

Модификация люминесцентных характеристик молекулы, взаимодействующей с экситонными состояниями J -агрегата

И.Ю. Ропаква¹, А.В. Сорокин¹, А.А. Звягин^{2,3}, Ю.В. Малюкин¹

¹*Институт сцинтилляционных материалов, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины
пр. Науки, 60, г. Харьков, 61001, Украина*

E-mail: ropakova@isma.kharkov.ua; adelma@ukr.net

²*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

³*Max-Planck Institute für Physik komplexer Systeme, 38 Noethnitzer Str. Dresden D-01187, Germany*

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2016 г., опубликована онлайн 24 января 2017 г.

Построена квантовая теория поглощения света и фотолюминесценции молекулы (люминофора), взаимодействующей с линейной молекулярной цепочкой J -агрегата. Показано, что наряду с зонными состояниями экситонов Френкеля в молекулярной цепочке вклад в поглощение света и люминесценцию дают локальные уровни, которые отщепляются от экситонной зоны как следствие взаимодействия молекулярной цепочки с люминофором. Показано также, что вклад от локальных уровней в поглощение света и фотолюминесценцию нелинейно зависит от параметра связи между люминофором и молекулярной цепочкой J -агрегата.

Побудовано квантову теорію поглинання світла та фотолюмінесценції молекули (люмінофора), яка взаємодіє з лінійним молекулярним ланцюжком J -агрегата. Показано, що поряд з зонними станами екситонів Френкеля в молекулярному ланцюжку внесок в поглинання світла та люмінесценцію дають локальні рівні, які відщеплюються від екситонної зони як наслідок взаємодії молекулярного ланцюжка з люмінофором. Показано також, що внесок від локальних рівнів в поглинання світла та фотолюмінесценцію нелінійно залежить від параметра зв'язку між люмінофором і молекулярним ланцюжком J -агрегата.

PACS: 71.35.Aa Экситоны Френкеля и автолокализованные экситоны;
78.67.Sc Наноагрегаты, наноконкомпозиты.

Ключевые слова: экситоны Френкеля, J -агрегат, люминофор, нанолуинофор, локальные уровни.

Молекулярные агрегаты нековалентно связанных органических молекул (1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodide, pseudoisocyanine, PIC), при их высокой концентрации в водных растворах, впервые обнаружили независимо Э. Джелли (E.E. Jelley) и Г. Шайбе (G. Scheibe) в 1936 г. [1–4]. В настоящее время такие молекулярные агрегаты принято называть J -агрегатами (Jelly aggregates). В отличие от хорошо известных концентрационных эффектов [5,6], проявляющихся в уширении оптических спектров и тушении люминесценции органических молекул при их хаотической ассоциации, в [1–4] была обнаружена уникальная, упорядоченная агрегация молекул PIC, которая сопровождалась появлением новой

узкой полосы поглощения света (J -полоса), смещенной в длинноволновую область спектра относительно полосы поглощения мономеров PIC. Кроме того, в [1–4] наблюдалась интенсивная полоса фотолюминесценции агрегатов PIC, которая была практически резонансной с их полосой поглощения. В настоящее время установлено, что кроме полиметиновых красителей, к которым принадлежит и PIC, J -агрегаты образуют представители и других классов органических красителей, такие как порфирины, перилены и др. [7–11]. В результате высокой степени упорядоченности молекул в J -агрегатах происходит делокализация их электронных возбуждений и формирование молекулярных экситонов,

или экситонов Френкеля [7–15]. Экситонная природа электронных возбуждений в J -агрегатах обуславливает их уникальные оптические свойства: рекордно малую для органических материалов спектральную ширину J -полосы, большие величины силы осциллятора оптических переходов и нелинейной кубической восприимчивости, а также экситонное сверхизлучение [7–11, 13–19]. Как правило, основным структурным элементом J -агрегатов являются линейные или замкнутые в кольца молекулярные цепочки, между которыми реализуется слабая связь [7–11, 20–23]. J -агрегаты относятся к группе больших нанокластеров (их длина $L \geq 100$ нм), в которых имеет место трансляционная симметрия. Поэтому экситонные возбуждения J -агрегатов принято описывать в рамках представлений зонной теории [23–25].

В работах [26, 27] для исследования экситонного транспорта в J -агрегатах при различных температурах использовались экситонные ловушки, представляющие собой органические молекулы, у которых возбужденное электронное состояние лежало ниже дна экситонной зоны J -агрегатов. При анализе экспериментальных результатов [26, 27] предполагалась слабая связь экситонной ловушки с экситонами J -агрегатов. Хотя, как было показано Э. Рашбой [28], учет сильного взаимодействия возбужденного состояния органической молекулы с зонными экситонными состояниями может приводить к существенной трансформации оптических и люминесцентных свойств самой молекулы. Этот аспект представляется чрезвычайно важным для дальнейших экспериментальных исследований J -агрегатов, содержащих экситонные ловушки и интерпретации полученных экспериментальных результатов.

В настоящей работе рассчитаны поглощение и фотолюминесценция органической молекулы, у которой возбужденное электронное состояние лежит ниже дна экситонной зоны линейной молекулярной цепочки. Таким образом, мы моделируем взаимодействие отдельной молекулы с экситонными возбуждениями J -агрегата. Показано, что поглощение света и фотолюминесценция такой молекулы определяются как собственной частотой оптического перехода самой молекулы (существенно перенормированной вследствие взаимодействия с молекулярной цепочкой), так и зонными состояниями экситонов молекулярной цепочки. Ширина линии поглощения и фотолюминесценции молекулы существенно меньше, чем у соответствующих вкладов от зонных экситонных состояний молекулярной цепочки, поэтому величина поглощения света и фотолюминесценция локального уровня усиливаются.

Экситоны — это электрон-дырочные пары, не несущие электрического заряда. Для экситонов Френкеля типичное расстояние между электроном и дыркой практически равно нулю, т.е. электроны и дырки образуются на одной и той же молекуле, и их энергия связи велика. Электроны и дырки экситона Френкеля спо-

собны распространяться по молекулярной цепочке в виде связанной пары. Основной вклад в распространение экситона вносит диполь-дипольное взаимодействие между молекулами в молекулярной цепочке, которое формирует экситонную зону.

Гамильтониан единичной молекулы может быть записан как гамильтониан двухуровневой системы:

$$H_{\text{sin } g} = \hbar\omega_g |g\rangle\langle g| + \hbar\omega_e |e\rangle\langle e|, \quad (1)$$

где $|g, e\rangle$ — волновая функция, $\hbar\omega_{g, e}$ — энергия основного (возбужденного) состояния экситона Френкеля. Удобно обозначить $\omega_0 = \omega_e - \omega_g$, где ω — частота перехода. Дипольный оператор молекулы может быть записан в виде

$$\hat{\mu} = \mu(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|) + \mu_g |g\rangle\langle g| + \mu_e |e\rangle\langle e|, \quad (2)$$

где матричные элементы определяются как $\mu = \langle e|\hat{\mu}|g\rangle$, и $\mu_{g, e} = \langle g, e|\hat{\mu}|g, e\rangle$. Спектр оптического поглощения такой молекулы описывается дельта-функцией, пик которой расположен на частоте света $\omega = \omega_0$. Однако такой спектр обычно уширяется из-за конечного времени жизни возбужденного состояния, процессов дефазировки, а также возможной неоднородности ансамбля молекул [29].

Для ансамбля взаимодействующих молекул в молекулярной цепочке можно пренебречь связями между основными состояниями и однократно и двукратно возбужденными состояниями и т.д., а гамильтониан взаимодействия между молекулами можно записать в виде [14]

$$H_{\text{int}} = \sum_{n, m} J_{n, m} (|e_n g_m\rangle\langle g_n e_m| + |g_n e_m\rangle\langle e_n g_m|), \quad (3)$$

где $g_{n, m}$ и $e_{n, m}$ соответствуют основному и возбужденному состояниям n -ой (m -ой) молекулы, $J_{n, m}$ — характерная энергия расщепления.

Кроме того, энергия одного экситона может быть перенормирована за счет взаимодействия. Взаимодействие экситонов в J -агрегатах имеет кулоновскую природу, и доминирует диполь-дипольное взаимодействие.

Для описания ансамбля экситонов удобно использовать метод вторичного квантования. В приближении Хартри–Фока возбужденное состояние экситона формируется за счет рождения электрона на свободной (возбужденной) орбитали и одновременного уничтожения электронного состояния на занятой (основной) орбитали, при этом пренебрегают межмолекулярным переносом заряда.

Подобное появление и уничтожение экситона в n -ой двухуровневой молекуле может быть описано в терминах операторов Паули рождения и уничтожения — B_n^\dagger и B_n , которые удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям ($[A, B] \equiv AB - BA$):

$$\begin{aligned}
 [B_n, B_m] &= 0, [B_n, B_n^\dagger] = 0, \quad n \neq m; \\
 B_n^\dagger B_n + B_n B_n^\dagger &= 1, \\
 (B_n)^2 &= (B_n^\dagger)^2 = 0.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Проблема квантово-механического описания такого ансамбля экситонов Френкеля заключается в том, что эти коммутационные соотношения являются бозонными для различных молекул и фермионными для одной молекулы. Это приводит к возникновению так называемого кинематического взаимодействия между экситонами. Число экситонов в одной молекуле $N_n = B_n^\dagger B_n$. Используя эти обозначения, гамильтониан ансамбля экситонов можно записать в виде [12]

$$\begin{aligned}
 H_0 = \sum_n \left[(\hbar\omega_0 + D_n) B_n^\dagger B_n + \sum_m J_{n,m} (B_n^\dagger B_m + B_m^\dagger B_n) \right] + \\
 + H_{\text{int}} + E_g, \quad (5)
 \end{aligned}$$

где D_n — флуктуации энергии возбужденных состояний молекул в молекулярной цепочке. H_{int} — часть гамильтониана, содержащая операторы B_n и B_n^\dagger более высокого порядка (например, четверные), его обычно называют динамическим взаимодействием. E_g — энергия основного состояния молекул.

Заметим, что в дипольном приближении динамическим взаимодействием H_{int} можно пренебречь. Тем не менее кинематическое взаимодействие сохраняется, поэтому квадратичная форма операторов Паули рождения и уничтожения все еще описывает взаимодействующую систему.

Дипольный оператор можно записать в виде

$$\hat{\mu} = \mu \sum_n (B_n^\dagger + B_n). \quad (6)$$

Из этого выражения следует, что в линейной оптике можно исследовать только свойства одноэкситонных состояний.

С этого момента мы ограничимся одномерной молекулярной цепочкой и предположим, что расщепление $J_{n,m}$ ограничено взаимодействием соседних молекул. Кроме того, мы пренебрегаем D_n , т.е. будем рассматривать молекулярные цепочки, которые формируются молекулами с одинаковыми энергиями возбуждения. В этом случае можно записать гамильтониан одномерного ансамбля экситонов как

$$H_0 = \sum_n \left[\hbar\omega_0 B_n^\dagger B_n + J (B_n^\dagger B_{n+1} + B_{n+1}^\dagger B_n) \right]. \quad (7)$$

Используя преобразования Йордана–Вигнера [30]:

$$\begin{aligned}
 B_n^\dagger &= \prod_{m<n} (1 - 2a_m^\dagger a_m) a_n, \\
 B_n &= a_n^\dagger \prod_{m<n} (1 - 2a_m^\dagger a_m), \quad (8)
 \end{aligned}$$

где a_n (a_n^\dagger) — оператор уничтожения (рождения) фермиона в n -ой молекуле, мы можем переписать гамильтониан H_0 таким образом:

$$H_0 = \sum_n \left[\hbar\omega_0 a_n^\dagger a_n - J (a_n^\dagger a_{n+1} + a_{n+1}^\dagger a_n) \right]. \quad (9)$$

Преимущество перехода к фермионным операторам — это отсутствие кинематического взаимодействия, присутствующего в ансамбле операторов Паули. Тогда гамильтониан H_0 можно диагонализировать с помощью преобразования Фурье, и мы получаем $H_0 = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k$.

Одноэкситонные собственные состояния открытой молекулярной цепочки и соответствующие им энергии можно записать в виде

$$|k\rangle = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) a_n^\dagger |g\rangle, \quad (10)$$

$$\varepsilon_k = \hbar\omega_0 - 2J \cos(\pi k / (N+1)),$$

где $k = 1, 2, \dots, N$ — целое число (число молекул в цепочке). При $N \rightarrow \infty$ одноэкситонное состояние будет зонным с центром зоны в $\hbar\omega_0$ и шириной зоны $2|J|$. Энергетическое расстояние между уровнями в зоне — $\Delta E = 2|J| \pi / (N+1)$. В дальнейшем мы будем рассматривать случай именно больших N (для J -агрегатов величина N бывает порядка 100 [31]).

Обратим внимание на то, что в случае $J > 0$ поглощение света молекулярной цепочкой J -агрегатов проявляет длинноволновое смещение по сравнению с поглощением мономера, тогда как для $J < 0$ проявляется коротковолновое смещение. Ниже мы рассмотрим случай $J > 0$. Здесь мы не принимаем во внимание фазовые сдвиги, вызванные окружающими J -агрегат молекулами.

Важно отметить, что скорость релаксации экситонов в молекулярной цепочке γ_k значительно больше, чем в одной молекуле γ_0 [19,32]. Например, для четного числа молекул k в молекулярной цепочке получаем:

$$\gamma_k = \frac{2\gamma_0}{N+1} \text{ctg}^2\left(\frac{\pi k}{2(N+1)}\right), \quad (11)$$

а при нечетном k скорость релаксации равна нулю. Для $N \gg 1$ получаем:

$$\gamma_k = \gamma_0 \frac{8(N+1)}{\pi^2 k^2} \gg \gamma_0. \quad (12)$$

Предположим, что молекулярная цепочка взаимодействует с молекулой, возбужденный уровень которой лежит ниже по энергии относительно дна экситонной зоны (для простоты считаем, что этой примесной молекуле присвоен номер 0), тогда гамильтониан такой системы можно записать в виде

$$H_0 = H_0 + \hbar\omega_1 B_0^\dagger B_0 - J'(B_0^\dagger B_1 + B_1^\dagger B_0), \quad (13)$$

где ω_1 — собственная частота оптического перехода в примесной молекуле, а J' определяет силу взаимодействия примесной молекулы с цепочкой. Здесь мы предположили, что примесная молекула соединена с первой молекулой цепочки. Можно видеть, что примесная молекула отличается от других молекул цепочки вследствие $\omega_1 \neq \omega_0$ и $J' \neq J$. Очевидно, что случай $\omega_1 = \omega_0$ и $J' = J$ приводит к тому же гамильтониану H_0 , где $N \rightarrow N+1$.

Для полубесконечной цепочки можно получить характеристики всех состояний гамильтониана H . Гамильтониан системы H диагонализуется с помощью унитарного преобразования:

$$a_n = \sum_{\lambda} u_{n,\lambda} a_{\lambda}, \quad n = 0, 1, \dots, N. \quad (14)$$

В зависимости от значений J' и ω_1 (их отличия от значений J и ω_0) собственные состояния гамильтониана могут существовать в форме зонных экситонных состояний (с волновыми функциями, перенормированными из-за примесной молекулы) и локальных состояний [33]. Для зонных состояний (мы вводим обозначение $\lim_{N \rightarrow \infty} (\pi k / (N+1)) = k^*$) энергии равны:

$$\varepsilon_k = \hbar\omega_0 - 2J \cos(k^*) \quad (15)$$

с собственными функциями:

$$u_{n,k} = \sqrt{\frac{2}{\pi A_k}} \left(2 \left[\Delta + \cos(k^*) \right] \sin(nk^*) - f^2 \sin \left[(n-1)k^* \right] \right), \quad n \neq 0 \quad (16)$$

и
$$u_{0,k} = \sqrt{\frac{2}{\pi A_k}} f \sin(k^*), \quad (17)$$

где

$$A_k = 4 \left[\Delta + \cos(k^*) \right]^2 + f^4 - 4f^2 \cos(k^*) \left[\Delta + \cos(k^*) \right]. \quad (18)$$

Локальные уровни возникают, если выполняются следующие условия. Определим $\Delta = \hbar(\omega_0 - \omega_1)/2J$ и $f = J'/J$. Тогда локальный уровень с энергией $\varepsilon_1(\varepsilon_2)$ отщепится от верхнего (нижнего) краев зоны сплошного спектра, если $f^2 > 2 - 2\Delta^2$ ($f^2 > 2 + 2\Delta^2$) соответственно. Энергии локальных уровней равны:

$$\varepsilon_{1,2} = \hbar\omega_0 - J \left(\frac{r_{1,2}^2 + 1}{r_{1,2}} \right), \quad (19)$$

а волновые функции:

$$u_{n,1,2} = f r_{1,2}^n u_{0,1,2}, \quad (20)$$

$$u_{0,1,2} = \left[\frac{1 - r_{1,2}^2}{1 + (f^2 - 1)r_{1,2}^2} \right]^{1/2}, \quad (21)$$

$$r_{1,2} = \frac{-\Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + f^2 - 1}}{f^2 - 1}. \quad (22)$$

На рис. 1 показаны зависимости энергий локальных уровней от параметра взаимодействия f примесной молекулы с молекулярной цепочкой.

Поглощение света мощности P примесной молекулой (связанное с мнимой частью динамической восприимчивости $\chi''(\omega)$) посредством соотношения $Q = \mu^2 P \omega \chi''(\omega)/2$ можно записать в виде $Q = Q_b + Q_l$. Здесь Q_b — поглощение, связанное с зонными состояниями. Оно определяется как [34,35]:

$$Q_b = \frac{\mu^2 P \omega}{2J} \text{th} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \times \frac{2f^2 \sqrt{1-x^2}}{4(\Delta+x)^2 - 4f^2 x(\Delta+x) + f^4} \Theta(1-|x|), \quad (23)$$

где $x = \hbar(\omega_0 - \omega)/2J$, Θ — функция Хевисайда, T — температура, а k_B — постоянная Больцмана.

Поглощение Q_l , обусловленное локальными уровнями, можно записать в следующем виде:

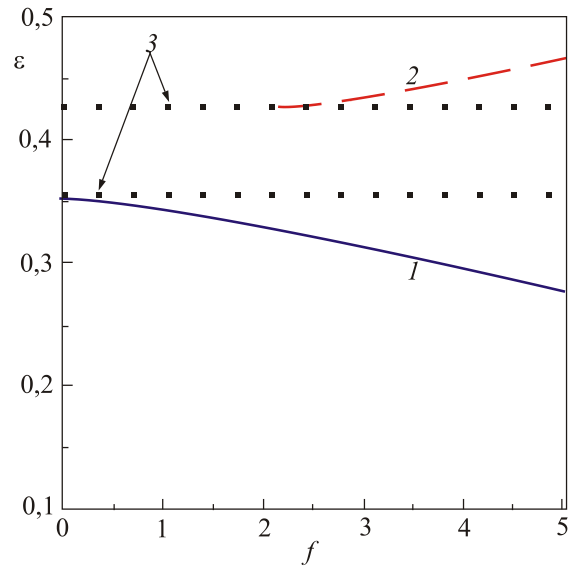


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Энергии локальных уровней примесной молекулы (или наночастицы) (синяя сплошная кривая 1 и красная штриховая кривая 2) в зависимости от параметра взаимодействия f — примесь-молекулярная цепочка. Штриховыми черными линиями 3 показаны верхняя и нижняя границы экситонной зоны молекулярной цепочки. Здесь и далее на рисунках использованы величины параметров (в произвольных единицах) $\hbar\omega_0 = 0,39$, $\hbar\omega_1 = 0,35$, $J = 0,018$, $k_B T = 0,001$.

$$Q_l = \frac{\mu^2 P \omega}{2J} \operatorname{th} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \frac{f^4 - 4(\Delta + x)^2}{4(f^2 - 1)(\Delta + x) + f^4} \times, \\ \times \left[\delta(\varepsilon_1 - \hbar \omega) \Theta(f^2 - 2 + 2\Delta) + \delta(\varepsilon_2 - \hbar \omega) \Theta(f^2 - 2 - 2\Delta) \right], \quad (24)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака.

Из (24) следует, что для $J' = 0$ (т.е. при $f = 0$) поглощение, связанное со вторым локальным уровнем, равно нулю, в то время как поглощение, связанное с первым, — становится пропорциональным $Q_l \sim \delta(\omega_1 - \omega)$, т.е. соответствует поглощению единичной молекулы примеси на ее собственной частоте. Для $f = 1$ и $\Delta = 0$ вклад в поглощение света вносят только зонные экситоны однородной одномерной цепочки J -агрегатов. Оно будет определяться выражением $Q_b \sim \sqrt{1 - x^2} \Theta(1 - |x|)$ с корневым поведением по краям полосы, характерным для одномерных систем. В случае же взаимодействия с примесью смещенная в длинноволновую область J -полоса оказывается интенсивнее (при определенных значениях f), чем сдвинутая в коротковолновую область H -полоса, что наблюдается для J -агрегатов.

В случае, когда молекула примеси связана с двумя соседними молекулами в молекулярной цепочке, приведенные выше результаты справедливы при формальной замене $f^2 \rightarrow 2f^2$.

На рис. 2 представлены результаты расчета поглощения света линейной молекулярной цепочкой, взаимодействующей с молекулой примеси. Поглощение экситонной зоной молекулярной цепочки — полоса от

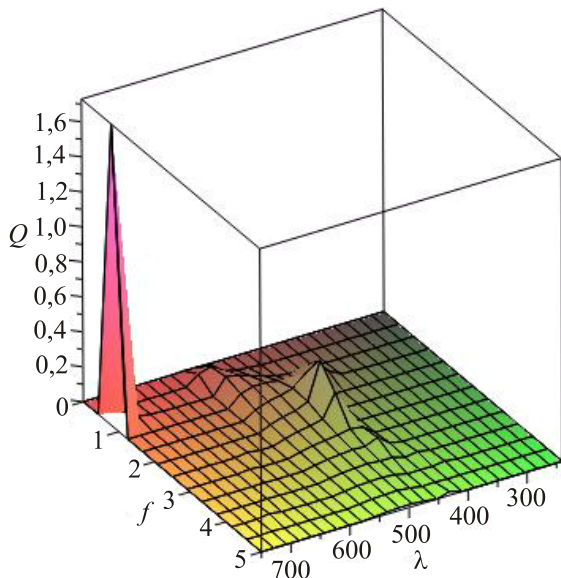


Рис. 2. Рассчитанные значения поглощения молекулярной цепочки (в относительных единицах), взаимодействующей с молекулой примеси, в зависимости от длины волны света λ и относительной силы связи молекулы примеси и молекулярной цепочки $f = J'/J$.

450 до 575 нм. Пик с максимумом примерно 730 нм при $f = 0,8$ связан с поглощением локального уровня с энергией ε_1 . Сила связи молекулы примеси и молекулярной цепочки зависит от расстояния между ними (цепочкой и примесью). Уменьшение параметра f отвечает увеличению расстояния между цепочкой и молекулой примеси.

Используя соотношения Крамерса–Кронига, можно получить действительную часть динамической восприимчивости:

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathbf{P} \int d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega - \omega'}, \quad (25)$$

которая связана со средним значением дипольного момента $\hat{\mu}(\omega) = \mu \sqrt{P} \chi'(\omega)$. Фотолюминесценция F пропорциональна квадрату средней величины дипольного момента.

Рисунок 3 демонстрирует результаты расчета фотолюминесценции линейной молекулярной цепочки, взаимодействующей с молекулой примеси. Фотолюминесценция, обусловленная зоной экситонов цепочки, как и поглощение, — это полоса, наблюдаемая между 450 и 575 нм. Другие пики связаны с фотолюминесценцией локального уровня с энергией ε_1 .

В частности, фотолюминесценция с максимумом на $\lambda \sim 730$ нм при $f = 0,8$ в основном вызвана примесью. Отметим, что интенсивности поглощения света и фотолюминесценции, связанные с локальными уровнями, показаны на рис. 2, 3 для наглядности на три порядка слабее, чем дают результаты расчета.

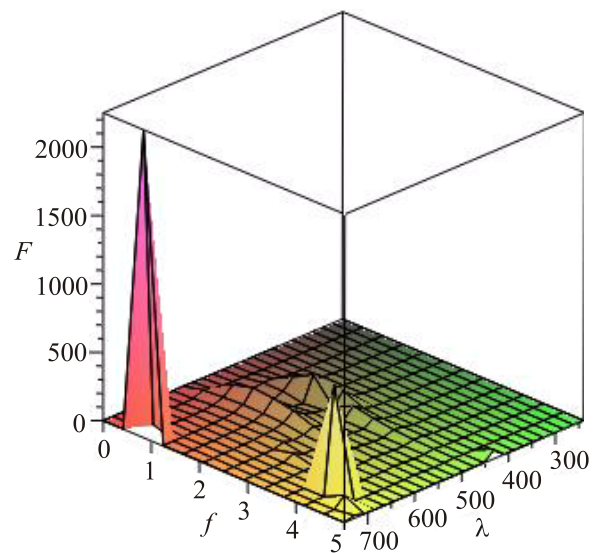


Рис. 3. Рассчитанные значения фотолюминесценции (в относительных единицах) молекулярной цепочки J -агрегатов, взаимодействующих с молекулой примеси, в зависимости от длины волны света λ и относительной силы связи $f = J'/J$ молекулы примеси и молекулярной цепочки.

Подчеркнем, что рассчитанные интенсивности поглощения света и фотолюминесценции, связанные с локальными уровнями, значительно усилены, см. [19,30], по сравнению со значениями, которые вызваны зонными состояниями экситонов молекулярной цепочки J -агрегатов.

Таким образом, в работе предложено квантово-механическое описание поглощения света и фотолюминесценции системой экситонов Френкеля в молекулярной цепочке J -агрегатов, связанной с локальным электронным уровнем органической молекулы (наночастицы). Показано, что при определенных условиях взаимодействия молекулярной цепочки J -агрегатов с электронным уровнем молекулы может возникнуть усиление поглощения света и фотолюминесценции локального электронного уровня. Усиление нелинейным образом зависит от параметра связи между молекулярной цепочкой J -агрегатов и органической молекулой. Полученные теоретические результаты могут быть использованы для описания реального поведения фотолюминесценции органических молекул (наночастиц), связанных с молекулярной цепочкой J -агрегатов [36–38].

1. E.E. Jelley, *Nature* **138**, 1009 (1936).
2. E.E. Jelley, *Nature* **139**, 631 (1937).
3. G. Scheibe, *Angew. Chemie* **50**, 212 (1937).
4. G. Scheibe, *Angew. Chemie* **52**, 631 (1939).
5. Дж. Лакович, *Основы флуоресцентной спектроскопии*, Мир, Москва (1986).
6. А.Н. Теренин, *Фотохимия красителей и родственных органических соединений*, Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград (1947).
7. F. Wurthner, T.E. Kaiser, and Ch.R. Saha-Muller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3376 (2011).
8. D. Möbius, *Adv. Matter.* **7**, 437 (1995).
9. *J-Aggregates*, Т. Kobayashi (ed.), World Scientific Publishing, Singapore (1996), vol. 1.
10. *J-Aggregates*, Т. Kobayashi (ed.), World Scientific Publishing, Singapore (2012), vol. 2.
11. Б.И. Шапиро, *Усп. химии* **75**, 484 (2006) [*Russ. Chem. Rev.* **75**, 433 (2006)].
12. J. Franck and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **6**, 861 (1938).
13. A. Mishra, R. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, and G.B. Behera, *Chem. Rev.* **100**, 1973 (2000).
14. J. Knoester and V.M. Agranovich, in: *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures. Thin Films and Nanostructures*, V.M. Agranovich and G.F. Bassani (eds.), Elsevier, Amsterdam (2003), vol. 31.
15. Ф.А. Журавлев, Н.А. Орлова, А.И. Плеханов, С.Г. Раутиан, В.П. Сафонов, В.В. Шелковников, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 264 (1992) [*J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **56**, 260 (1992)].
16. R.V. Markov, A.I. Plekhanov, V.V. Shelkovnikov, and J. Knoester, *Phys. Status Solidi B* **221**, 529 (2000).
17. F.C. Spano and S. Mukamel, *Phys. Rev. A* **40**, 5783 (1989).
18. F.C. Spano and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **91**, 683 (1989).
19. S. de Boer and A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 45 (1990).
20. E. Lang, A. Sorokin, M. Drechsler, Yu.V. Malyukin, and J. Köhler, *Nano Lett.* **5**, 2635 (2005).
21. H. von Berlepsch and C. Böttcher, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3146 (2002).
22. S. Kirstein and S. Dähne, *Intern. J. Photoenergy* **2006**, 1 (2006).
23. D.M. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J.P. Rabe, and D.A. Vanden Bout, *Nat. Nanotech.* **4**, 658 (2009).
24. А.С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, Москва (1968) [A.S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Springer Science and Business Media, New York (1971)].
25. *Excitons*, E.I. Rashba and M.D. Sturge (eds.), North-Holland, Amsterdam (1982).
26. Ю.В. Малюкин, В.П. Семиноженко, О.Г. Товмаченко, *ФНТ* **22**, 442 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 344 (1996)].
27. Yu.V. Malyukin, *ФНТ* **23**, 476 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 351 (1997)].
28. Э. И. Рашба, *Опт. и спектр.* **2**, 568 (1957).
29. I.S. Osad'ko, *Phys. Rep.* **206**, 43 (1991).
30. P. Jordan and E. Wigner, *Z. Phys.* **47**, 631 (1928).
31. Ю.В. Малюкин, А.В. Сорокин, В.П. Семиноженко, *ФНТ* **42**, 551 (2016) [*LowTemp. Phys.* **42**, 429 (2016)].
32. H. Fidler, J. Terpstra, and D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **94**, 6895 (1995).
33. А.А. Звягин, *Finite Size Effects in Correlated Electron Models: Exact Results*, Imperial College Press, London (2005).
34. В.З. Клейнер, В.М. Цукерник, *ФММ* **39**, 947 (1975).
35. А.А. Звягин, *ФНТ* **38**, 266 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 210 (2012)].
36. A.V. Sorokin, A.A. Zabolotskii, N.V. Pereverzev, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova, Yu.V. Malyukin, and A.I. Plekhanov, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2743 (2015).
37. A.V. Sorokin, I.I. Filimonova, R.S. Grynyov, G.Y. Guralchuk, S.L. Yefimova, and Y.V. Malyukin, *J. Phys. Chem. C* **114**, 1299 (2009).
38. A.V. Sorokin, I.I. Fylymonova, S.L. Yefimova, and Yu.V. Malyukin, *Opt. Mater.* **34**, 2091 (2012).

Modification of luminescent descriptions of molecule co-operating with the excitonic states of J -aggregate

I.Yu. Ropakova, A.V. Sorokin, A.A. Zvyagin,
and Yu.V. Malyukin

A quantum theory of light absorption and photoluminescence of a molecule (luminophore), interacting with J -aggregate linear molecular chain, has been constructed. It has been shown that, along with the band states of Frenkel excitons in the molecular chain, local levels, which split off from the exciton band as a result

of interaction of the molecular chain with a luminophore, contribute to the absorption of light and luminescence. It has also been shown that the contribution of the local levels to the light absorption and photoluminescence is a nonlinear function of the coupling parameter between the luminophore and the molecular chain of J -aggregate.

PACS: 71.35.Aa Frenkel excitons and self-trapped excitons;
78.67.Sc Nanoaggregates; nanocomposites.

Keywords: Frenkel excitons, J -aggregate, luminophore, nanoluminophore, local levels.