

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ REVIEW ARTICLE

УДК 535.2

УЧЁТ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ *J*-АГРЕГАТАХ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЭТИХ СИСТЕМАХ

Н.А. Веретенов^{a,b}, Б.Н. Левинский^c, Л.А. Нестеров^{a,b}, Н.Н. Розанов^{a,b,d}, Б. Файнберг^{c,e},
С.В. Фёдоров^{a,b}

^a Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, 199034, Санкт-Петербург, Россия

^b Национальный исследовательский университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия

^c Holon Institute of Technology, 58102, Holon, Israel

^d Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия

^e School of chemistry, Tel Aviv University, 69978, Tel Aviv, Israel

Аннотация. В работе обобщаются материалы исследований, проведенных авторами за последние годы, и анализируются полученные результаты. Предметом статьи является учет многочастичных взаимодействий в резонансно-возбуждаемых лазерным излучением *J*-агрегатах. При таком рассмотрении принимаются во внимание не только парные взаимодействия, но и взаимодействия данной частицы с тремя и большим числом частиц одновременно. Среди проведенных исследований можно выделить три основных направления.

В рамках первого направления решалась задача вывода из первых принципов системы уравнений движения для молекул *J*-агрегатов с учетом многочастичных взаимодействий, а также парных корреляций между частицами. Вывод уравнений из первых принципов приводит в общем случае к системе взаимозависящихся уравнений для средних от произведения *n* операторов, относящихся к *n* разным молекулам системы. Поскольку от уравнения к уравнению *n* возрастает, то возникают проблемы, связанные с расцеплением этой системы, а также факторизацией средних наивысшего порядка. Отдельную и наиболее сложную задачу при этом представляет корректное вычисление релаксационных членов, возникающих при учете механизма экситон-экситонной аннигиляции. Первое направление конкретно связано с рассмотрением и решением всех вышеперечисленных задач.

В рамках второго направления на основе выведенных уравнений проводилось исследование бистабильности в рассматриваемых системах при конкретном учете трехчастичных взаимодействий. При этом основное внимание было удалено анализу однородных режимов в *J*-агрегатах. В частности, показано, что учет многочастичных вкладов сдвигает границу существования бистабильности в область меньших констант экситон-экситонной аннигиляции.

Наконец, третье направление исследований связано с анализом модуляционной неустойчивости для стационарных состояний *J*-агрегатов, рассмотренных и изученных при исследовании бистабильности в рамках второго направления. Проведено изучение границ областей устойчивости и неустойчивости и их сопоставление с границами существования бистабильности. Полученные результаты позволяют более надежно выделить область параметров, где могут наблюдаться существенно нелинейные эффекты, которые можно было бы использовать для создания схем молекуллярной памяти и, в более широком контексте, для создания устройств оптической логики.

Ключевые слова: *J*-агрегаты, экситон-экситонная аннигиляция, диполь-дипольное взаимодействие, многочастичные взаимодействия, бистабильность, диссипативные солитоны, модуляционная неустойчивость.

Благодарности. Представленные исследования поддержаны грантом РФФИ 13-02-00527-а, грантом Университета ИТМО 414656, а также при финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

TAKING INTO ACCOUNT OF MANY-PARTICLE INTERACTIONS IN MOLECULAR *J*-AGGREGATES AND NONLINEAR OPTICAL EFFECTS IN THESE SYSTEMS

N.A.Veretenov^{a,b}, B.N. Levinsky^c, L.A. Nesterov^{a,b},
N.N.Rosanov^{a,b,d}, B.D. Fainberg^{c,e}, S.V. Fedorov^{a,b}

^a Vavilov State Optical Institute, Institute for Laser Physics, 199034, St. Petersburg, Russia

^b University ITMO, 197101, St. Petersburg, Russia

^c Holon Institute of Technology, 58102 Holon, Israel

^d Ioffe Physical Technical Institute, 194021, St. Petersburg, Russia

^e School of chemistry, Tel Aviv University, 69978, Tel Aviv, Israel

Abstract. In given work the results of investigations performed by authors last years are summarized and analyzed. The subject of paper is taking into account of many particle interactions in molecular *J*-aggregates at their resonance excitation by laser radiation. In this case it is taken into consideration not only twin interactions, but also the interactions of given particle with three and more number of particles simultaneously. Among carried out investigations it can be denoted three basic directions. The first direction is connected with derivation (from first principles) of motion equations for molecular of *J*-aggregates with taking into account of many-particle interactions, and also twin correlations between particles. The derivation of equations from first principles leads in generally to the system of coupled equations for the means of products of *n* operators relating to *n* different molecules. And because *n* increases in every following equation, then the problems arise, which connected with uncoupling of this system and also factorization of the means with the highest *n*. The most difficult and complicated problem in process is correct calculation of relaxed terms, arising due to exciton-exciton annihilation. The first

direction is connected concretely also with solution of all above mentioned problems. In frames of second direction it was carried out on basis of obtained equations the study of bistability, if three-particle interactions were accounted. In so doing primary attention has been concentrated on analysis of homogeneous regimes in J-aggregates. In particularly it was shown that taking into account of many-particle contributions leads to the shift of bistability boundary into region of smaller constants of exciton-exciton annihilation. At last the third direction of investigations is connected with analysis of modulational instability for stationary states of J-aggregates considered earlier at bistability study. The study of stability region boundaries and their correlation with boundaries of bistability regions have been carried out. Obtained results allow more rigorously to determine the parameter region, where it can be observed nonlinear effects, which can be used for development of optical logic devices and in particularly of molecular memory circuits.

Keywords: J-aggregates, exciton-exciton annihilation, dipole-dipole interaction, many-particle interactions, bistability, dissipative solitons, modulational instability.

Acknowledgements. Presented investigations were supported by grant RFFI 13-02-00527-a, grant of University ITMO 414656, and also with financial support of leading universities of Russian Federation (subsidy 074-U01)

Введение

Ориентированные *J*-агрегаты цианиновых красителей обладают коллективным (экситонным) механизмом их резонансного возбуждения, что проявляется в крайне неординарном поведении их фотоотклика (см. [1–6], а также обзоры [7, 8]). Одна из наиболее важных особенностей этих систем – это гигантские значения нелинейных восприимчивостей, что, в свою очередь, при субпикосекундных временах релаксации делает этиnanoструктуры весьма перспективными для разнообразных приложений [9, 10]. Значительный интерес представляет перспектива использования *J*-агрегатов в схемах молекулярной памяти. Необходимая для запоминания информации бистабильность в одиночных *J*-агрегатах была предсказана и изучена в работах [11, 12], а в ансамбле агрегатов (в тонкой пленке) – в [13–15]. В [16] для *J*-агрегатов были предсказаны «наносолитоны» – диссипативные молекулярные солитоны нанометровых размеров. Дальнейший анализ этих структур содержится в работах [17–19], результаты суммированы в монографии [20]. Все перечисленные работы были выполнены в приближении одночастичной матрицы плотности без учета трехчастичных и более высокого порядка взаимодействий, а также корреляций между молекулами. Следующий принципиальный шаг – учет многочастичных взаимодействий молекул в цепочке и двухчастичных корреляций между ними – выполнен в работе [21], в которой построена последовательная теория резонансного возбуждения молекулярных цепочек когерентным поддерживающим излучением при учете указанных факторов. В работе [22] было проанализировано влияние эффекта трехчастичных взаимодействий на характеристики стационарных однородных режимов идеальной бесконечной цепочки и условия бистабильности для этих режимов. Наконец, в работе [23] проведено детальное исследование модуляционной неустойчивости стационарных состояний однородных режимов, рассмотренных в [22] при учете многочастичных взаимодействий. Это исследование позволило определить границы областей устойчивости и неустойчивости и соотнести их с границами существования бистабильности.

Настоящая работа существенно использует результаты работ [21–23], в которых проводился учет вкладов от многочастичных взаимодействий, и состоит из трех разделов. Первый раздел обзора посвящен выводу из первых принципов уравнений движения для молекул цепочек при последовательном учете многочастичных вкладов, связанных с экситон-экситонной аннигиляцией и диполь-дипольным взаимодействием. В следующем разделе проанализировано влияние трехчастичных взаимодействий на бистабильность стационарных состояний однородных режимов в *J*-агрегатах. В заключительном разделе рассматривается модуляционная неустойчивость стационарных состояний, исследованных в предыдущем разделе.

Вывод уравнений движения для резонансно возбуждаемых *J*-агрегатов с учетом многочастичных взаимодействий и парных корреляций между молекулами

Модель *J*-агрегата и аппарат для описания системы молекул. Отдельный *J*-агрегат моделируется в виде цепочки, состоящей из трехуровневых молекул, первый и второй уровни которых связаны с аналогичными уровнями других молекул посредством диполь-дипольного взаимодействия, а взаимодействие с третьим уровнем осуществляется с помощью механизма экситон-экситонной аннигиляции. При этом внешнее монохроматическое поддерживающее излучение может напрямую взаимодействовать лишь с переходом $1 \rightarrow 2$. Считается также, что частота перехода $2 \rightarrow 3$ близка к частоте перехода $1 \rightarrow 2$. В отсутствие радиационных переходов с первого и второго уровней на третий накачка этого уровня осуществляется за счет механизма непосредственной передачи возбуждения от одной молекулы другой, находящейся в соседнем узле цепочки. В этом процессе одна из молекул, находящаяся на втором возбужденном уровне, взаимодействуя с другой молекулой в аналогичном состоянии, отдает ей свою энергию, переходя в основное состояние, в то время как вторая молекула переходит на третий уровень. Предполагается, что третий уровень по своей природе является электронно-колебательным и крайне быстро распадается с последующей передачей энергии на второй и первый уровни.

Все описанные выше процессы можно рассмотреть также в рамках теории экситонов. Это рассмотрение показывает, что в цепочке молекул существуют одноэкситонные состояния с энергиями, близ-

кими ко второму возбужденному уровню, а также двухэкситонные состояния с энергиями, близкими к энергии третьего уровня. В результате механизм передачи возбуждения между соседними молекулами приводит к возбуждению двухэкситонного состояния, которое, взаимодействуя с близким по энергии электронно-колебательным уровнем молекулы, очень быстро аннигилирует. Было обнаружено, что с ростом интенсивности накачки роль экситон-экситонной аннигиляции возрастает, и она начинает существенно влиять на оптический отклик экситонной системы [11, 24–34]. Наиболее часто для анализа J -агрегатов используется подход, при котором цепочка молекул описывается уравнениями типа уравнений Блоха для одночастичных матриц плотности. При этом взаимодействие между молекулами выводится на основе классического выражения для запаздывающего взаимодействия между системой диполей, которыми моделируются молекулы. Кроме этого, в систему обычно феноменологически вводится также упомянутое выше взаимодействие, приводящее к экситон-экситонной аннигиляции. В получающейся таким образом системе уравнений, как правило, учитываются только двухчастичные взаимодействия, которые представлены в факторизованной форме, т.е. без учета корреляций между молекулами.

Однако, как будет показано далее, систему уравнений для J -агрегатов можно вывести также из первых принципов. В этом случае возникает иерархия взаимозацепляющихся уравнений для средних от произведений операторов, относящихся к разным молекулам цепочки. Такая система содержит средние, начиная от одночастичных и кончая N -частичными средними (N – число молекул в цепочке), причем $N \gg 1$.

Важным аспектом данной задачи является то, что третий уровень молекул представляет собой систему большого числа колебательных подуровней, взаимодействие с которой приводит к диссипации энергии и необратимости процесса экситон-экситонной аннигиляции. Если, исходя из первых принципов, произвести корректный учет такого взаимодействия, то в уравнениях движения добавится ряд многочастичных вкладов, описывающих релаксацию системы, связанную с экситон-экситонной аннигиляцией, но отсутствующих в рамках чисто феноменологического подхода.

При этом, если ограничиться рассмотрением уравнений только для одночастичных средних, а все многочастичные средние в этих уравнениях факторизовать, то мы приходим к традиционным уравнениям [11, 17], в которых теперь учтены поправки, связанные с трехчастичными взаимодействиями. Если также принять во внимание систему уравнений и для двухчастичных средних, то тем самым можно учесть парные корреляции между молекулами. В настоящей работе рассмотрен вывод как уточненных уравнений Блоха, так и системы уравнений, учитывающей парные корреляции между молекулами [21, 22].

Рассмотрим линейную цепочку, состоящую из N трехуровневых молекул. Как было упомянуто выше, такая цепочка может быть использована для моделирования J -агрегатов. Будем полагать, что наименее состояния каждой молекулы определяется вектором состояния $|g\rangle$ или $|1\rangle$, а энергия этого состояния равна E_1 . Соответственно второе состояние будет определяться вектором состояния $|e\rangle$ или $|2\rangle$ с энергией E_2 . Третьему состоянию сопоставим вектор $|f\rangle$ или $|3\rangle$ с энергией E_3 . Очевидно, что $E_3 > E_2 > E_1$. Для уровней энергии существует и другой набор обозначений, используемый в тексте, а именно: $E_1 = E_g$, $E_2 = E_e$ и $E_3 = E_f$. Молекуле, расположенной в узле цепочки с номером m , будут соответствовать вектора состояний $|mg\rangle$, $|me\rangle$ и $|mf\rangle$. С помощью этих векторов для каждой молекулы можно построить следующие операторы рождения и уничтожения, которые являются операторами проектирования на соответствующие состояния молекулы: $B_m = |mg\rangle\langle me|$ – оператор, описывающий уничтожение возбуждения в молекуле m на уровне « e » и ее переход в основное состояние $|mg\rangle$, а также $B_m^+ = |me\rangle\langle mg|$ – оператор, описывающий рождение возбуждения в молекуле m на уровне « e ».

По этому же принципу можно определить операторы $C_m = |mg\rangle\langle mf|$ и $C_m^+ = |mf\rangle\langle mg|$, а также $D_m = |me\rangle\langle mf|$ и $D_m^+ = |mf\rangle\langle me|$.

Определим также операторы числа молекул N_{mg} , N_{me} и N_{mf} в состояниях $|mg\rangle$, $|me\rangle$ и $|mf\rangle$ соответственно:

$$\begin{cases} N_{mg} = B_m B_m^+ = |mg\rangle\langle me|me\rangle\langle mg| = |mg\rangle\langle mg|, \\ N_{me} = B_m^+ B_m = |me\rangle\langle mg|mg\rangle\langle me| = |me\rangle\langle me|, \\ N_{mf} = C_m^+ C_m = |mf\rangle\langle mg|mg\rangle\langle mf| = |mf\rangle\langle mf|, \\ N_{mg} + N_{me} + N_{mf} = 1. \end{cases}$$

Все операторы, относящиеся к разным молекулам, очевидно, коммутируют между собой (по поводу определений и обозначений см. также [35, 36]).

Гамильтониан системы. Общий гамильтониан системы складывается из гамильтониана свободных молекул, а также гамильтонианов взаимодействия молекул с внешним полем и между собой. В част-

ности, этот гамильтониан включает в себя также взаимодействие, приводящее к экситон-экситонной аннигиляции. Гамильтониан взаимодействия с внешним электромагнитным полем с частотой ν_{12} можно представить в форме

$$H_{el}(t) = -\frac{1}{2} \sum_m (\mu^{12} \mathbf{e}_1)(B_m^+ E_1 \exp(-iv_{12}t) + \text{с.с.}) . \quad (1)$$

Здесь внешнее поле определяется формулой $E = \frac{1}{2}(\mathbf{e}_1 E_1 \exp(-iv_{12}t) + \text{к.с.})$, а сам гамильтониан (1)

представляет взаимодействие указанного поля с вектором поляризации \mathbf{P} системы молекул: $H_{el}(t) = -\mathbf{P}E$. Это взаимодействие учитывается в приближении вращающегося поля. При этом μ^{12} является дипольным моментом молекулы для перехода $1 \rightarrow 2$.

Таким образом, гамильтониан системы оказывается зависящим от времени. На практике более удобно иметь дело со стационарным гамильтонианом. Нетрудно показать, что существует элементарное унитарное преобразование операторов системы, применение которого позволяет устраниТЬ зависимость от времени в (1). Это преобразование [13] приводит к замене старых операторов B_m и D_m новыми b_m и d_m по правилу

$$\begin{cases} b_m = B_m \exp(iv_{12}t), \\ d_m = D_m \exp(iv_{12}t), \end{cases}$$

а также к сдвигу энергий уровней в гамильтониане свободных молекул H_0 (см. ниже). Оператор C_m , как показывает анализ, не входит ни в один из составляющих гамильтонианов взаимодействия, и поэтому в данном контексте он не используется для описания системы.

Общий гамильтониан H системы можно представить как сумму составляющих его гамильтонианов:

$$H = H_0 + H_{el} + H_{int} + H_{annih},$$

где H_0 – гамильтониан свободных молекул,

$$H_0 = \sum_m \{\hbar(\omega_{m12} - \nu_{12})b_m^+ b_m + \sum_v \hbar(\omega_{m13v} - 2\nu_{12})d_{mv}^+ d_{mv}\} . \quad (2)$$

При этом в (2), а также всюду ниже мы теперь учитываем, что реально третий уровень молекул является электронно-колебательным и расщепляется на систему колебательных подуровней, которым соответствует индекс v . Здесь также предполагается, что $E_{1m} = E_{mg} = 0$, и тогда $\hbar\omega_{m12}$ и $\hbar\omega_{m13v}$ являются энергиями второго и третьего уровня.

Гамильтонианы H_{el} , H_{int} и H_{annih} последовательно описывают взаимодействие с полем накачки, диполь-дипольное взаимодействие (см. также [12, 35–38]), а также взаимодействие, обусловленное экситон-экситонной аннигиляцией. Эти гамильтонианы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} H_{el} &= -\frac{1}{2} \sum_m (\mu^{12} \mathbf{e}_1)(B_m^+ E_1 + \text{с.с.}), \\ H_{int} &= \frac{\hbar}{2} \sum_{k \neq l} \Delta_{lk} (b_l^+ b_k + b_l b_k^+), \\ H_{annih} &= \sum_v (V_{kl} b_k d_{lv}^+ + V_{lk} d_{lv} b_k^+) . \end{aligned}$$

Константы взаимодействия Δ_{lk} [12] равны

$$\Delta_{lk} = \frac{\mu^2}{\hbar a^3} \left\{ \left[\frac{\cos(k_0 a |l-k|)}{|l-k|^3} + k_0 a \frac{\sin(k_0 a |l-k|)}{|l-k|^2} \right] \times (1 - 3 \cos^2 \theta) - (k_0 a)^2 \frac{\cos(k_0 a |l-k|)}{|l-k|} \sin^2 \theta \right\} .$$

Здесь μ – матричный элемент дипольного момента для перехода $1 \rightarrow 2$; k_0 – волновой вектор падающего излучения; a – постоянная решетки; θ – угол между направлением дипольного момента μ и осью цепочки; $l, k (l \neq k) : 1, 2, \dots, N$; N – число молекул в цепочке.

Выход уравнений движения. Зная гамильтониан системы, можно получить уравнение движения для произвольного оператора A системы. Такое уравнение имеет вид

$$\frac{dA}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, A] . \quad (3)$$

Следует отметить, что полученное таким образом уравнение движения не содержит взаимодействия через поперечное поле излучения, которым обмениваются молекулы. В силу того, что такое взаимо-

действие содержит затухание, связанное с излучением, оно обычно учитывается непосредственно в уравнениях движения путем добавления в правую часть (3) оператора определенного типа [39]. В результате уравнение (3) переходит в уравнение вида

$$\frac{dA}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, A] + 2 \sum_{l,k} \gamma_{lk} [b_l^+ A b_k - \frac{1}{2} (b_l^+ b_k A + A b_l^+ b_k)]. \quad (4)$$

Здесь γ_{lk} задается формулой (см. [12])

$$\gamma_{lk} = \frac{\mu^2}{\hbar a^3} \left\{ \left[k_0 a \frac{\cos(k_0 a |l-k|)}{|l-k|^2} - \frac{\sin(k_0 a |l-k|)}{|l-k|^3} \right] \times (1 - 3 \cos^2 \theta) + (k_0 a)^2 \frac{\sin(k_0 a |l-k|)}{|l-k|} \sin^2 \theta \right\}.$$

В качестве примера приведем полученное на основе (4) уравнение для оператора числа молекул на втором уровне N_{me} (m – номер молекулы):

$$\frac{dN_{me}}{dt} = i \left\{ -\frac{1}{2\hbar} (\mu^{12} e_1) E_1 (b_m - b_m^+) + \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq m} [(\Delta_{mn} + i\gamma_{mn}) b_n^+ b_m - (\Delta_{mn} - i\gamma_{mn}) b_m^+ b_n] \right\} + \frac{i}{\hbar} [H_{annih}, N_{me}]. \quad (5)$$

Скобки Пуассона с H_{annih} мы пока не раскрываем, поскольку этот член требует особого анализа.

Нетрудно видеть, что в полученные уравнения, кроме одночастичных операторов b_m , входят также двухчастичные с индексами m и n . Очевидно, необходимо получить уравнения и для этих операторов. В свою очередь, в выведенных уравнениях появляются новые операторы, в том числе трехчастичные, которые представляют произведения одночастичных операторов, относящихся к трем разным молекулам. В конечном счете мы приходим к бесконечной иерархии зацепляющихся уравнений, содержащих многочастичные операторы все более высокого порядка.

Физический интерес представляют не сами операторы, а средние, получаемые их усреднением по матрице плотности системы. В результате бесконечная система уравнений для операторов переходит в иерархическую систему для средних от этих операторов. При этом возникают следующие вопросы: как сделать такую систему конечной и пригодной для решения, каким минимальным набором средних от операторов можно ограничиться для адекватного описания рассматриваемой системы. Если мы хотим ограничиться описанием системы с помощью средних лишь от одночастичных операторов, то для замыкания системы уравнений нужно представить все многочастичные средние, входящие в уравнения для одночастичных средних, в виде произведений от последних. Очевидно, при таком описании мы пренебрегаем корреляциями между молекулами. Для учета парных корреляций в описание системы следует добавить, кроме одночастичных, также и двухчастичные средние. В результате возникает добавочная система уравнений и для этих средних. А чтобы замкнуть такую систему, многочастичные (число частиц больше двух) средние необходимо представить в виде произведений одночастичных и двухчастичных средних. При учете трехчастичных корреляций весь описанный выше процесс повторяется. Таким образом, минимальный набор операторов и средних от них, необходимый для описания системы, определяется той точностью, с какой мы хотим описать взаимодействия между молекулами цепочки. Следует отметить, что здесь представлена общая концепция выбора базисного набора средних от операторов системы. Реально на практике возможны определенные отклонения от этой схемы (не принципиального характера), связанные с конкретными свойствами системы (см. [21]).

Целью настоящей работы явился учет парных корреляций между молекулами, а также многочастичных вкладов в уравнениях, которые возникают при анализе системы из первых принципов и отсутствуют при феноменологическом рассмотрении.

С учетом сказанного выше в данной работе в качестве базисного набора операторов, а следовательно и средних от них, выбраны следующие операторы: b_m , N_{me} , N_{mf} , $N_{me} N_{ne}$, $N_m b_n$ и $b_m b_n$ ($m \neq n$). Сюда следует включить также набор эрмитовски-сопряженных операторов. Физический смысл средних от этих операторов будет пояснен ниже.

Последовательно подставляя указанные операторы в качестве A в уравнение (4), а затем усредняя его, получаем полную систему уравнений для описания молекул цепочки вида

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + 2 \sum_{l \neq k} \gamma_{lk} \left[\langle b_l^+ A b_k \rangle - \frac{1}{2} (\langle b_l^+ b_k A \rangle + \langle A b_l^+ b_k \rangle) \right].$$

Следующий этап работы заключается в вычислении релаксационных членов, связанных с экситон-экситонной аннигиляцией, и замыкании полученной системы уравнений путем факторизации многочастичных средних, представляя их в виде произведений средних от операторов, входящих в базисный набор. Мы не будем останавливаться на правилах факторизации, поскольку они достаточно подробно изложены в работах [21], а также [35, 38, 40]. Укажем лишь на интерпретацию средних от операторов базисного набора, физический смысл которых достаточно ясен. Так, величина $\langle b_m \rangle$ из этого набора пропор-

циональна дипольному моменту молекулы m при переходе $1 \rightarrow 2$. $\langle N_{me} \rangle$ и $\langle N_{mf} \rangle$ определяют населенности второго и третьего уровней молекулы соответственно, а $\langle N_{me} N_{ne} \rangle$ ($m \neq n$) можно связать с населенностью двухэкситонных состояний.

Расчет релаксационных членов, связанных с механизмом экситон-экситонной аннигиляции. Вычисление в уравнениях движения членов, связанных с коммутатором, в который входит H_{annih} , требует особого анализа. Как упоминалось ранее, мы рассматриваем третий уровень молекул f , состоящий из ряда колебательных подуровней, отмечаемых индексом v . Эти подуровни можно охарактеризовать плотностью состояний $\rho(E) = \sum_v \delta(E - E_{fv})$, необходимой для вычисления вероятностей перехода. Фактически система электронно-колебательных подуровней представляет собой резервуар, взаимодействующий с которым, возбужденная молекула необратимо релаксирует в более низкое энергетическое состояние.

Рассмотрим основную идею расчета такой релаксации для населенности второго уровня $\langle N_{me} \rangle$. Нетрудно показать, что коммутатор операторов N_{me} и H_{annih} можно привести к виду

$$\frac{i}{\hbar} [H_{annih}, N_{me}] = \frac{i}{\hbar} \sum_{\substack{v \\ p \neq m}} [(V_{pm} b_p d_{mv}^+ - h.c.) + (V_{mp} b_m d_{pv}^+ - h.c.)]. \quad (6)$$

Далее необходимо исследовать эволюцию во времени операторов, входящих в выражение (6). Мы будем полагать, что их эволюцию, связанную с механизмом экситон-экситонной аннигиляции, можно описать независимо от влияния всех других взаимодействий в системе [41]. В результате для оператора $b_p d_{mv}^+$ получаем уравнение вида

$$\frac{d(b_p d_{mv}^+)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [(H_0 + H_{annih}), b_p d_{mv}^+]. \quad (7)$$

Усредняя (7) по матрице плотности системы и используя приближение марковского процесса, это уравнение можно формально решить [21], а результат подставить в усредненное уравнение (6). В итоге получаем выражение для вклада в релаксацию системы, связанного с механизмом экситон-экситонной аннигиляции:

$$\frac{d\langle N_{me} \rangle}{dt} = - \sum_{p \neq m} \{w_{mp} \langle N_{me} N_{pe} \rangle + \operatorname{Re} \sum_{\substack{k \neq p \\ k \neq m}} [(\Gamma_{pmmk} + i2\Delta_{pmmk}) \langle N_{me} b_k^+ b_p \rangle + (\Gamma_{mppk} + i2\Delta_{mppk}) \langle N_{pe} b_k^+ b_m \rangle]\}, \quad (8)$$

в котором константы Δ_{pmmk} , Γ_{pmmk} и w_{mp} имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \Delta_{pmmk} = \frac{1}{\hbar^2} P \sum_v \frac{V_{pm} V_{mk}}{\omega_{fv} - 2\omega_e}, \\ \Gamma_{pmmk} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_v V_{pm} V_{mk} \delta(\omega_{fv} - 2\omega_e), \end{cases}$$

$$w_{mp} = 2\Gamma_{mppm}.$$

Константа w_{mp} совпадает с такой же константой, фигурирующей, в частности, в [33].

Усредняя уравнение (5) и подставляя в него вместо члена $\frac{i}{\hbar} [H_{annih}, N_{me}]$ правую часть уравнения (8), получаем уравнение для эволюции $\langle N_{me} \rangle$. Для замыкания системы уравнений, в которую входит $\langle N_{me} \rangle$, в этих уравнениях необходимо, как об этом упоминалось выше, провести факторизацию многочастичных членов [21]. В результате для $\langle N_{me} \rangle$ окончательно получаем следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle N_{me} \rangle}{dt} = & -\gamma_2 \langle N_{me} \rangle + i \left\{ -\frac{1}{2\hbar} (\mu^{12} e_1) E_1 (\langle b_m \rangle - \langle b_m^+ \rangle) + \right. \\ & + \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq m} \left[(\Delta_{mn} + i\gamma_{mn}) \langle b_n^+ \rangle \langle b_m \rangle - (\Delta_{mn} - i\gamma_{mn}) \langle b_m^+ \rangle \langle b_n \rangle \right] \left. \right\} - \sum_{l \neq m} \{w_{ml} \langle N_{me} N_{le} \rangle + \\ & + \operatorname{Re} \sum_{\substack{k \neq l \\ k \neq m}} [(\Gamma_{lmnk} + i2\Delta_{lmnk}) (\langle b_k^+ \rangle \langle N_{me} b_l \rangle + \langle b_l \rangle \langle N_{me} b_k^+ \rangle - \langle b_k^+ \rangle \langle b_l \rangle \langle N_{me} \rangle) + \\ & + (\Gamma_{mllk} + i2\Delta_{mllk}) (\langle b_k^+ \rangle \langle N_{le} b_m \rangle + \langle b_m \rangle \langle N_{le} b_k^+ \rangle - \langle b_k^+ \rangle \langle b_m \rangle \langle N_{le} \rangle)] \} + \Gamma_{32} \langle N_{mf} \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогичный подход к вычислению релаксационных членов, связанных с экситон-экситонной аннигиляцией, применяется при выводе уравнений движения и для всех остальных средних, входящих в базисный набор. В результате возникает замкнутая система уравнений, в которой учтены двухчастичные корреляции между молекулами. Ввиду крайней громоздкости этих уравнений мы их не приводим (см. [21]). Отметим также, что в (9) феноменологически учтены вклад $\Gamma_{32} \langle N_{mf} \rangle$, связанный с переходом с третьего уровня на второй, а также скорость поперечной релаксации γ_2 .

Учет вкладов от трехчастичных взаимодействий в традиционных уравнениях для одночастичных матриц плотности. При обычном феноменологическом подходе система молекул в цепочках отдельных J -агрегатов описывается уравнениями типа уравнений Блоха для одночастичных матриц плотности. В этих уравнениях учитываются лишь двухчастичные взаимодействия, которые представлены в факторизованной форме. В рамках подхода, изложенного выше, этим уравнениям соответствует система уравнений для одночастичных средних. Однако анализ такой системы из первых принципов показал, что в ней, кроме двухчастичных вкладов, возникают также вклады, учитывающие трехчастичные взаимодействия. Если полученные уравнения факторизовать, то мы приходим к традиционным уравнениям [11, 17, 22], в которых, однако, учтены поправки, связанные с трехчастичными взаимодействиями. Эти поправки возникают в рамках изложенного выше подхода к расчету релаксационных членов, обусловленных экситон-экситонной аннигиляцией. Ниже приведена полученная таким образом система уравнений (10)–(13), в которой поправки подчеркнуты прямыми линиями. Нетрудно показать (см. также [11]), что

$$\langle N_{kf} \rangle = \rho_{33}^{(k)}, \quad \langle N_{ke} \rangle = \rho_{22}^{(k)}, \quad \langle N_{kg} \rangle = \rho_{11}^{(k)}, \quad \langle b_k \rangle = \frac{1}{2} R_k, \quad w = 2\alpha_s.$$

Эти формулы связывают средние от одночастичных операторов с элементами одночастичных матриц плотности. При этом $\rho_{11}^{(k)}$, $\rho_{22}^{(k)}$ и $\rho_{33}^{(k)}$ представляют диагональные элементы, соответствующие уровням 1, 2 и 3 молекулы с номером k ; R_k – недиагональный элемент, соответствующий переходу $1 \rightarrow 2$. Тогда:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{22}^{(k)} = & -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[\sum_{l=1, l \neq k}^N (\gamma_{lk} + i\Delta_{lk}) R_l R_k^* - i\Omega R_k^* \right] + \Gamma_{32} \rho_{33}^{(k)} - \Gamma_{21} \rho_{22}^{(k)} - 2\alpha_s \rho_{22}^{(k)} [\rho_{22}^{(k-1)} + \rho_{22}^{(k+1)}] - \\ & - \frac{1}{4} \alpha_s \operatorname{Re} \left[R_k \left(R_{k-2}^* \rho_{22}^{(k-1)} + R_{k+2}^* \rho_{22}^{(k+1)} \right) \right] - \frac{1}{4} \alpha_s \rho_{22}^{(k)} \left(R_{k-1}^* R_{k+1} + R_{k+1}^* R_{k-1} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\dot{\rho}_{33}^{(k)} = -(\Gamma_{31} + \Gamma_{32}) \rho_{33}^{(k)} + \alpha_s \rho_{22}^{(k)} [\rho_{22}^{(k-1)} + \rho_{22}^{(k+1)}] + \underbrace{\frac{1}{4} \alpha_s \rho_{22}^{(k)} \left(R_{k-1}^* R_{k+1} + R_{k+1}^* R_{k-1} \right)}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \dot{R}_k = & -(\Gamma_\perp + i\Delta_k) R_k + \sum_{l=1, l \neq k}^N (\gamma_{lk} + i\Delta_{lk}) R_l [\rho_{22}^{(k)} - \rho_{11}^{(k)}] - i\Omega [\rho_{22}^{(k)} - \rho_{11}^{(k)}] - \alpha_s R_k [\rho_{22}^{(k-1)} + \rho_{22}^{(k+1)}] - \\ & - \frac{1}{2} \alpha_s \left(R_{k-2} \rho_{22}^{(k-1)} + R_{k+2} \rho_{22}^{(k+1)} \right) (1 - 2\rho_{22}^{(k)} - \rho_{33}^{(k)}) - \underbrace{\frac{1}{8} \alpha_s R_k \left(R_{k-1}^* R_{k+1} + R_{k+1}^* R_{k-1} \right)}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\rho_{11}^{(k)} = 1 - \rho_{22}^{(k)} - \rho_{33}^{(k)}. \quad (13)$$

Здесь α_s – скорость экситон-экситонной аннигиляции; Ω – частота Раби; Γ_{mn} – скорость релаксации с уровня m на уровень n ; Γ_\perp – скорость поперечной релаксации молекулы; $\Delta_k \equiv \Delta$ – отстройка от резонанса для изолированной молекулы.

В следующей главе эта система уравнений будет использована для анализа бистабильности в однородных цепочках.

Исследование бистабильности в молекулярных J -агрегатах при резонансном оптическом возбуждении с учетом трехчастичных взаимодействий

Анализ показывает, что факторизованные трехчастичные вклады могут включать в качестве множителя среднее от оператора числа молекул на нижнем уровне. Особенностью рассматриваемых систем (см. [11, 17]) является то, что в равновесном состоянии такое среднее близко к 1, ввиду малой вероятности заселения верхних уровней молекул. Это напрямую следует из условия нормировки, принятого в настоящей работе (см. [21]): $N_{mg} + N_{me} + N_{mf} = 1$, где N_{mg} , N_{me} и N_{mf} являются операторами числа молекул в узле m на первом, втором и третьем уровнях соответственно. В связи с этим указанные трехчастичные вклады являются фактически двухчастичными и совпадают по порядку величин с двухчастичными вкладами, присутствующими в традиционной системе уравнений. Таким образом, уже только одно это обстоятельство может как количественно, так и качественно повлиять на свойства исследуемых объектов.

Ниже с учетом новых вкладов в уравнения движения проводится анализ бистабильности в J -агрегатах в специальном случае, соответствующем однородной цепочке молекул. В такой цепочке считается, что индивидуальные характеристики всех молекул не зависят от их расположения, а сама цепочка предполагается бесконечной.

Таким образом, если в системе уравнений (10)–(13) полагать, что все элементы матрицы плотности не зависят от номера молекулы, то мы получим однородную цепочку. Если теперь, в свою очередь, в полученной системе уравнений положить равными нулю производные по времени, то возникает система уравнений для стационарных состояний однородных цепочек. Как показал анализ, выполненный в работах [11, 17] без учета многочастичных членов, в таких состояниях возникает бистабильность. Исходя из этого, представляет интерес выяснить, каково влияние многочастичных эффектов на проявление бистабильности в этих состояниях. Такие исследования удобно проводить для уравнений в безразмерной форме. В нашем случае для этого в исходной системе (10)–(13) производится нормировка времени на величину γ_R :

$$t \rightarrow \gamma_R t,$$

где

$$\gamma_R = 2 \sum_{l=k=1}^{\infty} \gamma_{lk} .$$

В соответствии с этим параметры уравнений также нормируются на γ_R . Эти нормированные параметры будут обозначаться следующим образом: α – нормированная скорость экситон-экситонной аннигиляции; $\bar{\Delta}$ – отстройка от частоты перехода $1 \rightarrow 2$, учитывающая влияние окружающих молекул; $\bar{\Omega}$ – частота Раби.

Анализ уравнений без учета многочастичных эффектов показал, что бистабильность существует в достаточно широкой области значений $\alpha \geq 0$. Более детальные расчеты показывают, что область существования гистерезиса по этому параметру и при $\bar{\Delta} = -10$ достигает значения $\alpha \approx 40$. На рис. 1 изображены кривые гистерезисной зависимости населенности второго уровня ρ_{22}^0 от $\bar{\Omega}^2$ при $\bar{\Delta} = -10$ и $\alpha = 0, 1, 5, 10, 15$ и 25 . Индекс «0» означает стационарное состояние.

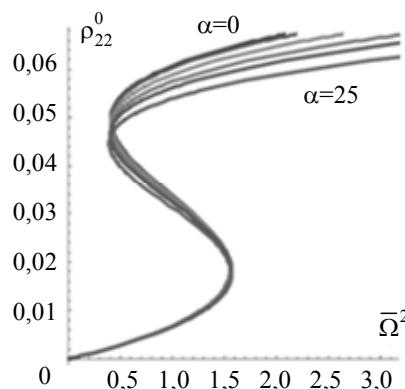


Рис. 1. Бистабильность населенности второго возбужденного уровня при изменении частоты Раби без учета многочастичных поправок. Коэффициент экситон-экситонной аннигиляции принимает по порядку значения: $\alpha = 0, 1, 5, 10, 15$ и 25 ; $\bar{\Delta} = -10$

Однако, как следует из дальнейшего анализа, учет многочастичных вкладов приводит к уменьшению области существования бистабильности. На рис. 2 изображены бистабильные зависимости населенности второго уровня ρ_{22}^0 от $\bar{\Omega}^2$ при учете трехчастичных вкладов в случае $\bar{\Delta} = -10$ и различных значениях параметра α . Из расчетов следует, что с увеличением α область бистабильности сужается, и она исчезает при конечном значении $\alpha \approx 22,7$. Таким образом, учет многочастичных вкладов в целом приводит к заметному ограничению области существования бистабильности в зависимости от постоянной экситон-экситонной аннигиляции.

На рис. 3 изображена зависимость ширины области бистабильности $\delta\rho_{22}^0$ (разность значений правой и левой границ бистабильности на рис. 2) для населенности второго уровня от величин расстройки и постоянной экситон-экситонной аннигиляции. Полученная поверхность позволяет определить не только область существования самой бистабильности, но в принципе также и наиболее вероятную область параметров, в которой может быть сформирован диссипативный солитон. Пересечение этой поверхности с плоскостью $\delta\rho_{22}^0 = 0$, очевидно, определяет границу существования бистабильности. Эта граница изображена на рис. 4 в плоскости параметров α и $\bar{\Delta}$. При этом кривая 1 ограничивает сверху область бистабиль-

ности, полученную без учета многочастичных вкладов, а кривая 2 – полученную при учете таких вкладов. Вертикальные пунктирные линии соответствуют значениям α , при которых $\left| \frac{d\bar{\Delta}}{d\alpha} \right| \rightarrow \infty$. Согласно расчетам, эти значения равны $\alpha \approx 63,4$ и $\alpha \approx 101,5$. Таким образом, графики наглядно показывают, что при учете многочастичных вкладов область существования бистабильности по параметру α в целом сужается.

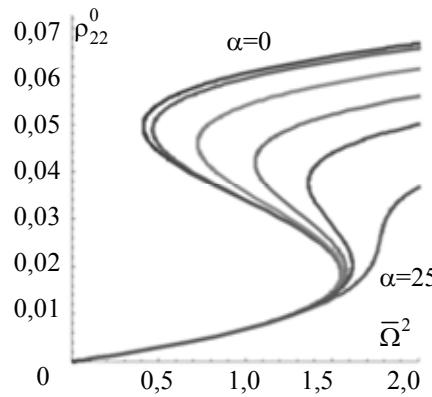


Рис. 2. Бистабильная зависимость населенности второго уровня ρ_{22}^0 от частоты Раби для стационарных состояний. Бистабильность исчезает при значениях скорости экситон-экситонной аннигиляции $\alpha \approx 22,7$

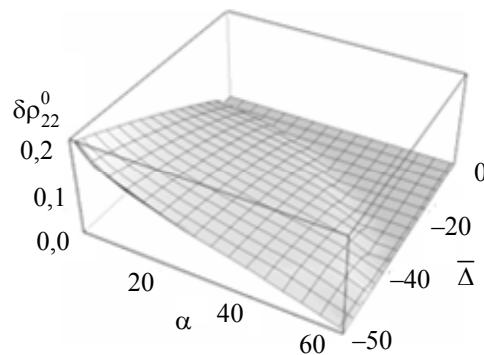


Рис. 3. Зависимость ширины области бистабильности населенности второго уровня $\delta\rho_{22}^0 = \rho_{22,up}^0 - \rho_{22,dn}^0$, где $\rho_{22,up}^0, \rho_{22,dn}^0$ – значения для левой и правой границ бистабильности на рис. 2, от коэффициента экситон-экситонной аннигиляции α и расстройки $\bar{\Delta}$

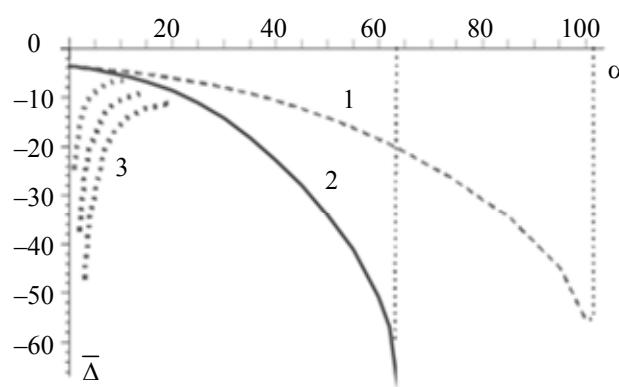


Рис. 4. Границы областей существования бистабильности в плоскости параметров α и $\bar{\Delta}$. Кривая 1 (штриховая линия) ограничивает сверху область бистабильности без учета поправок. Кривая 2 (сплошная линия) соответствует случаю учета многочастичных поправок. Этому случаю соответствует также набор кривых (слева направо) $\rho_{33}^0 / \rho_{22}^0 = 0,1; 0,2$ и $0,3$ под номером 3 (ρ_{33}^0 – населенность третьего уровня).

Вертикальные пунктирные линии – это границы по параметру α , при стремлении к которым $\left| \frac{d\bar{\Delta}}{d\alpha} \right| \rightarrow \infty$

Фактически при учете трехчастичных взаимодействий граница существования бистабильности проявляет тенденцию к смещению в сторону меньших констант взаимодействия в механизме экситон-экситонной аннигиляции. Этот эффект можно трактовать как увеличение эффективности данного механизма при учете трехчастичных вкладов, что уменьшает требование к величине константы взаимодействия.

Модуляционная неустойчивость однородных режимов резонансного возбуждения молекулярных J-агрегатов

В данном, заключительном разделе работы анализируется модуляционная неустойчивость стационарных состояний однородных цепочек, исследованных в предыдущем разделе при учете трехчастичных вкладов. Целью такого анализа является определение границ областей устойчивости и неустойчивости и соотнесение их с границами существования бистабильности.

Исследование модуляционной неустойчивости проводится в рамках полученной ранее системы уравнений (10)–(13). Для однородных цепочек, как упоминалось в предыдущем разделе, все элементы одночастичных матриц плотности не зависят от номера молекулы. Следовательно, можно положить: $\rho_{nn}^{(k)} \equiv \rho_{nn}$ ($n = 1, 2, 3$) и $R_k \equiv R$. Для стационарных состояний, как это делалось и ранее, используем обозначения ρ_{22}^0 и R_0 , причем $R_0 = R_0^R + i R_0^J$, где R_0^R и R_0^J – вещественная и мнимая части R_0 .

Наличие бистабильности свидетельствует о сильной нелинейности системы по отношению к поддерживающему излучению и служит признаком возможности формирования в ней диссипативных солитонов [16–20]. Именно в связи с этим необходимо проведение анализа устойчивости и эволюции малых возмущений стационарных состояний однородных цепочек. Этот анализ проводится в линейном приближении.

В общем виде решение, близкое к стационарному однородному состоянию, можно представить в следующей форме:

$$\begin{cases} \rho_{33}(k) = \rho_{33}^0 + \frac{1}{2} \left(x_1 e^{\lambda t + ikq} + \text{к. с.} \right), \\ \rho_{22}(k) = \rho_{22}^0 + \frac{1}{2} \left(x_2 e^{\lambda t + ikq} + \text{к. с.} \right), \\ \operatorname{Re} R_k = R_0^R + \frac{1}{2} \left(x_3 e^{\lambda t + ikq} + \text{к. с.} \right), \\ \operatorname{Im} R_k = R_0^I + \frac{1}{2} \left(x_4 e^{\lambda t + ikq} + \text{к. с.} \right). \end{cases} \quad (14)$$

Здесь x_i являются малыми возмущениями стационарных однородных состояний, которые описывают модуляционную неустойчивость системы в случае $\operatorname{Re} \lambda > 0$. При этом параметр q можно рассматривать как нормированное волновое число возмущения. Из свойств симметрии следует, что, если положить $q = \pi s$, то изменение параметра s достаточно рассматривать лишь в интервале $0 \leq s < 1$.

Подстановка (14) в систему (10)–(13) и ее линеаризация по x_i приводят к системе линейных уравнений вида

$$\begin{cases} (a_{11} - \lambda) x_1 + a_{12} x_2 + a_{13} x_3 + a_{14} x_4 = 0, \\ a_{21} x_1 + (a_{22} - \lambda) x_2 + a_{23} x_3 + a_{24} x_4 = 0, \\ a_{31} x_1 + a_{32} x_2 + (a_{33} - \lambda) x_3 + a_{34} x_4 = 0, \\ a_{41} x_1 + a_{42} x_2 + a_{43} x_3 + (a_{44} - \lambda) x_4 = 0. \end{cases} \quad (15)$$

Коэффициенты a_{mn} являются функциями параметров системы, в том числе параметров α , $\bar{\Omega}$, $\bar{\Delta}$ и s . Требование обращения в нуль определителя системы уравнений (15) позволяет найти собственные значения λ , вещественные части которых определяют нарастание или убывание возмущений, а следовательно, и устойчивость состояний. Указанное требование приводит к алгебраическому уравнению 4-го порядка по λ с вещественными коэффициентами, так что имеется четыре ветви корней. При этом, если при заданных фиксированных значениях параметров стационарных состояний вещественная часть хотя бы одного из значений λ при каком-либо s в интервале $0 \leq s < 1$ является положительной, то такой режим является неустойчивым. Ввиду громоздкости вида коэффициентов a_{mn} реален только численный анализ (15).

Проведенный численный анализ устойчивости населенности второго уровня ρ_{22}^0 в зависимости от изменения параметров α и $\bar{\Omega}$ и фиксированных значениях других параметров показал, что стационарные состояния, отвечающие верхней ветви бистабильной зависимости, всегда устойчивы. В то же время состояния, соответствующие средней ветви, как обычно, неустойчивы, и область неустойчивости существует.

вует также на нижней ветви бистабильной зависимости. При этом найденная область неустойчивости выходит за пределы области бистабильности.

Результаты данного анализа продемонстрированы на рис. 5, на котором приведено изменение населения второго уровня в зависимости от частоты Раби при $\alpha = 5$ (внутри области бистабильности) и $\alpha = 25$ (вне этой области). На графиках отмечены границы областей неустойчивости.

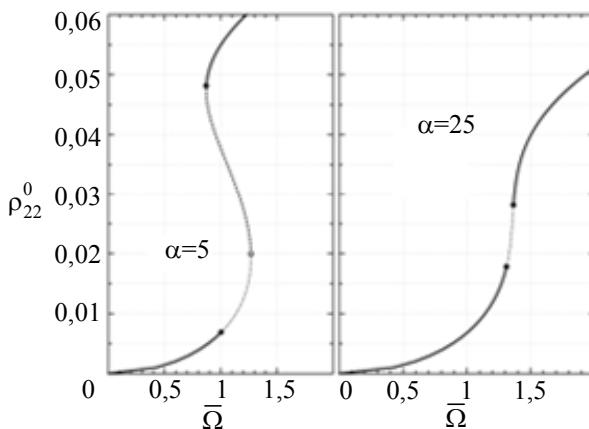


Рис. 5. Изменение населения второго возбужденного уровня в зависимости от частоты Раби при двух значениях параметра α ; $\bar{\Delta} = -10$. В первом случае ($\alpha = 5$) наблюдается бистабильность, которая исчезает с увеличением α (кривая при $\alpha = 25$). Сплошная линия соответствует области устойчивости стационарных состояний, пунктирная – неустойчивой промежуточной ветви бистабильности, штрихпунктирная – области неустойчивости на нижней ветви или же вне области бистабильности. Эти области на рисунке разделены кружками

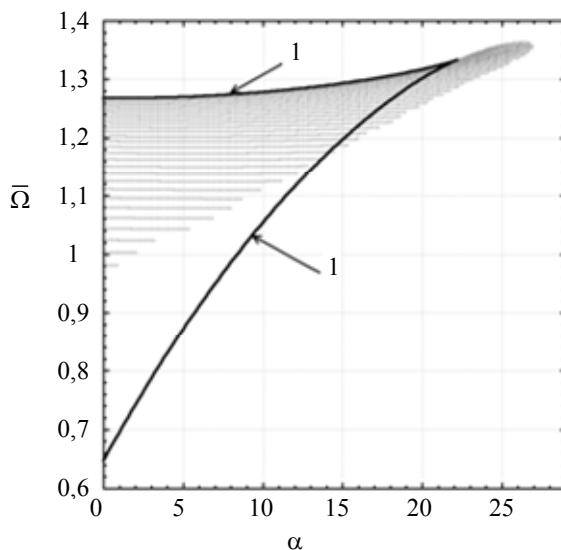


Рис. 6. Область неустойчивости (заштрихованная часть графика), соответствующая нижней ветви бистабильной зависимости функции $\rho_{22}^0(\alpha, \bar{\Omega})$. 1 – границы области существования бистабильности

Наиболее общее представление о границах области неустойчивых стационарных состояний, соответствующих нижней ветви, можно получить из рис. 6. Этой области соответствует заштрихованный участок, который располагается не только внутри границ бистабильности, но и выходит за ее пределы.

Описанное выше явление неустойчивости, а также наблюдавшаяся бистабильность были проанализированы в области параметров α и $\bar{\Omega}$ при выбранном фиксированном значении отстройки $\bar{\Delta}$. Однако эти явления могут наблюдаться и в области других параметров, в частности, в области параметров α и $\bar{\Delta}$ при фиксированном значении частоты Раби.

На рис. 7 приведена зависимость населения второго молекулярного уровня ρ_{22}^0 от параметра $\bar{\Delta}$, как и ранее, для двух значений α : для $\alpha = 5$ (внутри области бистабильности) и $\alpha = 20$ (вне этой области). На этих графиках границы, связанные с проявлениями неустойчивости, помечены кружками. Анализ показал, что и в данном случае состояния, соответствующие верхней ветви бистабильной зависимости, являются устойчивыми, а средней – неустойчивыми.

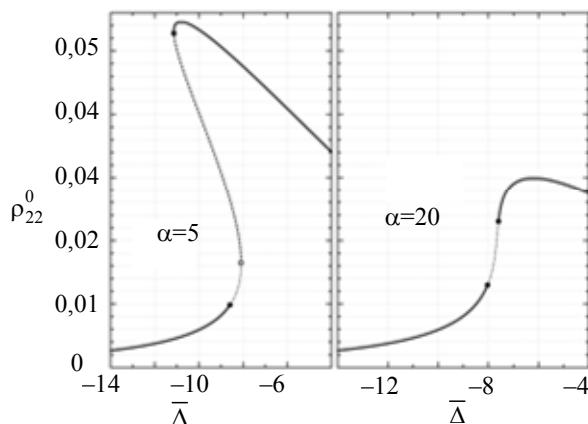


Рис. 7. Изменение населенности второго возбужденного уровня в зависимости от отстройки $\bar{\Delta}$ при фиксированных частных значениях параметра α ; $\Omega = 1$. В первом случае ($\alpha = 5$) наблюдается бистабильность, которая исчезает с увеличением α (кривая при $\alpha = 20$). Сплошная линия соответствует области устойчивости стационарных состояний, пунктирная – неустойчивой промежуточной ветви бистабильности, штрихпунктирная линия – области неустойчивости на нижней ветви или же неустойчивым состояниям вне области бистабильности. Эти области на рисунке разделены кружками

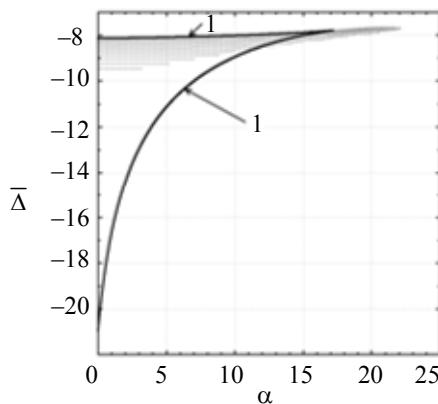


Рис. 8. Область неустойчивости (заштрихованная часть графика), соответствующая нижней ветви бистабильной зависимости функции $\rho_{22}^0(\alpha, \bar{\Delta})$. 1 – границы области существования бистабильности

Область неустойчивости существует также для состояний, соответствующих нижней ветви бистабильности, и отчасти для состояний вне границ бистабильной зависимости. Этой области на рис. 8 соответствует заштрихованный участок поверхности.

Таким образом, в данном разделе были рассмотрены результаты линейного анализа устойчивости стационарных состояний однородных режимов резонансно возбуждаемых молекулярных J -агрегатов с учетом трехчастичных взаимодействий молекул. Проведено изучение границ областей устойчивости и неустойчивости и их сопоставление с границами существования бистабильности. Эти результаты существенны для последующего исследования пространственно неоднородных структур в молекулярных цепочках конечных длин и наносолитонов.

Заключение

В обзоре обобщены результаты исследований, выполненных авторами в рамках трех связанных между собой направлений. Впервые получена система уравнений для описания отдельных J -агрегатов с учетом многочастичных взаимодействий и парных корреляций между молекулами цепочек. Это позволяет более корректно исследовать свойства J -агрегатов и нелинейные оптические эффекты в этих системах при их резонансном возбуждении. Проанализировано влияние трехчастичных взаимодействий на бистабильность стационарных состояний однородных цепочек. Показано, что учет трехчастичных взаимодействий заметно сужает область существования бистабильности и, в частности, сдвигает ее в сторону меньших скоростей экситон-экситонной аннигиляции. Проведено исследование модуляционной неустойчивости определенных выше стационарных состояний относительно пространственных возмущений в J -агрегатах. Найдены области устойчивости и неустойчивости. Проведено сопоставление границ этих областей с границами области существования бистабильности. Полученные результаты важны как для определения областей параметров, где наиболее вероятно существование устойчивых стационарных со-

стояний однородных режимов в *J*-агрегатах, так и для исследования возможности возбуждения диссипативных солитонов.

Проведенные исследования позволяют более надежно выделить область параметров, где могут наблюдаться существенно нелинейные эффекты, которые можно было бы использовать для создания схем молекулярной памяти и, в более широком контексте, для создания устройств оптической логики.

Литература

1. De Boer S., Wiersma D.A. Dephasing-induced damping of superradiant emission in *J*-aggregates // Chemical Physics Letters. 1990. V. 165. N 1. P. 45–53.
2. Fidder H., Terpstra J., Wiersma D.A. Dynamics of Frenkel excitons in disordered molecular aggregates // Journal of Chemical Physics. 1991. V. 94. N 10. P. 6895–6907.
3. Fidder H., Knoester J., Wiersma D.A. Optical properties of disordered molecular aggregates: a numerical study // Journal of Chemical Physics. 1991. V. 95. N 11. P. 7880–7890.
4. Богданов В.А., Викторова Е.Н., Куля С.В., Спиро А.С. Нелинейная кубическая восприимчивость и дефазировка экситонных переходов в молекулярных агрегатах // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. № 2. С. 100–103.
5. Wang Y. Resonant third-order optical nonlinearity of molecular aggregates with low-dimensional excitons // Journal of the Optical Society of America B. 1991. V. 8. N 5. P. 981–985.
6. Gadonas R., Feller K.-H., Pugzlys A. Wavelength dependent nonlinear optical properties of pseudoisocyanine *J*-aggregates // Optics Communications. 1994. V. 112. N 3–4. P. 157–162.
7. Spano F.C., Knoester J. Fermions on a Frenkel chain: nonlinear optical response of linear molecular aggregates / In: Advances in Magnetic and Optical Resonance. Ed. W.S. Warren. Academic Press, 1994. P. 117.
8. Knoester J., Spano F.C. Theory of pump-probe spectroscopy of molecular *J*-aggregates / In: *J*-Aggregates. Ed. T. Kobayashi. Singapore: World Scientific, 1996. P. 111–160.
9. Furuki M., Tian M., Sato Y., Pu L.S., Tatsuura S., Wada O. Terahertz demultiplexing by a single shot time to space conversion using a film of squarylium dye *J*-aggregates // Applied Physics Letters. 2000. V. 77. N 4. P. 472–474.
10. Авдеева В.И., Кучнянов А.С., Плеханов А.И., Соломинский Ю.Л., Толмачев А.И., Шапиро Б.И. Пассивная синхронизация мод Nd:YAG-лазера с насыщающимся поглотителем в виде тонкой желатиновой пленки с *J*-агрегатами органического красителя // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. № 6. С. 539–541.
11. Malyshev V.A., Glaeske H., Feller K.-H. Optical bistable response of an open Frenkel chain: exciton-exciton annihilation and boundary effects // Physical Review A – Atomic, Molecular, and Optical Physics. 1998. V. 58. N 1. P. 670–678.
12. Malyshev V.A., Moreno P. Mirrorless optical bistability of linear molecular aggregates // Physical Review A – Atomic, Molecular, and Optical Physics. 1996. V. 53. N 1. P. 416–423.
13. Glaeske H., Malyshev V.A., Feller K.-H. Effects of higher exciton manifolds and exciton-exciton annihilation on optical bistable response of an ultrathin glassy film comprised of oriented linear Frenkel chains // Physical Review A – Atomic, Molecular, and Optical Physics. 2002. V. 65. N 3. P. 033821/1–033821/10.
14. Klugkist J.A., Malyshev V., Knoester J. Intrinsic optical bistability of thin films of linear molecular aggregates: the one-exciton approximation // Journal of Chemical Physics. 2007. V. 127. N 16. Art. 164705.
15. Klugkist J.A., Malyshev V., Knoester J. Intrinsic optical bistability of thin films of linear molecular aggregates: the two-exciton approximation // Journal of Chemical Physics. 2008. V. 128. N 8. Art. 084706.
16. Киселев Ал.С., Киселев Ан.С., Розанов Н.Н. Наноразмерные диссипативные дискретные солитоны в резонансно возбуждаемых молекулярных *J*-агрегатах // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. № 11–12. С. 763–766.
17. Высотина Н.В., Малышев В.А., Маслов В.Г., Нестеров Л.А., Розанов Н.Н., Федоров С.В., Шацев А.Н. Моделирование взаимодействия ориентированных *J*-агрегатов с резонансным лазерным излучением // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 1. С. 117–124.
18. Высотина Н.В., Розанов Н.Н., Федоров С.В., Шацев А.Н. Движение молекулярных диссипативных солитонов в ориентированных линейных *J*-агрегатах при наклонном падении возбуждающего лазерного излучения // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 1. С. 125–127.
19. Rosanov N.N., Fedorov S.V., Shatsev A.N., Vyssotina N.V. Dissipative molecular solitons // European Physical Journal D. 2010. V. 59. N 1. P. 3–12.
20. Розанов Н.Н. Диссипативные оптические солитоны. От микро- кnano- и atto-. М.: Физматлит, 2011. 536 с.
21. Левинский Б.Н., Нестеров Л.А., Файнберг Б.Д., Розанов Н.Н. Вывод уравнений движения для резонансно возбуждаемых молекулярных *J*-агрегатов при учете многочастичных эффектов // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 3. С. 464–479.

22. Нестеров Л.А., Федоров С.В., Розанов Н.Н., Левинский Б.Н., Файнберг Б.Д. Анализ бистабильности в молекулярных J-агрегатах при резонансном оптическом возбуждении с учетом многочастичных эффектов // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 4. С. 572–580.
23. Веретенов Н.А., Нестеров Л.А., Розанов Н.Н., Федоров С.В. Модуляционная неустойчивость однородных режимов резонансного возбуждения молекулярных J-агрегатов // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 2. С. 267–274.
24. Sundström V., Gillbro T., Gadonas R.A., Piskarskas A. Annihilation of singlet excitons in J aggregates of pseudoisocyanine (PIC) studied by pico- and subpicosecond spectroscopy // The Journal of Chemical Physics. 1988. V. 89. N 5. P. 2754–2762.
25. Stiel H., Daehne S., Teuchner K. J-aggregates of pseudoisocyanine in solution: new data from nonlinear spectroscopy // Journal of Luminescence. 1988. V. 39. N 6. P. 351–357.
26. Gagel R., Gadonas R., Laubereau A. Evidence for biexcitons and dynamic Stark effect in J-aggregates from femtosecond spectroscopy // Chemical Physics Letters. 1994. V. 217. N 3. P. 228–233.
27. Minoshima K., Taiji M., Misawa K., Kobayashi T. Femtosecond nonlinear optical dynamics of excitons in J-aggregates // Chemical Physics Letters. 1994. V. 218. N 1–2. P. 67–72.
28. Van Burgel M., Wiersma D.A., K. Duppen. The dynamics of one-dimensional excitons in liquids // The Journal of Chemical Physics. 1995. V. 102. N 1. P. 20–33.
29. Gadonas R., Feller K.-H., Pugzlys A., Jonusauskas Q., Oberlé J., Rullière C. Wavelength and intensity-dependent transient degenerate four-wave mixing in pseudoisocyanine J-aggregates // Journal of Chemical Physics. 1997. V. 106. N 20. P. 8374–8383.
30. Gaižauskas E., Feller K.-H., Gadonas R. Annihilation enhanced four-wave mixing in molecular aggregates // Optics Communications. 1995. V. 118. N 3–4. P. 360–366.
31. Malyshev V.A., Glaeske H., Feller K.-H. Effect of exciton-exciton annihilation on optical bistability of a linear molecular aggregate // Optics Communications. 1997. V. 140. N 1–3. P. 83–88.
32. Malyshev V.A., Glaeske H., Feller K.-H. Effect of exciton-exciton annihilation on optical bistability of one-dimensional Frenkel excitons // Journal of Luminescence. 1998. V. 76–77. P. 455–459.
33. Malyshev V.A., Glaeske H., Feller K.-H. Exciton-exciton annihilation in linear molecular aggregates at low temperature // Chemical Physical Letters. 1999. V. 305. N 1–2. P. 117–122.
34. Malyshev V.A., Kozlov G.G., Glaeske H., Feller K.-H. Channels of the exciton-exciton annihilation in one-dimensional aggregates at low temperature // Chemical Physical Letters. 2000. V. 254. N 1. P. 31–38.
35. Mukamel S., Abramavicius D. Many-body approaches for simulating coherent nonlinear spectroscopies of electronic and vibrational excitons // Chemical Reviews. 2004. V. 104. N 4. P. 2073–2098.
36. Renger T., May V., Kuhn O. Ultrafast excitation energy transfer dynamics in photosynthetic pigment-protein complexes // Physics Report. 2001. V. 343. N 3. P. 137–254.
37. Spano F., Mukamel S. Nonlinear susceptibilities of molecular aggregates: enhancement of (3) by size // Physical Review A. 1989. V. 40. N 10. P. 5783–5801.
38. Spano F.C., Mukamel S. Excitons in confined geometries: size scaling of nonlinear susceptibilities // The Journal of Chemical Physics. 1991. V. 95. N 10. P. 7526–7540.
39. Lemberg R.H. Radiation from an N-atom system. I. General formalism // Physical Review A. 1970. V. 2. N 3. P. 883–888.
40. Mukamel S. Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. NY: Oxford University Press, 1995. 543 p.
41. Fainberg B.D., Jouravlev M., Nitzan A. Light-induced current in molecular tunneling junctions excited with intense shaped pulses // Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics. 2007. V. 76. N 24. Art. 245329.



Веретенов Николай Александрович закончил Физический факультет СПбГУ в 2002 году. В настоящее время – младший научный сотрудник ГОИ им. С.И. Вавилова, ведущий инженер кафедры Оптики лазеров Университета ИТМО. С 2004 по 2006 г.г. работал в Свободном университете Брюсселя, Бельгия. Область научных интересов – нелинейная оптика, лазеры, оптические солитоны, компьютерное моделирование.

Nikolay A. Veretenov graduated from Saint Petersburg State University in 2000. He is a scientific researcher in Vavilov Optical State Institute, leader engineer in Laser Optics department of ITMO University. In 2004-2006 he worked in Universite Libre de Bruxelles. His field of interests – nonlinear optics, lasers, optical solitons, computer simulation.



Левинский Борис Нахимович – кандидат физико-математических наук, наставник в физической лаборатории, физик-исследователь, Технологический институт, Холон, Израиль. Области научных интересов – квантовая химия, теоретическая физика, прикладная электродинамика, оптика, физика и оптика больших молекул, теория экситонов, теория полупроводников, коллективные эффекты в физике, нанофизика. С отличием закончил физический факультет Московского государственного университета в 1967 г. (специальность – «Физика»). В 1992 г. защитил кандидатскую диссертацию (специальность – «Математика и физика»). С 1967 по 1975 г.г. работал в Всесоюзном научно-исследовательском институте химических средств защиты растений, а с 1976 по 1994 г.г. во Всесоюзном научно-исследовательском институте оптико-физических измерений.

С 1994 по 1996 г.г. работал экспертом в фирме по технологическому трансферу технологий в страны Европы. С 1997 по 2001 г.г. работал как алгоритмист в частной фирме в Иерусалиме. С 2001 г. по настоящее время работает в Технологическом институте гор. Холон в качестве наставника в физической лаборатории и одновременно как физик-исследователь. Имеет свыше 50 публикаций в советских и иностранных журналах и докладов на конференциях. Принимал участие как исполнитель ряда фундаментальных и прикладных проектов.

Levinsky Boris is PhD in the field of Physics and Mathematics, Tutor in Physical Laboratory, Scientist-researcher at Holon Institute of Technology, Israel. Areas of scientific interests: Quantum Chemistry, Theoretical Physics, Applied Electrodynamics, Optics, Physics and Optics of large molecules, Theory of excitons, Theory of semiconductors, Collective effects in physics, Nanophysics. In 1967 he graduated with honours from Physical faculty of Moscow University (specialty – “Physics”). In 1998 he defended his PhD thesis (specialty – “Mathematics and physics”). From 1967 to 1975 he was working at Research Institute of Chemical Science. From 1976 to 1994 he was working at All-Russian Research Institute of Optical & Physical measurements, Moscow, Russia. From 1994 to 1996 he was working as expert of advanced Russian technologies for western adaptation. From 1997 to 2001 he was working as algorithm researcher at firm in Jerusalem. |From 2001 to nowadays, he is working at Holon Institute of Technology, Israel. He is a co-investigator of a number of fundamental and applied projects.



Нестеров Леонид Андреевич – ведущий инженер, Университет ИТМО. Окончил физический факультет Ленинградского государственного университета в 1963 г. После этого работал в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова (сейчас это второе место работы), а позднее в Научно-исследовательском центре «Corning» (США) в Санкт-Петербурге. Сотрудник Университета ИТМО с 2006 г. Область исследований: нелинейная и квантовая оптика, вопросы оптической связи.

Leonid. A. Nesterov is leader engineer in Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics. He graduated from Leningrad State University in 1963. Thereafter he worked in Vavilov State Optical Institute (which is the second place of the work now), and further in Scientific Research Center “Corning” (USA) in Saint-Petersburg. In 2006 he began to work in NRU ITMO. Areas of researches: nonlinear and quantum optics, problems of optical communications.

Leonid. A. Nesterov – leader engineer in Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint-Petersburg, Russia, nesterovla@mail.ru



Розанов Николай Николаевич – член-корреспондент Российской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор, начальник отдела ОАО «ГОИ им. С.И. Вавилова», заведующий кафедрой Оптики лазеров Университета ИТМО. Лауреат премии им. Д.С. Рождественского РАН (2007 г.). Область научных интересов – физическая и нелинейная оптика, лазерная физика, физика солитонов.

Nikolay N. Rosanov, corresponding member of the Russian Academy of Sciences (RAS), doctor of phys.&math. sciences, professor, head of department of Vavilov State Institute, head of chair Laser Optics of University ITMO. Lauriat of the RAS prize in honour of D.S. Rozhdestvenskii (2007). The field of scientific interests: physical and nonlinear optics, laser physics, physics of solitons



Борис Файнберг окончил ЛИТМО (ныне Университет ИТМО) в 1969 г. Он получил степень Ph.D. (1977 г.) в Государственном оптическом институте имени С.И. Вавилова (Санкт-Петербург, Россия), где он работал как младший научный сотрудник, старший научный сотрудник и старший научный сотрудник с дипломом в отделе молекулярной спектроскопии (до 1990 г.). В 1991 г. он начал работать в Школе Химии Тель-Авивского Университета в качестве научного сотрудника (до 1998 г.) и затем как приглашенный профессор, начиная с 2000 г. В 1998 г. он был принят в штат Холонского Технологического Института (Холон, Израиль) как доцент и затем (2003 г.) как полный профессор химической физики. Он был приглашенным профессором в Институте атомных и молекулярных наук, Тайпэй, Тайвань (2000 г.); Институте физики и химии материалов, Страсбург, Франция (2001 и 2002 г.г.); в Университете Гумбольдта в Берлине (2003 г.); в Университете Аугсбурга, Германия (2007 г.); в Северо-Западном Университете, Эванстон, Иллинойс, США (2011 и 2012 г.г.). Он является автором более чем 120 статей. Его научные интересы включают немарковские эффекты в четырехфотонной спектроскопии, когерентный оптический контроль, молекулярную электронику, нанофотонику и плазмонику. Борис Файнберг – приглашенный профессор в Школе Химии Тель-Авивского Университета, Тель-Авив, Израиль; полный профессор химической физики Холонского технологического института, Холон, Израиль, fainberg@hit.ac.il

Boris Fainberg graduated LITMO (now State University ITMO) in 1969. He received his Ph.D. degree (1977) from the State Optical Institute named for S.I.Vavilov (St.-Petersburg, Russia) where he was employed as a research associate, senior research associate and associate professor in the department of molecular spectroscopy (till 1990). In 1991 he moved to the School of Chemistry at Tel-Aviv University where he worked as a research associate (till 1998) and then as a visiting professor beginning 2000. In 1998 he joined the staff of the faculty of sciences of the Holon Institute of Technology (Holon, Israel) as an associate professor and then (2003) as a professor of chemical physics. He was a visiting professor at Institute of Atomic and Molecular Science, Taipei, Taiwan (2000), Institute of Physics and Chemistry of Materials, CNRS, Strasbourg (2001 and 2002), Humboldt University of Berlin (2003), University of Augsburg (2007), Northwestern University, Evanston, IL (2011 and 2012). He is an author of more than 120 papers. His research interests include non-Markovian effects in four-photon spectroscopy, coherent optical control, molecular electronics, nanophotonics and plasmonics.

Boris Fainberg – visiting professor in the School of Chemistry at Tel-Aviv University, Tel-Aviv, Israel; professor of chemical physics in the Holon Institute of Technology, Holon, Israel, fainberg@hit.ac.il



Федоров Сергей Васильевич – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры Оптики лазеров Университета ИТМО, ведущий научный сотрудник ОАО «ГОИ им. С.И. Вавилова». Окончил физический факультет Ленинградского государственного университета в 1979 г. В 1993 г. работал в Техническом университете Кайзерслаутерна, Германия. В 2000 г. работал в Институте твердого тела и теоретической оптики Йенского университета имени Фридриха Шиллера, Германия. Область научных интересов – физическая и нелинейная оптика, лазерная физика, физика солитонов, нанооптика, спазеры.

Sergey V. Fedorov is a candidate of phys.&math. sciences, a leader researcher in Vavilov State Optical Institute and vice professor in Saint-Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics St.Petersburg, Russia. He graduated from Leningrad State University, Physics Faculty in 1979. Guest researcher in University of Kaiserslautern, Germany, Physics department in 1993. Guest researcher in Friedrich-Shiller-University of Jena, Germany, Institute of Theory of solid state and theoretical optics in 2000. The field of scientific interests: physical and nonlinear optics, laser physics, physics of solitons, nanooptics, spasers.

- | | |
|--|--|
| Веретенов Николай Александрович | – младший научный сотрудник, ОАО ГОИ им. С.И. Вавилова, 199034, Санкт-Петербург, Россия; ведущий инженер, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия, torrek@gmail.com |
| Левинский Борис Нахимович | – кандидат физико-математических наук, наставник, физик-исследователь, наставник в физической лаборатории, Холонский Технологический Институт, 58102, Холон, Израиль, borisl@hit.ac.il |
| Нестеров Леонид Андреевич | – ведущий инженер, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; старший научный сотрудник, ОАО ГОИ им. С.И. Вавилова, 199034, Санкт-Петербург, Россия, nesterovla@mail.ru |
| Розанов Николай Николаевич | – доктор физико-математических наук, профессор, член-корр. РАН, начальник отдела, ОАО ГОИ им. С.И. Вавилова, 199034, Санкт-Петербург, Россия; заведующий кафедрой, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия, nrosanov@yahoo.com |

Файнберг Борис

- Ph.D., профессор, полный профессор, Холонский Технологический Институт, 58102, Холон, Израиль; приглашенный профессор, 69978, Тель-Авив, Израиль, fainberg@hit.ac.il

Фёдоров Сергей Васильевич

- кандидат физико-математических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; ведущий научный сотрудник, ОАО ГОИ им. С.И. Вавилова, 199034, Санкт-Петербург, Россия, sfedorov2006@bk.ru

Nikolai A. Veretenov

- junior scientific researcher, Vavilov State Optical Institute, 199034, Saint Petersburg, Russia; leading engineer, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia, torrek@gmail.com

Boris N. Levinsky

- Ph.D., tutor, scientific researcher, Holon Institute of Technology, 58102, Holon, Israel, borisl@hit.ac.il

Leonid A. Nesterov

- leading engineer, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia; senior scientific researcher, Vavilov State Optical Institute, 199034, Saint Petersburg, Russia, nesterovla@mail.ru

Nikolai N. Rosanov

- D.Sc., Professor, RAS Corresponding member, Section head, Vavilov State Optical Institute, 199034, Saint Petersburg, Russia; Department head, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia, nrosanov@yahoo.com

Boris Fainberg

- PhD, full professor, Holon Institute of Technology, 58102, Holon, Israel; visiting professor, School of Chemistry at Tel-Aviv University, 69978, Tel-Aviv, Israel, fainberg@hit.ac.il

Sergei V. Fedorov

- PhD, Associate professor, Associate professor, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia; leading scientific researcher, Vavilov State Optical Institute, 199034, Saint Petersburg, Russia, sfedorov2006@bk.ru

Принято к печати 30.06.14

Accepted 30.06.14