

Кучеренко М.Г.

заведующий кафедрой радиофизики и электроники ОГУ,
доктор физико-математических наук, профессор

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕЖДУ ФРАГМЕНТАМИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ПРЕДЕЛЕ БЫСТРЫХ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Исследован безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между малыми молекулярными зондами, сорбированными на полимерной цепи в жидком растворе. Рассмотрен режим быстрых стохастических изменений конформации макромолекулы. Получены аналитические выражения, учитывающие влияние случайных изменений конфигурации цепи на форму спектрального контура скорости квазирезонансного переноса в случаях диполь-дипольного и обменного взаимодействия. Описание конформационного движения макроцепи осуществлено в рамках модели броуновского осциллятора (процесс Орнштейна – Уленбека).

В предыдущей работе [1] мы представили теоретическую модель тушения люминесценции окрашенных полимерных растворов при адсорбции молекул люминофора и тушителя на макроцепи, с учетом стохастических изменений пространственной конфигурации макромолекулы в результате конформационных переходов. Указанная модель базировалась на уравнении Фоккера – Планка для плотности вероятности обнаружения на цепи донорно-акцепторной пары радиуса r . В результате конформационных переходов макромолекулы этот радиус представляет собой случайный процесс, модулирующий дистанционно-зависящую скорость $U(r)$ передачи энергии электронного возбуждения в донор-акцепторной паре. Динамика изменения формы макроцепи определялась выбором конформационного потенциала $V(r)$, а кинетика реакции – еще и вероятностью $U(r)$ в единицу времени для элементарного акта переноса. Для функции $U(r)$ использовались выражения, полученные методами нерелятивистской квантовой механики Ферстером и Декстером, в условиях неизменной пространственной конфигурации реагентов в паре. Приближение стационарности параметров реагирования, безусловно, выполняется при медленных конформационных изменениях полимерной цепи. В таком случае теория [1] адекватна рассматриваемому процессу. Однако при быстрых изменениях расстояния r между донором и акцептором изменяются параметры гамильтониана взаимодействующей пары, и статический подход Ферстера – Декстера утрачивает силу [2-3].

В данной работе мы рассмотрим случай быстрых конформационных переходов в макроцепи, модулирующих скорость переноса на квантовомеханической стадии, когда стохастическим изменениям подвержены параметры га-

милтониана донор-акцепторной пары. Тогда, в отличие от [1], вместо скорости $U(r)$ перехода, индуцированного *постоянным во времени возмущением*, следует использовать иначе определенный ее аналог $\tilde{U}(r)$ – усредненный по реализациям фурье-образ произведения матричных элементов оператора взаимодействия в различные моменты времени (смешанного момента второго порядка) [4]. Очевидно, что это среднее $\tilde{U}(R)$ будет отличаться от статической скорости $U(R)$, где $R = \langle r \rangle$ – среднее расстояние между реагентами на цепи в чередующихся конформациях. В то же время после усреднения быстрого движения можно считать, что кинетика передачи энергии в донор-акцепторных парах будет осуществляться с функцией $\tilde{U}(R)$ уже *статическим образом*. Для формирования результирующей картины, адекватной наблюдаемой в эксперименте, достаточно усреднить кинетику переноса в отдельной статической паре по размерам R таких пар.

При построении теоретической модели процесса будем исходить из выражения для вероятности перехода в единицу времени U_ω , индуцированного шумовым возмущением $W_0 f(t)$ [4], где $f(t)$ – стационарный случайный процесс, а W_0 – не зависящий от времени оператор возмущения. Скорость U_ω определяется спектральной плотностью $J(\omega_{if})$ шума $W_0 f(t)$ на частоте перехода $\omega_{if} = (E_f - E_i)/\hbar$ в *бимолекулярной системе* ($E_f = E_D + E_A^*$, $E_i = E_D^* + E_A$ – энергии конечного и начального состояний донор-акцепторной пары, символ * относится к возбужденному состоянию):

$$U_\omega = \frac{2\pi |W_{if}|^2}{\hbar^2} J(\omega_{if}); J(\omega_{if}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} B(t) \exp(i\omega_{if} t) dt. \quad (1)$$

Таким образом, $\omega_{if} = (E_f - E_i)/\hbar$ представляет собой частоту отстройки от точного резонан-

са $E_f - E_i = 0$. Функция $V(t) = \langle f(t+t')f(t') \rangle$ в (1) – смешанный момент второго порядка, совпадающий с временной корреляционной функцией для $f(t)$ в случае равного нулю среднего $\langle f(t) \rangle = 0$. Эффективную скорость переноса U определим как усредненную по ансамблю отстроенных от резонанса донор-акцепторных пар величину:

$$\tilde{U} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \iint |W_{if}(E_i, E_f)|^2 J(E_f - E_i) g(E_f) g(E_i) dE_f dE_i, \quad (2)$$

где $g(E_j)$ – функция распределения по энергиям для j -го бимолекулярного состояния. Подынтегральный множитель $|W_{if}(E_i, E_f)|^2$ выражается через факторы Франка – Кондона внутридонорных (F_D) и внутриацепторных (F_A) переходов $E_D^* \rightarrow E_D$, $E_A \rightarrow E_A^*$. Если функции $g(E_j)$ отвечают равновесным распределениям, величина $|W_{if}(E_i, E_f)|^2$ определяются интегралом перекрытия радиационных спектров реагентов. Однако в заключительном анализе мы приводим соображения, из которых следует, что для рассматриваемого в данной работе случая важно считать начальное распределение $g(E_i)$ неравновесным и имеющим малую ширину. Таким образом, для нахождения отождествляемой с наблюдаемой величиной скорости переноса $\tilde{U}(R)$ необходимо произвести следующие действия: (1) вычислить матричные элементы $W_{if}(E_i, E_f) = \langle i | W_0 | f \rangle$ нестохастического фактора оператора возмущения между начальным i и конечным f стационарными квантовыми (электронно-колебательными) состояниями системы; (2) определить смешанный момент второго порядка $V(t) = \langle f(t+t')f(t') \rangle$ для случайного процесса $f(t)$; (3) рассчитать спектральную плотность $J(\omega_{if})$ шума $f(t)$ на частоте перехода ω_{if} как фурье-образ временного коррелятора (смешанного момента) $V(t)$; (4) усреднить скорость $U_\omega(R)$ перехода при фиксированной отстройке по энергиям начального и конечного состояний пар реагентов. Получаемая в результате величина $\tilde{U}(R)$ может быть использована в дальнейшем для построения кинетической модели переноса энергии в *эффективной статической* структуре макроцепи, без дополнительного учета ее конформационной динамики.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Развиваемая ниже теоретическая модель процесса существенным образом зависит от механизма передачи энергии электронного возбуждения (диполь-дипольный или обменный), а также вида потенциала $V(r)$.

Рассмотрим вначале индуктивно-резонансный процесс безызлучательной передачи возбуждения, управляемый диполь-дипольным взаимодействием в донор-акцепторной паре. Обозначим через μ_1 и μ_2 векторные операторы электронных дипольных моментов донора и акцептора. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия двух молекул определяется известным выражением

$$W = \frac{(\mu_1 \mu_2) r^2 - 3(\mu_1 r)(\mu_2 r)}{r^5}.$$

При стохастическом изменении расстояния r между диполями, а также ориентаций векторов μ_1 и μ_2 относительно друг друга и вектора r величина взаимодействия $W(r)$ изменяется случайным образом. В теории магнитной релаксации, учитывающей пространственное квантование спиновых магнитных моментов, важно вращение вектора r [5]. В рассматриваемом нами случае ориентация вектора r может считаться фиксированной (например, совмещенной с осью x), так, что $X = X_0 - x(t) = X(t)$, где $x(t)$ – случайные изменения среднего расстояния X_0 между диполями, а $X(t)$ – текущее значение этого расстояния. В то же время векторы μ_1 и μ_2 будут совершать вращательное движение, изменяя свою ориентацию относительно оси x . Тогда гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия удобнее записать в виде, отличающемся от вышеприведенного, но позволяющем разделить радиальный $X = X_0 - x(t)$ и угловой $\chi(\Omega)$ факторы [6]

$$W = \frac{\mu_1 \mu_2}{[X_0 - x(t)]^3} \chi(\Omega_t), \quad (3)$$

$$\chi(\Omega_t) = \sin \vartheta_1(t) \sin \vartheta_2(t) \cos[\varphi_2(t) - \varphi_1(t)] - 2 \cos \vartheta_1(t) \cos \vartheta_2(t).$$

Стохастические переориентации диполей и броуновские осцилляции в потенциале $V(x)$ будем рассматривать как независимые случайные процессы. Заметим, что среднее по реализациям случайных значений углового фактора $\chi(\Omega)$ равно нулю: $\langle \chi(\Omega) \rangle = 0$, в то время как $\langle X^{-3} \rangle \neq 0$. Для организации случайного процесса $\delta\eta(t)$ с нулевым средним необходимо вычесть из шума $X^{-3}(t)$ стационарное среднее $\langle X^{-3} \rangle = 1/\bar{X}^3$:

$$W = W_0 f(t) = \frac{\mu_1 \mu_2}{\bar{X}^3} \chi(\Omega_t) [1 + \delta\eta(t)],$$

$$\delta\eta(t) = \eta(t) - 1 = [\bar{X}/X(t)]^3 - 1.$$

Шум $\delta\eta(t)$ имеет нулевое среднее, как и шум $\chi(\Omega_t)$: $\langle \delta\eta(t) \rangle = \langle \chi(\Omega) \rangle = 0$. Тогда вероятность в

единицу времени $U_\omega(X_0)$ (скорость перехода при фиксированной отстройке от резонанса) для донор-акцепторной передачи энергии электронного возбуждения может быть записана в соответствии с (1) в следующем виде:

$$U_\omega(X_0) = \frac{|\mu_1^{if}|^2 |\mu_2^{if}|^2}{\hbar^2 \bar{X}^6} F_D F_A \int_0^\infty \langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_0) \rangle \cdot [1 + \langle \delta\eta(t) \delta\eta(0) \rangle] \exp[i\omega_{if} t] dt. \quad (4)$$

В зависимости от интенсивности вращательного движения диполей следует различать три случая:

1. *Замороженное вращение молекул донора и акцептора, а также их фрагментов, на которых локализованы диполи.* В этом случае автокоррелятор $\langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_0) \rangle$ вырождается в среднее для квадрата углового фактора $\langle \chi^2(\Omega) \rangle$.

2. *Дельта-коррелированный процесс переориентации диполей.* В этом случае автокоррелятор $\langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_0) \rangle$ пропорционален дельта-функции: $\langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_{t'}) \rangle = C \delta(t - t')$.

3. *Стохастические вращения с конечным временем корреляции τ_c .*

Последний случай является наиболее общим, поскольку подразумевает нахождение корреляционной функции $\langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_0) \rangle$ без использования дополнительных предположений. Наметим ход вычисления этой величины, опираясь на известные [7-8] методы.

Процедура усреднения по реализациям случайного процесса, обозначенная как $\langle \dots \rangle$, требует определения переходной плотности условной вероятности $G(q, q' | t, 0)$ и задания начального распределения $P(q')$ [8-9]. В случае непрерывного марковского процесса функция $G(q, q' | t, 0)$ удовлетворяет уравнению Фоккера – Планка, а $P(q)$ может быть выбрана в произвольном виде, хотя часто используется форма, отвечающая равновесному состоянию: $P(q) = G(q, q' | t \rightarrow \infty) = G(q)$. Тогда корреляционная функция вида $\langle A(q(t)) A(q(0)) \rangle$ определяется интегралом:

$$\langle A(q(t)) A(q(0)) \rangle = \int dq \int dq' A(q) A(q') G(q, q' | t, 0) P(q'). \quad (5)$$

На основе (5) может быть вычислен автокоррелятор $\langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_0) \rangle$ углового фактора, а также второй момент $\langle \delta\eta(t) \delta\eta(0) \rangle$ шума $\delta\eta(t)$.

Анализ стохастических переориентаций векторов $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$ дипольного момента донора и акцептора ограничим моделью свободных

диффузионных вращений. В этом приближении уравнение Фоккера – Планка для случайного процесса $\chi(\Omega_t)$ распадается на два независимых уравнения вращательной диффузии диполей 1 и 2 с постоянными коэффициентами диффузии $D_r^{(1)}$ и $D_r^{(2)}$. Соответственно факторизуется по номерам частиц и коррелятор $\langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_0) \rangle$. Вычисление одночастичных статистических моментов второго порядка легко произвести по формуле (5), после записи углового фактора $\chi(\Omega)$ через шаровые функции $Y_{lm}(v_1, \varphi_1)$, $Y_{lm}(v_2, \varphi_2)$ отдельных диполей ($j = 1, 2$) и использования функции Грина уравнения вращательной диффузии в виде:

$$G(\vartheta_j, \varphi_j; \vartheta'_j, \varphi'_j | t, t') =$$

$$= \sum_{l,m} \exp[-D_r^{(j)} l(l+1) |t - t'|] Y_{lm}(\vartheta_j, \varphi_j) Y_{lm}^*(\vartheta'_j, \varphi'_j).$$

В результате для корреляционной функции $\langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_0) \rangle$ получаем

$$\langle \chi(\Omega_t) \chi(\Omega_{t'}) \rangle = \frac{2}{3} \exp[-2(D_r^{(1)} + D_r^{(2)}) |t - t'|]. \quad (6)$$

Из (6) сразу получаем значение для средней величины квадрата углового фактора $\langle \chi^2(\Omega) \rangle$ в отсутствие вращений диполей и при изотропном их распределении: $\langle \chi^2(\Omega) \rangle = 2/3$. Эта же величина $\langle \chi^2(\Omega) \rangle$ получена в [6] прямым усреднением статической системы равновероятно ориентированных диполей.

Прежде чем определить автокорреляционную функцию $\langle \delta\eta(t) \delta\eta(0) \rangle$, найдем вначале стационарное среднее $\langle 1/X^3(t) \rangle = 1/\bar{X}^3$, используя для этого равновесное (больцмановское) распределение $P(x)$. Как и в работе [1], используем параболическую форму конформационного потенциала $V(x)$, в котором происходит случайное блуждание молекулы донора: $V(x) = Kx^2/2$. Тогда:

$$P(x) = \left(\frac{K}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Kx^2}{2k_B T} \right),$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Для среднего $\langle x(t) \rangle$ и дисперсии $\langle [x(t) - \langle x \rangle]^2 \rangle$ получаем $\langle x(t) \rangle = 0$ и $\langle x^2 \rangle = k_B T / K$.

Случайные смещения $x(t)$ относительно начала координат малы по сравнению со средним расстоянием X_0 от молекулы-люминофора до ближайшего акцептора: $x(t) \ll X_0$. По этой причине при вычислении среднего $\langle 1/X^3(t) \rangle$ осуществим разложение в ряд по степеням $x(t)$ функции $[X_0 - x(t)]^{-3}$ с точностью до членов второго порядка

$$\frac{1}{(X_0 - x)^3} \approx \frac{1}{X_0^3} + 3 \frac{x}{X_0^4} + 6 \frac{x^2}{X_0^5} + \dots \quad (7)$$

В результате для $\bar{X} = \langle 1/\bar{X}^3(t) \rangle^{-1/3}$ получаем

$$\bar{X} = X_0 \cdot \left(1 + 6 \langle x^2 \rangle / X_0^2\right)^{1/3}. \quad (8)$$

Тогда квадрат матричного элемента перехода $\langle i | \hat{W}_0 | f \rangle^2 = |W_0^{if}|^2$ принимает вид:

$$|W_0^{if}|^2 = \frac{|\mu_1^{if}|^2 |\mu_2^{if}|^2}{X_0^6} F_D(E_D^*, E_D) F_A(E_A, E_A^*) \cdot \left(1 + 6 \langle x^2 \rangle / X_0^2\right)^2. \quad (9)$$

Остается вычислить корреляционную функцию $\langle \delta\eta(t)\delta\eta(0) \rangle$ или, с учетом соотношения $\langle \delta\eta(t)\delta\eta(0) \rangle = \langle \eta(t)\eta(0) \rangle - 1$, функцию

$$\langle \eta(t)\eta(0) \rangle = \left\langle \left(\frac{\bar{X}}{X(t)} \right)^3 \left(\frac{\bar{X}}{X(0)} \right)^3 \right\rangle. \quad (10)$$

Случайное блуждание в параболическом потенциале известно как процесс (марковский) Орнштейна-Уленбека. Для него известна [9] условная плотность вероятности $G(x, x' | t, t')$

$$G(x, x' | t, 0) = \left[\frac{2\pi k_B T}{K} (1 - \exp(-2t/\tau_c)) \right]^{-1/2} \cdot \exp \left[- \frac{K[x - x' \exp(-t/\tau_c)]^2}{2k_B T [1 - \exp(-2t/\tau_c)]} \right], \quad (11)$$

являющаяся функцией Грина одномерного уравнения Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, x' | t) = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial G}{\partial x} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial x} G(x, x' | t) \right)$$

$$G(x, x' | t = 0) = \delta(x - x'); \quad V(x) = Kx^2 / 2.$$

Время корреляции $\tau_x = k_B T / (KD)$ зависит от коэффициента диффузии D поступательного перемещения вдоль направления x . Хотя в [1] мы исследовали аналогичное уравнение, причем построение решения в рамках теории возмущений производили на базе именно уравнения для процесса Орнштейна – Уленбека, в данном случае удобнее использовать функцию Грина $G(x, x' | t, 0)$ в виде (11), а не в виде разложения по собственным функциям оператора Фоккера – Планка.

Расчет коррелятора (10) будем осуществлять по общему методу (5), используя для функции $[X_0 - x(t)]^{-3}$ разложение (7). Тогда, ограничиваясь членами четвертого порядка по x , получаем для автокоррелятора $\langle \delta\eta(t)\delta\eta(0) \rangle$ следующее выражение:

$$\langle \delta\eta(t)\delta\eta(0) \rangle = 9 \left(\frac{\bar{X}}{X_0} \right)^6 \frac{\langle x^2 \rangle}{X_0^2} \exp(-t/\tau_x) \left[1 + 8 \frac{\langle x^2 \rangle}{X_0^2} \exp(-t/\tau_x) \right]. \quad (12)$$

В более грубом приближении, отвечающем линейной аппроксимации $[X_0 - x(t)]^{-3}$, вторым слагаемым в квадратных скобках (12) можно пренебречь. Тогда коррелятор $\langle \delta\eta(t)\delta\eta(0) \rangle$ становится одноэкспоненциальным, с базовым временем корреляции $\tau_x = k_B T / (KD)$. Учет членов шестого порядка и выше приведет к появлению дополнительных, экспоненциально затухающих слагаемых, с временами корреляции $\tau_x/3, \tau_x/4$ и т. д.

Производя расчет интеграла в (4) (спектральной плотности случайного процесса колебаний и вращений) получаем:

$$2\pi J(\omega) = \frac{2}{3} \cdot \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} + \frac{6\theta}{(1 + 6\theta)^2} \left[2 \frac{\tau_{mix}^{(1)}}{1 + \omega^2\tau_{mix}^{(1)2}} + 8\theta \frac{2\tau_{mix}^{(2)}}{1 + \omega^2\tau_{mix}^{(2)2}} \right], \quad (13)$$

$$\tau_{mix}^{(1)} = \frac{\tau_c \tau_x}{\tau_c + \tau_x}; \quad \tau_{mix}^{(2)} = \frac{\tau_c (\tau_x / 2)}{\tau_c + (\tau_x / 2)}; \quad \tau_c = \frac{1}{2(D_r^{(1)} + D_r^{(2)})}$$

$\theta = \langle x^2 \rangle / X_0^2$ – безразмерная температура броуновского осциллятора.

Таким образом, в спектре (13) скорости безызлучательного перехода (4), индуцированного «зашумленным» диполь-дипольным взаимодействием, присутствуют три совмещенных линии с лоренцевыми контурами различной ширины. В случае «замороженных» вращений скорость при фиксированной величине отстройки от резонанса (вероятность переноса на частоте ω) $U_\omega(X_0)$ индуктивного переноса энергии в бимолекулярном комплексе размером X_0 принимает вид:

$$U_\omega(X_0) = \frac{2}{3} \frac{|\mu_1^{if}|^2 |\mu_2^{if}|^2}{\hbar^2 \bar{X}^6} F_D F_A [\delta(\omega) + 2\pi J_{\delta\eta}(\omega)], \quad (14)$$

$$J_{\delta\eta}(\omega) = \frac{180\tau_x}{(1 + 6\theta)^2} \left[\frac{1}{1 + \omega^2\tau_x^2} + \frac{4\theta}{1 + \omega^2(\tau_x/2)^2} \right]$$

Дополнительное, помимо дельта-функции, слагаемое $J_{\delta\eta}(\omega)$ в (14) соответствует уширенной резонансной линии перехода. Замораживание осцилляций обеспечивается предельным переходом $\theta \rightarrow 0$, при этом остается лишь резкая резонансная линия ($E_f = E_i$) без отстройки: $\omega \rightarrow 0$.

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Перенос энергии электронного возбуждения с участием триплетных состояний управляется обменным взаимодействием [6, 10]. Это означает, что скорость такого процесса для молекул А и В определяется величинами межмолекулярных двухэлектронных обменных интегралов вида $\langle \phi_m(r_1)\phi_n(r_2) | \Gamma_{12}^{-1} | \phi_s(r_1)\phi_t(r_2) \rangle$, где $\phi_m(r)$ и $\phi_n(r)$ – молекулярные орбитали (МО) донора и акцептора [10]. В приближении МО ЛКАО, обменные интегралы грубо могут быть аппроксимированы набором интегралов перекрытия $S_{kl} = \langle \chi_k^A(r) | \chi_l^B(r) \rangle$ атомных орбиталей $\chi_k^A(r)$ и $\chi_l^B(r)$, центрированных на ядрах k и l различных молекул А и В [11-12]:

$$\langle \phi_m(r_1)\phi_n(r_2) | \Gamma_{12}^{-1} | \phi_m(r_1)\phi_t(r_2) \rangle \approx \sum_{k,l} R^{-1} C_{nk}^* C_{ll} S_{kl}(R), \quad (15)$$

где R – расстояние между «центрами тяжести» атомных орбиталей донора и акцептора, т. е. некоторая средняя межмолекулярная дистанция; C_{nk} – коэффициенты линейного разложения МО. В π -электронном приближении для плоских органических молекул А и В МО $\phi(r)$ представляются набором $2\pi\pi$ – атомных орбиталей. Соответствующие локальные перекрытия атомных орбиталей симметрии $\pi-\pi$ и $\sigma-\sigma$ относительно оси, соединяющей центры k и l, обозначаются как $S(2\pi\pi, 2\pi\pi)$, $S(2\pi\sigma, 2\pi\sigma)$ [13]. Расчет величин перекрытия дает следующий результат [11, 13]:

$$S(2\pi\pi, 2\pi\pi) = \left[1 + (\zeta R) + \frac{2}{5}(\zeta R)^2 + \frac{1}{15}(\zeta R)^3 \right] \exp(-\zeta R), \quad (16)$$

$$S(2\pi\sigma, 2\pi\sigma) = \left[1 + (\zeta R) + \frac{1}{5}(\zeta R)^2 - \frac{2}{15}(\zeta R)^3 - \frac{1}{15}(\sigma R)^4 \right] \exp(-\zeta R). \quad (17)$$

Радиус R в (16)-(17) выражен в атомных единицах, а параметр $\zeta = 1,625$ для атома углерода. Принимая для простоты, что наибольший вклад в сумму (15) вносит перекрытие двух «активных» атомных орбиталей с индексами k и l, можем аппроксимировать обменный интеграл J_{12} перекрытиями (16)-(17) с соответствующими ориентационными факторами:

$$J_{12} = S(2\pi\pi, 2\pi\pi) \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - S(2\pi\sigma, 2\pi\sigma) \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \quad (18)$$

В простом подходе, впервые использованном в [10], предэкспоненциальные полиномы

$P_n(R)$ предполагаются медленно меняющимися функциями аргумента R. Фиксируя их характерные значения константами $P_3(R) = C_{\pi\pi}$ и $P_4(R) = C_{\sigma\sigma}$, можем записать:

$$J_{12} = [C_{\pi\pi} \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - C_{\sigma\sigma} \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2] \exp(-\zeta R). \quad (19)$$

Таким образом, удается факторизовать угловую и радиальную части в представлении обменного интеграла. С точностью до констант угловой фактор в (19) совпадает с ориентационным множителем $\chi(\Omega)$ для диполь-дипольного взаимодействия (3).

Нерегулярное поступательное и вращательное движение молекулярных зондов, закрепленных на полимерной цепи, позволяют рассматривать величины $\chi(\Omega)$ и R как случайные функции времени t: $\chi_t = \chi(\Omega(t))$ и $R_t = X(t)$. Тогда смешанный момент второго порядка $V(t-t') = \langle S(R_t, \chi_t) S(R_{t'}, \chi_{t'}) \rangle$ для обменного интеграла (18) представляется в виде:

$$V(t-t') = \langle S(R_t, \chi_t) S(R_{t'}, \chi_{t'}) \rangle = \langle S_{\pi\pi}(R_t) S_{\pi\pi}(R_{t'}) \rangle \cdot \langle \sin \vartheta_1(t) \sin \vartheta_2(t) \cos \Delta\varphi(t) \sin \vartheta_1(t') \sin \vartheta_2(t') \cos \Delta\varphi(t') \rangle + \langle S_{\sigma\sigma}(R_t) S_{\sigma\sigma}(R_{t'}) \rangle \cdot \langle \cos \vartheta_1(t) \cos \vartheta_2(t) \cos \vartheta_1(t') \cos \vartheta_2(t') \rangle. \quad (20)$$

Перекрестные члены смешанного произведения ориентационного комплекса (18) обращаются в нуль при усреднении и не дают вклада в (20).

В некоторых системах трансляционные перемещения молекул в пространстве оказываются неэффективными, но при этом реагенты не утрачивают способности к вращениям. Если скорость стохастических переориентаций сравнима со скоростью реакции, ориентационная зависимость должна приниматься во внимание при «замороженных» поступательных степенях свободы. Вычисляя угловые корреляторы, в этом случае получаем

$$V(t-t') = \langle S(R_t, \chi_t) S(R_{t'}, \chi_{t'}) \rangle = \frac{2}{3} \exp[-2(D_{r1} + D_{r2})|t-t'|] \cdot \left\{ \langle S_{\pi\pi}(R_t) S_{\pi\pi}(R_{t'}) \rangle + \frac{1}{2} \langle S_{\sigma\sigma}(R_t) S_{\sigma\sigma}(R_{t'}) \rangle \right\} \quad (21)$$

В общем случае допустимы совместные вращения и трансляционные переносы. Вычисляя для этого режима дистанционно-угловой коррелятор в приближенном представлении обменного интеграла (19), получаем:

$$\begin{aligned}
 V(t-t') &= \langle S(X(t), \chi_t) S(X(t'), \chi_{t'}) \rangle = \\
 &= \frac{2}{3} (C_{\pi\pi}^2 + \frac{1}{2} C_{\sigma\sigma}^2) \exp \left[-\frac{2X_0}{L} + \frac{\langle x^2 \rangle}{2L^2} \right] \cdot \\
 &\cdot \exp \left\{ -\frac{|t-t'|}{\tau_c} + \frac{\langle x^2 \rangle}{L^2} \exp \left(-\frac{|t-t'|}{\tau_x} \right) \right\} \quad (22)
 \end{aligned}$$

где по-прежнему $\tau_x = \frac{k_B T}{k D_x}$ – время корреляции броуновских осцилляций в параболическом потенциале; $\tau_c = (D_r^{(1)} + D_r^{(2)})^{-1} / 2$ – время вращательной корреляции; L – характерный линейный масштаб перекрытия орбиталей, совпадающий по порядку величины с эффективным боровским радиусом ($L \sim 10^{-8}$ см).

Для спектральной плотности случайного процесса орбитального перекрытия $S(X(t), \chi(\Omega(t)))$ получаем следующий результат в квадратурах:

$$\begin{aligned}
 J(\omega_{if}) &= \frac{2}{3} (C_{\pi\pi}^2 + \frac{1}{2} C_{\sigma\sigma}^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{|t|}{\tau_c} + \right. \\
 &\left. + \frac{\langle x^2 \rangle}{L^2} \exp \left(-\frac{|t|}{\tau_x} \right) + i\omega t \right\} dt. \quad (23)
 \end{aligned}$$

Таким образом, скорость обменного квазирезонансного переноса энергии электронного возбуждения в режиме быстрых конформационных переходов макроцепи и быстрых независимых вращений молекул-зондов определяется лишь средним межмолекулярным расстоянием X_0 и не зависит от взаимной ориентации реагентов:

$$U_{\omega}^{\text{exc}}(X_0 | E_i, E_f) = U_0(E_i, E_f) \exp[-2X_0/L] \cdot J(\omega_{if}). \quad (24)$$

Формально выражение (24) отличается от подынтегрального выражения формулы скорости переноса энергии в теории Декстера [10] лишь фактором спектральной плотности (23). Однако следует помнить, что формула (24) не является окончательной и не может быть сопоставлена наблюдаемой скорости переноса. Итоговое выражение для $U_{\text{exc}}(X_0)$ получаем усреднением (24) по энергиям E_i, E_f . В ходе него вклад в интеграл дает не только спектральная плотность $J(\omega_{if})$, но и нестохастический электронно-колебательный фактор $U_0(E_i, E_f)$. Что касается функции (23), то она показывает, каким образом изменяется величина скорости переноса U_{ω}^{exc} в результате действия стохастического фактора при фиксированной частоте ω_{if} отстройки от резонанса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Определенная в предыдущих разделах формулами (4), (13), (14) – для индуктивного и (23)–(24) – для обменного квазирезонансных процессов переноса энергии электронного возбуждения скорость U_{ω} зависит от частоты ω_{if} отстройки от энергетического резонанса (статический и стохастический вклады), времени τ_c вращательной корреляции, времени τ_x корреляции броуновских осцилляций в параболическом потенциале, среднего расстояния X_0 между взаимодействующими молекулами на полимерной цепи.

Анализ этих зависимостей позволяет судить о влиянии характера нерегулярного движения макроцепи на передачу энергии между ее фрагментами. Наоборот, ставя целью определение параметров конформационного потенциала $V(x)$, диффузионных постоянных вращательного движения малых зондов и броуновского блуждания в поле квазиупругой силы, необходимо решать обратную задачу, получая в качестве результата информацию о спектральной плотности случайного процесса конформационных переходов, и далее – о динамике макроцепи.

Для иллюстрации зависимостей фактора $J(\omega_{if})$ от параметров стохастического движения макроцепи мы провели расчеты. Были использованы наборы характеристик случайных процессов, приведенные в большом числе экспериментальных работ [14]. Так, в случае индуктивного квазирезонансного переноса энергии среднее расстояние между диполями выбиралось сравнимым с ферстеровским радиусом этой реакции – 25–30 Å. Коэффициент жесткости полимерной цепи K выбирался на основе требования $\langle x^2 \rangle = 2k_B T / K \sim 1$ Å. Интервал частот $\omega_{if} = (E_f - E_i) / \hbar$ отстройки, на котором наиболее отчетливо наблюдается резонансное поведение при заданном наборе параметров, приходился на диапазон 0–10¹⁰ Гц. Диффузионный параметр, характеризующий частоту броуновских осцилляций, оценивался как $D_x = 10^{-6}$ см²/с, а коэффициенты вращательной диффузии молекул донора и акцептора принимались равными по порядку величины $D_r^{(1)} \sim, D_r^{(2)} \sim 10^9$ с⁻¹. При этом соответствующие времена корреляций $\tau_x \sim \tau_c$ принимали значения из интервала 1–10 нс, что сопоставимо с естественными ширинами спектральных линий, по отношению к радиационным переходам. Малая ширина Δ резонансного колокола $J(\omega_{if}) \sim 10^9$ с⁻¹ практически сводит функцию $J(\omega_{if})$ в (2) к дельта-функ-

ции – в тех случаях, когда распределение $g(E_i)$, определяющее ширину полосы спектра люминесценции донора, задает масштаб энергий, существенно превышающий Δ . Тогда выражение для скорости переноса редуцируется к формуле Ферстера. На это обстоятельство указывалось рядом авторов, в частности и в [14]. Для заметного влияния стохастического фактора на величину скорости $U(X_0)$ необходимо, чтобы ширина распределения $g(E_i)$ не превосходила характерных значений $\sim 10\text{-}10^2 \text{ см}^{-1}$, а $\tau_x \sim \tau_c \leq 10^{-11} \text{ с}$. Такая ситуация может возникать при узкополосном (лазерном) фотовозбуждении донорной подсистемы и малых временах t (меньших времени колебательной релаксации), на которых разворачивается межмолекулярный перенос энергии. «Горячий» перенос важен в случаях высоколежащих акцепторных уровней [6] и должен успевать осуществляться в «тесных» донор-акцепторных парах, особенно на радиусе контакта молекул.

На рис. 1 представлены зависимости вероятности перехода в единицу времени U_ω от частоты отстройки ω для различных значений времени вращательной корреляции $\tau_c = (2(D_r^{(1)} + D_r^{(2)}))^{-1}$ в случае диполь-дипольного взаимодействия. Среднее расстояние между диполями X_0 принималось равным 2,5 нм. При изменении времени τ_c вращательной корреляции от 1 до 5 нс наблюдается сужение резонансной линии на 30%. Аналогичная картина трансформации контура U_ω , образованного суммой лоренцевых кривых, наблюдается при изменении времени τ_x корреляции стохастических колебаний (рис. 2).

В случае обменного механизма переходов резонансная кривая $U_\omega^{\text{exc}} = U(\omega)$ уже не относится к лоренцеву типу (формула (23)). На рис. 3 показана частотная зависимость $J(\omega)$, определяющая форму линии скорости U_ω^{exc} безызлучательного переноса энергии для времен корреляции $\tau_c = 3 \text{ нс}$ и $\tau_x = 6 \text{ нс}$. При расчетах U_ω^{exc} и \tilde{U} среднее расстояние между центрами «активных» – перекрывающихся орбиталей выбиралось равным 10 А. Именно на таком характерном расстоянии между молекулами начинает проявляться обменное взаимодействие [14]. При схожести тенденций сужения линий с ростом параметров τ_x , τ_c для обоих механизмов следует отметить более резкое обострение пика кривой в случае обменного переноса. Как видно из (22), это связано с сильной зависимостью ($\exp(\exp)$) корреляционной функции V от времени τ_x .

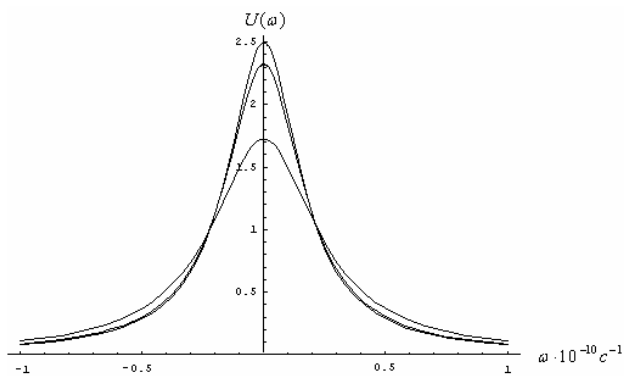


Рисунок 1. Зависимость скорости $U_\omega = U(\omega)$ индуктивного квазирезонансного переноса энергии электронного возбуждения от величины отстройки от резонанса ω при различных значениях времени вращательной корреляции τ_c молекул-зондов. Температура $T=300 \text{ К}$; $X_0=25 \text{ А}$; $\tau_c=1,3,5 \text{ нс}$ (снизу вверх по оси U).

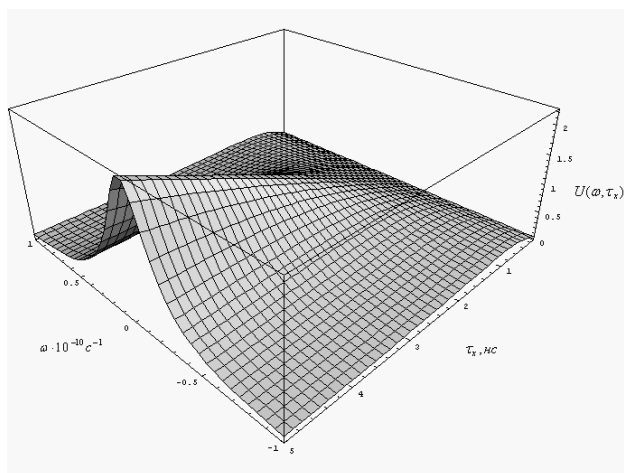


Рисунок 2. Зависимость скорости $U_\omega = U(\omega, \tau_x)$ индуктивного квазирезонансного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами зондов от величины отстройки от резонанса ω и времени корреляции τ_x стохастических колебаний звеньев макроцепи. Температура $T=300 \text{ К}$; $X_0 = 25 \text{ А}$.

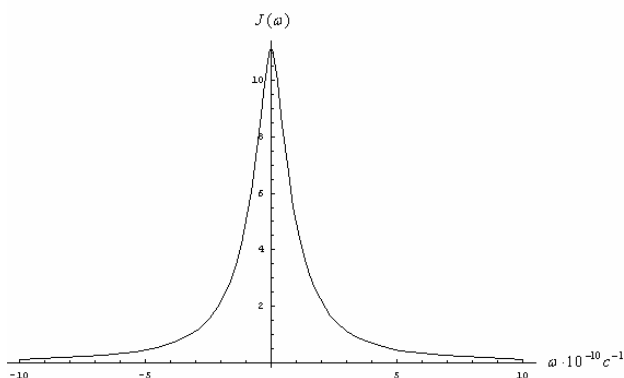


Рисунок 3. Частотная зависимость фактора $J(\omega)$, определяющего форму спектрального контура скорости обменного квазирезонансного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами зондов на полимерной цепи. $\tau_c=3 \text{ нс}$; $\tau_x=6 \text{ нс}$.

Сопоставление наблюдаемым кинетическим кривым дезактивации возбужденных состояний молекул на полимерной цепи в режиме быстрого движения ее участков можно производить, рассматривая «замороженную» конфигурацию макромолекулы. При этом возможны различные варианты относительного пространственного размещения донорных и акцепторных центров. Если ограничиться приближениями фиксированного размера донор-акцепторной пары, одномерной геометрии и ближайшего соседства, временная зависимость интенсивности $I(t)$ люминесценции донора будет представляться следующим выражением:

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-t/\tau_D - 2n_A \delta X \left[1 - \exp(-\tilde{U}(X_0)t)\right]\right\}. \quad (25)$$

Постоянные параметры в (25): τ_D – собственное время жизни возбужденного (флуорогенного) состояния донора; n_A – линейная (в расчете на единицу длины) концентрация акцепторов; δX – малый отрезок цепи ($\delta X \ll X_0$), в пределах которого размещен тушитель, удаленный на расстояние X_0 от донора. Скорость дистанционного переноса $\tilde{U}(X_0)$ определена выражениями (2), (4) и (24). Однако именно в случае обменного взаимодействия наиболее обосновано применение представлений о тонком тушащем слое δX .

Учет удаленных тушителей и трехмерности пространства приводит к иному закону затухания люминесценции

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-t/\tau_D - 4\pi n_A \int_{R_M}^{\infty} [1 - \exp(-\tilde{U}(R_0)t)] R_0^2 dR_0\right\}, \quad (26)$$

в котором радиус R_0 имеет тот же смысл, что и X_0 в одномерном случае, а R_M – минимальное расстояние из всех возможных R_0 .

И в первом, и во втором случае временные зависимости сигналов свечения определяются более простыми выражениями по сравнению с полученными в [1] или [15]. Это обстоятельство является следствием режима быстрого изменения конформаций макроцепи, приводящего к наблюдаемым упрощениям кинетики тушения.

Таким образом, в работе получены аналитические выражения для формы спектрального контура скорости резонансного переноса в случаях диполь-дипольного и обменного взаимодействия, стохастически изменяющегося по величине из-за случайных вращений молекул донор-акцепторной пары и колебаний макроцепи, «захватившей» эти молекулы из жидкого раствора. Приведены формулы для эффективных скоростей переноса и кинетики дезактивации возбужденных состояний, пригодные для сопоставления с данными измерений. Эти результаты могут быть использованы при обработке экспериментов по тушению люминесценции в полимерных растворах [15-16], включая задачи спектральной диффузии энергии электронного возбуждения в неоднородно-уширенных системах [15, 17].

Список использованной литературы:

1. Кучеренко М.Г., Игнатъев А.А., Жолудь А.А. Люминесценция органических молекул, связанных с полимерными цепями в жидких растворах: кинетика переноса энергии к тушителям и квантовый выход свечения, управляемые конформационными переходами // Вестник ОГУ. 2004. №4. – С. 121-131.
2. Нагибарова И.А. // Опт. и спектр. 1968. – Т. 24. – С. 937.
3. Михелашвили М.С. О переносе энергии электронного возбуждения в жидкости // Опт. и спектр. 1971. – Т. 30. – №2. С. 263-268.
4. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. – 448 с.
5. Хазанович Т.Н. Оценка влияния несферичности молекул на межмолекулярный вклад в скорость спин-решеточной релаксации в жидкостях // Хим. физика. 2000. – Т. 19. №6. – С. 29-35.
6. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 384 с.
7. Валиев К.А., Иванов Е.Н. Вращательное броуновское движение // Успехи физ. наук. 1973. – Т. 109. – №1. – С. 31-64.
8. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975. – 400 с.
9. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. – 440 с.
10. Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solids // J. Chem. Phys. 1953. – V. 21. – №5. – P. 836-850.
11. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. – 386 с.
12. Murrell J.N. The effect of paramagnetic molecules on the intensity of spin – forbidden absorption bands of aromatic molecules // Mol. Phys. 1960. – V. 3. – №4. – P. 319-329.
13. Dominique R.D., Fayer M.D. Electron transfer between molecules randomly distributed in a glass // J. Chem. Phys. 1985. – V. 83. – N5. – P. 2242-2251.
14. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука, 1977. – 311 с.
15. Берберан-Сантос М.Н., Бодунов Е.Н., Мартиноу Ж.М.Г. Кинетика люминесценции хромофоров, прикрепленных к концам гибкой полимерной цепи // Опт. и спектр. 2000. – Т. 89. – №6. – С. 953-960.
16. Wang X., Vodunov E.N., Nau W.M. Fluorescence quenching kinetics in short polymer chains dependence on chain length // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. – №4. С. 603-613.
17. Пастухов А.В., Фогель В.Р., Котельников А.И., Худяков Д.В., Психа Б.Л. Динамика спектральной релаксации фосфоресценции эозина в переохлажденных водных растворах этиленгликоля // Опт. и спектр. 1999. Т. 86. – №3. С. 415-422.