ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПРИ СИЛЬНОМ ЭКСИТОН-ПЛАЗМОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В ПЛАНАРНОЙ НАНОСТРУКТУРЕ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ J-АГРЕГАТОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В работе [1] предложена модель безызлучательной передачи энергии от поверхностных плазмонов металлической подложки к J-агрегатам молекул цианиновых красителей, с рождением экситонов Френкеля. Была исследована планарная слоистая наноструктура, состоящая из металлической подложки, диэлектрической прослойки и пленки J-агрегатов цианиновых красителей, составленной из линейных периодических цепочек. В рамках квантовомеханической теории возмущений были проведены расчеты скорости передачи энергии от поверхностных плазмонов, возбуждаемых в подложке, например, электронами, к J-агрегатам в условиях слабого экситон-плазмонного взаимодействия. Было показано, что при определенных параметрах системы время жизни френкелевского экситона по отношению к излучению фотона становится меньше времени тушения экситонного состояния металлом. На наш взгляд это обстоятельство делает перспективным использование таких слоистых структур в светоизлучающих устройствах нового поколения [2-3].

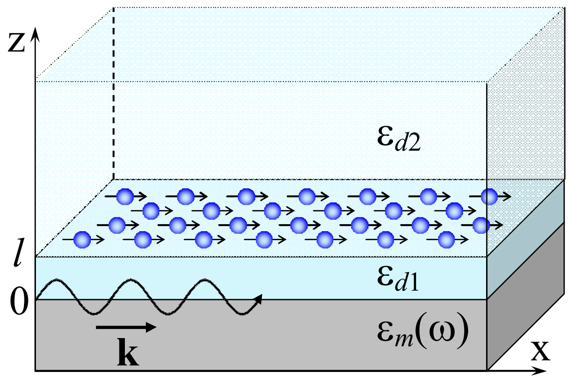

Рис. 1. Композитная планарно- слоистая структура MDJD

В работе [4] была рассмотрена многослойная наноструктура, состоящая из металлической подложки, и двух диэлектрических слоев. На границе раздела этих слоев размещался двумерный монослой J-агрегатов цианинового красителя (рис. 1) (MDJD). Было показано, что в том случае, когда имеет место пересечение дисперсионных кривых экситонов и плазмон- поляритонов, и взаимодействие поверхностных плазмон-поляритонов с экситонами J-агрегатов доминирует над другими механизмами релаксации электронных возбуждений в системе, возможно образование гибридного экситон-плазмонного состояния, энергия которого находится по формуле [5]

$$E(\mathbf{k})=\frac{1}{2}\left(E_{ex}(\mathbf{k})+\hbar\omega(k)\pm\sqrt{\left(E_{ex}(\mathbf{k})-\hbar\omega(k)\right)^2+4\left|V_{10,01}(\mathbf{k})\right|^2}\right), \qquad (1)$$

где $E_{ex}(\mathbf{k})$ - энергия двумерного экситона, $\hbar\omega(k)$ - энергия поверхностного плазмон-поляритона, $V_{10,01}(\mathbf{k})$ - матричный элемент экситон-плазмонного взаимодействия, $\mathbf{k}$ - волновой вектор гибридной квазичастицы, $k = |\mathbf{k}|$.

Частота $\omega(k)$ поверхностного плазмон-поляритона является решением дисперсионного уравнения, которое вытекает из требования непрерывности тангенциальных компонент напряженностей электрического и магнитного полей на поверхностях раздела сред. Для распространяющихся и локализованных вблизи поверхности металла волн должны быть действительными компонента волнового вектора вдоль границы раздела сред и нормальные к поверхности компоненты волнового вектора. Если диэлектрическая проницаемость ε_{d1} прослойки меньше диэлектрической проницаемости ε_{d2}, то указанные требования выполняются для всех частот меньших плазменной частоты металла, и закон дисперсии поверхностного плазмон-поляритона имеет вид [4]

$$\frac{\varepsilon_m k_z^{d1}}{\varepsilon_{d1} k_z^m} = -\frac{\varepsilon_{d2} k_z^{d1} \mathrm{ch}\left(k_z^{d1} l\right) + \varepsilon_{d1} k_z^{d2} \mathrm{sh}\left(k_z^{d1} l\right)}{\varepsilon_{d2} k_z^{d1} \mathrm{sh}\left(k_z^{d1} l\right) + \varepsilon_{d1} k_z^{d2} \mathrm{ch}\left(k_z^{d1} l\right)}, \tag{2}$$

где $k_z^m = \sqrt{k^2 - \varepsilon_m(\omega) \cdot \omega^2 / c^2}$, $k_z^{d1(2)} = \sqrt{k^2 - \varepsilon_{d1(2)} \cdot \omega^2 / c^2}$ - нормальные к поверхностям раздела компоненты волновых векторов; $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_{pl}^2 / \omega^2$ - диэлектрическая проницаемость металла, в которой ε_∞ учитывает вклад кристаллической решетки, ω_{pl} - плазменная частота. Диэлектрические проницаемости диэлектриков ε_{d1} и ε_{d2} предполагаются не зависящими от частоты.

Вычисление матричного элемента экситон-плазмонного взаимодействия между состоянием системы с одним экситоном в отсутствие плазмона $\left|1_{ex}, 0_{pl}\right\rangle$, и состоянием без экситонов, но с одним плазмоном и $\left|0_{ex}, 1_{pl}\right\rangle$ при условии, что монослой J-агрегатов расположен в диэлектрической среде с проницаемостью ε_{d2}, приводит к следующему результату

$$V_{10,01}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\sqrt{s}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega}{L(k)}} \frac{a}{d} e^{-k_z^{d2}(z-l)} \left(\mathbf{e}_\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{10}\right), \tag{3}$$

где s – площадь элементарной ячейки двумерного монослоя, z – расстояние от поверхности металла до монослоя, l – толщина прослойки, $\mathbf{p}_{10}$ – дипольный момент перехода между основным и первым возбужденным синглетным состоянием молекулы красителя, $\mathbf{e}_\mathbf{k}$ – единичный вектор, направленный вдоль волнового вектора гибридной квазичастицы, $L(k)$ – эффективная длина плазмон-поляритонной моды [6].

Очевидно, что использование квантовомеханической теории возмущений в виде золотого правила Ферми для вероятности безызлучательного перехода в системе при сильном экситон-плазмон-поляритонном взаимодействии неправомочно и необходимо производить описание на основе более общего квантовомеханического формализма с использованием матрицы плотности квантовых подсистем взаимодействующих друг с другом и термостатом.

Динамика и релаксация энергии в композитной планарной системе с сильным экситон-плазмонполяритонным взаимодействием

Обозначим состояния системы с одним плазмоном без экситонов и одним экситоном в отсутствие плазмона, $\left|1\right\rangle = \left|0_{ex}, 1_{pl}\right\rangle$ и $\left|2\right\rangle = \left|1_{ex}, 0_{pl}\right\rangle$, соответственно. Оператор плотности $\widehat{\rho}$ объединенной системы удовлетворяет кинетическому уравнению записанного на базе динамического уравнения Неймана с релаксационным слагаемым [7]

$$\frac{d}{dt}\widehat{\rho} = \frac{1}{i\hbar}\left[\mathbf{H}, \widehat{\rho}\right] - \hat{\Re}\widehat{\rho}. \tag{4}$$

Здесь $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$. Оператор $\mathbf{H}_0$ в (4) – гамильтониан объединенной системы в отсутствие экситон-плазмонного взаимодействия; $\hat{\Re}$ – супероператор релаксации.

В простейшей релаксационной модели вводятся времена $\tau_{1,2}$ релаксации населенности состояний 1 и 2, и время T_2 фазовой релаксации – затухания недиагональных элементов матрицы плотности. В этом случае элементы матрицы плотности удовлетворяют следующей системе четырех дифференциальных уравнений [8]

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\rho_{11}\\ \rho_{22}\\ \rho_{12}\\ \rho_{21}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\tau_{pl}} & 0 & i\frac{V_{21}}{\hbar} & -i\frac{V_{12}}{\hbar} \\ 0 & -\frac{1}{\tau_{exc}} & -i\frac{V_{21}}{\hbar} & i\frac{V_{12}}{\hbar} \\ i\frac{V_{12}}{\hbar} & -i\frac{V_{12}}{\hbar} & -\frac{1}{T_2} - i\frac{\Delta E}{\hbar} & 0 \\ -i\frac{V_{21}}{\hbar} & i\frac{V_{21}}{\hbar} & 0 & -\frac{1}{T_2} + i\frac{\Delta E}{\hbar} \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\rho_{11}\\ \rho_{22}\\ \rho_{12}\\ \rho_{21}\end{pmatrix}, \tag{5}$$

или коротко

$$\dot{\mathbf{X}} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{X}(t). \tag{5'}$$

Здесь, в (5), $\tau_1 = \tau_{pl}$ и $\tau_2 = \tau_{exc}$ – времена жизни плазмона и экситона; T_2 – время поперечной релаксации; $V_{12} = \left\langle 1 | \widehat{V} | 2 \right\rangle$; $\Delta E = \left\langle 2 | \widehat{H}_0 | 2 \right\rangle - \left\langle 1 | \widehat{H}_0 | 1 \right\rangle$.

Формальное решение уравнения (5') в виде $\mathbf{X} = \exp(\mathbf{A}t) \cdot \mathbf{X}(0)$ может быть получено с помощью известной в матричной алгебре теоремы Сильвестра

$$\exp(\mathbf{A}t) = \sum_{k=1}^{n} \exp(\lambda_k t) \left[\prod_{j \neq k} \left(\lambda_k - \lambda_j \right) \right]^{-1} \prod_{j \neq k} \left(\mathbf{A} - \lambda_j \mathbf{I} \right), \tag{6}$$

где собственные значения λ_j матрицы **A** определяются из уравнения четвертого порядка $\det[\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}] = 0$.

В случае, когда $\tau_{pl} = \tau_{exc} = \tau$ и в условиях точного резонанса $\Delta E = 0$ собственные значения λ_j матрицы **A** принимают вид

$$\lambda_1 = -\frac{1}{2} \left[\left(1/\tau_{exc} + 1/T_2 \right) + \sqrt{\left(1/\tau_{exc} - 1/T_2 \right)^2 - 16 \left| V_{12} \right|^2 / \hbar^2} \right], \tag{7}$$

$$\lambda_2 = -\frac{1}{2} \left[\left(1/\tau_{exc} + 1/T_2 \right) - \sqrt{\left(1/\tau_{exc} - 1/T_2 \right)^2 - 16 \left| V_{12} \right|^2 / \hbar^2} \right],$$

$$\lambda_3 = -1/\tau_{exc}, \ \lambda_4 = -1/T_2.$$

Тогда населенности состояний $\left|1\right\rangle$ и $\left|2\right\rangle$, определяемые диагональными элементами матрицы плотности принимают следующую форму

$$\rho_{11}(t) = \frac{1}{2} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau} \right) + C \exp(\lambda_1 t) + (1 - C) \exp(\lambda_2 t) \right], \tag{8}$$

$$\rho_{22}(t) = \frac{1}{2} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau} \right) - C \exp(\lambda_1 t) - (1 - C) \exp(\lambda_2 t) \right], \tag{9}$$

где

$$C = \frac{\left(1/\tau - 1/T_2 \right) + \sqrt{\left(1/\tau - 1/T_2 \right)^2 - 4\Omega^2}}{2\sqrt{\left(1/\tau - 1/T_2 \right)^2 - 4\Omega^2}}. \tag{10}$$

Переключение кинетического режима с чисто релаксационного на осцилляционно-релаксационный происходит по достижению критического значения параметров $1/\tau_{exc} - 1/T_2 = 4\left| V_{12} \right| / \hbar$, когда собственные значения λ_j матрицы **A** становятся комплексными. Заметим, что из (7) тогда получаем $\lambda_1 = \lambda_2^*$ при $2\Omega > 1/\tau_{exc} - 1/T_2$, а из (10) $1 - C = C^*$. Таким образом, и в случае комплексных λ_j населенности $\rho_{11}(t), \rho_{22}(t)$ определяемые (8)-(9), остаются действительными величинами

$$\rho_{11}(t)=\frac{1}{2}\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)+2\operatorname{Re}C\exp(\lambda_1 t)\right], \tag{8'}$$

$$\rho_{22}(t)=\frac{1}{2}\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)-2\operatorname{Re}C\exp(\lambda_1 t)\right], \tag{9'}$$

$$C=\frac{1}{2}\frac{\left(1/\tau-1/T_2\right)+i\sqrt{4\Omega^2-\left(1/\tau-1/T_2\right)^2}}{i\sqrt{4\Omega^2-\left(1/\tau-1/T_2\right)^2}}. \tag{10'}$$

Отметим, также, что из системы (5) методом исключения переменных можно получить автономные уравнения для инверсии $\Delta n(t)=\rho_{11}(t)-\rho_{22}(t)$ и для суммарной населенности $n(t)=\rho_{11}(t)+\rho_{22}(t)$ возбужденного состояния системы:

$$\Delta\ddot{n}(t)+\left(\frac{1}{\tau}+\frac{1}{T_2}\right)\Delta\dot{n}(t)+\left(\Omega^2+\frac{1}{\tau T_2}\right)\Delta n(t)=0, \tag{11}$$

$$\dot{n}(t)=-n(t)/\tau. \tag{12}$$

Учитывая, что $\Delta n(t)+n(t)=2\rho_{11}(t)$ и $n(t)-\Delta n(t)=2\rho_{22}(t)$ можем легко определить кинетику населенности состояний $|1\rangle=|0_{ex},1_{pl}\rangle$ и $|2\rangle=|1_{ex},0_{pl}\rangle$ решая уравнения (11)-(12). Собственные числа уравнения (13) совпадают с $\lambda_{1,2}$ выражений (7).

При сильном экситон-плазмонном взаимодействии, когда частота $\Omega=2|V_{12}|/\hbar>>1/\tau_{exc},1/T_2$, на временах $t\sim\Omega^{-1}<<\tau_{exc},T_2$ из (11) получаем для инверсии $\Delta n(t)$ уравнение гармонических колебаний с частотой Раби Ω:

$$\Delta\ddot{n}(t)+\Omega^2\Delta n(t)=0, \tag{13}$$

откуда $\Delta n(t)=\cos(\Omega t)$. в этих условиях из (12) следует $n(t)\approx 1$, и тогда

$$\rho_{11}(t)=\left[1+\cos(\Omega t)\right]/2,\ \rho_{22}(t)=\left[1-\cos(\Omega t)\right]/2. \tag{14}$$

То есть на временах $t\sim\Omega^{-1}<<\tau_{exc},T_2$ существенно меньших всех времен релаксации системы между экситонами и плазмонами планарной наноструктуры успевает произойти многократный энергообмен с частотой Раби Ω. Гармонические осцилляции населенностей (14) будут медленно затухать по экспоненциальному закону со скоростью $1/\tau$ (рис. 2а).

В общем случае при произвольных значениях величин $\Omega, 1/\tau, 1/T_2$ на основе (11) и (12) получаем кинетику (8)-(9), качественно отраженную на рис.

2а-2г. Постоянная С в (8)-(9) может быть определена на основе первого уравнения системы (5) при $t \to 0$: $\dot{\rho}_{11} = -1/\tau$. Тогда

$$C = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{1}{\sqrt{1-\eta^2}}\right],\ 1 - C = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{1-\eta^2}}\right]\ \ \eta = \frac{2\Omega}{(1/\tau - 1/T_2)},$$

что, конечно, совпадает с (10). При малых частотах Раби временные осцилляции населенностей не выражены, или полностью исчезают (рис. 2б, 2г).

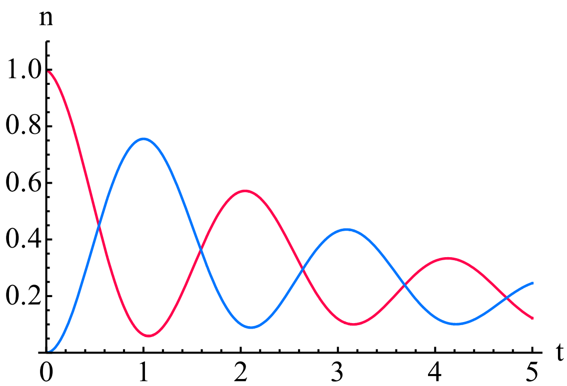

Рис 2а. Динамика населенностей $n_1 = \rho_{11}(t)$ и $n_2 = \rho_{22}(t)$ возбужденных состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ при больших временах релаксации и частотах $\Omega = 2|V_{12}|/\hbar$ Раби.

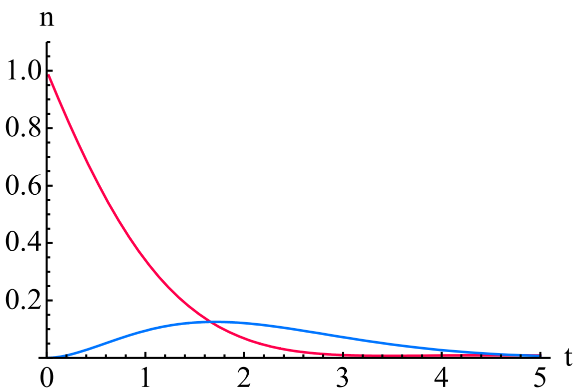

Рис 2б. Кинетика распада-активации населенностей $n_1 = \rho_{11}(t)$ и $n_2 = \rho_{22}(t)$ возбужденных состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ при больших временах $\tau_{1(2)}, T_2$ релаксации и малых частотах Раби.

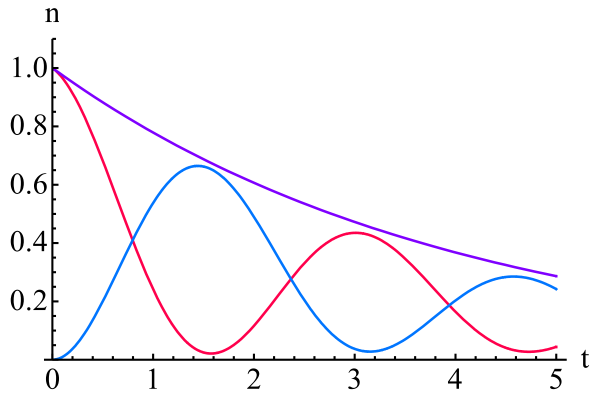

Рис 2в. Динамика населенностей $n_1 = \rho_{11}(t)$ и $n_2 = \rho_{22}(t)$ при больших временах релаксации и частотах Раби и кинетика распада суммарной населенности $n(t) = \rho_{11} + \rho_{22}$ (огибающая кривая) возбужденного состояния системы.

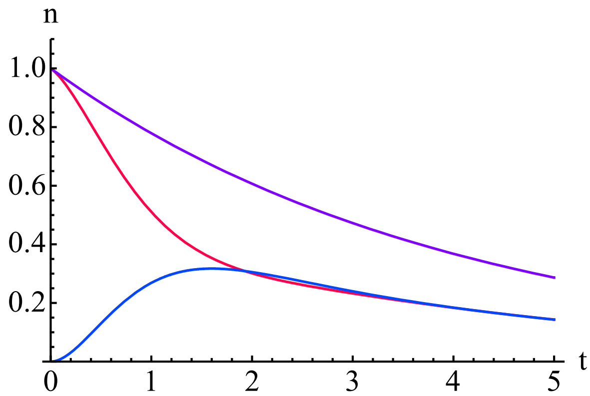

Рис 2г. Кинетика населенностей $n_1 = \rho_{11}(t)$ и $n_2 = \rho_{22}(t)$ возбужденных состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ и их суммы (верхняя кривая) при малом времени $T_2 = 0.3\tau_{1(2)}$ фазовой релаксации

В случае же когда $\tau_{pl} = \tau_{exc} = T_2$ и в условиях точного резонанса $\Delta E = 0$ спектр собственных значений λ_j становится вырожденным

$$\lambda_1 = \lambda_2 = -1/\tau_{exc}, \quad \lambda_3 = \lambda_4^* = -1/\tau_{exc} - 2i|V_{12}|/\hbar. \tag{15}$$

Построение супероператора релаксации

Построение решения уравнения (4) для оператора плотности $\hat{\rho}$ может быть произведено не на основе системы (5), для которой в общем случае спектр собственных значений λ_j матрицы **A** определяется весьма громоздкими выражениями, затрудняющими анализ действия супероператора релаксации $\overleftrightarrow{\Re}$, а на основе специального представления, использующего проекционный супероператор $\overleftrightarrow{\mathbf{P}}$, выделяющий из матрицы оператора плотности $\hat{\rho}$ диагональные состояния.

Оператор плотности $\hat{\rho}$ в базисе состояний $|1\rangle = |0_{ex}, 1_{pl}\rangle$ и $|2\rangle = |1_{ex}, 0_{pl}\rangle$ имеет вид [7] ($|n\rangle = \sum_m a_m^{(n)} |m\rangle$)

$$\hat{\rho} = \sum_{n,m,m'} w_n a_m^{(n)} a_{m'}^{(n)*} |m\rangle\langle m'|. \tag{16}$$

Введем проекционный супероператор $\overleftrightarrow{\mathbf{P}}$ следующим выражением

$$\overleftrightarrow{\mathbf{P}} = |1\rangle\langle 1|\ldots|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|\ldots|2\rangle\langle 2|. \tag{17}$$

Тогда его действие на оператор плотности $\hat{\rho}$ дает следующий результат

$$\overleftrightarrow{\mathbf{P}}\hat{\rho} = |1\rangle\langle 1|\hat{\rho}|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|\hat{\rho}|2\rangle\langle 2| = \rho_{11}|1\rangle\langle 1| + \rho_{22}|2\rangle\langle 2|. \tag{18}$$

Очевидно, что проекционный супероператор $\overleftrightarrow{\mathbf{I}} - \overleftrightarrow{\mathbf{P}}$, где $\overleftrightarrow{\mathbf{I}}$ - единичный супероператор, выделяет из оператора плотности $\hat{\rho}$ недиагональную часть

$$(\overleftrightarrow{\mathbf{I}} - \overleftrightarrow{\mathbf{P}})\hat{\rho} = \rho_{12}|1\rangle\langle 2| + \rho_{21}|2\rangle\langle 1|. \tag{19}$$

Введем, теперь, оператор $\mathbf{T}_1^{-1}$ релаксации населенности состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ соотношением

$$\mathbf{T}_1^{-1} = \frac{1}{\tau_1}|1\rangle\langle 1| + \frac{1}{\tau_2}|2\rangle\langle 2|. \tag{20}$$

Тогда

$$\mathbf{T}_1^{-1}\vec{\mathbf{P}}\hat{\rho} = \frac{1}{\tau_1}\rho_{11}|1\rangle\langle 1| + \frac{1}{\tau_2}\rho_{22}|2\rangle\langle 2|, \quad T_2^{-1}(\vec{\mathbf{I}} - \vec{\mathbf{P}})\hat{\rho} = T_2^{-1}\left(\rho_{12}|1\rangle\langle 2| + \rho_{21}|2\rangle\langle 1|\right).$$

Таким образом, супероператор релаксации $\vec{\Re}$ может быть записан в виде

$$\vec{\Re} = \mathbf{T}_1^{-1}\vec{\mathbf{P}} + T_2^{-1}(\vec{\mathbf{I}} - \vec{\mathbf{P}}). \tag{21}$$

Аналогичный подход был использован для описания спин-решеточной релаксации триплетных экситонов при построении теории RYDMR в [9].

Раскрывая коммутатор в уравнении (4) и учитывая (21) получаем

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho} = \left\{-\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}\right) - \mathbf{T}_1^{-1}\vec{\mathbf{P}} - T_2^{-1}(\vec{\mathbf{I}} - \vec{\mathbf{P}})\right\}\hat{\rho} + \hat{\rho}\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}\right),$$

или

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho} = \vec{\mathbf{K}}\hat{\rho} + \hat{\rho}\mathbf{H}'. \tag{22}$$

Для построения решения операторного уравнения (4) удобно ввести оператор **J**, недиагональный в базисе векторов $|1\rangle$ и $|2\rangle$ $\mathbf{J} = \sum_{m,m'}|m\rangle\langle m'|$, который необходим для того, чтобы преобразовывать супероператоры $\vec{\mathbf{P}}$ и $\vec{\mathbf{I}} - \vec{\mathbf{P}}$ в «обычные» операторы в пространстве состояний с базисом $|1\rangle$, $|2\rangle$. Тогда кинетический (эволюционно-релаксационный) оператор может быть записан в виде

$$\mathbf{K} = -\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}\right) - \mathbf{T}_1^{-1}\vec{\mathbf{P}}\mathbf{J} - T_2^{-1}(\vec{\mathbf{I}} - \vec{\mathbf{P}})\mathbf{J}, \quad \mathbf{H}' = \frac{i}{\hbar}\mathbf{H}. \tag{23}$$

Формальное решение операторного уравнения (24) можно представить с помощью матричных экспонент [10]

$$\hat{\rho}(t) = \exp(\mathbf{K}t)\hat{\rho}(0)\exp(\mathbf{H}'t), \tag{24}$$

и теперь теорема Сильвестра (6) может быть применена к матричным экспонентам $\exp(\mathbf{K}t)$ и $\exp(\mathbf{H}'t)$ по отдельности, что существенно понижает порядок степени уравнений на собственные значения.

С учетом (23) матрицы K_{ij} и H'_{ij} принимают вид

$$K_{ij} = \begin{pmatrix} -\frac{i}{\hbar}\left(E_1 + V_{11}\right) - \frac{1}{\tau_1} & -\frac{i}{\hbar}V_{12} - \frac{1}{T_2} \\ -\frac{i}{\hbar}V_{21} - \frac{1}{T_2} & -\frac{i}{\hbar}\left(E_2 + V_{22}\right) - \frac{1}{\tau_2} \end{pmatrix}, \quad H'_{ij} = \frac{i}{\hbar}\begin{pmatrix} E_1 + V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} \end{pmatrix}. \tag{25}$$

Применяя теорему Сильвестра (6) к матричным экспонентам $\exp(\mathbf{K}t)$ и $\exp(\mathbf{H}'t)$ при $\hat{\rho}(0) = |1\rangle\langle 1|$ получаем следующее выражение для кинетики изменения состояния $|1\rangle = |0_{ex}, 1_{pl}\rangle$

$$\begin{aligned}\rho_{11}(t) = i\frac{\exp(\kappa_1 t)\left(K_{11}-\kappa_1\right)}{(\kappa_1-\kappa_2)(\Omega_1-\Omega_2)}\left[\exp(i\Omega_1 t)\left(H_{11}/\hbar-\Omega_1\right)-\exp(i\Omega_2 t)\left(H_{11}/\hbar-\Omega_2\right)\right] \\ + i\frac{\exp(\kappa_2 t)\left(K_{11}-\kappa_2\right)}{(\kappa_2-\kappa_1)(\Omega_2-\Omega_1)}\left[\exp(i\Omega_2 t)\left(H_{11}/\hbar-\Omega_2\right)-\exp(i\Omega_1 t)\left(H_{11}/\hbar-\Omega_1\right)\right]\end{aligned} \tag{26}$$

и состояния $|2\rangle = |1_{ex}, 0_{pl}\rangle$

$$\begin{aligned}\rho_{22}(t) = i\frac{K_{21}H_{12}}{\hbar(\kappa_1-\kappa_2)(\Omega_1-\Omega_2)}\times \\ \times\left[\exp\left((\kappa_1+i\Omega_1)t\right)+\exp\left((\kappa_2+i\Omega_2)t\right)-\exp\left((\kappa_1+i\Omega_2)t\right)-\exp\left((\kappa_2+i\Omega_1)t\right)\right].\end{aligned} \tag{27}$$

Собственные значения гамильтониана $\mathbf{H}'$ соответствуют (2)

$$\Omega_{1,2} = \frac{1}{2}\left\{\left[E_{ex}(\mathbf{k})/\hbar+\omega(k)\right]\pm\sqrt{\left[E_{ex}(\mathbf{k})/\hbar+\omega(k)\right]^2-4\omega(k)E_{ex}(\mathbf{k})/\hbar+\Omega^2(k)}\right\}, \tag{28}$$

с учетом того, что в нашем случае $V_{11} = V_{22} = 0$ и $E_1 + E_2 = E_{ex}(\mathbf{k}) + \hbar\omega(k)$.
Собственные значения кинетического оператора $\mathbf{K}$

$$\begin{aligned}\kappa_{1,2}(k) = -\left[i\left(E_{ex}(\mathbf{k})+\hbar\omega(k)\right)/\hbar+\left(1/\tau_1+1/\tau_2\right)\right]/2- \\ \mp\frac{1}{2}\left\{\left[\left(1/\tau_1+1/\tau_2\right)+i\left(E_{ex}(\mathbf{k})+\hbar\omega(k)\right)/\hbar\right]^2+4\left[\left(1/T_2^2-1/(\tau_1\tau_2)\right)\right.\right. \\ \left.\left.-i\left(E_{ex}(\mathbf{k})/\tau_2+\hbar\omega(k)/\tau_1-(V_{12}+V_{21})/T_2\right)/\hbar+\left(E_{ex}(\mathbf{k})\hbar\omega(k)-|V_{12}|^2\right)/\hbar^2\right]\right\}^{1/2}\end{aligned} \tag{29}$$

При равенстве энергий $E_1 + V_{11} = E_2 + V_{22}$ получаем

$$\begin{aligned}\kappa_1 = -\Big[i(E+V_{11})/\hbar+\left(1/\tau_1+1/\tau_2\right)/2+ \\ +\sqrt{\left(1/\tau_1-1/\tau_2\right)^2+1/T_2^2-|V_{12}|^2/\hbar^2+(1/T_2)i(V_{12}+V_{21})/\hbar}\Big], \\ \kappa_2 = \Big[-i(E+V_{22})/\hbar-\left(1/\tau_1+1/\tau_2\right)/2+ \\ +\sqrt{\left(1/\tau_1-1/\tau_2\right)^2+1/T_2^2-|V_{12}|^2/\hbar^2+(1/T_2)i(V_{12}+V_{21})/\hbar}\Big], \\ i\Omega_{1,2} = i\left(E_1+V_{11}\mp|V_{12}|\right)/\hbar.\end{aligned} \tag{30}$$

В альтернативном подходе, следуя А.И. Бурштейну и В.П. Конышеву [8], исходную систему уравнений (5) для элементов матрицы плотности можно подвергнуть преобразованию Лапласа с целью исключения временных зависимостей матричных элементов

$$L[\rho_{ij}] = \int_0^\infty \rho_{ij}(t)\exp(-st)dt, \; L[\dot{\rho}_{ij}] = sL[\rho_{ij}] - \rho_{ij}(0).$$

Тогда величина

$$1/\tau_1^{eff} = \left(\int_0^\infty \rho_{11}(t)\exp(-st)dt \right)_{s=0}^{-1} = 1/L[\rho_{11}]_{s=0} \qquad (31)$$

может рассматриваться как обобщенная скорость распада населенности в донорной подсистеме в том числе – за счет многоактного переноса энергии к акцептору – за все время существования активированной системы. В результате получаем

$$\frac{1}{\tau_1^{eff}} = \frac{1}{L[\rho_{11}]_{s=0}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{2|V_{12}|^2 T_2/\hbar^2}{1 + \left(\dfrac{T_2 \Delta E}{\hbar}\right)^2 + 2\dfrac{|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_2}. \qquad (32)$$

При использовании (32) осцилляции населенности в ходе энергообмена в системе игнорируются, но в отличие от теории Ферстера формула (32) может быть использована при произвольной величине экситон-плазмонного взаимодействия V_{12}. Сглаженная – экспоненциальная – кинетика эффективного распада населенности донорной подсистемы при таком подходе определяется уравнением $\dot{n}_D(t) = -n_D(t)/\tau_1^{eff}$.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ и правительства Оренбургской области (проект № 14-02-97000), а также Министерства образования и науки РФ (Госзадание № 233).

Список литературы

1. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Курмангалеев К.С. Взаимодействие френкелевских экситонов пленки J-агрегатов с поверхностными плазмонами металлической подложки // В сборнике: Университетский комплекс как регион. центр образования, науки и культуры. Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. Оренбург. 2015. - С. 1123-1129.

2. Витухновский А.Г., Чубич Д.А. Экситон-плазмонный наноизлучатель // Патент РФ №2417483. 2009. - 6 с.

3. Лебедев В.С., Медведев А.С., Васильев Д.Н., Чубич Д.А., Витухновский А.Г. Оптические свойства композитных наночастиц благородных металлов, покрытых мономолекулярным слоем J-агрегата органического красителя // Квантовая электроника. - 2010. – Т.40. -№ 3. –С. 246-253.

4. *Чмерева Т.М., Курмангалеев К.С. Гибридные плазмон-экситонные состояния в плоскослоистой наноструктуре // «Наука и образование: фундамент. основы, технологии, инновации». Межд. науч. конфер. посвящ. 60-летию ОГУ. Оренбург, ОГУ, 2015 г. ИПК «Университет». - Часть 4. – С. 221-226.*
5. *Goliney I.Yu., Sugakov V.I., Valkunas L., Vertsimakha G.V. Effect of metal nanoparticles on energy spectra and optical properties of peripheral light-harvesting LH2 complexes from photosynthetic bacteria // Chem. Phys. – 2012. – V. 404. -P. 116-122.*
6. *Gonzalez-Tudela A., Huidobro P.A., Martin-Moreno L., Tejedor C., Garcia-Vidal F.J. Theory of Strong Coupling between Quantum Emitters and Propagating Surface Plasmons // Phys. Rev. Lett. -2013. – V. 110. - P. 126801.*
7. *Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. М.: Мир.- 1983. - 248 с.*
8. *Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978. - 384 с.*
9. *Сакун В.П., Шушин А.И. Влияние спиновой релаксации триплетов на форму линии RYDMR их аннигиляции // Химическая физика. 1985. - С. 348- 355.*
10. *Беллман Р. Введение в теорию матриц. М.: Наука. 1976. - 352 с.*