

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФОТОПРОЦЕССЫ
В БИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМАХ**

В. Я. Артюхов*, Г. В. Майер

УДК 535.37:539.194

Сибирский физико-технический институт им. В. Д. Кузнецова
при Томском государственном университете, Россия,
634050, Томск, пл. Новособорная, 1; e-mail: artvic@phys.tsu.ru

(Поступила 4 января 2001)

Приведены результаты и выводы квантово-химического исследования переноса энергии в органических молекулах и системах. Проведен критический анализ теории Ферстера для описания переноса энергии с позиций современной теории безызлучательных переходов и показана ошибочность основных положений теории Ферстера. Предложен новый вариант механизма переноса электронной энергии на основе теории электронных переходов и квантовой механики молекул. Показано, что взаимодействие молекул донора и акцептора возмущает электронные состояния изолированных молекул еще до момента возбуждения молекулы донора. Характерной особенностью проявления межмолекулярного взаимодействия является пространственная делокализация волновых функций электронных состояний взаимодействующих молекул, что приводит к возможности протекания обычных фотофизических процессов с участием электронных состояний разных молекул бимолекулярной системы. В экспериментальных исследованиях результат межмолекулярного безызлучательного перехода регистрируется как свидетельство пространственного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы донора к молекуле акцептора.

Ключевые слова: электронно-возбужденные состояния, фотопроцессы, перенос энергии, квантовая химия, органические соединения.

Введение. Явление переноса энергии электронного возбуждения, в котором принимают участие органические молекулы, давно привлекает внимание исследователей. Первые работы в этом направлении появились в 20-е гг. XX в. Основные исследования этого явления до 40-х гг. были сделаны Ж. и Ф. Перренами. Большой вклад в изучение переноса энергии возбуждения внесли российские исследователи: С. И. Вавилов, Б. Я. Свешников, П. П. Феофилов, А. Н. Теренин, М. Д. Галанин, В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова [1].

В ходе экспериментальных исследований установлены основные эмпирические закономерности и предложены феноменологические модели описания процесса переноса энергии. Квантово-механическая теория переноса энергии в конденсированной среде для молекул с широкими спектрами была разработана Т. Ферстером [1–3]. Предполагалось, что перенос энергии происходит благодаря слабому диполь-дипольному взаимодействию между донором (D) и акцептором (A) электронной энергии. В 1953 г. теория Ферстера была обобщена в работе Д. Декстера [4] на случаи мультипольных и обменных взаимодействий (для простоты будем использовать название “теория Ферстера”). Дальнейшее ее развитие состояло в учете макроскопических аспектов явления.

Напомним, что в теории Ферстера рассматривается перенос энергии в бимолекулярной системе. Однако она широко применяется для бихромофорных молекул [1, 5]. При этом перенос энергии между хромофорными группами считается особым случаем межмолекулярного переноса, при котором D и A все время находятся близко друг от друга. Заметим, что именно бихромофоры представляют основной интерес для практики. В лазерных активных 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 [6].

В любой многоатомной молекуле после поглощения кванта света происходят фотофизические процессы преобразования энергии возбуждения. Вполне естественно предположить, что процесс переноса энергии в молекулах бихромофоров реализуется посредством одного из них. Поэтому главная идея нашего

** Доложено на пленарном заседании Международной конференции по люминесценции 17–19 октября 2001 г., Москва, Россия.

подхода к изучаемой проблеме состоит в оценке и анализе фотофизических процессов, происходящих в таких молекулах. К началу нашей работы отсутствовали квантово-химические исследования бихромофорных молекулярных систем и теоретические оценки эффективности фотопроцессов в них. Методики квантово-химического исследования бихромофорных систем и оценки констант скоростей фотопроцессов описаны в разделе 1. Основные результаты исследований переноса электронной энергии возбуждения в органических соединениях и в бимолекулярных системах на их основе представлены в разделе 2.

Результаты наших исследований переноса энергии хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Однако механизм переноса энергии в рамках квантово-химического подхода не совпадает с механизмом, следующим из теории Ферстера. Более того, установлены случаи переноса энергии, противоречащие теории Ферстера. Так как использованный нами подход основан на теории электронных переходов (в том числе безызлучательных), проведен критический анализ теории Ферстера с точки зрения современной теории электронных переходов, основные результаты которого изложены в разделе 3. В разделе 4 предложено теоретическое описание переноса энергии в органических молекулах (и системах), которое полностью согласуется с основными положениями теории электронных переходов, теории межмолекулярных взаимодействий и квантовой механики молекул (квантовой химии). Показано, что собственно теория Ферстера описывает основные закономерности взаимодействия возбужденных молекул в бимолекулярной системе.

1. Методы расчета и основные определения. Известно, что спектрально-люминесцентные свойства существенно зависят от электронного строения молекул, для теоретического исследования которого используются современные методы квантовой химии. Применение квантово-химических подходов позволяет успешно решать многие аспекты фундаментальной проблемы “структура—свойство” для многоатомных молекул. Квантово-химические расчеты бихромофорных молекул и бимолекулярных систем выполнялись на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием со специальной спектроскопической параметризацией [7]. Метод разработан для корректного расчета спектрально-люминесцентных свойств многоатомных органических молекул и за прошедшие годы интенсивно и успешно использовался для исследования фотофизических и фотохимических свойств многоатомных органических молекул, в том числе лазерных красителей [6].

Традиционно волновые функции возбужденных электронных состояний Ψ_p представляются 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); 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, исходя из симметрии, могут быть разделены на π - и σ -типы. Кроме того, МО могут быть классифицированы по пространственному признаку. Как правило, в сложных молекулах с несколькими функциональными группами можно выделить некоторые фрагменты. Тогда выражение (2) запишем 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 (3) позволяет классифицировать их по степени локализации на определенном фрагменте (фрагментах) молекулы. Наиболее известный тип такой классификации — МО n -типа, которые включают 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. Такой анализ показывает, например, что хорошо известная “бензольная” полоса поглощения производных бензола соответствует оптическому переходу в состояние, волновая функция которого локализована на фенильном фрагменте этих соединений. Другой классический пример — локализация

волновой функции состояния на разрываемой химической связи при фотолизе молекул.

После расчета энергий и волновых функций электронных состояний проводилась оценка констант скоростей фотофизических процессов. Константа скорости излучения k_r рассчитывалась по формуле:

$$k_r(S_i \rightarrow S_0) = 2^{-1/2} f(S_i \rightarrow S_0) E^2(S_i \rightarrow S_0), \quad (4)$$

где $f(S_i \rightarrow S_0)$ — сила осциллятора; $E(S_i \rightarrow S_0)$ — энергия электронного перехода $S_i \rightarrow S_0$.

Константа скорости внутренней конверсии k_{ic} оценивалась согласно [6]. Константа скорости интеркомбинационной (синглет-триплетной) конверсии k_{ST} определялась на основе расчетов матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия согласно [6], причем расчет матричных элементов для электронных состояний π^* -типа проводился с учетом многоцентровых интегралов, вычисляемых в базисе гауссовых АО. Заметим, что качественный скачок в понимании особенностей протекания фотофизических процессов в бихромофорных молекулах произошел после того, как в выражение для оценки константы скорости внутренней конверсии в явном виде ввели волновые функции взаимодействующих состояний [8]. Приведенная выше классификация волновых функций электронных состояний играет определяющую роль в “правилах отбора” для матричных элементов операторов фотофизических процессов [6].

Выражение

$$\gamma_f = k_r / (k_r + k_{ic} + k_{ST}) \quad (5)$$

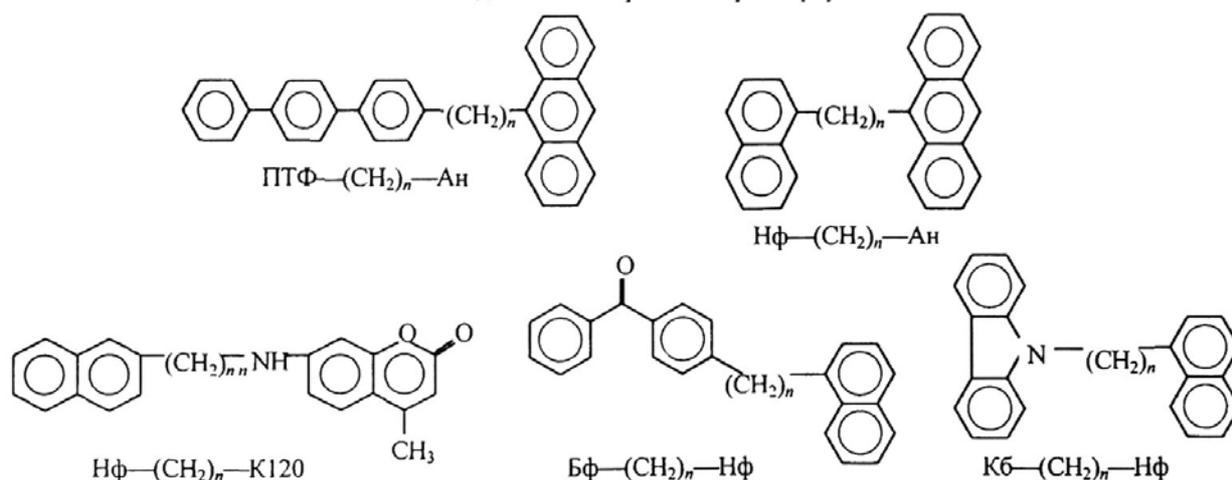
определяет квантовый выход флуоресценции γ_f из любого электронного состояния при отсутствии фотохимических превращений. Фактически в (5) вместо k_r , k_{ic} , k_{ST} должны стоять суммы соответствующих констант скоростей переходов на все электронные состояния, расположенные по энергии ниже данного состояния. Согласно правилу Каша, большинство многоатомных молекул флуоресцирует обычно из нижнего по энергии возбужденного электронного состояния S_1 . Это означает, что для электронных состояний S_i ($i > 1$) знаменатель в выражении (5) больше числителя на несколько порядков. В бихромофорных молекулах (или системах) при соответствующих условиях достоверно регистрируется флуоресценция как донорного, так и акцепторного фрагмента молекулы бихромофора. Причиной этого обычно считают безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору энергии. Тогда выражение (5) для S_1 -состояния донора можно представить в виде

$$\gamma(S_{1D}) = k_r(S_{1D}) / (k_r(S_{1D}) + k_{ic} + k_{ST} + k_t), \quad (6)$$

где k_t — константа скорости безызлучательного переноса энергии. Напомним, что знаменатель в (5) — константа скорости деградации (распада) k_d флуоресцентного состояния S_{1D} донора, $\tau_{1D} = 1/k_d$ — естественное время жизни этого состояния.

Перенос энергии электронного возбуждения между несвязанными молекулами — это бимолекулярный процесс с участием двух молекул — донора и акцептора энергии. Одним из эффективных квантово-химических подходов к исследованию многокомпонентных молекулярных систем является их рассмотрение как единой молекулярной системы без разделения на отдельные фрагменты — модель “супермолекулы”. Именно эта модель 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. Отметим, что в состав “супермолекулы” может входить и растворитель.

2. Квантово-химическая модель исследования переноса электронной энергии в органических соединениях. В качестве объектов исследования выбраны бихромофоры

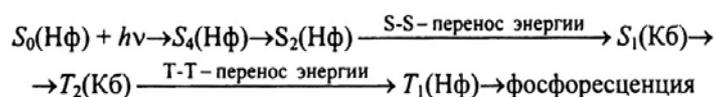


составленные на основе следующих молекул: нафталина (Нф), антрацена (Ан), кумарина 120 (К120), партерфенила (ПТФ), бензофенона (Бф), карбазола (Кб). Эти молекулы хорошо изучены экспериментально и теоретически, что обеспечивает возможность сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, а следовательно, корректное воспроизведение в квантово-химических расчетах свойств как самих молекул, так и соединений на их основе — бихромофоров. Исследовались также соответствующие бимолекулярные системы.

Для всех изученных доноров энергии выполняется правило Ермолаева—Свешниковой $k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0) \ll \sum_p k_{ST}(S_1 \rightarrow T_p)$, т. е. в изолированной молекуле основной безызлучательный канал распада флуоресцентного состояния — процесс интеркомбинационной конверсии.

Для выбранных молекул и бимолекулярных систем результаты квантово-химических расчетов показали [6, 9—11], 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 молекуле. Рассчитаны энергетические схемы электронно-возбужденных состояний бихромофоров и бимолекулярных систем и дана теоретическая интерпретация их электронных спектров. Проведены численные оценки значений констант скоростей фотофизических процессов. Проанализирован механизм переноса энергии и получены численные значения константы скорости переноса энергии.

Как пример, на рис. 1 представлены рассчитанные константы скоростей фотопроцессов в бихромофоре на основе нафталина и карбазола. Приведены константы скоростей для наиболее важных в данном случае электронных переходов. Анализ этих констант показывает, что наиболее вероятен путь преобразования (релаксации) энергии при возбуждении в состояние S_4



Таким образом, при данном возбуждении в молекуле два процесса внутренней конверсии ($S_2(\text{Нф}) \rightarrow S_1(\text{Кб})$ и $T_2(\text{Кб}) \rightarrow T_1(\text{Нф})$) будут приводить к переносу энергии между фрагментами бихромофорной молекулы. Остальные фотопроцессы происходят между состояниями, локализованными на одном фрагменте бихромофора. Исследованы особенности механизмов синглет-синглетного и триплет-триплетного переноса энергии. В рамках предложенной модели изучена зависимость константы скорости переноса энергии от взаимной ориентации и расстояния между донором и акцептором энергии.

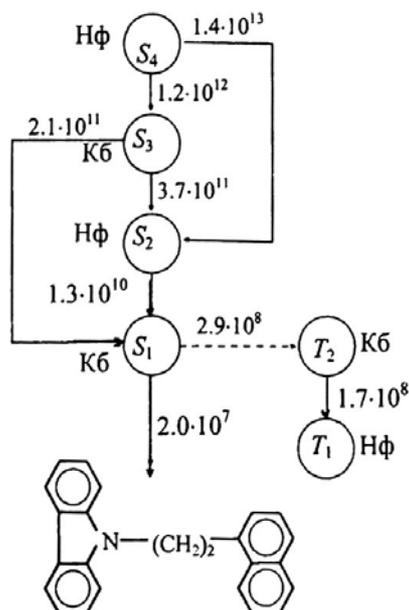


Рис. 1. Рассчитанные константы скоростей фотопроцессов (в с^{-1}) в бихромофоре Кб— $(\text{CH}_2)_2$ —Нф. Обозначения Нф или Кб рядом с номером электронного состояния показывают преимущественную локализацию волновой функции состояния на данном фрагменте молекулы

При соединении индивидуальных молекул цепочкой атомов в молекулу бихромофора появляется возможность перераспределения электронной плотности между фрагментами бихромофорной молекулы. Для изучения этого явления в бихромофорах условно выделены три фрагмента: донорный фрагмент, соединяющий метиленовый мостик и акцепторный фрагмент. Рассчитаны эффективные заряды на фрагментах (как сумма по всем атомам фрагмента) в возбужденных состояниях и их изменение относительно основного состояния. Анализируя рассчитанные распределения заряда по фрагментам в каждом определенном типе молекул бихромофоров, можно проследить и некоторые общие закономерности. Например, в большинстве изученных бихромофоров заряд на метиленовом мостике остается практически неизменным во всех состояниях.

Характер распределения заряда по фрагментам в большой степени зависит от типа атомов, составляющих молекулы бихромофоров. Если проанализировать соответствие локализации электронной плотности и локализации состояний по фрагментам, то обнаруживается следующая зависимость: в бихромофорах с чисто ароматическими фрагментами тот фрагмент, на котором локализовано данное состояние, имеет больший отрицательный эффективный заряд независимо от взаимной ориентации фрагментов и длины мостика. Эта зависимость нарушается в бихромофорах, которые в одном из фрагментов имеют гетероатомы (атомы азота N и кислорода O). В таких бихромофорах изменение зарядов на фрагментах имеет неоднозначный характер: зависит и от длины соединяющего мостика, и от геометрии (взаимного расположения фрагментов) молекул. Таким образом, если электронная энергия всегда переносится от D к A, то в отношении переноса электронной плотности это справедливо только для бихромофоров, состоящих из чисто ароматических фрагментов. Следовательно, направление процесса переноса энергии в бихромофорных системах не коррелирует однозначно с направлением переноса заряда между D и A.

Анализ результатов расчетов показал, что все выводы, сделанные относительно механизма переноса энергии в бихромофорах, справедливы и для случая переноса энергии в молекулярных смесях.

Основные результаты наших квантово-химических исследований переноса энергии в органических соединениях следующие [6, 9—11].

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 электронных состояний хромофоров.

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

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

5. Перенос энергии не связан непосредственно с переносом электронной плотности (заряда) между хромофорами.

6. Влияние связывающего моста на эффективность переноса энергии в бихромофорных молекулах несущественно в случае синглет-синглетного переноса и играет решающую роль в случае триплет-триплетного переноса энергии (влияние растворителя на перенос энергии в бихромофорных системах аналогичное).

7. Влияние относительной ориентации хромофоров не может быть описано простым аналитическим выражением, как в теории Ферстера. На малом расстоянии между хромофорами взаимное ориентирование сказывается несущественно на эффективности переноса энергии. Вследствие этого влияние относительной ориентации хромофоров на эффективность триплет-триплетного переноса энергии не обнаружено при экспериментальных исследованиях. Оно может маскироваться из-за наличия 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 актуально. Полагаем, что, возможно, для этого будет полезным приближение “локальной плотности зарядов” [12].

3. Критический анализ теории Ферстера. При исследовании бихромофорных систем, содержащих ароматические молекулы, установлено, что величина ориентационного фактора в теории Ферстера часто не согласуется с экспериментальными данными по переносу энергии при строго определенной относительной ориентации молекул D и A [13].

Теория Ферстера часто не позволяет однозначно определить тип механизма переноса энергии: обменно-резонансный или индуктивно-резонансный (согласно принятой в ней классификации). Поэтому в по-

следние 15 лет делаются многочисленные попытки модифицировать теорию Ферстера. Кроме обменно-резонансного механизма для бихромофоров постулированы ориентационно-зависимый обменный, суперобменный, с участием химических связей мостика и другие механизмы (orientational-dependent exchange interaction, super exchange, and through-bond interaction) [4]. Создается впечатление, что для каждого нового класса бихромофорных молекул придется вводить новый механизм переноса энергии.

С исторической точки зрения напомним, что ряд основных положений теории Ферстера был изложен Г. Гельманом в его известной монографии [14]: вид волновых функций, оператор, условие резонанса, границы применимости мультипольного разложения оператора межмолекулярного взаимодействия в ряд Тейлора. Отметим также, что в [14] правильно подчеркнуто, что теоретическая интерпретация переноса энергии должна основываться на положениях трех областей физики молекул: квантовой механики молекул, теории межмолекулярных взаимодействий возбужденных молекул и теории оптических переходов. Все эти области молекулярной физики в середине 30-х гг. находились в процессе становления. Это положение сохранилось и в конце 40-х гг., когда Ферстер сформулировал свою теорию.

В рассмотрении Гельмана критическим моментом было достижение резонанса энергии в начальном и конечном состоянии системы. Рассматривались чисто электронные функции, что согласуется и с современной теорией межмолекулярного взаимодействия. Энергетический резонанс с такими функциями возможен лишь в димерной системе. Ферстер принципиально изменил ситуацию. Он классифицировал перенос энергии как процесс между электронно-колебательными (вибронными) состояниями. Это рассмотрение согласуется с современной теорией электронных переходов. Однако Ферстер сохранил в качестве оператора перехода оператор межмолекулярного взаимодействия.

С появлением электронно-вычислительных машин во всех областях молекулярной физики, упомянутых выше, в 50—60 гг. был достигнут значительный прогресс, который, однако, не повлиял на развитие теории переноса энергии. Даже разработка квантово-химических методов, позволяющих достоверно рассчитывать волновые функции возбужденных состояний молекул, не привела к использованию их при исследовании переноса энергии в бихромофорах, которые с середины 60-х гг. стали основными объектами изучения этого процесса. Как отмечалось выше, до наших работ ни квантово-химические методы, ни теория электронных переходов в многоатомных молекулах фактически не применялись для анализа электронных состояний и особенностей фотопроцессов в бихромофорных молекулах и системах. К этому времени сложилось представление об особом характере переноса энергии электронного возбуждения по отношению к другим фотофизическим процессам в возбужденных молекулах.

Поскольку полученные нами результаты конфликтуют с теорией Ферстера, мы проанализировали ее в рамках современной теории электронных переходов [15, 16]. Установлено, что при построении теории Ферстера волновые функции начального и конечного электронных состояний бимолекулярной системы определены неправильно; оператор, инициирующий перенос электронной энергии, определен неправильно. В силу своей природы оператор межмолекулярного взаимодействия не может вызвать электронный переход между чисто спиновыми адиабатическими состояниями.

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

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_i | U | \Psi_f \rangle|^2 \rho(E_f), \quad (7)$$

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 (7): Ψ , U и $\rho(E_f)$. В теории электронных переходов [17—19] выражение (7) является не исходным постулатом, а результатом достаточно сложной физико-математической процедуры исследования временной эволюции нестационарного начального состояния. Некоторые выводы относительно проблемы переноса энергии в бимолекулярной системе можно сделать непосредственно из анализа выражения (7). Волновые функции начального и конечного состояний описывают возбужденные электронные состояния системы. Если оператор не содержит спиновых переменных, то возможен электронный переход только между состояниями одинаковой мультиплетности. Используемый в теории Ферстера оператор межмолекулярного взаимодействия не зависит от спиновых переменных и поэтому не может инициировать электронный переход (перенос энергии) между состояниями разной мультиплетности.

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

$$H = H_D + H_A + H_{DA}, \quad (8)$$

где H_D и H_A — электронные гамильтонианы донора и акцептора; H_{DA} — оператор межмолекулярного взаимодействия. 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 .

Традиционно в теории электронных переходов рассматривается процедура приготовления возбужденного электронно-колебательного состояния, в которое молекула переходит в результате взаимодействия с возбуждающим электромагнитным полем [17—19]. Причем предполагается, что возбуждается только одно электронное состояние, т. е. лишь для одного электронного состояния молекулы матричный элемент $\langle S_0 | W | S_i \rangle \neq 0$. В более известных обозначениях это означает, что не равен нулю только матричный элемент $\langle S_0 | \mathbf{d} | S_i \rangle$, где \mathbf{d} — дипольный момент молекулы. В теории электронных переходов указанное условие является ключевым для приготовления возбужденного состояния $|S_i\rangle$ и именно оно нарушается в теории Ферстера, где требуется одновременное отличие от нуля матричных элементов 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 Ферстера это основа диполь-дипольного механизма переноса энергии. Причем именно разрешенный оптический переход в акцепторе — необходимое условие триплет-синглетного переноса энергии на большое расстояние [3]. В теории электронных переходов нарушение вышеприведенного условия означает, что донор и акцептор будут возбуждаться одновременно и рассматривать перенос энергии в системе $D^* \rightarrow A^*$ нет смысла.

4. Новая теория переноса энергии в бихромовых системах. Рассмотрим проблему переноса энергии с точки зрения общей квантовой теории и теории электронных переходов [17—19]. Ограничимся случаем синглет-синглетного переноса энергии при большом расстоянии между молекулами. При пренебрежении взаимодействием между молекулами (в выражении (8) $H_{DA} = 0$) для любого состояния системы волновая функция имеет вид прямого произведения волновых функций молекул

$$\Psi_{DA} = \Psi_D(r_D, R_D) \otimes \Psi_A(r_A, R_A). \quad (9)$$

Все состояния этой системы соответствуют невозмущенной системе в теории возмущений. С физической точки зрения такая 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 реабсорбции 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 общая электронная волновая функция системы в этом случае не может быть представлена в виде (9). Возникают новые состояния системы с электронными функциями $\tilde{\Psi}_{DA} = \tilde{\Psi}_{DA}(r_D, r_A, R_D, R_A)$. Однако квантово-химические расчеты показывают, что можно по-прежнему классифицировать состояния системы как набор возмущенных состояний подсистем:

$$\tilde{\Psi}_{nD} = \Psi_{nD} + \sum_m \frac{\langle \Psi_{nD} | H_{DA} | \Psi_{mA} \rangle}{E_{nD} - E_{mA}} \Psi_{mA} = \Psi_{nD} + \sum_m a_{nm} \Psi_{mA}, \quad (10)$$

$$\tilde{\Psi}_{mA} = \Psi_{mA} + \sum_n \frac{\langle \Psi_{mA} | H_{DA} | \Psi_{nD} \rangle}{E_{mA} - E_{nD}} \Psi_{nD} = \Psi_{mA} + \sum_n b_{mn} \Psi_{nD}. \quad (11)$$

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} , т. е. от величины межмолекулярного взаимодействия молекул D и A в соответствующих электронных состояниях и энергетического интервала между ними. Для осуществления процесса переноса энергии принципиально важно, что волновые функции электронных состояний бимолекулярной системы теряют строгую пространственную локализацию и, в общем случае, делокализованы по всей системе. Это отчетливо видно при анализе результатов квантово-химических расчетов бимолекулярных систем в модели “супермолекулы” с гамильтонианом (8). Именно пространственная делокализация электронных волновых функций состояний компонент бимолекулярной системы является необходимым условием осуществления в ней межмолекулярных фотофизических процессов.

Укажем еще одну принципиальную ошибку исследования процесса переноса энергии согласно теории Ферстера (в том числе при классическом рассмотрении). Предполагается, что межмолекулярное взаимодействие молекул D и A включается после возбуждения системы, т. е. возбуждаются невозмущенные

состояния (9). В действительности возбуждаются возмущенные состояния (10) и (11), а не состояния (9). Возмущение в виде межмолекулярного взаимодействия возникает сразу после синтеза молекулы бихромофора или приготовления бимолекулярного раствора. Это отчетливо регистрируется в спектрах молекул. В таком подходе предлагаемая модель 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. Отметим, что в принципиальном плане любой электронный переход между электронно-колебательными состояниями системы сопровождается переносом энергии и является резонансным с точки зрения закона сохранения энергии системы.

Согласно общей теории электронных переходов для оценки констант скоростей фотофизических процессов в возбужденной молекулярной системе необходимо вычислить матричные элементы $\langle \tilde{\Psi}_D | U | \tilde{\Psi}_{jA} \rangle$, где U — оператор перехода (например, оператор неадиабатичности). Учитывая малую величину H_{DA} , полагаем, что $U = U_D + U_A$. Для простоты дальнейшего рассмотрения ограничимся самым нижним возбужденным состоянием молекул, т. е. состоянием S_1 , и будем обозначать его электронную волновую функцию S_D и S_A . Тогда, используя выражения (8), (9) и ограничиваясь выражениями для S_D , полагая в (11) $b = -a$, получим

$$\tilde{S}_D = S_D + \frac{\langle S_D | H_{DA} | S_A \rangle}{E_D - E_A} S_A = S_D + a S_A, \quad (12)$$

$$\langle \tilde{S}_D | U | \tilde{S}_A \rangle = \langle S_D | U | S_A \rangle - a \langle S_D | U | S_D \rangle + a \langle S_A | U | S_A \rangle - a^2 \langle S_A | U | S_D \rangle. \quad (13)$$

Первый и последний члены в выражении (13) 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 (13) будет содержать только мономолекулярные члены и, во-вторых, квадрат матричного элемента (13) и константа скорости безызлучательного перехода будут пропорциональны величине a^2 .

В квантово-химических расчетах сразу вычисляются возмущенные функции (9), которые, согласно (1), имеют вид

$$\tilde{S}_D = \sum_{ik \in D} A_{ik} |i \rightarrow k\rangle + \sum_{jl \in A} A_{jl} |j \rightarrow l\rangle. \quad (14)$$

Из анализа выражения (14) видно, что коэффициенты A_{jl} должны быть в определенной связи с коэффициентами a в выражении (10). Обычно в волновых функциях нижних возбужденных электронных состояний число конфигураций $|i \rightarrow k\rangle$ мало (1—3). В этом случае можно положить $a \propto A_{jl}$. Согласно квантово-химическим расчетам зависимость коэффициента A_{jl} от расстояния между молекулами R близка к кривой R^{-3} [16]. Из общей теории межмолекулярных взаимодействий [20] и квантово-химических расчетов следует, что

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

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 связаны в основном с исследованием именно величины a^2 , т. е. взаимодействием 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 (см. раздел 3).

Приведенное выше рассмотрение, конечно, упрощенное. Например, не все конфигурации $|j \rightarrow l\rangle$ в разложении (14) дают вклад в матричные элементы (13). Кроме того, часто в действительности смешиваются несколько состояний, расположенных близко по энергии. Общая картина еще более осложняется при малом расстоянии между компонентами системы (например, при изучении триплет-триплетного переноса энергии) и в бихромофорных соединениях.

Закключение. Согласно представленным результатам процесс переноса энергии электронного возбуждения в сложных органических соединениях (или системах) происходит по 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 электронного перехода, но является необходимым условием осуществления таких переходов между состояниями, локализованными преимущественно на разных компонентах. Электронный переход инициируется традиционными для фотофизических процессов возмущениями: неадиа-

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

Возникает вопрос: почему же теория Ферстера в течение полувека позволяла удовлетворительно интерпретировать экспериментальные данные по переносу энергии между органическими молекулами? Укажем наиболее важные, на наш взгляд, причины. Во-первых, несмотря на перечисленные выше некорректности, теория Ферстера—Декстера правильно формулирует основную зависимость скорости переноса энергии k_t от расстояния для обоих типов переноса энергии. Во-вторых, зависимость a^2 от $(E_D^* - E_A^*)^{-2}$ близка к аналогичной зависимости k_t от интеграла перекрытия спектров излучения молекул D и поглощения A в теории Ферстера. Согласно [7, 18], константа скорости внутренней конверсии также пропорциональна $(E_D^* - E_A^*)^{-2}$, поэтому в случае синглет-синглетного переноса энергии k_t будет пропорционально $(E_D^* - E_A^*)^{-4}$. В-третьих, правила отбора для радиационных переходов (которыми моделируется перенос энергии в теории Ферстера) и внутренней конверсии по отношению к орбитальной природе и симметрии электронных волновых функций начального и конечного состояний системы одинаковы [7].

Отметим также, 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.

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

- [1] В.Л.Ермолаев, Е.Н.Бодунов, Е.Б.Свешникова, Т.А.Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, Ленинград (1977) 9—20, 48—164
- [2] Th.Förster. Z. Naturforsch, 4a, N 50 (1949) 321—327
- [3] Th.Förster. Disc. Faraday Soc., 27 (1959) 7—17
- [4] D.L.Dexter. J. Chem. Phys., 21 (1953) 836—850
- [5] S.Speiser. Chem. Rev., 96, N 6 (1996) 1953—1976
- [6] Г.В.Майер, В.Я.Артюхов, О.К.Базыль и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений, Новосибирск (1997) 76—95, 101—152
- [7] В.Я.Артюхов, А.И.Галеева. Изв. вузов. Физика, № 11 (1986) 96—100
- [8] В.Я.Артюхов, А.И.Галеева, Г.В.Майер, В.В.Пономарев. Опт. и спектр., 82, № 4 (1997) 563—566
- [9] Г.В.Майер, В.Я.Артюхов, Н.Р.Риб. Изв. вузов. Физика, № 10 (1993) 69—75
- [10] В.Я.Артюхов, Г.В.Майер, Н.Р.Риб. Опт. и спектр., 81, вып. 4 (1996) 607—612
- [11] В.Я.Артюхов, Г.В.Майер, Н.Р.Риб. Опт. и спектр., 83, вып. 5 (1997) 743—748
- [12] H.C.Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc. (London), A 235 (1956) 537—549
- [13] В.Я.Артюхов, Г.В.Майер. Опт. и спектр., 90, № 5 (2001) 743—747
- [14] Г.Гельман. Квантовая химия, Москва (1937) 210—215
- [15] В.Я.Артюхов, Г.В.Майер. Изв. вузов. Физика, № 10 (2000) 24—29
- [16] В.Я.Артюхов, Г.В.Майер. Журн. физ. химии, 75, № 6 (2001) 1143—1150
- [17] M.Vixon, J.Jortner. J. Chem. Phys., 48 (1968) 715—727
- [18] V.G.Plotnikov. Int. J. Quant. Chem., 16 (1979) 527—535
- [19] Э.С.Медведев, В.И.Ошеров. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах, Москва (1983) 7—59
- [20] Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров, под ред. Б. Пюльмана, Москва (1981) 99—313