационарного уравнения Шредингера, поскольку в данной работе мы решаем стационарную задачу.

В конкретных молекулярных процессах экспериментальным указанием на возможность образования экситонных состояний системы «донор + ак-

цептор» может являться ситуация, когда имеет место полное перекрывание спектра флуоресценции донора и спектра поглощения акцептора. В качестве иллюстрации пример такого перекрывания спектров представлен на рисунке 2. Отметим, что полуширина спектральных линий особого значения не имеет, так же как и то, какая из полос более широкая. На рисунке 2 представлен случай, когда ширина спектра поглощения превышает ширину спектральной полосы флуоресценции [13].

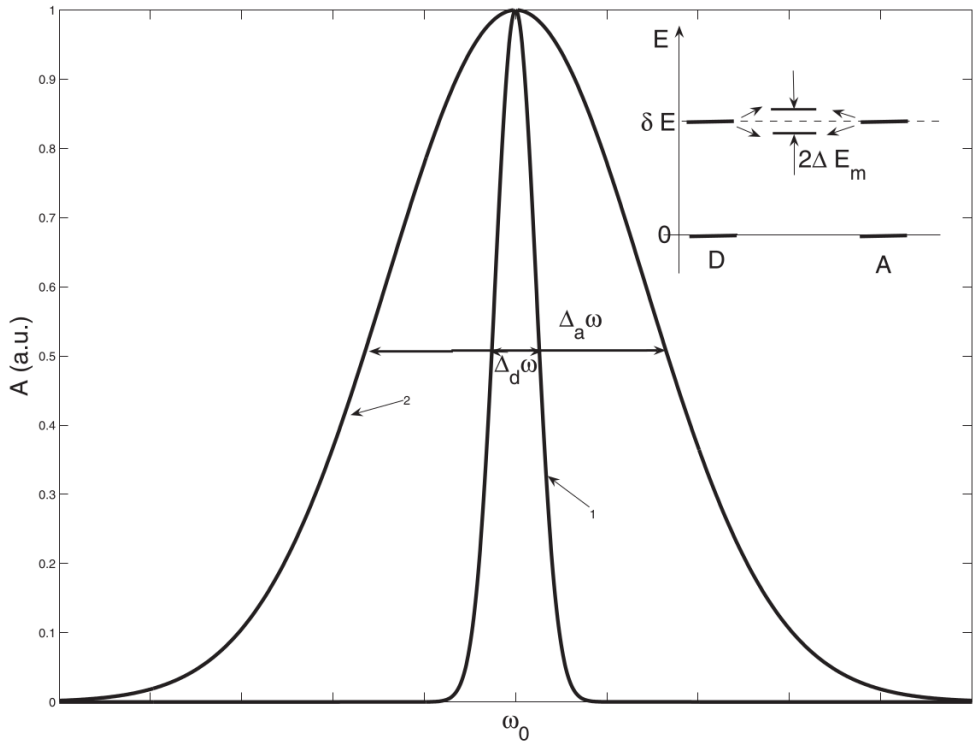

Рисунок 2 — Случай полного перекрывания спектров флоуресценции донора (1) и поглощения акцептора (2). Ось ординат – интенсивность полосы в относительных единицах, ось абсцисс – ось частот (ω_0 – частота максимума спектров) (спектры нормированы). Полуширина спектра флуоресценции $\Delta_d\omega$ существенно уже полуширины спектральной полосы поглощения акцептора $\Delta_a\omega$. В правом верхнем углу представлена схема энергетических уровней молекул донора (D) и (A) акцептора: энергия возбуждения этих молекул одинакова , то есть $\delta E = \hbar\omega_0$ (вырожденный уровень обозначен пунктиром); в результате взаимодействия молекул вырождение снимается и вырожденный уровень расщепляется (экситонное расщепление) на два подуровня, энергетическая разность между которыми составляет $2\Delta E_m$ [13].

1.2.1 Стационарная задача

Решение задачи нахождения волновой функции экситона может быть основано на применении стационарной теории возмущений [16]. Гамильтониан молекулярного димера запишется в виде

$$H = H_d + H_a + V, \tag{28}$$

где V – это оператор межмолекулярного взаимодействия, H_d и H_a – Гамильтонианы изолированных молекул донора и акцептора соответственно, удовлетворяющие уравнениям Шредингера

$$H_d\phi_d = E_d\phi_d,\ H_a\phi_a = E_a\phi_a. \tag{29}$$

ϕ_d и ϕ_a – электронные волновые функции изолированных молекул, E_d и E_a – их энергетические уровни. Будем полагать выполненным неравенство $|V| \ll E_{d,a}$, что позволяет использовать теорию возмущений.

Волновая функция димера строится из волновых функций изолированных молекул ϕ_d и ϕ_a и в силу слабого межмолекулярного взаимодействия может быть представлена в виде произведения этих функций. Тогда волновая функция основного состояния димера принимает вид

$$\psi_g = \phi_d\phi_a. \tag{30}$$

Енергия основного состояния димера

$$E_g = \langle\psi_g|\, H\, |\psi_g\rangle = \epsilon_d + \epsilon_a \tag{31}$$

складывается из энергий основного состояния молекулы донора ϵ_d и молекулы акцептора ϵ_a. Можно положить $\epsilon_d = \epsilon_a = 0$, выбрав начало отсчета от основного уровня молекул, то есть приняв $E_g = 0$.

Если молекулы донора и акцептора содержат совпадающие возбужденные энергетические уровни, то состояния системы невзаимодействующих молекул донора и акцептора, описываемыми функциями

$$\psi_1 = \phi_d^*\phi_a,\ \psi_2 = \phi_d\phi_a^*, \tag{32}$$

будут вырожденными. Но если $V \neq 0$, то это вырождение снимается. Построение волновой функции связанного состояния димера сводится двухуровневой системе [17]. Найдем волновую функцию для Гамильтониана (28) в виде линейной комбинации

$$\Psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2, \tag{33}$$

которую подставляем в стационарное уравнение Шредингера с Гамильтонианом (28):

$$H\Psi = E\Psi. \tag{34}$$

В результате получаем волновые функции, соответствующие экситонным состояниям димера

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_d + \phi_a),\ \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_d - \phi_a). \tag{35}$$

Энергии, соответствующие этим состояниям димера, выражаются в виде

$$\begin{aligned} E_+ &= \delta E + W + \Delta E_m, \\ E_- &= \delta E + W - \Delta E_m, \end{aligned} \tag{36}$$

где введены следующие обозначения: энергия δE, которая, как и выше, имеет смысл энергии возбуждения и равна $\delta E = \hbar\omega$; энергия W определяется интегралом

$$W = \langle \phi_d^* \phi_a | \, V \, | \phi_d^* \phi_a \rangle \tag{37}$$

и представляет собой величину сдвига возбужденного уровня молекул донора за счет образования димера. В литературе эта энергия также называется энергией экситонного сдвига. Энергия ΔE_m,

$$\Delta E_m = \langle \phi_d^* \phi_a | \, V \, | \phi_d \phi_a^* \rangle \, , \tag{38}$$

определяет энергию расщепления вырожденного электронного терма димера и называется энергией экситонного расщепления. Энергетический зазор между

подуровнями расщепленного уровня составляет величину

$$E_+ - E_- = 2\Delta E. \tag{39}$$

Именно эта энергия определяет период квантовых осцилляций в двухуровневой системе. Характерное время τ_m^{ex} переноса энергии от донора к акцептору в системе димера

$$\tau_m^{ex} \approx \frac{2\pi\hbar}{|E_+ - E_-|} = \frac{\pi\hbar}{|\Delta E_m|}. \tag{40}$$

Для вычисления энергий экситонного расщепления и экситонного сдвига необходимо конкретизировать характер межмолекулярного взаимодействия V. В силу того, что молекулы донора и акцептора предполагаются нейтральными, примем, что первым ненулевым членом мультипольного разложения межмолекулярного взаимодействия является диполь-дипольное взаимодействие. Дипольные моменты молекул донора и акцептора, как и выше, представляют собой дипольные моменты перехода и определяются интегралами

$$p_d = \langle \phi_d^* | \sum_i e r_d^i \, | \phi_d \rangle \, , \; p_a = \langle \phi_a^* | \sum_i e r_a^i \, | \phi_a \rangle \, , \tag{41}$$

где r_d^i и r_a^i – радиус-векторы i-го электрона в молекулах донора и акцептора соответственно; e – элементарный заряд.

Если расстояние между центрами этих диполей, которые предполагаются точечными, обозначить, как и выше, через R, то энергия экситонного расщепления примет такой же вид, как и матричный элемент (7):

$$\Delta E_m = -\frac{\chi |p_d||p_a|}{R^3}. \tag{42}$$

Заметим, что согласно определению дипольных моментов (26) (27) в этом выражении учтена диэлектрическая проницаемость среды, в которой находятся взаимодействующие диполи, то есть $|p_d||p_a| \sim n^{-2}$. Таким образом, при реализации экситонного механизма характерное время переноса энергии с молекулы

донора на молекулу акцептора имеет вид

$$\tau_m^{ex} \approx \frac{\hbar R^3}{2\chi |p_d||p_a|}. \tag{43}$$

Сравнивая это выражение с выражением (25), также определяющим время переноса, соответствующего индуктивно-резонансному механизму, видим, что эти времена существенно различаются по степени их зависимости от межмолекулярного расстояния R: $\tau_m \sim R^6$, $\tau_m^{ex} \sim R^3$. Следовательно, экситонный механизм является значительно более дальнодействующим.

2 Модель молекулярного агрегата

2.1 Экситонный Гамильтониан Френкеля

Рассмотрим систему из N диполь-дипольно взаимодействующих мономеров (молекул)и воспользуемся теорией, описанной в [18]. Гамильтониан такой системы H_S описывается экситонным Гамильтонианом Френкеля в базисе $\{|m\rangle\}$ мономерных состояний

$$H_S = \sum_m |m\rangle\, \omega_m \,\langle m| + \sum_{m\neq n} |m\rangle\, J_{mn}\, \langle n|\,, \tag{44}$$

где ω_m – энергия состояния $|m\rangle$, J_{mn} – потенциал диполь-дипольного взаимодействия между близлежащими мономерами A и B, соответствующие состояниям $|m\rangle$ и $|n\rangle$. Для двух мономеров A и B энергию диполь-дипольного взаимодействия можно представить в виде (в атомных единицах):

$$J_{AB} = \frac{4\pi}{\vec{r}_{AB}^{\,3}} \left(\vec{\mu}_A \vec{\mu}_B - 3\frac{(\vec{\mu}_A \vec{r}_{AB})(\vec{\mu}_B \vec{r}_{AB})}{|\vec{r}_{AB}|^2} \right), \tag{45}$$

где $\vec{\mu}_A$ и $\vec{\mu}_B$ – дипольные моменты перехода между состояниями $|m\rangle$ и $|n\rangle$, расстояние между которыми задано вектором $\vec{r}_{AB} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$.

Основное состояние молекулярного агрегата , в котором нет никаких возбуждений, записывается в виде:

$$|0\rangle = \prod_m |g_m\rangle\,, \tag{46}$$

здесь и далее состояния указываются в соответствии с состояниями представленными на рисунке 3.

Состояние, несущее одно однофотонное возбуждение (одно-экситонное состояние) представлено как:

$$|m_a\rangle = |a_m\rangle \prod_{n\neq m} |g_n\rangle \qquad\qquad (a = e, e'). \tag{47}$$

Для состояний, доступных в двухфотонных процессах (двух-экситонные со-

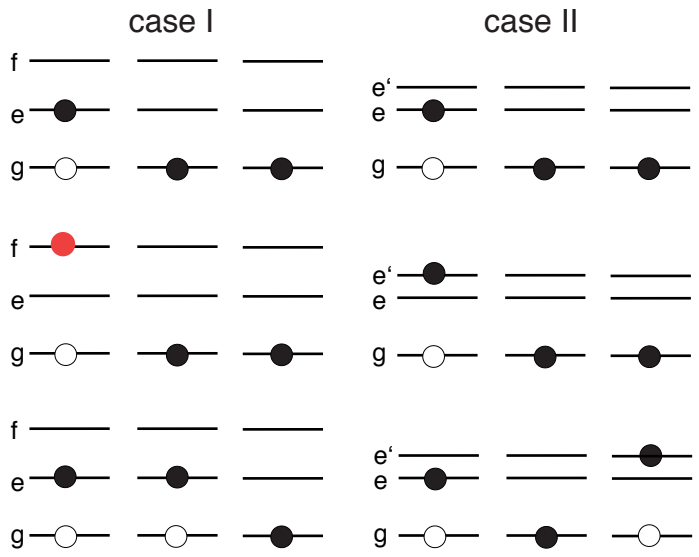

Рисунок 3 — Схематическое представление двух трехуровневых моделей, описывающих различные сценарии влияния неадиабатических подходов на динамику экситонов. Случай I –одно-экситонные, локальные и нелокальные двухэкситонные состояния (сверху вниз). Случай II –два различных одноэкситонных состояния и смешанное двухэкситонное состояние (сверху вниз) [18].

стояния) необходимо рассматривать нелокальные двойные возбуждения:

$$|m_a n_b\rangle = (1-\delta_{mn})\,|a_m\rangle\,|b_n\rangle \prod_{k\neq m,n} |g_k\rangle \qquad (a,b=e,e') \tag{48}$$

и локальные двойные возбуждения:

$$|m_f\rangle = |f_m\rangle \prod_{k\neq m} |g_k\rangle \ . \tag{49}$$

Если ограничиться только этими типами возбуждений, можно выразить соотношение полноты в виде:

$$\begin{aligned} 1 = |0\rangle\langle 0| + \sum_m \Big(|m_f\rangle\langle m_f| + \sum_{a=e,e'} |m_a\rangle\langle m_a| \Big) + \\ + \frac{1}{2}\sum_{mn}\sum_{a,b=e,e'} |m_a n_b\rangle\langle m_a n_b| \, . \end{aligned} \tag{50}$$

Возбуждения высшего порядка можно вводить аналогичным путем. Если включить в Гамильтониан агрегата возбуждения вплоть до двухчастичных,

учесть только резонансное кулоновское взаимодействие и пренебречь зависимостью от ядерных координат, то его можно представить в виде:

$$H_{\text{agg}} \approx H_{\text{Frenkel}} = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} \,. \tag{51}$$

Нуль-экситонная часть (основное состояние) записывается в виде:

$$H^{(0)} = \sum_{m} H_m(g_m, g_m) \left|0\right\rangle \left\langle 0\right| \equiv \mathcal{E}_0 \left|0\right\rangle \left\langle 0\right| \,, \tag{52}$$

где $\mathcal{E}_0$ – энергия основного состояния. Одно-экситонный Гамильтониан представлен ниже:

$$\begin{aligned} H^{(1)} \;&=\; \sum_{mn} \sum_{a,b=e,e'} [\delta_{mn} \left(\delta_{a_m b_m} \left(\mathcal{E}_0 + U_{m,a_m g_m} \right) + \left(1 - \delta_{a_m b_m} \right) H_m(a_m, b_m) \right) \\ &+\; J_{mn}(a_m, g_n, b_n, g_m)] \left|m_a\right\rangle \left\langle n_b\right| \,. \end{aligned} \tag{53}$$

Возбуждение на мономере m дает дополнительный вклад в энергию, выраженную с помощью так называемой электронной щелевой координаты $U_{m,a_m g_m} = V_{m,a_m} - V_{m,g_m}$. Вследствие учета только лишь резонансных членов кулоновского взаимодействия, эта щелевая координата зависит только от свойств мономера. Например, в двухуровневой модели она будет включать в себя следующие члены [19]:

$$U_{m,e_m g_m} = V_{m,e_m} - V_{m,g_m} + \sum_{k \neq m} \left[J_{mk}(e_m g_k, g_k e_m) - J_{mk}(g_m g_k, g_k g_m) \right] \,. \tag{54}$$

Здесь сумма в правой части учитывает различие между взаимодействием основных и возбужденных состояний на мономере m и всех основных состояний остальных мономеров. В нашей модели предположено, что этот член уже включен в определение локальных электронных энергий возбуждения.

2.2 Экситон-вибронное взаимодействие

Взаимодействие между электронными и колебательными степенями свободы, входит в уравнение (51) двумя различными способами – посредством электронной щелевой координаты $U_{m,a_m g_m}$ и кулоновского взаимодействия J_{mn}.

Ниже рассмотрим подход, который мы применяем в данной работе для учета указанной зависимости.

2.2.1 Модель Хуана-Риса

Мы рассматриваем внутримолекулярные моды, которые связаны с электронными переходами мономеров, приводя к появлению вибронных переходов. Модель Хуана-Риса начинается с гармонического приближения для ядерных степеней свободы путем ввода набора нормальных координат $\{Q_{m,\xi}$ для каждого мономера m. Взаимодействие моды ξ с элеронным переходом из основного состояния в состояние a_m характеризуется фактором Хуана-Риса:

$$S_{a_m,\xi} = \frac{1}{2} g_{a_m,\xi}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\omega_{m,\xi}} \frac{\partial U_{m,a_m g_m}}{\partial Q_{m,\xi}} \mid_{Q_{m,\xi}=0} \right)^2, \tag{55}$$

где $U_{m,a_m g_m}$ – энергетическая щель. Для того, чтобы рассчитать вклад мономера в Гамильтониан агрегата, необходимо начать с определения нормальных мод колебаний основного электронного состояния в стационарной точке поверхности потенциала энергии. Затем рассчитываются вертикальные электронные энергии возбуждений, как и градиенты на поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния. В конечном счете, получают факторы Хуана-Риса, проецируя вектора градиентов возбужденного состояния на направления нормальных мод основного состояния. Использование вертикальных электронных энергий возбуждения требует учета энергии реорганизации

$$E_{a_m,\xi}^{(\mathrm{reorg})} = \omega_{m,\xi} S_{a_m,\xi}, \tag{56}$$

при расчете электронных переходов между нулевыми колебательными основными состояниями различных поверхностей потенциальной энергии.

Понижение размерности задачи позволяет не рассматривать всех нормальных $3N-6$ мод для N атомов мономера. Вводя эффективные факторы Хуана-Риса в виде:

$$S_{eff} = \sum_{\omega_\xi \in \Delta\Omega} S_\xi \tag{57}$$

соответствующая эффективная колебательная частота задается в виде:

$$\omega_{eff} = \frac{1}{S_{eff}} \sum_{\omega_\xi \in \Delta\Omega} S_\xi \omega_\xi. \tag{58}$$

Здесь $\Delta\Omega$ обозначает интервал частот, то есть можно задать более одной эффективной частоты, покрывающей различные участки спектра. Обоснование данного определения можно получить из полной энергии реорганизации:

$$E_{reorg} = \sum_\xi S_\xi \omega_\xi \equiv S_{eff} \omega_{eff}. \tag{59}$$

2.3 n-частичное представление одно-экситонного Гамильтониана

Рассмотрим представление экситонно-вибронного Гамильтониана в терминах локального вибронного базиса возбужденных электронных состояний, комбинированных с колебательным базисом гармонического осциллятора для электронного основного состояния (далее – локальным базисом). Вибронные состояния получают в модели сдвинутых гармонических поверхностей потенциальной энергии Хуана-Риса. В случае мономера этот подход эквивалентен мультимодовой теории Франк-Кондоновских прогрессий. Для димера различные Франк-Кондоновские прогрессии связаны посредством кулоновского взаимодействия. Это требует учета колебательных возбужденных состояний в электронном основном состоянии даже тогда, когда температура достаточно низка для их заселения [18].

2.3.1 Мономер

Рассмотрим вибронные возбуждения мономера, с целью ввести обозначения для дальнейшего использования. В приближении Борна-Оппенгеймера гармоническое электронно-колебательное состояние мономера на узле m можно представить в виде произведения электронного состояния $|a_m\rangle$ и колебательного состояния $|M_{a_m}\rangle$:

$$|a_m, M_{a_m}\rangle \equiv |a_m\rangle \, |M_{a_m}\rangle \, . \tag{60}$$

Колебательное состояние записано в мультимодовой форме:

$$|M_{a_m}\rangle \equiv |M_{1,a_m}\rangle \,, \ldots, M_{N_m^{vib},a_m} = \prod_{\xi=1}^{N_m^{\rm vib}} |M_{\xi,a_m}\rangle \ , \tag{61}$$

где $N_m^{\rm vib}$ – число нормальных мод на узле m и $|M_{\xi,a_m}\rangle$ – это состояние гармонического осциллятора, сдвинутое к началу поверхности поверхности потенциальной энергии состояния $|a_m\rangle$. Предполагается, что все электронные состояния описываются одним и тем же набором несвязанных нормальных мод. Соответствующие колебательные энергии рассчитываются по формуле:

$$E_{\mathbf{M}_{a_m}} = \sum_{\xi=1}^{N_m^{\rm vib}} \omega_{\xi,a_m}(M_{\xi,a_m} + \frac{1}{2}) \,. \tag{62}$$

Амплитуды абсорбции и эмиссии пропорциональны интегралам перекрытия Франка-Кондона между колебательными волновыми функциями основного и возбужденного состояний [19]:

$$\begin{aligned} \langle M_{\xi,g_m}|\, M_{\xi,e_m}\rangle \ &= \ \mathrm{e}^{-S_{e_m,\xi}} \sum_{M=0}^{M_{\xi,g_m}} \sum_{N=0}^{M_{\xi,e_m}} \frac{(-1)^N g_{e_m,\xi}^{M+N}}{M!N!} \\ &\times \ \sqrt{\frac{M_{\xi,g_m}!M_{\xi,e_m}!}{(M_{\xi,g_m}-M)!(M_{\xi,e_m}-N)!}} \delta_{M_{\xi,g_m}-M,M_{\xi,e_m}-N} \ , \end{aligned} \tag{63}$$

где $S_{e_m,\xi}$ – фактор Хуана-Риса, зависящий от безразмерного сдвига $g_{e_m,\xi}$ по формуле (54).

2.3.2 Димер

Модель молекулярного димера часто используют для иллюстрации экситонно-вибронного взаимодействия. Работая в рамках модели Хуана-Риса, нас интересуют собственные состояния экситонного Гамильтониана Френкеля

$$H_{\rm Frenkel}\,|\alpha^{(i)}\rangle = \mathcal{E}_{\alpha^{(i)}}\,|\alpha^{(i)}\rangle \quad i = 0,1,2 \quad \alpha^{(i)} = 1,2,\ldots \tag{64}$$

С помощью мульти-экситонно-колебательных состояний можно представить соотношение полноты в виде:

$$1^{(\mathrm{EV})} = \sum_{i=0,1,2} \sum_{\alpha^{(i)}} |\alpha^{(i)}\rangle \langle\alpha^{(i)}| \ . \tag{65}$$

Для димера, содержащего две электронные трехуровневые системы (случай I на рисунке 3 существует 6 возможных электронных состояний. Несвязанное электронное основное состояние записывается в виде:

$$|\alpha^{(0)}\rangle = |0, \mathbf{M}_{g_1}, \mathbf{M}_{g_2}\rangle = |g_1, \mathbf{M}_{g_1}\rangle \, |g_2, \mathbf{M}_{g_2}\rangle = |g_1\rangle \, |g_2\rangle \, |\mathbf{M}_{g_1}\rangle \, |\mathbf{M}_{g_2}\rangle \tag{66}$$

Это же состояние является основным нуль-эксситонным собственным состоянием если учесть, что возможные вклады кулоновского взаимодействия учтены в определении энергии мономеров. Однократно

$$\begin{aligned} |1, \mathbf{M}_{e_1}, \mathbf{M}_{g_2}\rangle &= |e_1, \mathbf{M}_{e_1}\rangle \, |g_2, \mathbf{M}_{g_2}\rangle = |e_1\rangle \, |g_2\rangle \, |\mathbf{M}_{e_1}\rangle \, |\mathbf{M}_{g_2}\rangle \\ |2, \mathbf{M}_{g_1}, \mathbf{M}_{e_2}\rangle &= |g_1, \mathbf{M}_{g_1}\rangle \, |e_2, \mathbf{M}_{e_2}\rangle = |g_1\rangle \, |e_2\rangle \, |\mathbf{M}_{g_1}\rangle \, |\mathbf{M}_{e_2}\rangle \ . \end{aligned} \tag{67}$$

Существует три возможных двухфотонных возбужденных состояния – локальные:

$$|1_f, \mathbf{M}_{f_1}, \mathbf{M}_{g_2}\rangle = |f_1, \mathbf{M}_{f_1}\rangle \, |g_2, \mathbf{M}_{g_2}\rangle = |f_1\rangle \, |g_2\rangle \, |\mathbf{M}_{f_1}\rangle \, |\mathbf{M}_{g_2}\rangle \tag{68}$$

$$|2_f, \mathbf{M}_{g_1}, \mathbf{M}_{f_2}\rangle = |g_1, \mathbf{M}_{g_1}\rangle \, |f_2, \mathbf{M}_{f_2}\rangle = |g_1\rangle \, |f_2\rangle \, |\mathbf{M}_{g_1}\rangle \, |\mathbf{M}_{f_2}\rangle \tag{69}$$

и одно нелокальное:

$$|12, \mathbf{M}_{e_1}, \mathbf{M}_{e_2}\rangle = |e_1, \mathbf{M}_{e_1}\rangle \, |e_2, \mathbf{M}_{e_2}\rangle = |e_1\rangle \, |e_2\rangle \, |\mathbf{M}_{e_1}\rangle \, |\mathbf{M}_{e_2}\rangle \ . \tag{70}$$

Одноэкситонное состояние $|\alpha^{(1)}\rangle$ можно представить в локальном вибронном базисе как:

$$\begin{aligned} 1 \, |\alpha^{(1)}\rangle = &\sum_{\mathbf{M}_{e_1}, \mathbf{M}_{g_2}} C_\alpha^{(1)}(1, \mathbf{M}_{e_1}, \mathbf{M}_{g_2}) \, |1, \mathbf{M}_{e_1}, \mathbf{M}_{g_2}\rangle + \\ + &\sum_{\mathbf{M}_{g_1}, \mathbf{M}_{e_2}} C_\alpha^{(1)}(2, \mathbf{M}_{g_1}, \mathbf{M}_{e_2}) \, |2, \mathbf{M}_{g_1}, \mathbf{M}_{e_2}\rangle \, . \end{aligned} \tag{71}$$

Это разложение по базису дает точное представление состояния $|\alpha^{(1)}\rangle$.Упрощение возникает, если не учитывать колебательное возбуждение электронно невозбужденного мономера. Такое приближение называют одночастичным приближением (OPA – one-particle approximation), и разложение по базису в этом случае пере пишется в виде:

$$\left|\alpha^{\mathrm{OPA}}\right\rangle = \sum_{\mathbf{M}_{e_1}} C_\alpha^{\mathrm{OPA}}(1, \mathbf{M}_{e_1}) \left|1, \mathbf{M}_{e_1}, 0\right\rangle + \sum_{\mathbf{M}_{e_2}} C_\alpha^{\mathrm{OPA}}(2, \mathbf{M}_{e_2}) \left|2, 0, \mathbf{M}_{e_2}\right\rangle \ . \quad (72)$$

2.3.3 Мультимер

Подход,использованный выше, можно расширить на агрегаты больших размеров. Это обобщение несложно, но в общем случае непрактично. Для одно-экситонно-колебательных состояний получится выражение:

$$|m, \mathbf{M}_{e_m}, \{\mathbf{M}_{g_{\tilde{m}}}\}\rangle = |e_m, \mathbf{M}_{e_m}\rangle \prod_{\tilde{m}} |g_{\tilde{m}}, \mathbf{M}_{g_{\tilde{m}}}\rangle \ , \quad (73)$$

где $\{\mathbf{M}_{g_{\tilde{m}}}\}$ обозначает набор квантовых чисел всех трех узлов $\tilde{m}$, которые не возбуждены электронно. Для того, чтобы рассматривать настолько высокоразмерный случай, используя стандартный базисный набор, было предложено применение так называемого n-частичного разложения, представленного на рисунке 4.

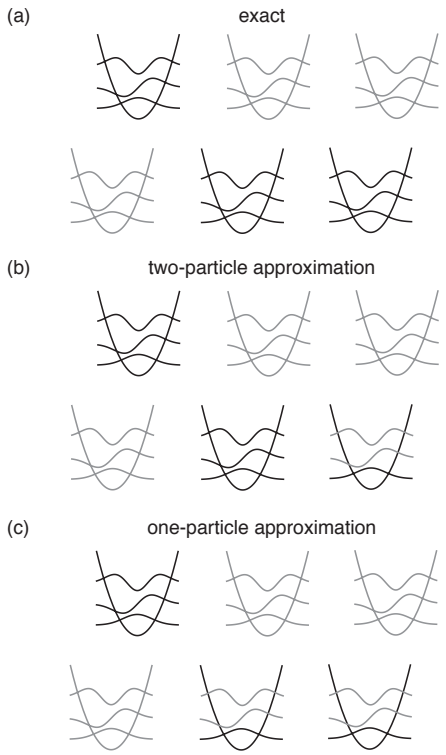

Рисунок 4 — Схематическое представление концепции n-частичного приближения к одноэкситонно-колебательным состояниям агрегата (черные линии-колебательные возбуждения). (a) В точном описании базис натянут на все колебательные состояния электронно возбужденных и невозбужденных состояний. (b) Двухчастичное приближение включает все возможные колебательные возбуждения только для пар узлов. (c) В одно-частичном приближении колебательные возбуждения рассматриваются только на электронно-возбужденном узле [18].

Расширение двухчастичного приближения на случай N-мера потребует учета всех возможных конфигураций, где один мономеров электронно возбужден, а второй возбужден только колебательно, в то время как все остальные находятся в основном электронно-колебательном состоянии. Стоит отметить, что составные частицы, например, как в формуле (73), называют иногда экситонами Френкеля [20].

3 Вычислительные детали

В настоящей работе были рассмотрены молекулярные агрегаты, состоящие N из идентичных мономеров (N=2, 3, 4). Индуцируемые внешним излучением дипольные моменты переходов во всех мономерах параллельны друг другу и образуют "упаковку"атомов либо типа "сэндвич либо "голова к хвосту". Величина экситонного взаимодействия задавалась как параметр. Также в расчете были заданы следующие параметры: температура (298 К), величина электронного перехода (3 Эв), фактор Хуана-Риса (0.4) и колебательная частота (1500 $см^{-1}$).

Ниже описан метод диагонализации Гамильтониана, который был применен при расчете. Также записаны формулы интенсивности абсорбции и эмиссии по которым по которым производился расчет спектров поглощения и излучения соответственно. Описана методика учета температурной зависимости для спектров поглощения и эмиссии. Полученные данные энергии, интенсивности поглощения и излучения записывались в файлы формата hdf5. Далее обрабатывались и сохранялись в программе Matlab версии 2013b. Для отрисовки графиков были использованы программа Gnuplot версии 5.0 и Matlab 2013b.

3.1 Диагонализация гамильтониана и экситонные состояния

Одноэкситонные состояния молекулярного агрегата являются собственными векторами гамильтониана в базисе $|\phi\rangle = \prod_{A,B} |m\rangle$:

$$|\alpha\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}^{\alpha} |\phi\rangle \,, \tag{74}$$

где коэффициенты разложения C_{ϕ}^{α} определяются путем диагонализации Гамильтониана системы.

Зная дипольные моменты перехода в мономерах, мы можем рассчитать спектры линейной абсорбции и эмиссии молекулярного агрегата. Сечение абсорбции и эмиссии пропорционально квадрату дипольного момента перехода между парой состояний – основное состояние $|0\rangle = |g_i^A\rangle \, |g_j^B\rangle \, ...$, не содержащее электронных и возбуждений, и одноэкситонное состояние $|\alpha\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}^{\alpha} |\phi\rangle$,

дипольный момент перехода между ними будет равен (C_ϕ^α):

$$\langle\alpha|\mu|0\rangle = \sum_\phi C_\phi^\alpha \langle\phi|\mu|0\rangle \tag{75}$$

Поиск собственных значений и векторов симметричной матрицы тривиален при малых размерностях задачи, но представляет собой сложную задачу при размерности базиса свыше 1000 элементов. При размерности базиса меньше 1000 элементов прямые методы диагонализации выигрывают у итерационных. Однако в нашем случае размерность базиса быстро выходит за границы применимости прямых методов.

Поскольку физически нам интересна нижняя порция спектра Гамильтониана, соответствующая оптической области спектра, мы можем применить итерационные методы диагонализации, работая в подпространстве существенно меньшего размера, нежели размерность гамильтониана. Существует множество методов итерационной диагонализации: различные варианты степенных и обратных итераций, методы Арнольди и Ланцоша, Дэвидсона и Якоби-Дэвидсона, сопряженных градиентов и контурного интегрирования, среди которых нам наиболее подходит метод Крылова-Шура. Мы используем вариант, реализованный в программном пакете SLEPc [21].

Метод Крылова-Шура базируется на итерациях в n-мерном подпространстве Крылова, построенного на основе некоторого начального вектора x:

$$K_n(H_S, x) = \{x, H_S x, H_S^2 x, ..., H_S^{n-1} x\}. \tag{76}$$

Учитывая, что гамильтониан системы в двухчастичном базисе оказывается разреженным, применение разреженного хранилища существенно снижает затраты на оперативную память. Мы используем хранилища из программного пакета PETSc [22].

Одной из серьезных проблем, свойственных методам итерационной диагонализации, является пропуск и возможный неправильный порядок собственных значений, связанный с выбором подпространства меньшей размерности. Решение данной проблемы возможно, если осуществить преобразование спектра гамильтониана таким образом, чтобы собственные значения были хорошо разделены между собой. В качестве спектрального преобразования мы исполь-

зуем сдвиг диагональных элементов и обращение полученной матрицы [21]:

$$H \to (H - \sigma I)^{-1}, \tag{77}$$

где I – единичная матрица, σ – величина сдвига (порядка минимального значения диагональных элементов гамильтониана). Такое преобразование эффективно для нахождения собственных значений, близких к σ.

Соотношение между собственными значениями до (λ) и после (θ) трансформации представлено уравнением:

$$\lambda = \sigma + 1/\theta. \tag{78}$$

Решение систем линейный уравнений, возникающих при применении спектральных преобразований, осуществлено методом обобщенных минимальных невязок, реализованных в пакете PETSc [22]. Программный код, осуществляющий поиск нижней порции спектра гамильтониана системы H_S, написан на языке Fortran стандарта 2003 и распараллелен с помощью MPI, что позволяет эффективно работать с ранее труднодостижимыми размерностями системы.

3.2 Спектры линейной абсорбции и эмиссии МА

Расчёт спектров линейной абсорбции и эмиссии возможен, если известны дипольные моменты перехода между экситонными состояниями и колебательно-возбужденными основными состояниями агрегата, представленные в формуле (75). В таком случае интенсивность перехода между парой состояний $|\alpha\rangle$ и $|0\rangle$ может быть записана в случае абсорбции как:

$$I_{abs}(\omega) = \omega_{0,\alpha} |\langle\alpha|\mu|0\rangle|^2 N_{BE}(E[\alpha]) L(\omega - \omega_{0,\alpha}), \tag{79}$$

где $\omega_{0,\alpha} = E[|\alpha\rangle] - E[|0\rangle]$ – энергия перехода между парой состояний, $N_{BE}(E)$ – распределение Бозе-Эйнштейна для энергии E при заданной температуре и химпотенциале, $L(\omega)$ – функция профиля, описывающая уширение спектральной линии, выбранное в нашем случае в виде Лоренциана.

Для эмиссии интенсивность перехода запишется в виде:

$$I_{ems}(\omega) = \omega_{\alpha,0}^3 |\langle 0|\mu|\alpha\rangle|^2 N_{BE}(E[|0\rangle])L(\omega - \omega_{\alpha,0}). \tag{80}$$

Температурная зависимость спектров асборбции и эмиссии связана с населённостями начального состояния, определяемых распределением Бозе-Эйнштейна $N_{BE}(E) = N_{BE}(E, E_F, T)$, представленного в терминах энергии E, химпотенциала (энергии Ферми) E_F и температуры T в виде:

$$N_{BE}(E, E_F, T) = \left(\exp\left[\frac{E - E_F}{k_B T}\right] - 1\right)^{-1}, \tag{81}$$

где в атомных единицах равна $k_B = 3.16681$ Eh/K, а химпотенциал E_F определяется из условия нормировки:

$$\sum_i \left(\exp\left[\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right] - 1\right)^{-1} = 1. \tag{82}$$

Уравнение (82) необходимо решать для каждого набора энергий и температур, однако численное решение этого уравнения требует осторожности и легко сталкивается с переполнением либо бесконечностью в окрестности $E_i \approx E_F$. Для того, чтобы преодолеть эти затруднения, мы решаем уравнение (82) в два этапа. На первом этапе использован линейный поиск вплоть до ошибки, не превышающей 0.2 с использованием начального приближения $E_F = 0.95 \min(E)$. Затем полученное грубое решение служит начальным приближением для алогритма Ньютона (с известной аналитической производной $\partial N_{BE}/\partial E_F$), обеспечивая тем самым квадратичную сходимость.

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Спектры абсорбции и эмиссии молекулярных агрегатов.

В данном разделе представлены предварительные спектры абсорбции и эмиссии, рассчитанные для молекулярных димера, тримера и тетрамера при температуре $T = 298$ K. На рисунке 5 представлена серия спектров абсорбции и эмиссии модельного димера с различными энергиями экситонного (диполь-дипольного) взаимодействия. Знак и величина энергии диполь-дипольного взаимодействия связаны с ориентацией дипольных моментов переходов и расстоянием между мономерами, соответственно. Положительная величина соответствует “сэндвичной” упаковке с параллельными дипольными моментами, в то время как отрицательная величина указывает на упаковку “голова-к-хвосту”.

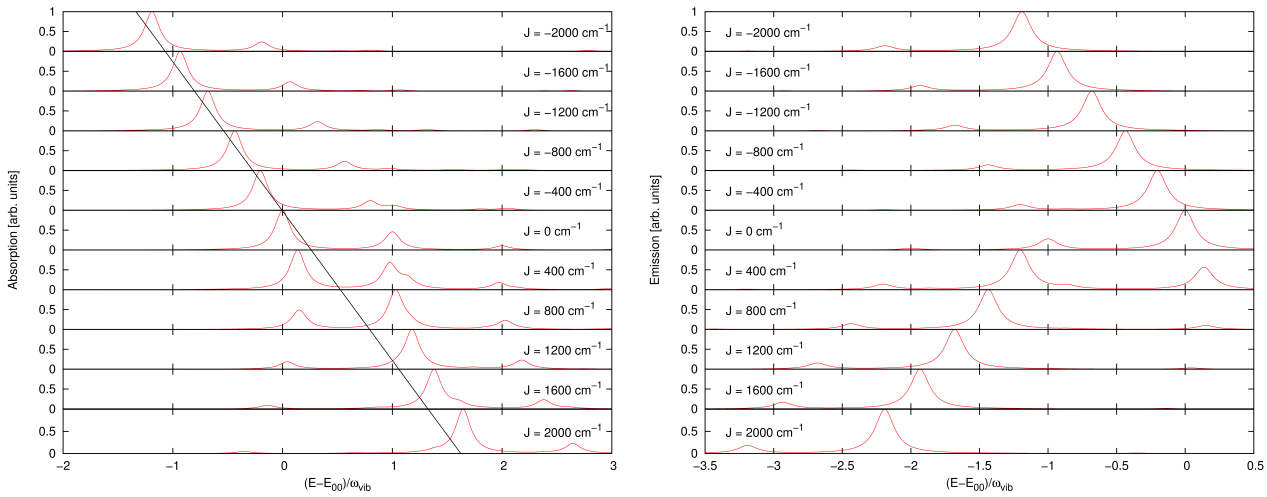

Рисунок 5 — Спектры абсорбции (слева) и спектры эмиссии (справа) для димера с фактором Хуана-Риса $S = 0.4$ для одномодового случая ($\omega_{vib} = 1500 cm^{-1}$) с различным взаимодействием J

При увеличении силы экситонного взаимодействия происходит смещение пиков абсорбции и эмиссии от положения максимума абсорбции и эмиссии при $J = 0$ (невзаимодействующие мономеры): более сильное взаимодействие приводит к более сильному смещению. Этот факт объясняется тем, что энергии экситонных состояний при включении взаимодействия J расщепляются на величину, порядка $\pm J$. В случае электронного димера это расщепление равно $\pm J \langle 0_0^A | \alpha_0^A \rangle \langle \alpha_0^B | 0_0^B \rangle$. Для случая вибронного димера эта величина ока-

зывается отличной от случая электронного димера. На графиках абсорбции и эмиссии димера формируется экситонно-колебательная структура, подобная колебательной структуре в мономерах ($J = 0$), определяемой Франк-Кондон прогрессией. Доминирующий пик смещается в красную область длин волн при увеличении силы взаимодействия при $J < 0$. Также отметим, что при $J < 0$ выполняется правило Каша (спектры поглощения являются зеркальным отображением соответствующих спектров эмиссии). Более интересная спектроскопическая картина наблюдается для $J > 0$, в частности, при $J > 800\text{см}^{-1}$ в поглощении начинает доминировать второй пик из колебательной прогрессии. Это связано с перераспределением дипольных моментов вблизи квазипересечений энергетических уровней (см. Рис. 8 и 9). В спектре эмиссии наиболее выражены переходы из нижнего экситонного состояния $|\alpha_0\rangle$ в первое колебательное состояние основного электронного состояния $|0_1\rangle$ (здесь и далее индекс обозначает номер колебательного состояния). При $J = 400\text{см}^{-1}$ и $J = 800\text{см}^{-1}$ можно видеть слабый пик при переходе из $|\alpha_1\rangle$ в $|0_1\rangle$, интенсивность которого объясняется малой населенностью экситонных уровней.

Аналогичное поведение спектров абсорбции мы видим на рисунке 6 для тримера. При этом можно наблюдать отличие в спектрах поглощения димера и тримера – видно, что в случае тримера доминирующие пики при различных J располагаются дальше относительно друг друга, чем в случае для димера. С увеличением числа мономеров при $J > 0$ можно наблюдать расщепление на большее количество уровней в соответствии с представленными энергетическими уровнями тримера на рисунке 8.

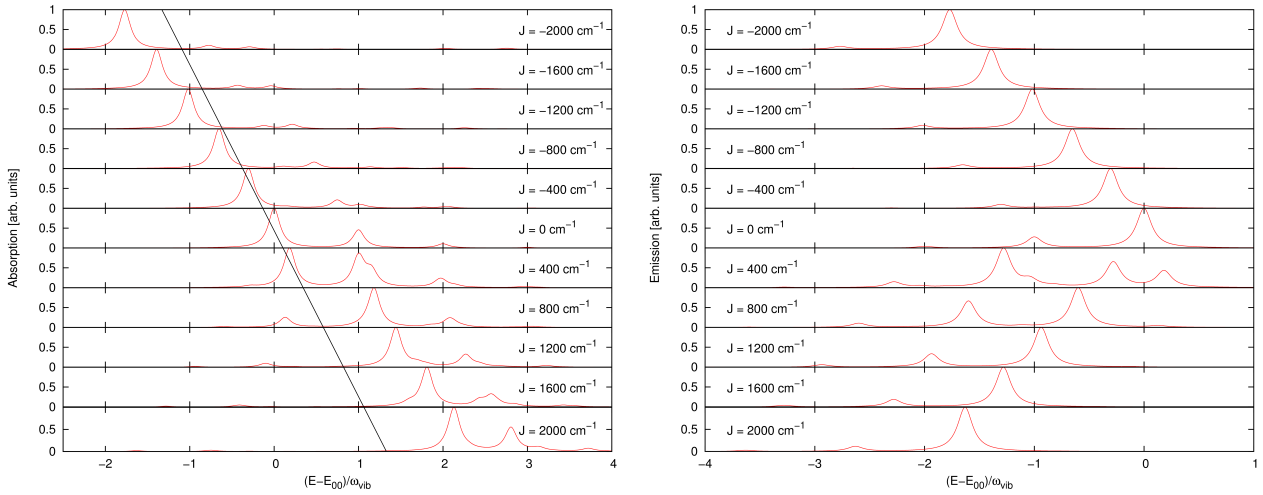

Рисунок 6 — Спектры абсорбции (слева) и спектры эмиссии (справа) для тримера с фактором Хуана-Риса $S = 0.4$ для одномодового случая ($\omega_{vib} = 1500cm^{-1}$) с различным взаимодействием J

Спектры абсорбции и эмиссии для случая тетрамера, представленные на рисунке 7, ведут себя похожим образом, показывая более выраженные особенности поведения, наблюдаемые у тримера. Как и в случае димера и тримера при $J < 0$ выполняется правило Каша. При $J < 0$ доминирующий пик также смещается в красную область при увеличении силы взаимодействия. При увеличении $J > 400$см$^{-1}$ в спектре поглощения появляется сильный второй пик, связанный с переходом $|0_0\rangle \rightarrow |\alpha_1\rangle$.

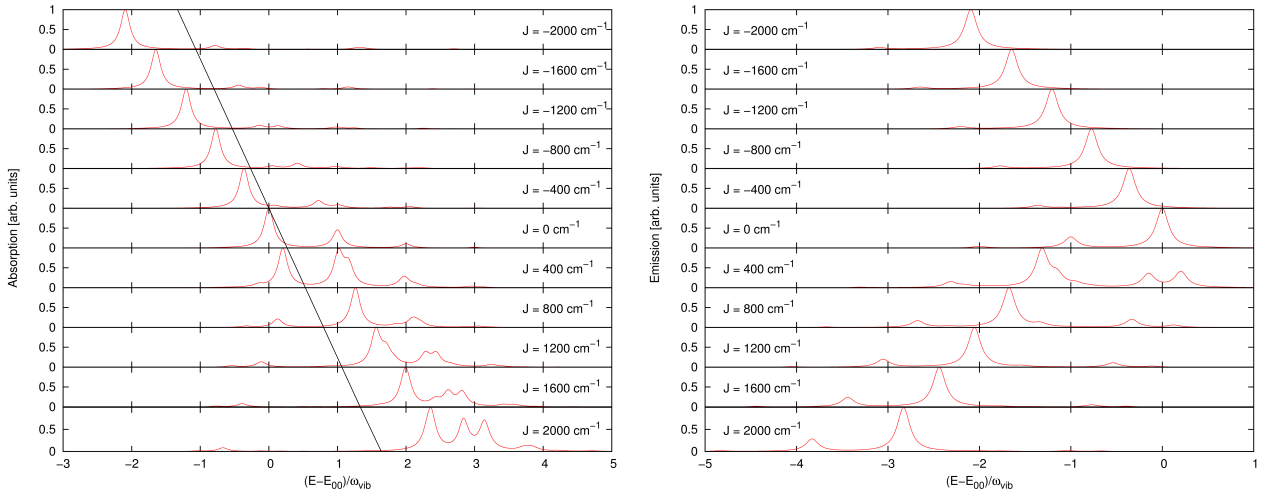

Рисунок 7 — Спектры абсорбции (слева) и спектры эмиссии (справа) для тетрамера с фактором Хуана-Риса $S = 0.4$ для одномодового случая ($\omega_{vib} = 1500cm^{-1}$) с различным взаимодействием J

На рисунке 8 показана структура одноэкситонных состояний димера, тримера и тетрамера для фактора Хуана-Риса $S = 0.4$. ($\eta = J/\omega_{vib}$). Заме-

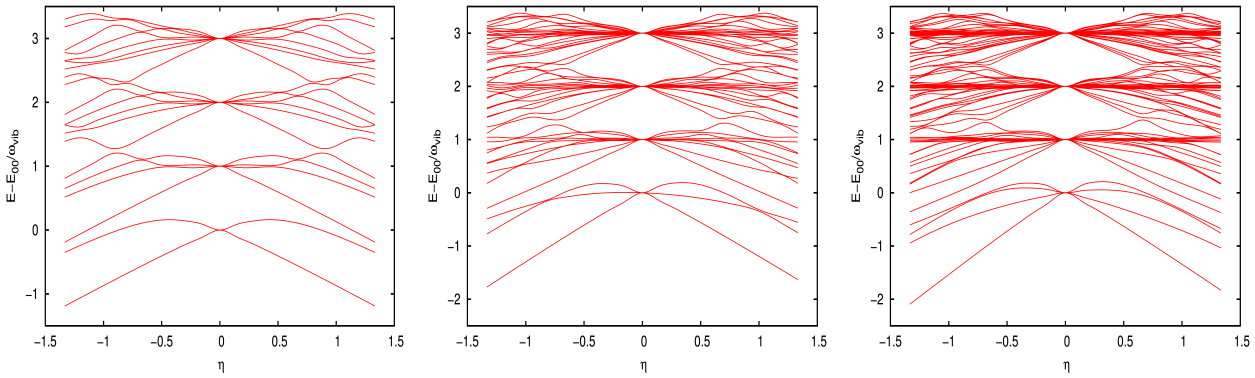

Рисунок 8 — Уровни энергии экситонных состояний в зависимости от величины взаимодействия между мономерами: слева направо рисунки идут для димера, тримера и тетрамера с фактором Хуана-Риса $S = 0.4$

тим, что при силе взаимодействия $J = 0$ ($\eta = 0$), что соответствует случаю невзаимодействующих мономеров, определенные экситонные уровни являются вырожденными и формируют электронно-колелбательные полосы с числом состояний $2n$ в полосе $n, n = 1, 2....$ Таким образом, 20 одноэкситонных состояний создают четыре полных электронно-колебательные полосы.

На рисунке 9 представлен квадрат дипольного момента перехода в зависимости от величины $\eta = J/\omega_{vib}$ для димера. Оттенок линии обозначает определенный элемент матрицы дипольных моментов перехода. Перераспределение дипольных моментов присходит тогда, когда симметричные друг другу линии разного оттенка пересекаются. Из рисунка отчетливо видно перераспределение дипольных моментов при $\eta = 0$, $\eta = 0.5$ и $\eta = 1$, которые характерны для квазипересечений энергетических уровней на рисунке 8 при соответствующих значениях η.

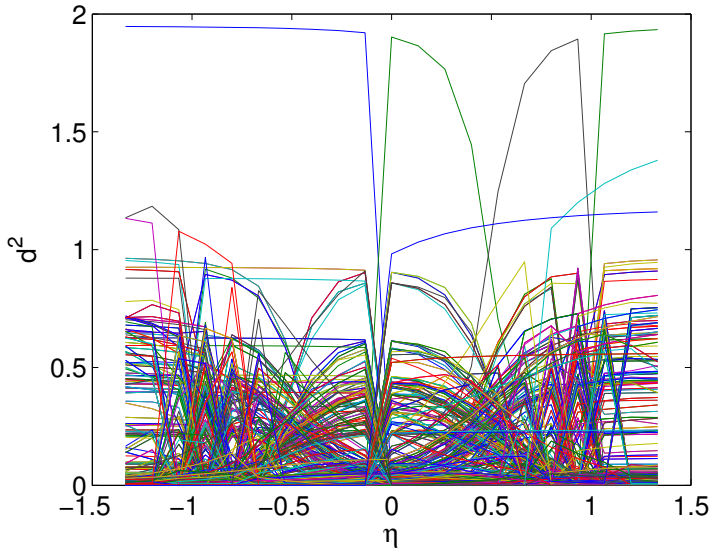

Рисунок 9 — Зависимость квадрата дипольного момента от $\eta = J/\omega_{vib}$ для димера при факторе Хуана-Риса $S = 0.4$

4.2 Интегральная интенсивность эмиссии

В соответствии с законом сохранения квадрата полного дипольного момента в описываемых системах, полная интенсивность поглощения не зависит от температуры и силы взаимодействия. Однако, для эмиссии это не так. Перераспределение колебательной энергии по экситонным состояниям в соответствии с температурой может приводить к тому, что значительная часть переходов из заселенных экситонных состояний в основное электронно-колебательное глобальное состояние может оказаться запрещенными по дипольному моменту. Это будет приводить к тому, что полная интенсивность эмиссии не будет сохраняться.

На рисунках 10, 11 и 12 показаны зависимости интегральной интенсивности эмиссии от температуры и силы взаимодействия для одной нормальной моды для димера, тримера и тетрамера соответственно.

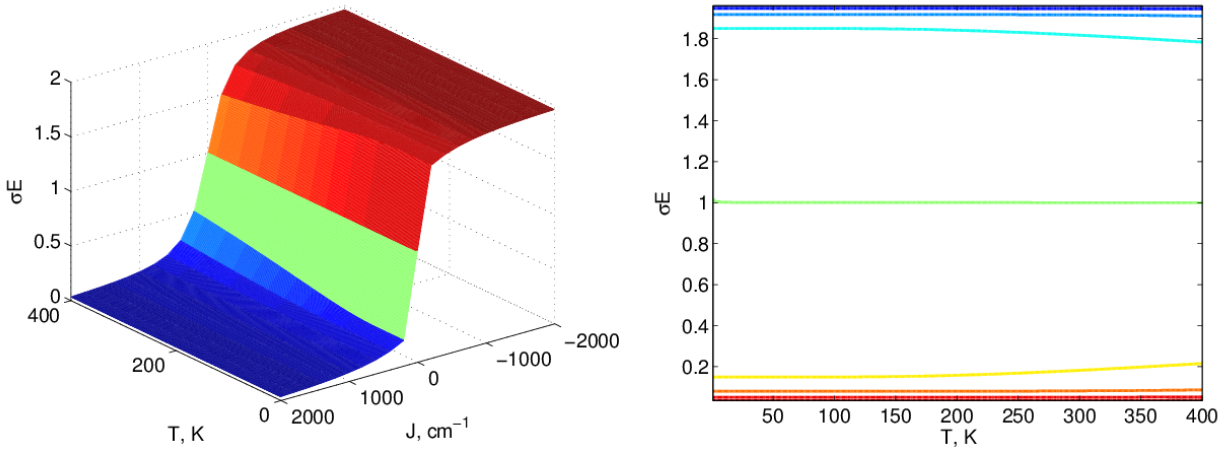

Рисунок 10 — Зависимость интегральной интенсивности эмиссии от температуры и силы экситонного взаимодействия (слева) и проекции J на профиль интегральной интенсивности и температуры (справа) с фактором Хуана-Риса $S = 0.4$ для димера

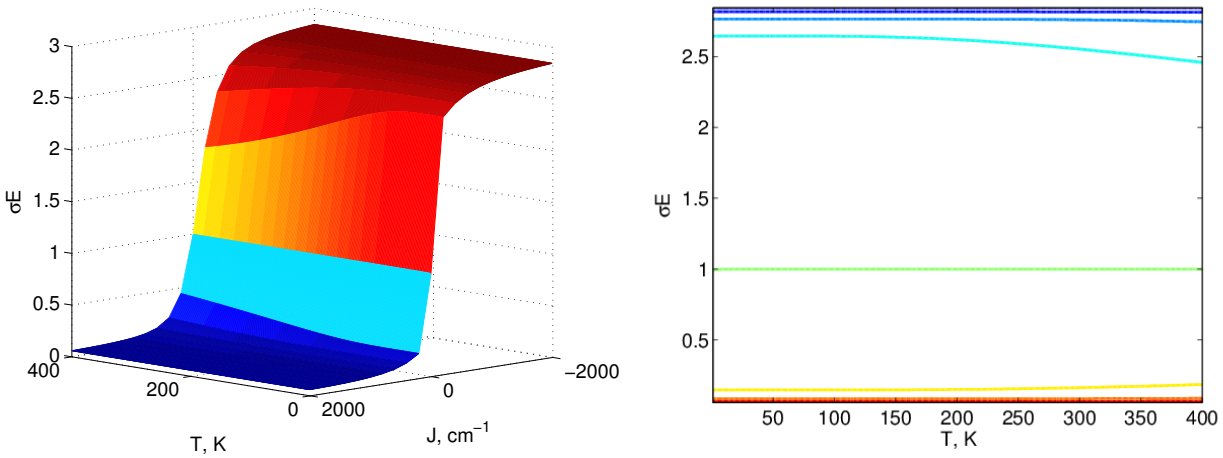

Рисунок 11 — Зависимость интегральной интенсивности эмиссии от температуры и силы экситонного взаимодействия (слева) и проекции J на профиль интегральной интенсивности и температуры (справа) с фактором Хуана-Риса $S = 0.4$ для тримера

Из рисунков видно, что полная интенсивность эмиссии действительно зависит как от температуры, так и от силы экситонного взаимодействия. Интенсивность эмиссии при $J < 0$ существенно выше интенсивности эмиссии

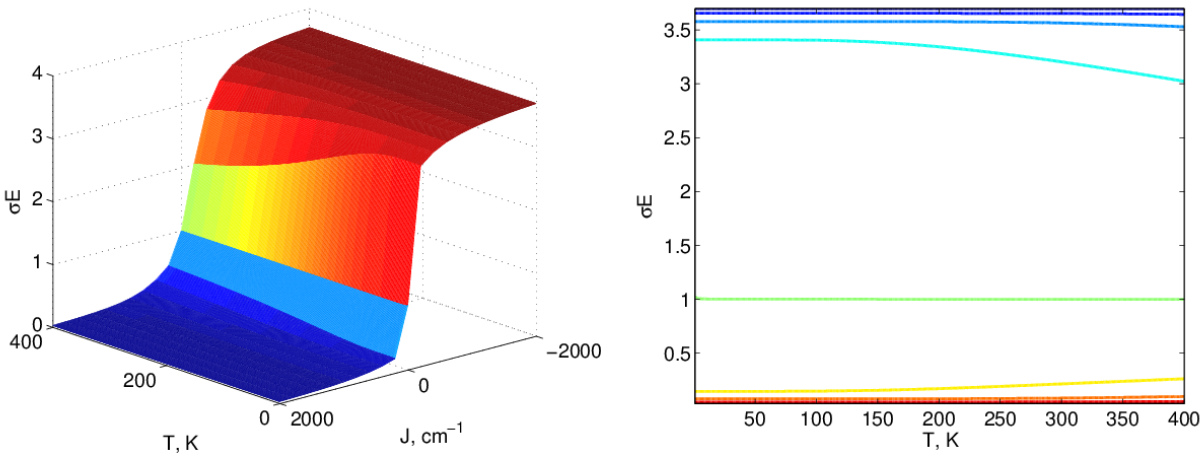

Рисунок 12 — Зависимость интегральной интенсивности эмиссии от температуры и силы экситонного взаимодействия (слева) и проекции J на профиль интегральной интенсивности и температуры (справа) с фактором Хуана-Риса $S = 0.4$ для тетрамера

при $J > 0$ что связано с тем, что нижние заселенные эситонные уровни при $J < 0$ имеют значительный момент перехода в основное состояние, и, наоборот при $J > 0$ эти состояния практически не взаимодействуют с основным электронным состоянием. Нетрудно видеть, что при увеличении температуры интенсивность эмиссии падает для $J < 0$ и растет для $J > 0$, что очевидно, связано с заселением соответствующих экситонных состояний. Обратив внимание на профиль интегральной интенсивности от температуры (справа) на данных рисунках, можно заметить, что при увеличении размера системы температурная зависимость оказывается более резкой. Отметим также, что при увеличении размера системы полная интенсивность эмиссии растет. Это является следствием того, что при нарушении пространственной симметрии в тримерах и тетрамерах дипольные моменты переходов из низколежащих экситонных состояний в основное состояние оказываются большими по величине, чем это есть в димере.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведен расчет экситонной структуры энергетических уровней, а также соответствующих спектров поглощения и эмиссии димера, тримера и тетрамера, состоящих из идентичных мономеров, с учетом колебательных степеней свободы и температурных эффектов для одной нормальной моды. Следует отметить, что подобные спектры рассматриваемым выше методом рассчитывались лишь для сравнительно небольших систем типа димеров. Для систем большей размерности, например тетрамеров, расчеты с учетом колебательных степеней свободы и температуры, насколько нам известно, ранее не производились из-за большой размерности описывающего такую систему Гамильтониана.

Полученные спектры абсорбции и эмиссии из проведенных расчетов позволили оценить влияние экситон-вибронного взаимодействия в модельных молекулярных агрегатах (димере, тримере, тетрамере) и появление новых эффектов, таких как:

1) сложная экситонная структура энергетических уровней (рисунок 8), усложняющаяся в системах большой размерности;

2) перераспределение дипольных моментов переходов вблизи квазипересечения энергетических уровней (рисунок 9);

3) более сильное расщепление энергетических уровней в тримере и тетрамере (по сравнению с димером) на величиныу большую чем $\pm J$ (рисунки 5-7);

4) ассиметрия полной эмиссии в зависимости от знака J и от температуры в тримере и тетрамере (рисунки 11-12), которая в димере не наблюдается (рисунок 10).

Результаты работы будут в дальнейшем использованы для расчета и оптимизации процесса переноса энергии в реальных МА с помощью уравнений для матрицы плотности и теории оптимального управления.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kobayashi Takayoshi. J-aggregates. — World Scientific, 1996. — Vol. 1.
2. Spano F. C. Mukamel S. Cooperative nonlinear optical response of molecular aggregates: Crossover to bulk behavior // Physical review letters. — 1991. — Vol. 66, no. 9. — P. 1197.
3. May V. Micha D. A. Bittner E. R. (ed.). Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems. — Springer, 2009.
4. Saga T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production // NPG Asia Materials. — 2010. — Vol. 2, no. 3. — P. 96–102.
5. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — "Наука,"Глав. ред. физико-математической лит-ры, 1978.
6. Nox IR. Theory of Excitons [Russian translation] // Mir, Moscow. — 1966.
7. Dexter D. L. A theory of sensitized luminescence in solids // The Journal of Chemical Physics. — 1953. — Vol. 21, no. 5. — P. 836–850.
8. Engel G. S. et al. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems // Nature. — 2007. — Vol. 446, no. 7137. — P. 782–786.
9. Polyutov S. Kühn O. Pullerits T. Exciton-vibrational coupling in molecular aggregates: Electronic versus vibronic dimer // Chemical Physics. — 2012. — feb. — Vol. 394, no. 1. — P. 21–28.
10. Christensson N. et al. Origin of long-lived coherences in light-harvesting complexes // The Journal of Physical Chemistry B. — 2012. — Vol. 116, no. 25. — P. 7449–7454.
11. Кислов Д. А., Кучеренко М. Г. Безузлучательный перенос энергии электронного возбуждения по индуктивно-резонансному механизму вблизи плоской проводящей поверхности // Вопросы фундаментальной и прикладной физики. — 1977. — С. 913.

12. Agranovič V. M. Galanin M. D. Electronic excitation energy transfer in condensed matter. — North-Holland, 1982. — Vol. 3.

13. Красильников П. М., Зленко Д. В. Стадничук И. Н. Экситонное взаимодействие хромофоров — инструмент тонкой настройки механизма нефотохимического тушения фикобилисом у цианобактерий // Компьютерные исследования и моделирование. — 2015. — С. 125–144.

14. Давыдов А. С. Квантовая механика. — БХВ-Петербург, 2011.

15. Егоров В. В. Алфимов М. В. Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда // Успехи физических наук. — 2007. — Т. 177, № 10. — С. 1033–1081.

16. Ishtiaq A. uddin F. uddin R. Time Independent Perturbation Theory // Solution Manual for Quantum Mechanics. — World Scientific, 2014. — P. 189–206.

17. Zrenner A. et al. Coherent properties of a two-level system based on a quantum-dot photodiode // Nature. — 2002. — Vol. 418, no. 6898. — P. 612–614.

18. Schröter M. et al. Exciton–vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of Frenkel excitons in molecular aggregates // Physics Reports. — 2015. — Vol. 567. — P. 1–78.

19. May V. Kühn O. Charge and energy transfer dynamics in molecular systems. — John Wiley & Sons, 2008.

20. C. Spano F. The spectral signatures of Frenkel polarons in H-and J-aggregates // Accounts of chemical research. — 2009. — Vol. 43, no. 3. — P. 429–439.

21. Hernandez V. Roman J. E. Vidal V. SLEPc: A scalable and flexible toolkit for the solution of eigenvalue problems // ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS). — 2005. — Vol. 31, no. 3. — P. 351–362.

22. Balay S. et al. Efficient management of parallelism in object-oriented numerical software libraries // Modern software tools for scientific computing. — Springer, 1997. — P. 163–202.