

Письма в ЖЭТФ, том 19, вып. 6, стр. 338 – 342 20 марта 1974 г.

ПЕРЕДАЧА ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ХОДЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

И. Ю. Техвер, В. В. Хижняков

Предлагается теория передачи электронного возбуждения в ходе колебательной релаксации для донора и акцептора, сильно взаимодействующих с колебаниями ядер. Показано, что эффект Вебера [2] объясняется этим механизмом передачи электронного возбуждения.

Обычно считают, что передача электронного возбуждения в кристаллах и растворах происходит после колебательной релаксации в возбужденном электронном состоянии донора. Основанием этому служит то, что время колебательной релаксации обычно очень мало ($\tau_{rel} \sim 10^{-13}$ сек), вследствие чего подавляющую часть времени возбужденный донор находится в равновесном колебательном состоянии. Однако, если взаимодействие ν между донором и акцептором достаточно велико ($\nu \sim \hbar \tau_{rel}^{-1}$),

то возбуждение может перейти к акцептору еще до окончания колебательной релаксации, т. е. в горячем колебательном состоянии (отмеченный механизм передачи обозначаем как ГП – "горячая передача"). Оценка показывает, что это условие может выполняться на расстоянии $R \gtrsim 2 \text{ нм}$ (см. ниже).

Недавно ГП рассматривалась одним из авторов в [1]. Было показано, что соответствующая вероятность определяется интегралом перекрывания спектра поглощения акцептора с суммарным спектром горячей люминесценции и рассеяния донора. (При малых R фигурирующие в интеграле перекрывания спектры должны быть исправлены на учет динамической корреляции). Особенностью ГП является зависимость ее от частоты возбуждения ω_0 . В данной работе мы найдем эту зависимость, а также величину вероятности ГП для доноров и акцепторов, имеющих широкие бесструктурные полосы поглощения. Основываясь на полученных формулах, мы покажем, что эффект Вебера [2] – падение вероятности передачи электронного возбуждения в растворах ароматических молекул при возбуждении в длинноволновом крыле спектра поглощения объясняется ГП.

Вероятность возбуждения акцептора, если в качестве промежуточного выступает возбужденное состояние донора, описывается формулой

$$W(\omega_0) = 2\pi \sum_{i,f} n_i \left| \sum_m \frac{\langle a, f | V | d, m \rangle \langle d, m | D | 0, i \rangle}{E_i + \omega_0 - E_m + i\gamma_m/2} \right|^2 \delta(E_i - E_f + \omega_0), \quad (1)$$

где $|0, i\rangle$, $|d, m\rangle$, $|a, f\rangle$ обозначают электронно-колебательные состояния системы соответственно с невозбужденным донором и акцептором, с возбужденным донором и невозбужденным акцептором, с невозбужденным донором и возбужденным акцептором,

$n_i = Z^{-1} e^{-E_i/kT}$, $Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$, E_i, E_m, E_f – энергии состояний $|0, i\rangle$, $|d, m\rangle$, $|a, f\rangle$, γ_m – константа затухания состояния $|d, m\rangle$, D – оператор взаимодействия донора со светом, $\hbar = 1$.

Используем адиабатическое приближение и введем колебательные гамильтонианы H_0, H_d, H_a в электронных состояниях $|0\rangle, |d\rangle, |a\rangle$. Тогда, в пренебрежении зависимостью $M = \langle 0 | D | d \rangle$ и $v = \langle d | V | a \rangle$ от колебательных координат (при этом $\gamma_m = \gamma, c$ – число), формула (1) принимает вид

$$W(\omega_0) = M^2 v^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} ds \int_0^{\infty} ds' \exp[-i\omega_0 t - \gamma(s+s')/2] A(t, s, s'), \quad (2)$$

где

$$A(t, s, s') = \langle e^{is'H_d} e^{i(t+s-s')H_a} e^{-isH_d} e^{-itH_0} \rangle, \quad (3)$$

$\langle \dots \rangle = Z^{-1} \text{Sp}(e^{-H_0/kT} \dots)$. Если учесть лишь изменение положений равновесия ядер при электронных переходах в доноре и акцепторе (при этом $H_d = \omega_d + e^{\nabla_d} H_0 e^{-\nabla_d}$, $H_a = \omega_a + e^{\nabla_a} H_0 e^{-\nabla_a}$, где $\omega_{d(a)}$ –

частоты чисто-электронных переходов донора (d) или акцептора (a), $\nabla_{d(a)}$ — линейный оператор сдвига) и ограничиться приближением парных корреляций, то

$$A(t, s, s') = \exp\{g_d(t) + \bar{g}_d(t + s - s') + \bar{g}_d(-s) + \bar{g}_d(s') - \bar{g}_d(t + s) - \bar{g}_d(t - s') + \bar{g}_a(t + s - s')\} \exp\{i(\omega_a - \omega_d)(t + s - s') + i\omega_d t\}, \quad (4)$$

где $\bar{g}_i = g_i - g_{ad}$, $g_i(t) = \langle \nabla_i^2 \rangle - \langle \nabla_i \nabla_i(t) \rangle$ ($i = a, d$) определяет логарифм Фурье-образа спектра поглощения донора или акцептора; $g_{ad}(t) = \langle \nabla_a \nabla_d \rangle - \langle \nabla_a \nabla_d(t) \rangle$ учитывает динамическую корреляцию между ними ($g_{ad} \sim R^{-3}$, $R \rightarrow \infty$).

Перейдем в (2) к переменным $\tau = (s + s')/2$, $z = s - s'$ и учтем, что τ определяет время нахождения возбуждения на доноре [1]. Поэтому интегрирование в области больших $\tau \gg \gamma^{-1} \gg \tau_{rel}$ соответствует учету передачи возбуждения после колебательной релаксации, а интегрирование в области малых $\tau \lesssim \tau_{rel}$ учитывает ГП (это доказано в [1]). Здесь нас интересует лишь ГП. В случае доноров и акцепторов с большими стоковыми потерями P , имеющих широкие бесструктурные полосы поглощения, это позволяет использовать разложение $g_i(x) = \sum (ix)^l \mu_{li} / l!$, $\bar{g}_i(x) = \sum (ix)^l \bar{\mu}_{li} / e!$ ($i = a, d$) и ограничиться первыми тремя отличными от нуля членами. Здесь $\bar{\mu}_{li} = \mu_{li} + \mu_{l, ad}$, μ_{li} — семиинвариант l -го порядка полосы поглощения донора ($i = d$) либо акцептора ($i = a$). По порядку величины $\mu_l \sim \omega_v P \theta$, где ω_v — средняя частота колебаний, $\theta = 2\bar{n} + 1$ для четных l , $\theta = 1$ для нечетных l , $\bar{n} = (e^{\omega_v/kT} - 1)^{-1}$. Актуальные значения $\tau (\sim \omega_v^{-1} P^{-1/4})$ гораздо больше актуальных значений $z (\sim \omega_v^{-1} P^{-1/2})$. Поэтому в интеграле по z можно заменить пределы интегрирования $\pm 2\tau$ на $\pm \infty$. Это дает

$$W(\omega_0) = \kappa_d(\omega_0) v^2 \sqrt{2\pi\sqrt{2}/\bar{\mu}_{3d}} \sigma T(x), \quad (5)$$

где

$$\kappa_d(\omega_0) = M^2 (2\pi/\mu_{2d})^{1/2} \exp\{-(\omega_0 - \omega_d)^2 / 2\mu_{2d}\} \quad (6)$$

— спектр поглощения донора, $\sigma^2 = \mu_{2a} - \mu_{2d} a^2$, $a = \mu_{2,da} / \mu_{2d}$, $\bar{\omega}_i = \omega_i + \mu_{1i}$ — частота максимума полос поглощения донора ($i = d$) или акцептора ($i = a$), $x = [\omega_0(1-a) - \omega_a + \omega_{da}] / \sqrt{2}\sigma$ — безразмерная частота возбуждения,

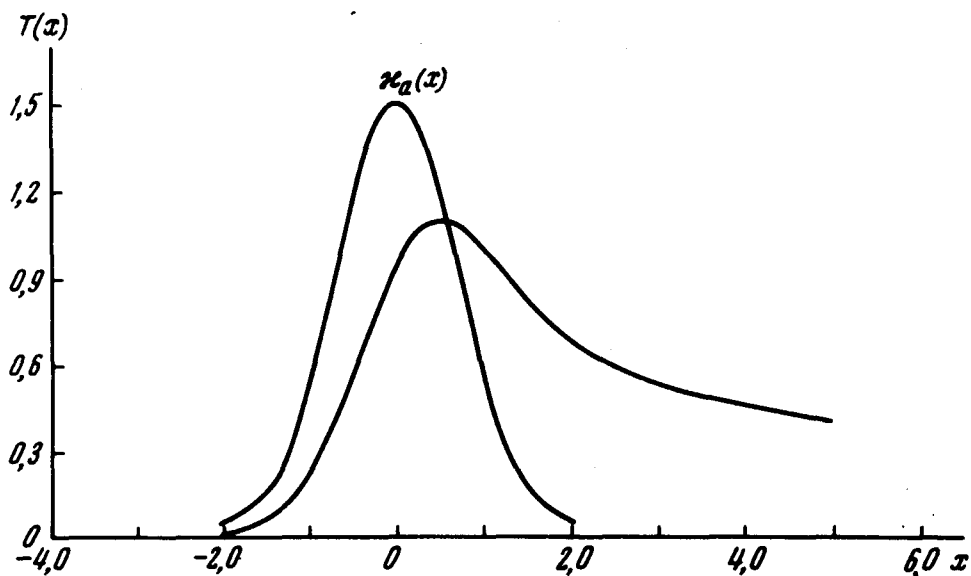
$$T(x) = \int_0^\infty dy e^{-(y^2 - x)^2} \quad (7)$$

Из полученной формулы следует, что ГП действительно существенно зависит от частоты возбуждения. Если вероятность ее $w(\omega_0)$ нормирована на $\kappa_d(\omega_0)$, то эта зависимость определяется функцией $T(x)$.

Из рисунка видно, что вероятность ГП имеет максимум в частоте $x = x_0 = 0,5$ расположенной с коротковолновой стороны от максимума полосы поглощения акцептора. Падение вероятности ГП при сдвиге частоты x в "красную" сторону от x_0 объясняет эффект Вебера. Эффект падения вероятности ГП при сдвиге x в "синюю" сторону от x_0 ,

насколько нам известно, не отмечался в литературе, хотя в экспериментальных данных Вебера [1] можно заметить его проявление.

Причины отмеченных эффектов в следующем. 1) Чем больше частота возбуждения ω_0 , тем больше неравновесная колебательная энергия и время колебательной релаксации; поэтому тем больше и ГП. 2) Если ω_0 существенно отличается от $\bar{\omega}_a$, то в соответствии с принципом Франка – Кондона электронный переход в акцепторе при ГП может происходить только при существенно неравновесных колебательных конфигурациях. Они маловероятны, что и приводит ко второму эффекту.



Зависимость $T(x)$ относительной вероятности передачи электронного возбуждения в ходе колебательной релаксации от безразмерной возбуждающей частоты $x = [\omega_0(1 - \alpha) - \omega_a + \alpha\omega_a]/\sqrt{2}\sigma$; $\kappa_a(x)$ – спектр поглощения акцептора

Оценим величину относительной вероятности ГП. Если $\omega_0 = \bar{\omega}_a \pm \sigma$, то для гомопередачи в случае диполь-дипольного взаимодействия ($\nu = kM^2/n^2R^3$, n – показатель преломления, $k^2 = 2/3$ – ориентационный фактор) и в пренебрежении динамической корреляцией ($\alpha = 0$) $w \approx (0,75 \pm 0,45) \sqrt[3]{P(2\bar{n} + 1)^3} (\gamma_0/\sigma)^2 (c/Rn\omega_L)^6$, где γ_0 – константа радиационного затухания, а ω_L – частота максимума спектра люминесценции (мы учли, что $M^2 = \frac{2}{3} \gamma_0 c^3 / 4\omega_L^3 n$). Определив радиус передачи как расстояние R , на котором $w = 1/2$, получим для раствора фенола ($\omega_L \approx 10^{15} \text{ сек}^{-1}$, $\sigma = 4,5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, $\gamma_0 = 2,4 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, $P(2\bar{n} + 1)^3 = 5$, $n = 1,5$) $R = 1,8 \pm 0,2 \text{ нм}$, что согласуется с экспериментальной оценкой $R = 1,7 \text{ нм}$ [2].

Полученные формулы применимы и к внутрицентральной передаче электронного возбуждения. В частности, они объясняют зависимость от частоты возбуждения внутрицентральной деполаризации люминесценции центров типа $\text{KCl} - \text{Tl}^+$ во время колебательной релаксации, наблюдавшуюся в [3].

В заключение отметим, что Д.С.Форк (см. [4]) наблюдал зависимость скорости фотосинтеза от частоты возбуждения, аналогичную зависимости $T(x)$ от x (см. рисунок), в красной области спектра (при одновременной зеленой подсветке, необходимой для обеспечения второй фотохимической реакции). Основываясь на этом, можно предположить, что миграция энергии в фотосинтетической единице происходит по механизму ГП.

Один из авторов (В.Хожняков) признателен Д.Л.Декстеру, Р.С.Ноксу и Т.Ферстеру за обсуждение затронутых в работе вопросов.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24 января 1974 г.

Литература

- [1] V.V.Nizhnyakov. Phys. stat. sol. (b) 51, K117, 1972; В.В.Хижняков. Передача энергии в теории резонансного вторичного свечения примесных центров, Preprint FAI-11, Tartu, 1972.
 - [2] G.Weber. Biochem. J., 75, 335, 1960.
 - [3] A.Fukuda et al. J. Phys. Chem. Solids, 28, 1763, 1967.
 - [4] О.Хит. Фотосинтез, М., изд. Мир, 1972, стр. 264.
-