

# Обобщенная аналитическая модель описания спектров поглощения света линейными молекулярными агрегатами

С. С. Моритака, В. С. Лебедев<sup>1)</sup>

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 октября 2023 г.

После переработки 11 октября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследованы оптические свойства линейных агрегатов красителей, у которых дипольные моменты двух молекул мономера, образующих их элементарную ячейку, не лежат в одной плоскости с осью агрегата, а френкелевский экситон делокализован вдоль этой оси. Разработана аналитическая модель для описания поляризационных эффектов в спектрах поглощения света такими агрегатами. Показано, что характер их оптических спектров радикально отличается от изученного ранее случая линейных агрегатов с одной молекулой в ячейке. Построенная теория в качестве частного случая содержит простые формулы известной модели Давыдова–МакРея–Каша для обычных линейных агрегатов. Дано объяснение экспериментальных данных по спектрам поглощения агрегата красителя псевдоизоцианин бромада.

DOI: 10.31857/S1234567823230027, EDN: muglmc

**1. Введение.** Интенсивное развитие фундаментальных и прикладных исследований в области фотоники и оптоэлектроники требует создания нано- и микроструктурированных материалов с уникальными оптическими и фотоэлектрическими свойствами. Потребность в их использовании возникает при разработке высокочувствительных фотодетекторов и солнечных батарей, светодиодов и сенсоров, высокочастотных резонаторов и нановолноводов, нанолазеров, элементов памяти и нелинейно-оптических переключателей [1–5]. Весьма привлекательными для ряда фотонных и оптоэлектронных приложений [6, 7] оказываются молекулярные агрегаты красителей. В таких системах благодаря трансляционному порядку электронные возбуждения отдельных молекул обобществляются, образуя делокализованные экситоны Френкеля [8, 9]. Наиболее полно исследованы линейные J-агрегаты цианиновых красителей с одной молекулой в элементарной ячейке. Для J-агрегатов характерны рекордно малые для органических материалов спектральные ширины полос поглощения и люминесценции, аномально высокие силы осцилляторов перехода и нелинейно-оптические восприимчивости. Цианиновые красители способны также образовывать H-агрегаты, обладающие более широкими спектральными полосами и увеличенным радиационным временем жизни. Структуры J- и H-агрегатов различаются углом упаковки молекул, причем этот угол больше у H-, чем у J-агрегатов (см. обзор [10]).

Молекулярные агрегаты нашли широкие применения в фотохимии природных систем, поскольку они функционируют как светособирающие комплексы в фотосинтезе и эффективно передают энергию возбуждения центрам фотохимических реакций [11]. J-агрегаты широко используются в качестве функциональных материалов в фотодетекторах [7, 6] и фототранзисторах [12], а также в светоизлучающих устройствах для получения узкополосной люминесценции с высоким квантовым выходом [13] и для эффективной передачи экситонной энергии квантовым точкам с целью сильного увеличения их люминесценции [14]. Имеется серия работ по использованию молекулярных агрегатов в микрорезонаторах и нелинейно-оптических устройствах [15]. Весьма интенсивно J-агрегаты используются в настоящее время в качестве органической компоненты гибридных металлоорганических наноструктур [16–19]. Это позволяет изучать физические явления, возникающие в различных режимах плазмон-экситонной связи (от слабой и промежуточной до ультрасильной).

В последнюю декаду заметно активизировались исследования агрегатов более сложных типов, чем обычные агрегаты цианиновых красителей с одной молекулой в элементарной ячейке: TC, OC, TDVC, TDC и др. В частности, широко исследуются агрегаты с двумя молекулами мономеров в элементарной ячейке, дипольные матричные элементы перехода которых не лежат в одной плоскости с осью агрегата. Такого типа структуры могут возникать в виде линейных [10] или трубчатых [21, 20] агрегатов.

<sup>1)</sup>e-mail: vlebedev@lebedev.ru

Современные методы синтеза пленок молекулярных агрегатов позволяют заданным образом ориентировать их на подложке, так что они проявляют ярко выраженную анизотропию спектров поглощения и люминесценции [22, 23]. Наряду с этим, в работе [16] показана важная роль эффектов анизотропии J-агрегатной оболочки красителя в спектрах поглощения и рассеяния света металлоорганическими наночастицами. Ее результаты показывают, что анизотропные и поляризационные свойства молекулярных агрегатов необычным образом проявляются в оптических спектрах плазмон-экситонных наносистем. Поэтому значительный интерес вызывает исследование поляризационных эффектов в оптических спектрах агрегатов сложных типов, для которых характерно наличие нескольких полос поглощения, и установление связи между их поляризационными спектральными свойствами и геометрической структурой ячейки. Эта задача решается в статье на примере линейных агрегатов с непланарной структурой элементарной ячейки (см. рис. 1), в которой дипольные моменты молекул не лежат в одной плоскости с осью агрегата, а экситон Френкеля делокализован вдоль этой оси. Теоретических исследований по этой тематике к настоящему моменту времени не имеется.

Целью работы является разработка аналитической модели для описания поляризационных спектров поглощения молекулярных агрегатов красителей с непланарной структурой элементарной ячейки, установление новых закономерностей и особенностей в их поведении и объяснение имеющихся экспериментальных данных на примере агрегата красителя псевдоизоцианин бромида.

**2. Постановка задачи.** Приведем исходные формулы для коэффициента поглощения света с частотой  $\omega_k$  и линейной поляризацией  $\epsilon_{k\alpha}$  ( $\alpha = 1, 2$ ) для отдельной линейной нити агрегата, содержащего две молекулы мономеров в непланарной элементарной ячейке (см. рис. 1). Предложенная модель может быть применена к описанию образцов, содержащих множество таких упорядоченных нитей, если энергия экситонной связи соседних молекул мономеров внутри отдельной нити значительно превосходит энергию экситонной связи молекул из разных нитей.

Основной вклад в результирующий коэффициент поглощения  $K_{\text{tot}}^\alpha(\omega_k) = \sum_q K_q^\alpha(\omega_k)$  [см<sup>-1</sup>] вносят переходы из основного состояния  $|g\rangle$  агрегата во всевозможные возбужденные состояния  $|e_q\rangle$  делокализованного экситона с волновым числом  $q$ :

$$K_{\text{tot}}^\alpha(\omega_k) = \sigma_{\text{tot}}^\alpha(\omega_k) N_0, \quad \sigma_{\text{tot}}^\alpha(\omega_k) = \sum_q \sigma_q^\alpha(\omega_k). \quad (1)$$

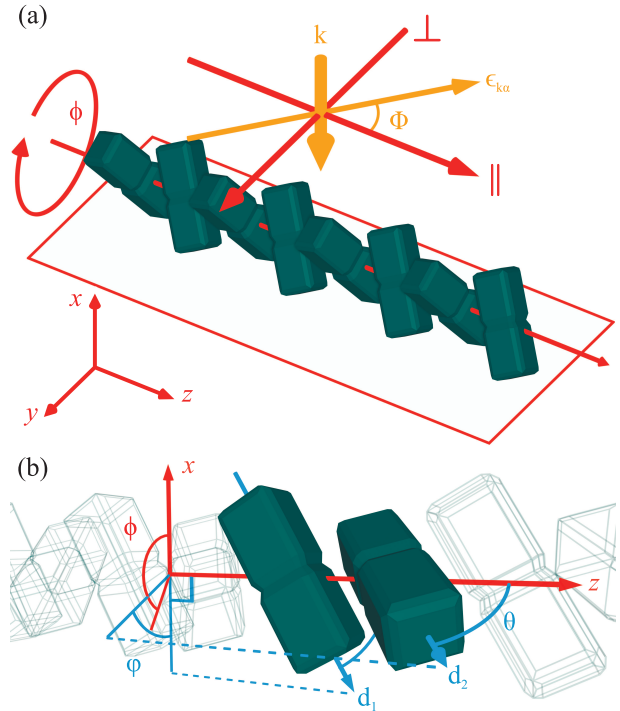


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схематическое изображение геометрической структуры линейной нити агрегата с непланарной ячейкой, содержащего  $M = 8$  молекул (a), и самой элементарной ячейки с двумя молекулами мономеров (b). Ось  $z$  системы координат направлена вдоль оси агрегата. Ось  $x$  параллельна волновому вектору фотона  $k$ . Угол  $\Phi$  обозначает поворот вектора поляризации  $\epsilon_{k\alpha}$ , отсчитанного от оси агрегата  $z$  в плоскости  $yz$ .  $\theta$  – полярный угол отклонения дипольных моментов перехода  $d_1$  и  $d_2$  в молекулах мономера от оси  $z$ . Угол  $\phi$  обозначает разницу азимутальных углов поворота двух диполей в элементарной ячейке.  $\phi$  – азимутальный угол поворота агрегата вокруг собственной оси

Здесь  $N_0$  [см<sup>-3</sup>] – концентрация агрегатов в основном состоянии  $|g\rangle$ ,  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$  [см<sup>2</sup>] – эффективное сечение поглощения поляризованного света с частотой  $\omega_k$  для индивидуального перехода  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ .

Будем исходить из общего выражения для сечения  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$  поглощения света с частотой  $\omega_k$  и поляризацией  $\epsilon_{k\alpha}$ , которое применительно к задаче о переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  между основным  $|g\rangle$  и одним из возбужденных  $|e_q\rangle$  экситонных состояний агрегата с волновым числом  $q$  имеет вид

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2}{\hbar c \omega_k} \left| \sum_{nm\nu} \frac{e_\nu}{m_\nu} \langle e_q | \hat{p}_\nu \epsilon_{k\alpha} e^{ikR_\nu} | g \rangle \right| a_q(\omega_k). \quad (2)$$

Здесь  $a_q(\omega_k)$  [с] – контур спектральной полосы, нормированный соотношением  $\int a_q(\omega_k) d\omega_k = 1$ ;  $c$  – скорость света;  $\hat{p}_\nu$  – оператор импульса частицы с за-

рядом  $e_\nu$  и массой  $m_\nu$ . Индекс  $\nu$  обозначает номер заряженной частицы в молекуле мономера, а индекс  $m$  – номер молекулы в элементарной ячейке, так что  $m = 1, \dots, \mathcal{M}$ , где  $\mathcal{M}$  – число молекул мономеров в ячейке (в нашем случае  $\mathcal{M} = 2$  и  $m = 1, 2$ ). Индекс  $n$  нумерует элементарную ячейку в агрегате и пробегает значения от 1 до  $\mathcal{N}$  ( $\mathcal{N}$  – число ячеек в агрегате), а пара чисел  $\{nm\}$  задает определенную молекулу мономера (их полное число в агрегате  $M = 2\mathcal{N}$ ).

Обоснуем возможность пренебрежения эффектами запаздывания при расчёте матричного элемента перехода в формуле (2). С этой целью представим радиус-вектор  $\mathbf{R}_\nu$  частицы с зарядом  $e_\nu$  (одного из электронов или ядер молекулы мономера) в виде  $\mathbf{R}_\nu = \mathbf{R}'_\nu + \mathbf{r}_{nm}$ , где  $\mathbf{r}_{nm}$  – радиус-вектор центра масс молекулы  $\{nm\}$ ,  $\mathbf{R}'_\nu$  – положение заряда относительно этого центра. Тогда матричный элемент перехода можно переписать следующим образом:

$$\langle e_q | \hat{\mathbf{p}}_\nu \epsilon_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} | g \rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm}} \langle e_q | \hat{\mathbf{p}}_\nu \epsilon_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}'_\nu} | g \rangle, \quad (3)$$

выделив в нем в явном виде фактор  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm})$ . Это позволяет отделить в экспоненте  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu)$  вклад эффекта запаздывания между отдельными молекулами от вклада, обусловленного эффектом запаздывания в пределах одной молекулы мономера. Так как характерный размер  $a$  молекул значительно меньше длины световой волны,  $a \ll \lambda$ , то при расчете матричного элемента перехода в отдельной молекуле заведомо можно использовать дипольное приближение. Поэтому в формуле (3) можно положить  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}'_\nu) = 1$  и использовать соотношение, связывающее матричные элементы операторов импульса и дипольного момента. Это дает:

$$\sum_\nu \frac{e_\nu}{m_\nu} \langle e_q | \hat{\mathbf{p}}_\nu | g \rangle = -i\Omega_q \langle e_q | \hat{\mathbf{d}}_{nm} | g \rangle. \quad (4)$$

Здесь  $\hat{\mathbf{d}}_{nm} = \sum_\nu e_\nu \mathbf{R}'_\nu$  – оператор дипольного момента молекулы  $m$  в ячейке  $n$ , включающий вклады электронов и ядер;  $\Omega_q$  – частота возбуждения делокализованного экситона в молекулярном агрегате с волновым числом  $q$  при переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ .

Далее перейдем к базису локальных возбуждений молекул в агрегате. В аппарате вторичного квантования возбужденное состояние  $|e_q\rangle$  делокализованного экситона записывается в виде суперпозиции состояний агрегата  $|e_{nm}\rangle$  в базисе локальных возбуждений:

$$|e_q\rangle = \sum_{nm} c_{nm}^q |e_{nm}\rangle, \quad |e_{nm}\rangle \equiv |g_{11}, \dots, e_{nm}, \dots, g_{\mathcal{N}\mathcal{M}}\rangle, \quad (5)$$

где  $c_{nm}^q$  – коэффициенты разложения. Согласно (5) в агрегате, находящимся в состоянии  $|e_{nm}\rangle$ , возбуждена одна молекула мономера с номером  $m$  в ячейке

$n$ , а все остальные молекулы находятся в основном состоянии. Основное состояние агрегата при этом записывается как  $|g\rangle \equiv |g_{11}, \dots, g_{nm}, \dots, g_{\mathcal{N}\mathcal{M}}\rangle$ .

С помощью выражений (3) – (5) перепишем формулу (2) для сечения перехода  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  в виде:

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2 \Omega_q^2}{\hbar c \omega_k} a_q(\omega_k) \left| \sum_{nm} c_{nm}^q e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm}} \mathbf{d}_{nm} \epsilon_{\mathbf{k}\alpha} \right|^2, \quad (6)$$

$$\mathbf{d}_{nm} \equiv \langle e_{nm} | \hat{\mathbf{d}}_{nm} | g \rangle = \langle e_{nm} | \sum_\nu e_\nu \mathbf{R}'_\nu | g \rangle. \quad (7)$$

Здесь для краткости мы обозначили  $\mathbf{d}_{nm}$  матричный элемент перехода между основным и возбужденным состояниями отдельной молекулы  $m$  в ячейке  $n$ .

Для заданной моды фотона  $\{\mathbf{k}\alpha\}$  с частотой  $\omega_k$  и поляризацией  $\alpha$  формула (6) связывает индивидуальное сечение поглощения  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$  света агрегатом с произвольно ориентированными в пространстве дипольными матричными элементами переходов  $\mathbf{d}_{nm}$  в молекулах мономеров. Она применима для произвольного направления волнового вектора фотона  $\mathbf{k}$  относительно оси агрегата. Для расчета результирующего коэффициента поглощения  $K_{\text{tot}}^\alpha(\omega_k)$  поляризованного света необходимо выполнить суммирование выражения (6) по всевозможным значениям волнового числа экситона  $q$  с помощью соотношения (1).

**3. Экситонная модель агрегата с двумя молекулами в элементарной ячейке.** Для конкретного анализа нами выбран случай нормального падения поляризованного света на агрегат, расположенный на плоской диэлектрической подложке. Таким образом обычно измеряются поляризационные спектры агрегатов, изготовленных в виде пленочных образцов с высокой степенью ориентации. Расчеты выполним для отдельной нити в системе координат с осью  $z$ , направленной параллельно оси нити, осью  $x$ , ориентированной нормально подложке в направлении, противоположном  $\mathbf{k}$ , и осью  $y$ , дополняющей правую тройку (см. рис. 1а). При нормальном падении света оправданным является пренебрежение эффектом запаздывания ( $\exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm}] = 1$ ) в формуле (6) для сечения поглощения  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$ , поскольку направление  $\mathbf{k}$  падающего света перпендикулярно оси агрегата ( $\mathbf{k} \perp \hat{z}$ ).

Учтем специфику задачи, связанную с непланарной геометрией элементарной ячейки агрегата (см. рис. 1б). В случае идеально упорядоченного агрегата дипольные матричные элементы перехода трансляционно эквивалентных молекул не зависят от номера ячейки  $n$ . Поэтому можно опустить номер  $n$  при записи дипольного момента перехода  $\mathbf{d}_{nm} \rightarrow \mathbf{d}_m$  в дальнейших формулах и выделить в выражении (6)

для сечения  $\sigma_q^\alpha(\omega_k)$  безразмерный фактор  $S_q$ , определяющий вклад непланарности ячейки в эффективную силу линии радиационного перехода:

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k) = \frac{4\pi^2\Omega_q^2}{\hbar c\omega_k} \mathfrak{D}^2 S_q a_q(\omega_k), \quad \mathfrak{D}^2 = \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_m |\mathbf{d}_m|^2, \quad (8)$$

$$S_q = \frac{1}{\mathfrak{D}^2} \sum_{mm'} (\mathbf{d}_m \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}) (\mathbf{d}_{m'} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha})^* \sum_{nn'} c_{nm}^q (c_{n'm'}^q)^*. \quad (9)$$

Здесь  $d_m \equiv |\mathbf{d}_{nm}|$  – матричный элемент дипольного момента перехода молекулы  $m$  между ее основным и возбужденным состояниями (7). Усредненная величина  $\mathfrak{D}^2$  описывает эффективность дипольных переходов молекул, входящих в состав элементарной ячейки ( $\mathcal{M} = 2$ ). В рассматриваемых нами агрегатах матричные элементы перехода отличаются лишь направлением, так что  $d \equiv |\mathbf{d}_m|$  и  $\mathfrak{D}^2 = d^2$ .

Покомпонентная запись дипольных моментов перехода мономеров имеет вид (см. рис. 1b):

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= d \left\{ \sin\theta \cos\left(\phi + \frac{\varphi}{2}\right), \sin\theta \sin\left(\phi + \frac{\varphi}{2}\right), \cos\theta \right\}, \\ \mathbf{d}_2 &= d \left\{ \sin\theta \cos\left(\phi - \frac{\varphi}{2}\right), \sin\theta \sin\left(\phi - \frac{\varphi}{2}\right), \cos\theta \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Обозначения углов  $\theta$ ,  $\varphi$  и  $\phi$  в формуле (10) даны в подписях к рис. 1. Отметим, что наиболее интересным является случай, когда дипольные моменты переходов всех молекул в составе агрегата с непланарной ячейкой образуют одинаковый угол  $\theta$  с осью агрегации  $z$ . Далее обозначим буквой  $\Phi$  угол между осью агрегата  $z$  и вектором  $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}$  поляризации фотона (см. рис. 1a). Тогда в рассматриваемой системе координат покомпонентная запись волнового вектора и вектора поляризации выглядит следующим образом:

$$\mathbf{k} = (-k, 0, 0), \quad \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha} = (0, -\sin\Phi, \cos\Phi). \quad (11)$$

Учтем далее, что в составе пленочных образцов отдельные упорядоченные агрегаты могут иметь произвольную азимутальную ориентацию, так что естественно провести усреднение сечения поглощения (8) по азимутальному углу  $\phi$ :

$$\begin{aligned} \sigma_q^\alpha(\omega_k, \theta, \varphi, \Phi) &\equiv \langle \sigma_q^\alpha(\omega_k, \theta, \varphi, \Phi, \phi) \rangle_\phi = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sigma_q^\alpha(\omega_k, \theta, \varphi, \Phi, \phi) d\phi. \end{aligned} \quad (12)$$

Усредненное сечение (12) поглощения света молекулярными агрегатами с непланарной ячейкой зависит лишь от трех углов, два из которых,  $\theta$  и  $\varphi$ , определяют геометрическую структуру агрегата, а третий  $\Phi$  является углом между вектором поляризации фотона  $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\alpha}$  и осью агрегата (см. рис. 1). Мы

не стали вводить новый символ для среднего значения  $\langle \sigma_q^\alpha \rangle_\phi$ . Это касается и усредненного фактора  $S_q(\theta, \varphi, \Phi) \equiv \langle S_q(\theta, \varphi, \Phi, \phi) \rangle_\phi$  в (9), который представляет собой безразмерный квадрат модуля дипольного матричного элемента перехода в агрегате, т.е. по существу, силу линии перехода.

В соответствии с (8) характер поляризационных спектров поглощения определяется угловой зависимостью как безразмерного фактора  $S_q(\theta, \varphi, \Phi)$ , так и резонансных частот экситонных переходов  $\Omega_q \equiv \Omega_q(\theta, \varphi)$ . Поэтому в выражении (8) для сечения следует в явном виде выделить угловой фактор  $\Theta_q$ :

$$\sigma_q^\alpha(\omega_k, \theta, \varphi, \Phi) = \frac{4\pi^2}{\hbar c} \frac{\omega_m^2}{\omega_k} d^2 a_q(\omega_k) \Theta_q(\theta, \varphi, \Phi), \quad (13)$$

$$\Theta_q(\theta, \varphi, \Phi) = \left( \frac{\Omega_q(\theta, \varphi)}{\omega_m} \right)^2 S_q(\theta, \varphi, \Phi), \quad (14)$$

где  $\omega_m$  – частота перехода в молекуле мономера, рассматриваемой как двухуровневая система.

Установление дисперсионного соотношения  $E_q = \hbar\Omega_q(\theta, \varphi)$  в (13) и вида коэффициентов  $c_{nm}^q$ , входящих в формулы (9) и (14), проведем подобно тому, как это обычно делается в теории молекулярных экситонов [8]. Для этого необходимо в представлении вторичного квантования диагонализировать гамильтониан агрегата, записанный в базисе локальных возбуждений отдельных молекул мономеров. Основной вклад в формирование экситонной связи в молекулярных агрегатах вносит диполь-дипольное взаимодействие ближайших соседей, энергия  $E_c$  которого имеет вид

$$E_c = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n}_z)(\mathbf{d}_2 \mathbf{n}_z)}{l^3}. \quad (15)$$

Здесь  $\mathbf{n}_z$  – единичный вектор в направлении оси агрегата  $z$ , соединяющий эти молекулы,  $l$  – расстояние между центрами масс соседних молекул, которое полагается одинаковым для взаимного расположения как двух молекул мономеров внутри ячейки, так и пары соседних молекул из разных ячеек.

Используем далее покомпонентную запись (10) дипольных матричных элементов перехода  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  двух молекул мономеров в непланарной ячейке линейного агрегата и выражение (15) для энергии взаимодействия ближайших соседей. В результате приходим к искомым выражениям для закона дисперсии

$$E_q = \hbar\Omega_q(\theta, \varphi) = E_0 + 2E_c(\theta, \varphi) \cos(ql), \quad (16)$$

$$E_c(\theta, \varphi) = (\sin^2\theta \cos\varphi - 2\cos^2\theta) \mathcal{E}, \quad \mathcal{E} = d^2/l^3 \quad (17)$$

и коэффициентов разложения (5) экситонного состояния по базису локальных возбуждений:

$$c_{nm}^q = \sqrt{\frac{2}{M+1}} \sin [ql(2n+m-2)]. \quad (18)$$

Здесь  $M$  – число молекул в агрегате ( $M = 2N$ ),  $E_c(\theta, \varphi)$  – энергия экситонной связи. Параметр  $\mathcal{E}$  определяет масштаб диполь-дипольной связи, а энергия  $E_0$  характеризует середину экситонной зоны. Основной вклад в  $E_0 = \hbar\omega_m + \Delta E$  вносит энергия перехода в мономере  $\hbar\omega_m$ , а сдвиг  $\Delta E$  определяется изменением электростатического взаимодействия молекулы мономера с окружающей средой и другими молекулами агрегата при ее возбуждении [8].

Из формулы (16) можно сделать два вывода. Во-первых, при  $\varphi = 0$  из (16) следует закон дисперсии для обычных линейных агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке [8–10]

$$E_q = E_0 + 2\mathcal{E} (1 - 3\cos^2\theta) \cos(ql). \quad (19)$$

В частности, вытекает известное значение магического угла  $\theta_M = 54.7^\circ$ , при котором энергия экситонной связи  $E_c$  обращается в нуль. При  $\theta < \theta_M$  и при  $\theta > \theta_M$  такие агрегаты относятся, соответственно, к J- и H-типам и обладают различными оптическими свойствами. Во-вторых, для более сложных агрегатов с непланарной ячейкой закон дисперсии существенно зависит не только от значения полярного угла  $\theta$ , но и от азимутального угла  $\varphi$  относительного поворота двух молекул мономеров вокруг оси агрегата  $z$  (см. рис. 1).

Подставляя формулу (18) в (9) и используя соотношение (12), приходим к следующему выражению для усредненного по углу  $\phi$  безразмерного фактора

$$S_q(\theta, \varphi, \Phi) = \frac{1}{\pi d^2(M+1)} \sum_{mm'} \int_0^{2\pi} (\epsilon_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{d}_m) (\epsilon_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{d}_{m'})^* d\phi \times \\ \times \sum_{nn'} \sin [ql(2n+m-2)] \sin [ql(2n'+m'-2)], \quad (20)$$

определяющего наряду с дисперсионным соотношением (16) угловые зависимости сечения индивидуального перехода из основного  $|g\rangle$  в одно из возбужденных состояний  $|e_q\rangle$  делокализованного экситона.

Входящие в формулы (8) и (20) возможные значения  $q_j$  волнового числа экситона в случае открытых граничных условий [10] описываются выражением

$$q \equiv q_j = \frac{\pi j}{(M+1)l}, \quad j \in \{1, \dots, M\}, \quad (21)$$

где  $j$  – номер экситонного состояния. Состояние при  $j = 1$  и энергии связи  $E_c > 0$  или  $E_c < 0$  относится к потолку или дну экситонной зоны, соответственно.

Расчет интеграла и проведение суммирования по  $n, n'$  и  $m, m'$  ( $m, m' = 1, 2$  и  $n, n' = 1, 2, \dots, N = M/2$ ) в формуле (20) приводит к окончательному аналитическому выражению для безразмерного  $S$ -фактора

$$S_q(\theta, \varphi, \Phi) = \frac{1}{2} \sin^2\theta \sin^2\Phi \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) f_M(\pi - ql) + \\ + \left[ \cos^2\theta \cos^2\Phi + \frac{1}{2} \sin^2\theta \sin^2\Phi \cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \right] f_M(ql), \quad (22)$$

соответствующего заданному экситонному переходу  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  в агрегате с двумя молекулами в непланарной ячейке. Входящие сюда функции имеют вид:

$$f_M(ql) = \begin{cases} \frac{2}{M+1} \cot^2\left(\frac{ql}{2}\right), & j = 1, 3, 5, \dots \\ 0, & j = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (23)$$

$$f_M(\pi - ql) = \begin{cases} 0, & j = 1, 3, 5, \dots \\ \frac{2}{M+1} \tan^2\left(\frac{ql}{2}\right), & j = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (24)$$

Совместно с исходной формулой для парциального коэффициента поглощения,  $K_q^\alpha = N_0 \sigma_q^\alpha$ , света при переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  и выражениям (13) и (14) для соответствующего эффективного сечения  $\sigma_q^\alpha$  приведенная выше формула (22) определяет парциальный вклад этого перехода в результирующий коэффициент поглощения света,  $K_{\text{tot}}^\alpha = \sum_q K_q^\alpha$ .

Полученный результат отражает тот факт, что исследуемый агрегат фактически состоит из двух цепочек молекул мономеров (см. рис. 1), вклады которых в поглощение на данном переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$  могут складываться конструктивно или деструктивно. Это проявляется как перераспределение эффективной силы линии,  $S_q$ , на противоположный край экситонной зоны при увеличении  $\varphi$  от 0 до  $\pi$ . В случае  $\varphi = 0$  из наших аналитических формул следует известное выражение [24] для интенсивности поглощения на индивидуальном переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_{q_j}\rangle$  в традиционной модели Давыдова–Каша–МакРея агрегата с одной молекулой в ячейке:

$$K_{q_j}^\alpha \propto \begin{cases} \frac{2}{M+1} \cot^2\left[\frac{\pi j}{2(M+1)}\right], & j = 1, 3, 5, \dots \\ 0, & j = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (25)$$

Напомним, что в формулу (13) входит контур  $a_q(\omega_k)$  спектральной полосы на заданном переходе  $|g\rangle \rightarrow |e_q\rangle$ . Его расчет осуществляется в рамках теории, изложенной в работе [25]. Конкретный вид контура  $a_q(\omega_k)$  необходимо учитывать при суммировании выражения (1) по всем возможным значениям волнового числа  $q_j$  экситона ( $j = 1, \dots, M$ ).

**4. Результаты расчетов и сравнение с экспериментом.** Продемонстрируем важную роль эффекта непланарности элементарной ячейки агрегата в оптическая спектрах. Проведем сравнение (см.

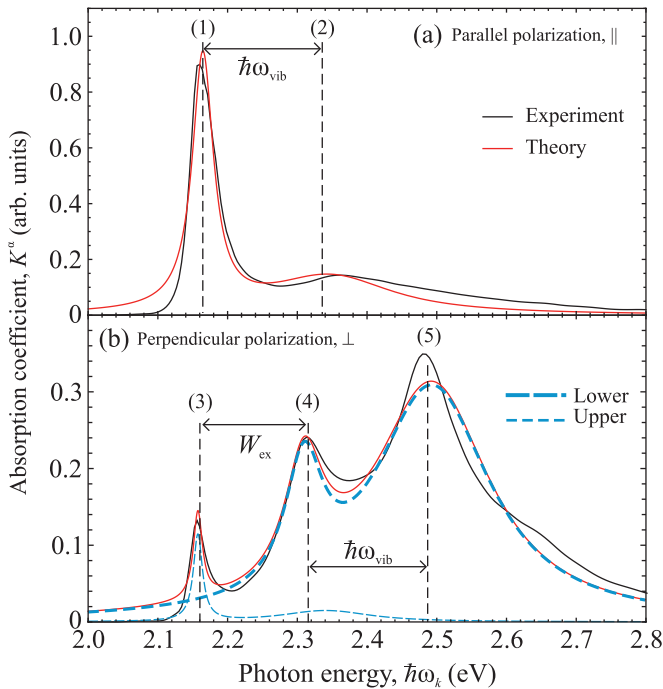


Рис. 2. (Цветной онлайн) Коэффициент поглощения света,  $K^\alpha$ , поляризованного параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси агрегата псевдоизоцианин бромид, в зависимости от энергии фотона,  $\hbar\omega_k$ . Черные кривые – эксперимент [26], красные кривые – результаты расчета, голубые кривые – вклады в поглощение переходов на дно (длинные штрихи) и потолок (короткие штрихи) экситонной зоны.  $W_{\text{ex}} = 142$  мэВ – ширина экситонной зоны,  $\hbar\omega_{\text{vib}} = 169$  мэВ – колебательный квант. Пики (1), (3) и (4) – экситонные, а (2) и (5) – вибронные

рис. 2) результатов наших расчетов для нитчатого агрегата цианинового красителя псевдоизоцианин бромид с экспериментом [26] (черная сплошная кривая). Несмотря на то, что ранее агрегаты этого красителя исследовались в целом ряде работ (см., например, [27, 28]), однозначного установления его геометрической структуры не было. Для описания оптических спектров этого агрегата использовалась либо стандартная модель с одной молекулой в элементарной ячейке, либо модель плоской елочки (см. обзор [10] и приведенные там ссылки). Однако эти модели не могли дать единое надежное описание всех спектральных пиков этого агрегата. Наша модель агрегата с двумя молекулами в непланарной ячейке позволила корректно описать все экситонные пики. Связанные же с ними вибронные пики были рассчитаны стандартным образом [10] для двух наиболее значимых колебательных мод красителя псевдоизоцианин бромид [29] с квантами  $\hbar\omega_{\text{vib}} = 169$  и  $\hbar\omega_{\text{vib}} = 202$  мэВ. Именно учет эффекта непланарности ячейки позволил успешно количественно воспро-

извести поведение коэффициента поглощения поляризованного света во всем исследуемом спектральном диапазоне.

Спектр поглощения света, поляризованного вдоль оси агрегата, включает два пика (1) и (2). Наиболее интенсивная полоса (1) соответствует экситонному переходу на дно зоны. Существенно менее интенсивный широкий пик (2) есть проявление вибронных переходов. Этот результат нашей модели соответствует традиционным представлениям [10]. Спектр поглощения света, поляризованного перпендикулярно оси агрегата, содержит три пика, которые могут быть одновременно описаны лишь с учетом непланарности ячейки. Заметим, что пик (3) нельзя приписать неидеальной ориентации агрегатов в образце, поскольку между максимумами (1) и (3) имеется спектральный зазор,  $\Delta\lambda = 2$  нм. В рамках нашей модели можно также с определенностью сопоставить пик (4) экситонному переходу на потолок зоны, а пик (5) интерпретировать как вибронный переход. Полученное нами значение ширины экситонной зоны,  $W_{\text{ex}} = 142$  мэВ, находится в хорошем согласии с результатом [27]. Отношение интенсивностей всех спектральных пиков (1)–(5) воспроизведено при величине азимутального угла  $\phi = 154^\circ$  и полярного угла  $\theta = 57^\circ$ . Важно, что интенсивности параллельных и перпендикулярных спектральных компонент сильно отличаются друг от друга (в 2–3 раза). Это делает агрегат красителя псевдоизоцианин бромид привлекательным для применения в поляризационно-чувствительных фотонных устройствах, в том числе в фотодетекторах.

Продемонстрируем новые закономерности в поляризационных спектрах поглощения рассматриваемых систем с двумя молекулами в ячейке. Напомним, что для обычных линейных агрегатов с одной молекулой в ячейке для каждой поляризованной компоненты ( $\parallel$  или  $\perp$ ) появляется лишь по одному пику с одной и той же частотой  $\omega_k$ . Непланарность элементарной ячейки кардинально изменяет такое спектральное поведение. Роль эффекта непланарности проясняет рис. 3, на котором приведены результаты наших расчетов для агрегата с большим разворотом ( $\varphi = 135^\circ$ ) дипольных моментов перехода  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  при  $\theta = 60^\circ$  со следующими параметрами:  $\mathcal{E} = 135$  мэВ,  $E_0 = 2.325$  эВ,  $M = 20$ . Видно, что для параллельно поляризованного света по-прежнему имеется лишь один спектральный пик, а для перпендикулярно поляризованного света возникают два пика с максимумами при  $\lambda = 567$  нм и  $\lambda = 503$  нм. Иными словами, эффект непланарности приводит к расщеплению ( $\Delta\lambda = 63$  нм) спек-

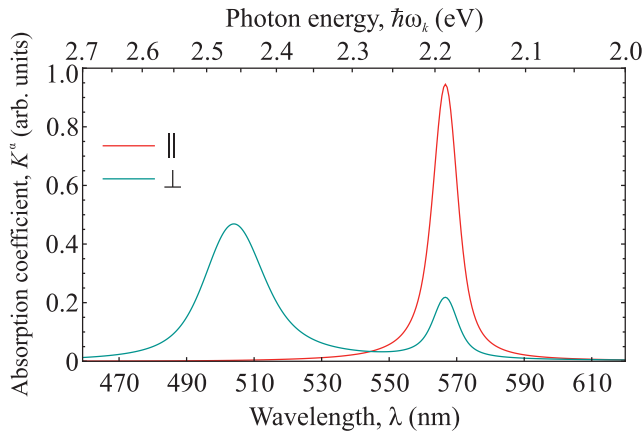


Рис. 3. (Цветной онлайн) Коэффициент поглощения поляризованного света  $K^\alpha$  линейным агрегатом с непланарной ячейкой при значениях углов  $\theta = 60^\circ$  и  $\varphi = 135^\circ$ . Красная кривая – поглощение света, поляризованного параллельно оси агрегата ( $\parallel$ ), зеленая кривая – перпендикулярно оси ( $\perp$ )

тральных компонент перпендикулярно поляризованного света на противоположные края экситонной зоны, оставляя нерасщепленным пик параллельно поляризованной компоненты. При выбранной геометрии ячейки (значениях углов  $\theta$  и  $\varphi$ ) интенсивность параллельно поляризованного пика в 4.5 раза превышает интенсивность перпендикулярно поляризованной спектральной компоненты на соответствующей длине волны ( $\lambda = 567$  нм). Таким образом, как следует из нашей модели, можно добиться существенно различных интенсивностей указанных спектральных пиков с ортогональными поляризациями, а конкретная величина их отношения в максимумах существенно изменяется при варьировании значений углов  $\theta$  и  $\varphi$ .

Качественно различное поведение спектров поглощения при различных поляризациях падающего света наглядно указывает на то, что изменение поляризации является эффективным инструментом управления оптическими свойствами изучаемых здесь молекулярных агрегатов. Отметим, что в этом состоит существенное преимущество этих агрегатов перед хорошо изученными линейными агрегатами с одной молекулой в ячейке, для которых все проявление поляризационных эффектов сводится к частичной деполаризации единственного экситонного пика.

**5. Заключение.** Разработанная модель и полученные на ее основе результаты расширяют традиционные представления об оптических свойствах молекулярных агрегатов, обобщая простые формулы [9] для обычных линейных агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке на слу-

чай агрегатов с более сложной геометрической структурой. В оптических спектрах агрегатов подобного типа ярко проявляются поляризационные эффекты. Они могут быть востребованы в ряде приложений органической и гибридной фотоники и оптоэлектроники, например, при разработке поляризационно-чувствительных фотодетекторов. Представляется перспективным использование таких агрегатов в качестве органической компоненты гибридных вытянутых систем, которые сочетают в себе достоинства плазмонных и экситонных структур с возможностями эффективного управления их оптическими свойствами в результате использования различных режимов плазмон-экситонной связи.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант # 19-79-30086).

1. F. P. García de Arquer, A. Armin, P. Meredith, and E. H. Sargent, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 16100 (2017).
2. Q. Guo, R. Sekine, L. Ledezma, R. Nehra, D. J. Dean, A. Roy, R. M. Gray, S. Jahani, and A. Marandi, *Nature Photon.* **16**, 625 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41566-022-01044-5>.
3. П. Тонкаев, Ю. Кившарь, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 658 (2020) [P. Tonkaev and Y. Kivshar, *JETP Lett.* **112**, 615 (2020)]; <https://doi.org/10.1134/S0021364020220038>.
4. S. I. Azzam, A. V. Kildishev, R.-M. Ma, C.-Z. Ning, R. Oulton, V. M. Shalaev, M. I. Stockman, J.-L. Xu, and X. Zhang, *Light: Sci. Appl.* **9**, 90 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0319-7>.
5. А. С. Устинов, А. С. Шорохов, Д. А. Смирнова, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 787 (2021) [A. S. Ustinov, A. S. Shorokhov, and D. A. Smirnova, *JETP Lett.* **114**, 719 (2021)]; <https://doi.org/10.1134/S0021364021240012>.
6. J. H. Kim, T. Schembri, D. Bialas, M. Stolte, and F. Würthner, *Adv. Mater.* **34**, 2104678 (2021).
7. B. I. Shapiro, A. D. Nekrasov, V. S. Krivobok, and V. S. Lebedev, *Opt. Express* **26**, 30324 (2018).
8. А. С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, М. (1968) [A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, N.Y. (1971)].
9. E. G. McRae and M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **28**, 721 (1958); <https://doi.org/10.1063/1.1744225>.
10. N. J. Hestand and F. C. Spano, *Chem. Rev.* **118**, 7069 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00581>.
11. T. Brixner, R. Hildner, J. Köhler, C. Lambert, and F. Würthner, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700236 (2017); <https://doi.org/10.1002/aenm.201700236>.
12. O. Yakar, O. Balci, B. Uzu, N. Polat, O. Ari, I. Tunc, C. Kocabas, and S. Balci, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 409 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02039>.

13. S. B. Anantharaman, J. Kohlbrecher, G. Rainò, S. Yakunin, T. Stöferle, J. Patel, M. Kovalenko, R. F. Mahrt, F. A. Nüesch, and J. Heier, *Adv. Sci.* **8**, 1903080 (2021); <https://doi.org/10.1002/advs.201903080>.
14. C. Wang and E. A. Weiss, *Nano Lett.* **17**, 5666 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02559>.
15. F. Herrera and M. Litinskaya, *J. Chem. Phys.* **156**, 114702 (2022); <https://doi.org/10.1063/5.0080063>.
16. A. D. Kondorskiy, S. S. Moritaka, and V. S. Lebedev, *Opt. Express* **30**, 4600 (2022); <https://doi.org/10.1364/OE.446184>.
17. A. D. Kondorskiy and V. S. Lebedev, *Opt. Express* **27**, 11783 (2019); <https://doi.org/10.1364/OE.27.01178>.
18. D. Melnikau, P. Samokhvalov, A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, I. Nabiev, and Y. P. Rakovich, *J. Lumin.* **242**, 118557 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118557>.
19. F. Wu, J. Guo, Y. Huang, Y. Huang, K. Liang, L. Jin, J. Li, X. Deng, R. Jiao, Y. Liu, J. Zhang, W. Zhang, and L. Yu, *ACS Nano* **15**, 2292 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08274>.
20. A. D. Bailey, A. P. Deshmukh, N. C. Bradbury, M. Pengshung, T. L. Atallah, J. A. Williams, U. Barotov, D. Neuhauser, E. M. Sletten, and J. R. Caram, *Nanoscale* **15**, 3841 (2023); <https://doi.org/10.1039/D2NR05747F>.
21. D. M. Eisele, C. W. Cone, E. A. Bloemsmas, S. M. Vlaming, C. G. F. van der Kwaak, R. J. Silbey, M. G. Bawendi, J. Knoester, J. P. Rabe, and D. A. Vanden Bout, *Nat. Chem.* **4**, 655 (2012); <https://doi.org/10.1038/nchem.1380>.
22. M.-J. Sun, Y. Liu, W. Zeng, Y. S. Zhao, Y.-W. Zhong, and J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 6157 (2019); <https://doi.org/10.1021/jacs.9b0205>.
23. A. Weissman, H. Klimovsky, D. Harel, R. Ron, M. Oheim, and A. Salomon, *Langmuir* **36**, 844 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b0275>.
24. R. M. Hochstrasser and J. D. Whiteman, *J. Chem. Phys.* **56**, 5945 (1972); <https://doi.org/10.1063/1.1677140>.
25. J. Knoester, *Int. J. Photoenergy* **2006**, 061364 (2006); <https://doi.org/10.1155/IJP/2006/61364>.
26. K. Misawa, H. Ono, K. Minoshima, and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 577 (1993); <https://doi.org/10.1063/1.109954>.
27. T. Tani, M. Oda, T. Hayashi, H. Ohno, and K. Hirata, *J. Lumin.* **122–123**, 244 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.123>.
28. H. Fidler, *Chem. Phys.* **341**, 158 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.06.016>.
29. C. Guo, M. Aydin, H.-R. Zhu, and D. L. Akins, *J. Phys. Chem. B* **106**, 5447 (2002); <https://doi.org/10.1021/jp025567b>.