

УДК 535.37, 539.194

Межмолекулярные фотопроцессы в бимолекулярных системах

© АРТЮХОВ* В.Я., МАЙЕР Г.В.

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СИБИРСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. АКАД. В.Д. КУЗНЕЦОВА

Приведены результаты и выводы квантово-химического исследования переноса энергии в органических молекулах и системах, которые хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что теория Ферстера не согласуется с современной теорией электронных переходов. Предложен новый вариант теории переноса электронной энергии на основе теории электронных переходов и квантовой механики молекул. Показано, что межмолекулярное взаимодействие молекул донора и акцептора возмущает электронные состояния изолированных молекул до момента возбуждения молекулы донора. Это приводит к пространственной делокализации волновых функций электронных состояний взаимодействующих молекул, что создает необходимые условия для возможности протекания обычных фотофизических процессов с участием электронных состояний разных молекул в бимолекулярной системе.

Получены и проанализированы выражения для матричных элементов операторов переходов на возмущенных функциях электронных состояний. Исследовано влияние симметрии электронных состояний бимолекулярной системы на эффективность осуществления межмолекулярных безызлучательных фотопроцессов. В качестве примера рассмотрены фотопроцессы в системе нафталин-антрацен. Установлено, что при слабом межмолекулярном взаимодействии правила отбора для матричных элементов операторов электронных переходов выполняются и для возмущенных волновых функций электронных состояний системы. Обсуждается вероятность осуществления межмолекулярных фотопроцессов и влияние межмолекулярного взаимодействия на вероятности внутримолекулярных фотопроцессов.

ВВЕДЕНИЕ

С начала 90-х годов нами проводились теоретические исследования переноса энергии электронного возбуждения в бихромофорных органических соединениях и молекулярных системах. Главная идея нашего подхода к изучаемой проблеме состояла в квантово-химическом расчете энергий и волновых функций электронных состояний и последующей оценкой и анализе фотофизических процессов, происходящих в таких молекулах и системах. В ходе исследований была разработана квантово-химическая модель изучения орбитальной природы и пространственной локализации электронных состояний и особенностей протекания фотопроцессов в таких системах. Было показано, что необходимым условием осуществления межмолекулярного (межхромофорного) фотопроцесса является делокализация волновых функций электронных состояний, участвующих в фотопроцессе. Эта делокализация возникает в результате межмолекулярного взаимодействия компонент (фрагментов) системы. Анализ фотофизических процессов, происходящих в таких молекулах и системах после поглощения фотона, показал, что безызлучательный межмолекулярный перенос энергии осуществляется либо как внутренняя, либо как интеркомбинационная конверсия [1-4]. Таким образом, было показано, что межмолекулярные фотопроцессы по своей природе (по типу взаимодействия, инициирующего электронный переход) не отличаются от внутримолекулярных фотопроцессов. И это значит, что для описания электронных переходов в молекулярных системах можно применять хорошо развитую современную теорию электронных переходов в многоатомных молекулах. Этот вывод резко противоречит точке зрения об особом характере межмолекулярных безызлучательных фотопроцессов (переносе энергии), принятой на основе теории Ферстера-Декстера [5-7].

Отметим, что теория Ферстера рассматривает перенос энергии в бимолекулярной системе. Однако с 60-х годов она широко применяется для бихромофорных молекул [5,8]. В этих случаях перенос энергии между

* artvic@phys.tsu.ru

хромофорными группами рассматривается как особый случай межмолекулярного переноса, при котором донор (D) и акцептор (A) все время находятся близко друг к другу. Именно бихромофоры представляют основной интерес для практики. В лазерных средах на основе органических соединений использование бихромофоров перспективно для решения ряда задач: более полного использования широкого спектра излучения при ламповой накачке, тушения триплетных состояний, повышения фотостабильности [1].

В настоящей работе представляются итоговые результаты и выводы квантово-химических исследований бихромофорных молекулярных систем и теоретические оценки эффективности фотопроцессов в них. В разделе Приложение приведен список основных публикаций по представляемой проблеме.

МЕТОДЫ РАСЧЕТЫ И ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Квантово-химические расчеты бихромофорных молекул и бимолекулярных систем выполнялись на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией [1]. Метод был разработан для корректного расчета спектрально-люминесцентных свойств многоатомных органических молекул и за прошедшие годы интенсивно и успешно использовался для исследования фотоники многоатомных органических молекул.

Волновые функции возбужденных электронных состояний Ψ_p представлялись в виде линейного разложения по однократно возбужденным конфигурациям $|i \rightarrow k\rangle$:

$$\Psi_p = \sum_{ik} A_{ik}^p |i \rightarrow k\rangle, \quad (1)$$

$$|i\rangle = \sum_{\mu} c_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle = \sum_A \sum_{\mu \in A} c_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle, \quad (2)$$

где $|i\rangle$ – молекулярная орбиталь (МО), а χ_{μ} – атомная орбиталь (АО). Суммирование по A означает суммирование по АО атома A . Однократно возбужденная конфигурация $|i \rightarrow k\rangle$ образуется при возбуждении электрона с занятой в основном состоянии молекулы МО $|i\rangle$ на незанятую (вакантную) МО $|k\rangle$. Квадраты коэффициентов $|c_{i\mu}|^2$ определяют вклад АО χ_{μ} в формирование (структуру) МО $|i\rangle$. Известно, что при изучении ароматических и гетероароматических соединений МО по соображениям симметрии могут быть разделены на π и σ типы. Кроме этого МО могут быть классифицированы по пространственному признаку. Как правило, в сложных молекулах с несколькими функциональными группами можно выделить некоторые фрагменты. Тогда выражение (2) можно записать в виде суммы по этим фрагментам

$$|i\rangle = \sum_k \sum_{A \in k} \sum_{\mu \in A} c_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle. \quad (3)$$

Анализ структуры МО на основе выражения (3) позволяет классифицировать их по степени локализации на определенном фрагменте (фрагментах) молекулы. Наиболее известным типом такой классификации является МО n типа, которые включает, в основном, АО гетероатома с неподеленной парой электронов. Представление о пространственной локализации МО используется, например, при рассмотрении перераспределения электронной плотности (переноса заряда).

Аналогично величина $|A_{ik}|^2$ определяет вклад конфигурации $|i \rightarrow k\rangle$ в формирование волновой функции возбужденного состояния. Зная орбитальную природу и пространственную локализацию МО $|i\rangle$ и $|k\rangle$, можно классифицировать волновую функцию возбужденного электронного состояния по орбитальной природе и возможной локализации на определенном фрагменте (фрагментах) молекулы или молекулярной системы. Классическим примером является локализация волновой функции состояния на разрываемой химической связи при фотолизе молекул.

Приведенная выше классификация волновых функций электронных состояний играет определяющую роль в "правилах отбора" для матричных элементов операторов фотофизических процессов [1]. Отметим, что в выражениях для расчетов матричных элементов нами были в явном виде введены волновые функции взаимодействующих состояний [1,4].

Эффективным квантово-химическим подходом к исследованию многокомпонентных молекулярных систем является их рассмотрение как единой молекулярной системы без деления на отдельные фрагменты – модель "супермолекулы". Именно эта модель была применена для расчетов бимолекулярных систем из несвязанных

молекул D и A. В модели "супермолекулы" взаимодействие фрагментов непосредственно учитывается в гамильтониане молекулярной системы. Таким образом, в результате обычного квантово-химического расчета получается набор синглетных и триплетных состояний бимолекулярной системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В качестве объектов исследования были выбраны бихромофоры, составленные на основе следующих молекул: нафталин, антрацен, паратерфенил, бензофенон, карбазол, ацетофенон и др. Выбранные молекулы хорошо изучены экспериментально и теоретически. Это обеспечивает возможность сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, а, следовательно, корректное воспроизведение в квантово-химических расчетах свойств молекул и соединений на их основе. Были исследованы также соответствующие бимолекулярные системы [1-4].

Были рассчитаны энергетические схемы электронно-возбужденных состояний бихромофоров и бимолекулярных систем и дана теоретическая интерпретация их электронных спектров. Результаты квантово-химических расчетов показали, что в молекулах бихромофоров волновые функции возбужденных электронных состояний, локализованных на одном из молекулярных фрагментов, часто имеют вклады конфигураций $|i \rightarrow k\rangle$, которые локализованы на другом фрагменте. Эти вклады уменьшаются с увеличением расстояния (R) между фрагментами, но могут быть значительными даже на больших расстояниях. Это означает, что электронные состояния в определенной степени делокализованы по всей системе.

Основными результатами квантово-химических исследований переноса энергии в органических соединениях являются следующие:

1. Установлен механизм синглет-синглетного и триплет-триплетного переноса энергии. В обоих случаях перенос энергии осуществляется посредством внутренней конверсии между делокализованными состояниями D и A.

2. Для реализации переноса энергии необходимым условием является делокализация волновых функций для электронных состояний хромофоров.

3. В случае триплет-триплетного переноса энергии необходимым условием для делокализации волновых функций электронных состояний хромофоров является делокализация молекулярных орбиталей хромофоров.

4. Установлена причина разной зависимости k , от расстояния между хромофорами в синглет-синглетном и триплет-триплетном переносе энергии.

5. Влияние относительной ориентации хромофоров не может быть выражено простым аналитическим выражением, как в теории Ферстера. На малом расстоянии между хромофорами взаимное ориентирование влияет несущественно на эффективности переноса энергии. Вследствие этого влияние относительной ориентации хромофоров на эффективность триплет-триплетного переноса энергии не было зарегистрировано в экспериментальных исследованиях. Влияние относительной ориентации хромофоров может маскироваться наличием нескольких каналов переноса энергии.

Заметим, что в вычислительном плане установление зависимости константы скорости переноса энергии от относительной ориентации компонентов не представляет ценности, так как в рамках модели "супермолекулы" учет ориентации происходит автоматически при квантово-химическом расчете бимолекулярной системы. Однако, с точки зрения прогнозирования и создания полимолекулярных систем с заданными оптическими свойствами, установление такой закономерности является актуальным.

ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В БИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМАХ.

Как отмечалось выше, до наших работ ни квантово-химические методы, ни теория электронных переходов в многоатомных молекулах не применялись для анализа электронных состояний и особенностей фотопроцессов в бихромофорных молекулах и системах. Фактически сложилось представление об особом характере переноса энергии электронного возбуждения по отношению к другим фотофизическим процессам в возбужденных молекулах.

Поскольку результаты, полученные нами, конфликтуют с теорией Ферстера, был выполнен анализ этой теории в рамках современной теории электронных переходов [9-11]. Было установлено, что при построении теории Ферстера:

- 1) волновые функции начального и конечного электронных состояний бимолекулярной системы определены неправильно;
- 2) оператор, инициирующий перенос электронной энергии, определен неправильно. Из-за своей природы оператор межмолекулярного взаимодействия не может вызывать электронный переход между чисто спиновыми адиабатическими состояниями.

Константа скорости (вероятность) электронного перехода (k_{if}) вычисляется в первом порядке теории возмущений

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_i | U | \Psi_f \rangle \right|^2 \rho(E_f), \quad (4)$$

где Ψ_i и Ψ_f – электронно-колебательные волновые функции начального и конечного состояний; U – оператор взаимодействия, инициирующего переход (оператор перехода); $\rho(E_f)$ – функция распределения плотности конечных состояний. Для вычисления значения k_{if} в конкретной квантовой системе требуется определить конкретный физический и математический вид всех компонент выражения (4): Ψ , U и $\rho(E_f)$.

Полный электронный гамильтониан бимолекулярной системы, пренебрегая взаимодействием с растворителем, при большом межмолекулярном расстоянии можно представить выражением

$$H = H_D + H_A + H_{DA} + V_{ic} + H_{ST}, \quad (5)$$

где H_D и H_A есть электронные гамильтонианы донора (D) и акцептора (A), H_{DA} – оператор межмолекулярного взаимодействия, V_{ic} – оператор неадиабатичности, H_{ST} – оператор спин-орбитального взаимодействия. При использовании в квантово-химических расчетах модели "супермолекулы" гамильтониан электронной задачи для бимолекулярной системы содержит лишь первые три члена выражения (5). Два последних члена в (5) инициируют безызлучательные электронные переходы (внутри- и межмолекулярные). При взаимодействии системы с внешним электромагнитным полем (полем светового излучения) полный гамильтониан системы будет содержать также оператор электромагнитного поля и оператор взаимодействия молекулы с возбуждающим электромагнитным полем W .

В теории электронных переходов ключевую роль играет процедура приготовления возбужденного электронно-колебательного состояния, в которое молекула переходит в результате взаимодействия с возбуждающим электромагнитным полем [9-11]. Предполагается, что возбуждается только одно электронное состояние, т.е. только для одного электронного состояния молекулы матричный элемент $\langle S_0 | \mathbf{d} | S_i \rangle \neq 0$, где \mathbf{d} – дипольный момент молекулы. В теории Ферстера это ключевое условие приготовления возбужденного состояния молекулярной системы нарушается, так как в ней требуется, чтобы одновременно были отличны от нуля матричные элементы дипольных моментов радиационных переходов и в доноре $\langle S_0^D | \mathbf{d}_D | S_i^D \rangle$ и в акцепторе $\langle S_0^A | \mathbf{d}_A | S_i^A \rangle$. В теории электронных переходов нарушение выше приведенного условия означает, что донор и акцептор будут возбуждаться одновременно, и рассматривать перенос энергии в системе $D^* \rightarrow A^*$ нет смысла.

Рассмотрим проблему переноса энергии с точки зрения общей квантовой теории и теории электронных переходов. Ограничимся случаем синглет-синглетного переноса энергии при большом расстоянии между молекулами. При пренебрежении взаимодействием между молекулами (в выражении (5) $H_{DA}=0$) для любого состояния системы волновая функция имеет вид прямого произведения волновых функций молекул $\Psi_{DA} = \Psi_D(r_D, R_D) \otimes \Psi_A(r_A, R_A)$. Все состояния этой системы соответствуют невозмущенной системе в теории возмущений. С физической точки зрения эта ситуация соответствует полной изолированности подсистем общей системы, т.е. набор состояний системы является просто суммой состояний подсистем. Все свойства полной системы (в том числе, и спектрально-люминесцентные) будут аддитивны по отношению к аналогичным свойствам подсистем. Перенос энергии электронного возбуждения в такой системе может происходить только за счет ре-абсорбции излучения донора молекулой акцептора. Напомним, что волновые функции молекул есть прямые произведения электронной, колебательной и спиновой функций. Учет межмолекулярного взаимодействия ($H_{DA} \neq 0$) изменяет гамильтониан только электронной задачи, так как оператор H_{DA} не содержит взаимодействий, которые включают неадиабатичность или смешивание спиновых состояний. С точки зрения квантовой теории при $H_{DA} \neq 0$ состояния системы должны описываться электронными функциями $\tilde{\Psi}_{DA} = \tilde{\Psi}_{DA}(r_D, r_A, R_D, R_A)$. Однако практические квантово-химические расчеты показывают, что можно по-прежнему классифицировать состояния системы, как набор возмущенных состояний подсистем:

$$\tilde{\Psi}_{nD} = \Psi_{nD} + \sum_m \frac{\langle \Psi_{nD} | H_{DA} | \Psi_{mA} \rangle}{E_{nD} - E_{mA}} \Psi_{mA} = \Psi_{nD} + \sum_m a_{nm} \Psi_{mA} , \quad (6)$$

$$\tilde{\Psi}_{mA} = \Psi_{mA} + \sum_n \frac{\langle \Psi_{mA} | H_{DA} | \Psi_{nD} \rangle}{E_{mA} - E_{nD}} \Psi_{nD} = \Psi_{mA} + \sum_n b_{mn} \Psi_{nD} . \quad (7)$$

Это же показывают и экспериментальные спектры поглощения бимолекулярных систем. Обычно их интерпретируют как почти аддитивные. Нарушение аддитивности свойств системы существенно зависит от величин a_{nm} и b_{mn} , то есть от величины межмолекулярного взаимодействия молекул D и A в соответствующих электронных состояниях и энергетического интервала между ними. Они определяют пространственную делокализацию электронных волновых функций состояний компонент бимолекулярной системы. Для осуществления процесса переноса энергии принципиально важно, что волновые функции электронных состояний бимолекулярной системы теряют строгую пространственную локализацию и, в общем плане, делокализованы по всей системе. Это отчетливо видно при анализе результатов квантово-химических расчетов бимолекулярных систем в модели "супермолекулы" с гамильтонианом (5). В теории Ферстера предполагается, что межмолекулярное взаимодействие молекул D и A включается после возбуждения системы, то есть возбуждаются невозмущенные состояние D. В действительности возбуждаются возмущенные состояния (5). Возмущение (в виде межмолекулярного взаимодействия) возникает как только синтезирована молекула бихромофора или приготовлен бимолекулярный раствор. Это отчетливо регистрируется в спектрах молекул. В предложенном подходе модель описания системы полностью соответствует исходным предположениям теории электронных переходов (в том числе, процедуре приготовления возбужденного состояния), и дальнейшее исследование фотофизики бимолекулярной системы может быть проведено в рамках этой теории.

Для оценки констант скоростей фотофизических процессов в возбужденной молекулярной системе необходимо вычислить матричные элементы $\langle \tilde{\Psi}_{iD} | U | \tilde{\Psi}_{jA} \rangle$, где U - оператор перехода (например, оператор неадиабатичности). Учитывая малую величину H_{DA} полагаем, что $U = U_D + U_A$. Если ограничиться самым нижним возбужденным состоянием молекул (S_1), и обозначить его электронную волновую функцию просто S_D и S_A , то, полагая в (7) $b = -a$, получим

$$\tilde{S}_D = S_D + \frac{\langle S_D | H_{DA} | S_A \rangle}{E_D - E_A} S_A = S_D + a S_A , \quad (8)$$

$$\langle \tilde{S}_D | U | \tilde{S}_A \rangle = \langle S_D | U | S_A \rangle - a \langle S_D | U | S_D \rangle + a \langle S_A | U | S_A \rangle - a^2 \langle S_A | U | S_D \rangle . \quad (9)$$

Первый и последний члены в выражении (9) равны нулю из-за отсутствия перекрытия волновых функций S_D и S_A и свойств операторов неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия. Поэтому, во-первых, матричный элемент (9) будет содержать только мономолекулярные члены и, во-вторых, квадрат матричного элемента (9) и константа скорости безызлучательного перехода будут пропорциональны величине a^2 .

В квантово-химических расчетах вычисляются сразу возмущенные функции (8), которые согласно (1) имеют вид

$$\tilde{S}_D = \sum_{ik \in D} A_{ik} |i \rightarrow k\rangle + \sum_{jl \in A} A_{jl} |j \rightarrow l\rangle . \quad (10)$$

Сопоставляя выражения (8) и (10), легко догадаться, что коэффициенты A_{jl} должны быть в определенной связи с коэффициентами a . Обычно в волновых функциях нижних возбужденных электронных состояний число конфигураций $|i \rightarrow k\rangle$ мало (1÷3). В этом случае, можно положить $a \propto A_{jl}$. Из квантово-химических расчетов следует, что зависимость коэффициента A_{jl} от расстояния между молекулами (R) близка к кривой $R - 3$ [2]. С другой стороны, из общей теории межмолекулярных взаимодействий и из квантово-химических расчетов следует, что

$$a^2 = \left(\langle S_D | H_{DA} | S_A \rangle / (E_D - E_A) \right)^2 = C_{DA} \times (E_D - E_A)^{-2} \times R^{-6}$$

Константа C_{DA} зависит от относительной ориентации молекул D и A, орбитальной природы и мультиплетности взаимодействующих состояний. Экспериментальные данные по переносу энергии и их интерпретация фактически в основном связаны с исследованием именно величины a^2 , т.е. взаимодействию молекул в возбужденных электронных состояниях. На это определенно указывает и тот факт, что используемая

в них терминология для механизма переноса энергии полностью совпадает с терминологией теории межмолекулярных взаимодействий [5, 8].

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФОТОПРОЦЕССЫ В БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЕ

Волновые функции электронных состояний органических соединений можно классифицировать как состояния *плюс* (Ψ^+) и *минус* (Ψ^-) типа, причем основное состояние молекулы S_0 является состоянием *минус* типа [1]. По правилам отбора для оператора M выполняется соотношение:

$$\langle \Psi^+ | M | \Psi^- \rangle \gg \langle \Psi^+ | M | \Psi^+ \rangle, \langle \Psi^- | M | \Psi^- \rangle, \quad (11)$$

если M является одноэлектронным оператором, и

$$\langle \Psi^+ | M | \Psi^- \rangle \ll \langle \Psi^+ | M | \Psi^+ \rangle, \langle \Psi^- | M | \Psi^- \rangle, \quad (12)$$

если M является двухэлектронным оператором.

Операторы внутримолекулярных фотофизических процессов, радиационных и безызлучательных, являются одноэлектронными операторами и для них справедливо соотношение (11). Поэтому, например, радиационные переходы из основного состояния молекулы в состояния *минус* типа являются запрещенными или слабо разрешенными за счет каких-либо взаимодействий, снимающих строгий запрет. Напротив, оператор межмолекулярного взаимодействия содержит двухэлектронные члены, и для него выполняется соотношение (12). Учитывая соотношения (12), можно переписать (8) как

$$\tilde{S}_D^+ = S_D^+ + \sum_m \frac{\langle S_D^+ | H_{DA} | S_{mA}^+ \rangle}{E_D - E_{m\lambda}} S_{mA}^+ + \sum_n \frac{\langle S_D^+ | H_{DA} | S_{nA}^- \rangle}{E_D - E_{n\lambda}} S_{nA}^-. \quad (13)$$

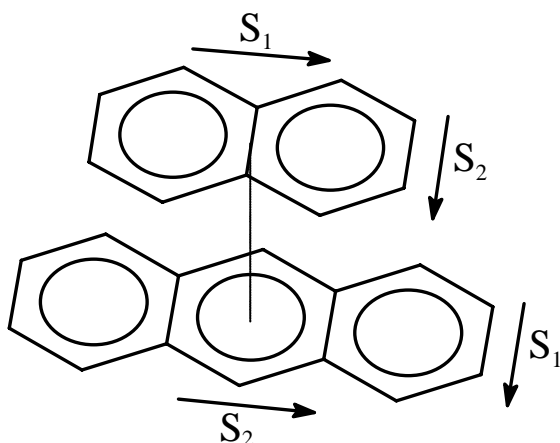


Рис. 1. Взаимное расположение молекул антрацена и нафталина в конформации "сэндвич" и направления моментов переходов $S_0 \rightarrow S_i$.

Рассмотрим влияние симметрии возбужденных электронных состояний на примере системы нафталин – антрацен (Np-An) в конформации "сэндвич" (рис. 1). Будем именовать внутримолекулярными фотопроцессы, которые происходят между состояниями преимущественно локализованные на одном фрагменте системы. На рис. 2 приведено относительное расположение двух нижних $S_{\pi\pi^*}$ состояний в каждой молекуле. Двусторонние стрелки соединяют состояния, для которых, согласно соотношению (12), матричные элементы оператора H_{DA} максимальны. Штриховые и пунктирные стрелки указывают соответственно внутри- и межмолекулярные процессы внутренней конверсии. Два нижних состояния в антрацене имеют симметрию S_1^+ и S_2^- , а в нафталине – S_1^- и S_2^+ , то есть при переходе от нафталина к антрацену состояния разной симметрии инвертируют. В системе Np-An два самых нижних состояния в основном локализованы на молекуле An, а два более высоких – на Np. Для четырех

рассматриваемых состояний, используя выражение (13), можно записать вид возмущенной волновой функции. Предположим, что система возбуждена в состояние

$$\begin{aligned} \tilde{S}_1^-(Np) = & S_1^-(Np) + \frac{\langle S_1^-(Np) | H_{DA} | S_1^+(An) \rangle}{E(S_1^-(Np)) - E(S_1^+(An))} S_1^+(An) + \\ & + \frac{\langle S_1^-(Np) | H_{DA} | S_2^-(An) \rangle}{E(S_1^-(Np)) - E(S_2^-(An))} S_2^-(An). \end{aligned} \quad (14)$$

Кроме внутримолекулярных фотопроцессов, деградация состояния (14) может осуществляться за счет межмолекулярной внутренней конверсии в состояния $\tilde{S}_1^+(An)$ и $\tilde{S}_2^-(An)$ антрацена.

Матричный элемент для процесса межмолекулярной внутренней конверсии $\tilde{S}_1^-(\text{Np}) \rightarrow \tilde{S}_1^+(\text{An})$ записывается в виде

$$\begin{aligned} \langle \tilde{S}_1^-(\text{Np}) | V_{\text{ic}} | \tilde{S}_1^+(\text{An}) \rangle = & \frac{\langle S_1^+(\text{An}) | H_{\text{DA}} | S_2^+(\text{Np}) \rangle}{E(S_1^+(\text{An})) - E(S_2^+(\text{Np}))} \langle S_1^-(\text{Np}) | V_{\text{ic}}(\text{Np}) | S_2^+(\text{Np}) \rangle + \\ & + \frac{\langle S_1^-(\text{Np}) | H_{\text{DA}} | S_2^-(\text{An}) \rangle}{E(S_1^-(\text{Np})) - E(S_2^-(\text{An}))} \langle S_2^-(\text{An}) | V_{\text{ic}}(\text{An}) | S_1^+(\text{An}) \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

а для процесса $\tilde{S}_1^-(\text{Np}) \rightarrow \tilde{S}_2^-(\text{An})$ –

$$\begin{aligned} \langle \tilde{S}_1^-(\text{Np}) | V_{\text{ic}} | \tilde{S}_2^-(\text{An}) \rangle = & \frac{\langle S_2^-(\text{An}) | H_{\text{DA}} | S_2^+(\text{Np}) \rangle}{E(S_2^-(\text{An})) - E(S_2^+(\text{Np}))} \langle S_1^-(\text{Np}) | V_{\text{ic}}(\text{Np}) | S_2^+(\text{Np}) \rangle + \\ & + \frac{\langle S_1^-(\text{Np}) | H_{\text{DA}} | S_1^+(\text{An}) \rangle}{E(S_1^-(\text{Np})) - E(S_1^+(\text{An}))} \langle S_2^-(\text{An}) | V_{\text{ic}}(\text{An}) | S_1^+(\text{An}) \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

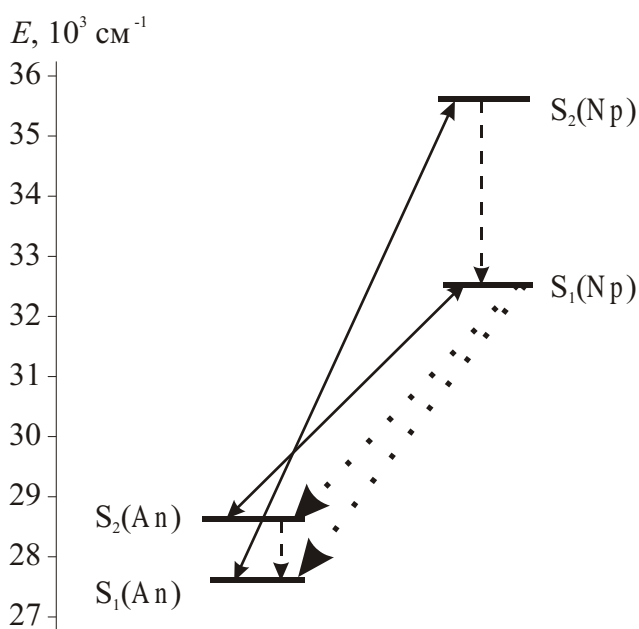


Рис. 2. Схема нижних $S_{\pi\pi^*}$ состояний и процессов внутренней конверсии в системе нафталин – антрацен.

связей. Используемая нами методика оценки константы скорости внутренней конверсии позволяет оценить вклады отдельных связей в осуществлении этого фотопроцесса [1]. Например, в нафталине и антрацене основной вклад во внутреннюю конверсию $S_2 \rightarrow S_1$ вносят СН-связи β -положений молекул. Анализируя аналогичные величины при расчете выражений (10), (11), можно установить вклады отдельных слагаемых в осуществлении межмолекулярного фотопроцесса.

Канал конверсии	R			
	3.5	5.0	10.0	15.0
$k(\tilde{S}_1^-(\text{Np}) \rightarrow \tilde{S}_1^+(\text{An}))$	1.11×10^{10}	2.60×10^9	4.62×10^7	4.39×10^6
$k(\tilde{S}_1^-(\text{Np}) \rightarrow \tilde{S}_2^-(\text{An}))$	1.38×10^8	4.35×10^8	1.77×10^5	2.38×10^4

Таблица 1. Рассчитанные константы скорости межмолекулярной внутренней конверсии (s^{-1}) в системе нафталин-антрацен при различном расстоянии между молекулами, R (Å), в конформации "сэндвич".

Из выражений (15) и (16) видно, что:

- 1) Слагаемые матричных элементов являются произведениями матричных элементов оператора межмолекулярного взаимодействия и оператора внутренней конверсии. Причем матричные элементы оператора внутренней конверсии определены на невозмущенных волновых функциях состояний одной компоненты системы (либо D, либо A). Т.е. собственно межмолекулярный фотопроцесс происходит на "мономолекулярном уровне". При этом также ясно, что ориентационный фактор связан с матричными элементами оператора межмолекулярного взаимодействия;
- 2) Все слагаемые соответствуют "разрешенным" по симметрии процессам внутренней конверсии;
- 3) "Запрещенный" по симметрии переход $\tilde{S}_1^-(\text{Np}) \rightarrow \tilde{S}_2^-(\text{An})$ содержит "запрещенные" по симметрии матричные элементы оператора межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, правило отбора (11) выполняется и для межмолекулярных фотопроцессов;
- 4) Известно, что в процессе внутренней конверсии активными являются валентные колебания СН-

В таблице приведены рассчитанные константы скорости межмолекулярной внутренней конверсии при различном расстоянии между молекулами в конформации "сэндвич". Из результатов расчетов видно, что межмолекулярная внутренняя конверсия в данном случае происходит по обоим возможным каналам. Хотя и с разной скоростью. При этом в конверсии $\tilde{S}_1^-(\text{Np}) \rightarrow \tilde{S}_1^+(\text{An})$ активными являются СН-связи β -положений нафталина, в канале $\tilde{S}_1^-(\text{Np}) \rightarrow \tilde{S}_2^-(\text{An})$ - СН-связи β -положений антрацена. Отсюда следует, что в выражениях (10) и (11) равны нулю соответственно второе и первое слагаемые. Если использовать выражение для ориентационного фактора из теории Ферстера, то для матричных элементов оператора H_{DA} в выражении (15) он равен единице, а в выражении (16) – нулю.

Подобный анализ (с теми же основными выводами) можно провести и для межмолекулярной интеркомбинационной конверсии. При этом нужно иметь ввиду, что, как показано в [1], при больших расстояниях между молекулами взаимодействием триплетных состояний можно пренебречь, т.е. $\tilde{T} = T$. Это, в частности, приводит к невозможности осуществления межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения на больших расстояниях в системе триплетных состояний.

Однако межмолекулярное взаимодействие D и A влияет не только на межмолекулярные фотопроцессы, но изменяет и вероятности внутримолекулярных фотопроцессов. Например, межмолекулярное взаимодействие влияет на деградацию S_1 состояния антрацена. Матричный элемент для излучения (флуоресценции) имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \tilde{S}_1^+(\text{An}) | \mathbf{d} | S_0(\text{An}) \rangle &= \langle S_1^+(\text{An}) | \mathbf{d}(\text{An}) | S_0(\text{An}) \rangle + \\ &+ \frac{\langle S_1^+(\text{An}) | H_{\text{DA}} | S_1^-(\text{Np}) \rangle}{E(S_1^+(\text{An})) - E(S_1^-(\text{Np}))} \langle S_1^-(\text{Np}) | \mathbf{d}(\text{Np}) | S_0(\text{Np}) \rangle + \\ &+ \frac{\langle S_1^+(\text{An}) | H_{\text{DA}} | S_2^+(\text{Np}) \rangle}{E(S_1^+(\text{An})) - E(S_2^+(\text{Np}))} \langle S_2^+(\text{Np}) | \mathbf{d}(\text{Np}) | S_0(\text{Np}) \rangle, \end{aligned}$$

где \mathbf{d} – оператор дипольного момента молекулы. Аналогичные выражения получаются для безызлучательных переходов. Из этих выражений следует, что вероятности внутримолекулярных фотопроцессов (в D или в A) будут изменяться - увеличиваться или уменьшаться - под влиянием второй компоненты молекулярной системы. В работе [12] было сделано предположение о тушении флуоресценции антрацена в контактных комплексах с нафталином за счет межмолекулярного $S \rightarrow T$ переноса энергии возбуждения. Однако расчеты констант скоростей межмолекулярной интеркомбинационной конверсии в системе нафталин-антрацен показали, что эти величины очень малы даже в контактных структурах комплексов. Как было показано в [3], причиной тушения флуоресценции является уменьшение скорости $S_1 \rightarrow S_0$ излучения и увеличение скорости $S_1 \rightarrow T$ в самом антраcene под влиянием взаимодействия с нафталином.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, согласно представленным выше результатам процесс переноса энергии электронного возбуждения в сложных органических соединениях (или системах) происходит по следующей схеме $\tilde{\Psi}_D^* \rightarrow \tilde{\Psi}_A^*$. При этом начальное и конечное состояния являются возмущенными состояниями компонент системы. Возмущение состояний системы за счет межмолекулярного взаимодействия компонент (или фрагментов бихромофорной молекулы) не вызывает электронный переход, но является необходимым условием осуществления таких переходов между состояниями локализованными преимущественно на разных компонентах. Сам электронный переход инициируется традиционными для фотофизических процессов возмущениями: неадиабатичностью и спин-орбитальным взаимодействием. Это означает, что для описания и оценки фотопроцессов в бимолекулярной (поликомпонентной) системе достаточно средств и возможностей теории электронных переходов в многоатомных молекулах. Особенности явления переноса энергии состоят лишь в "пространственном" осуществлении этого процесса. Одновременное наблюдение люминесценции донора и акцептора есть следствие нарушения хорошо известного правила Каша.

Представленные результаты исследования фотопроцессов в бимолекулярных системах, являются, на наш взгляд, первым случаем, когда правильно построенная квантово-химическая модель изучения фотоники конкретных соединений позволила дать правильное теоретическое описание этих фотопроцессов. Важную роль в этом сыграло то обстоятельство, что волновые функции состояний, рассчитанные с помощью современных

квартово-химических методов, не являются абстрактной субстанцией теоретических концепций, а имеют конкретный анализируемый вид.

Отметим, что и теория Ферстера, и квантово-химический подход анализируют чисто бимолекулярный процесс, а поэтому наработанные за прошедшие годы зависимости (методики) для обработки результатов экспериментов в реальных макроскопических условиях сохраняют свою научную и практическую ценность.

В тоже время, очевидно, что собственно межмолекулярный перенос энергии возбуждения есть лишь частный случай влияния межмолекулярного взаимодействия на спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства органических соединений. Выражения для возмущенных волновых функций электронных состояний являются общими и могут быть применены при изучении любой бимолекулярной (полимолекулярной) системы. Например, с использованием разработанного подхода может быть исследована система молекула – растворитель. Существенной трудностью теоретического изучения молекулярных систем, особенно в растворах, является отсутствие достаточно достоверных данных по пространственной структуре таких систем (например, в первой координационной оболочке исследуемой молекулы). Тем не менее, мы полагаем, что разработка моделей систем, рассчитанные спектрально-люминесцентные характеристики которых наиболее полно согласуются с набором соответствующих экспериментальных данных, поможет в преодолении указанной трудности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке научной программы “Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России” (Физика атомов и молекул).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. *Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений*. Новосибирск: Наука, 1997. 232с.
- [2] Артюхов В.Я., Майер Г.В., *Ж. физ. химии*. 2001. Т. 75. № 6. С. 1143.
- [3] Помогаев В.А., Артюхов В.Я., *Ж. прикладной спектроскопии*, 2001. Т. 68. № 2. С. 192.
- [4] Артюхов В.Я., Майер Г.В., *Ж. прикладной спектроскопии*, 2002. Т. 69. № 2. С. 172.
- [5] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А., *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. Л.: Наука, 1977. 311с.
- [6] Förster Th. *Z. Naturforsch.* 1949. V. 4a, No. 50. P. 321.
- [7] Dexter D.L., *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. P. 836.
- [8] Speiser S., *Chem. Rev.* 1996. V. 96. No. 6. P. 1953.
- [9] Vixon M., Jortner J. *J. Chem. Phys.* 1968. V.48. P.715.
- [10] Plotnikov V.G., *Int. J. Quantum Chemistry*. 1979. V. 16. P. 527.
- [11] Медведев Э.С., Ошеров В.И., *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*. - М.: Наука, 1983, 280с.
- [12] Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б., *Опт. и спектр.* 1970. Т. 28. Вып. 3. С. 601.