

ЗАПАЗДЫВАЮЩЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ЖИДКОСТИ

М. С. Михелашвили

С учетом запаздывания взаимодействия и броуновского движения молекул выведена формула эффективной скорости межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения. Этой скоростью определяется закон распада люминесценции жидкости при наличии диполь-дипольного переноса энергии между молекулами. Показано, что учет запаздывания приводит к существенному увеличению квантового выхода переноса энергии, причем роль запаздывания в маловязкой среде больше, чем в вязкой.

Роль запаздывания электромагнитного взаимодействия в переносе энергии электронного возбуждения между молекулами жесткого раствора обсуждалась в ряде работ [1-3]. Влияние запаздывания взаимодействия на определяющую распад люминесценции жидкости эффективную скорость переноса энергии между движущимися молекулами не оценивалось. За время жизни возбужденного состояния или время переноса энергии молекулы в жидкости могут разойтись на большие расстояния, на которых становится существенным запаздывание. Поэтому представляет интерес одновременный учет запаздывания взаимодействия и броуновского движения молекул при определении эффективной скорости и квантового выхода межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения в жидкости. Примем во внимание только диполь-дипольное взаимодействие между молекулами.

В работах [4, 5] для описания распада люминесценции ансамбля молекул $N(t)$ в жидкости была предложена система уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} &= -N(t) \left\{ \frac{1}{\tau_0} - \int \frac{\partial C}{\partial t} dR \right\}, \\ \frac{\partial C(R, t)}{\partial t} &= D\Delta C(R, t) - PC(R, t). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь $D = D_1 + D_2$ — сумма коэффициентов диффузии молекул донора и акцептора, $C(R, t)$ — концентрация пар донор-акцептор с расстоянием R , $R + dR$ между ними в момент времени t , τ_0 — время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора, P определялась как скорость переноса энергии между неподвижными молекулами без учета запаздывания, влияние на нее движения молекул не было учтено. Однако, согласно [6-8, 14], эффективная скорость переноса энергии, фигурирующая в (1), должна зависеть от вязкости среды, поскольку за время переноса энергии молекулы жидкости могут совершить множество случайных скачков. Мы будем искать вид скорости переноса энергии $P(R, D)$, определяющей закон распада (1), с учетом запаздывания взаимодействия и движения молекул в маловязкой среде. В заключение определим вклад запаздывания в квантовый выход межмолекулярного переноса энергии.

Скорость переноса энергии электронного возбуждения между молекулами определяется матрицей рассеяния второго порядка $S_{if}^{(2)}$, связывающей состояния $i \rightarrow f$, в которых отсутствуют фотоны [9] (§ 32)

$$P = \frac{d}{dt} \int |S_{if}^{(2)}|^2 \rho(\omega) d\omega = \int \left(S_{if}^{(2)} \frac{S_{if}^{(2)}}{dt} + \text{к. с.} \int \rho(\omega) d\omega \right) \quad (2)$$

Мы пользуемся системой единиц, где $\hbar=c=1$ ($2\pi\hbar$ — постоянная Планка, c — скорость света, $\rho(\omega)$ — плотность конечных состояний f с энергией ω).

Матричный элемент $S_{if}^{(2)}$, выраженный через «токи переходов», с учетом запаздывания взаимодействия, имеет вид

$$S_{if}^{(2)} = \frac{i}{4\pi\epsilon} \int_0^t j_{fi}(\mathbf{r}_S, t') j_{fi}(\mathbf{r}_A, t') \frac{e^{i\omega_S |\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_A|}}{|\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_A|} d\mathbf{r}_S d\mathbf{r}_A dt' = \int_0^t H(t') dt'. \quad (3)$$

Здесь ω_S — энергия возбуждения, теряемая донором; r_S и r_A — координаты взаимодействующих электронов молекул донора S и акцептора A . Межмолекулярное расстояние $R \simeq r_S - r_A$ считаем значительно больше размеров молекул. Диэлектрические свойства среды учтены множителем $1/\epsilon = 1/n^2$, где n — показатель преломления среды для частоты перехода в молекуле.

Зависимость от времени в (3) определяется волновыми функциями $\psi(r, t) = \psi(r) e^{i\omega t}$ стационарных состояний начала и конца процесса перехода. При малых скоростях зарядов $v \ll c$ «токи переходов» равны

$$\begin{aligned} j_{fi}(\mathbf{r}_S, t) &= j_{fi}(\mathbf{r}_S) e^{i\omega_S t} = e\psi_f^*(\mathbf{r}_S) \psi_i(\mathbf{r}_S) e^{i\omega_S t}, \\ j_{fi}(\mathbf{r}_A, t) &= e\psi_f^*(\mathbf{r}_A) \psi_i(\mathbf{r}_A) e^{i\omega_A t}, \end{aligned} \quad (4)$$

e — заряд электрона, ω_A — энергия, поглощаемая акцептором. Запаздывание в (3) определяется экспоненциальным множителем $e^{i\omega_S |\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_A|}$.

Гамильтониан возмущения, обуславливающий перенос энергии в жидкости, является случайной функцией времени [6, 7] ($\tau_0 \geq 10^{-9} \div 10^{-8}$ сек., тогда как время жизни неподвижной молекулы $\sim 10^{-11}$ сек.). Для определения среднего по статистическому ансамблю скорости переноса энергии будем считать, что уравнение диффузии применимо для описания движения молекул в жидкости и случайное межмолекулярное расстояние распределено по закону

$$W(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_0|^2}{4Dt}\right\}. \quad (5)$$

Тогда эффективная (средняя по статистическому ансамблю) скорость межмолекулярного переноса энергии в жидкости, фигурирующая в законе распада (1), записывается в виде

$$\begin{aligned} P(R, D) &= \iint |\overline{H(t)H^*(t')} + \text{к. с.}| \rho(\omega) d\omega dt' = \\ &= \iint H(t) \int_0^\infty H^*(t') \frac{1}{[4\pi D(t-t')]^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\mathbf{R}_t - \mathbf{R}_{t'}|^2}{4D(t-t')}\right] d\mathbf{R}_{t'} \rho d\omega dt', \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$H(t) = \frac{ie^2}{4\pi\epsilon} \iint \psi_f^*(\mathbf{r}_S) \psi_f^*(\mathbf{r}_A) e^{i(\omega_S - \omega_A)t} \frac{e^{i\omega |\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_A|}}{|\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_A|} \psi_i(\mathbf{r}_S) \psi_i(\mathbf{r}_A) d\mathbf{r}_S d\mathbf{r}_A. \quad (7)$$

В (6) пространственное интегрирование проводится только по случайной промежуточной величине $R_{t'}$, соответствующей моменту времени t' , так как в момент времени t межмолекулярное расстояние R_t считаем заданным [аргумент уравнения (1)]^[14].

Разложение подынтегральной функции в ряд Тейлора по малым параметрам $r_S/R \ll 1$ и $r'_A/R \ll 1$ (где $\mathbf{r}'_A = \mathbf{r}_A - \mathbf{R}$ и \mathbf{r}_S — порядка размеров молекул d) и интегрирование по \mathbf{r}_S и \mathbf{r}'_A с учетом ортонормированности волновых функций $\psi(\mathbf{r})$ дает в дипольном приближении

$$\begin{aligned} H(t) &= \frac{i}{4\pi\epsilon} e^{i[(\omega_S - \omega_A)t + \omega_S R t]} \frac{1}{R_t^2} [(1 - i\omega_S R t) (\mathbf{D}_{if}^{(S)} \mathbf{D}_{if}^{(A)}) - \\ &\quad - (3 - 3i\omega_S R t - \omega_S^2 R t^2) (\mathbf{D}_{if}^{(S)} \mathbf{k}) (\mathbf{D}_{if}^{(A)} \mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь D_{if} — матричный элемент дипольного момента перехода $i \rightarrow f$ в молекуле, определяемый волновыми функциями $\psi(\mathbf{r})$. \mathbf{k} — единичный вектор вдоль направления \mathbf{R} .

Множитель, определяющий вклад запаздывания в скорость переноса энергии $P(R, D)$, не должен зависеть от вязкости среды, поскольку это явление обусловлено обменом виртуальными поперечными фотонами между молекулами и обязано конечности скорости света, которая значительно превосходит скорости любого реального броуновского процесса в жидкости. Поэтому прежде всего найдем «фактор запаздывания» для жесткой среды ($D \sim 0$). Тогда скорость переноса энергии (6) в жидкости может быть представлена как произведение этого «фактора запаздывания» на эффективную скорость переноса энергии, определенную без учета запаздывания в той же среде.

При $D \rightarrow 0$ (жесткий раствор) (5) переходит в δ -функцию Дирака

$$\frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2}{4Dt}\right\} \rightarrow \delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}'), \quad (9)$$

и в этом случае (6) дает обычную R^{-6} зависимость в теории [10, 11] резонансного переноса энергии электронного возбуждения в вязкой среде. Подставив (8) и (9) в (6) и усреднив последнюю по всевозможным равновероятным ориентациям векторов D_{it} и \mathbf{k} , получим скорость переноса энергии, выраженную через квадраты матричных элементов $|D_{if}|^2$. Замена последних с помощью экспериментально наблюдаемых величин $[F_S(\omega)$ и $\alpha_A(\omega)$ — нормированный на единицу спектр излучения донора и молекулярный показатель поглощения акцептора] приводит в обычной системе единиц к скорости переноса энергии (просуммированной по конечным состояниям и усредненной по начальным, [8, 10])

$$P(R) = \frac{1}{\tau_0} \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi R^6 n^4} e^{-2Rn/c\tau} \int \left[1 + \frac{\omega^2 R^2 n^2}{3\hbar^2 c^2} + \frac{\omega^4 R^4 n^4}{6\hbar^4 c^4}\right] \frac{F_S(\omega) \alpha_A(\omega)}{\omega^4} d\omega = \\ = \frac{1}{\tau_0} \frac{R_0^6}{R^6} \left[1 + \frac{R^2}{3\tilde{\lambda}^2} + \frac{R^4}{6\tilde{\lambda}^4}\right]. \quad (10)$$

Здесь R_0 — расстояние, на котором в отсутствие эффекта запаздывания скорость переноса энергии равна скорости спонтанной дезактивации молекулы донора, $\tilde{\lambda} = \hbar c / \omega n$ — длина волны фотона, соответствующая частоте перехода в молекуле, $1/\tilde{\lambda}^2$ и $1/\tilde{\lambda}^4$ — средние значения $1/\lambda^2$ и $1/\lambda^4$ по области перекрытия спектров $F_S(\omega)$ и $\alpha_A(\omega)$.

Поскольку начальное состояние системы $\psi_i(r, t)$ является приближенно стационарным с конечным временем жизни, в (10) вводится обрезывающий множитель $\exp(-2Rn/c\tau)$. В конденсированной среде τ фактически ограничивается временем свободного пробега фотона.

Интеграл по времени, содержащийся в (6), равен величине $2\pi \delta(\omega_S - \omega_A)$, которая выражает собой закон сохранения энергии [9] и приводит в (10) к интегралу перекрытия спектров $F_S(\omega)$ и $\alpha_A(\omega)$.

Таким образом, учет запаздывания взаимодействия при определении скорости переноса энергии в жестком растворе приводит к «фактору запаздывания»

$$1 + \frac{R^2}{3\tilde{\lambda}^2} + \frac{R^4}{6\tilde{\lambda}^4}. \quad (11)$$

Слагаемые $\sim \tilde{\lambda}^{-2}$ и $\tilde{\lambda}^{-4}$ в (11) обусловлены запаздыванием. Этим же множителем (11) определяется вклад запаздывания в перенос энергии в жидкой среде.

Осуществляя в общем случае $D \neq 0$ интегрирование в (6) по переменной R_t методом, изложенным в [6] (стр. 281), для эффективной скорости переноса энергии, определяющей закон распада (1), без учета запаздывания получим (в случае маловязкой жидкости $\omega d^2/2D \ll 1$) [14]

$$P_{\text{б.з.}}(R, D) = \frac{3c^4 \hbar^3}{8\pi^2 D \tau_0 R^4 n^4} \int \int \frac{F_S(\omega_S) \alpha_A(\omega_A)}{\omega_S^3 \omega_A} d\omega_S d\omega_A = \frac{1}{\tau_0} \frac{R^4}{R^4}. \quad (12)$$

С учетом запаздывания и «обрезания» взаимодействия получим [подставляя (11) в (12)]

$$P(R, D) = \frac{3c^4 \hbar^3}{8\pi^2 D \tau_0 R^4 n^4} e^{-2Rn/c\tau} \int \left[1 + \frac{R^2}{3\lambda_S^2} + \frac{R^4}{6\lambda_S^4} \right] \frac{F_S(\omega_S) \alpha_A(\omega_A)}{\omega_S^3 \omega_A} d\omega_S d\omega_A. \quad (13)$$

Мы не приводим здесь подробного вывода формулы (10), поскольку он отличается от [10] только учетом запаздывания [что легко осуществляется с помощью (8)]. Соответствующие расчеты несколько громоздки, но простые.

Поскольку скорость переноса энергии в маловязкой среде (12), (13) убывает с увеличением расстояния R медленнее [14] ($-1/R^4$), чем в вязкой ($\sim 1/R^6$) (10), очевидно, вклад «явления запаздывания» в распад (1) люминесценции раствора увеличивается с уменьшением его вязкости. Следовательно, минимум этого вклада имеет место в случае вязкой жидкости $D \sim 0$. Для оценки минимума «явления запаздывания» сравним квантовый выход переноса энергии с учетом и без учета запаздывания взаимодействия в вязкой жидкости, для которой решение системы (1) может быть получено аналитически.

В случае $D \approx 0$ система уравнений (1) дает известный [11] закон распада возбужденного состояния ансамбля молекул в вязкой среде

$$N(t) = N(0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - C_A \int_0^t (1 - e^{-Pt}) dR \right\}, \quad (14)$$

C_A — концентрация молекул акцептора. Квантовый выход переноса энергии

$$\eta = 1 - \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} N(t) dt. \quad (15)$$

Подставим (10) и (14) в (15), получим

$$\eta = 1 - \int_0^{\infty} e^{-t' - C_A J} dt', \quad (16)$$

где $t' = t/\tau_0$ и, согласно (10),

$$J = 4\pi R_0^3 \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t'}{x^6} (1 + ax^2 + bx^4) e^{-2Rn/c\tau} \right] \right\} x^2 dx.$$

Безразмерные величины

$$x = \frac{R}{R_0}, \quad a = \frac{R_0^2}{3\lambda^2} \ll 1, \quad b = \frac{R_0^4}{6\lambda^4} \ll 1. \quad (17)$$

Для $R_0 \leq 50 \text{ \AA}$ и $\omega \leq 10$ эв величины a и b много меньше единицы. Учитывая неравенства (17), легко найти, что (с достаточной точностью)

$$C_A J \approx 2q \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} + \frac{t}{\tau_0} \frac{\pi c \tau R_0^6}{3\lambda^4 n} C_A. \quad (18)$$

Квантовый выход переноса (16) получает вид

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} + \frac{\sqrt{\pi} q}{\gamma^{3/2}} e^{q^2/\gamma} \left[1 - \Phi \left(\frac{q}{\sqrt{\gamma}} \right) \right], \quad (19)$$

где $\gamma = 1 + \frac{\pi c \tau R_0^6}{3\lambda^4 n} C_A = 1 + zq$, $q = \frac{2}{3} \pi^{3/2} R_0^3 C_A$, $z = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{c \tau R_0^3}{\lambda^4 n}$, $\Phi \left(\frac{q}{\sqrt{\gamma}} \right)$ — интеграл вероятности.

На рисунке приведены кривые зависимости квантового выхода переноса энергии (19) от величины q для разных $z=0, 1, 10, 100$. Значение $z=0$ соответствует случаю отсутствия «явления запаздывания» — чисто

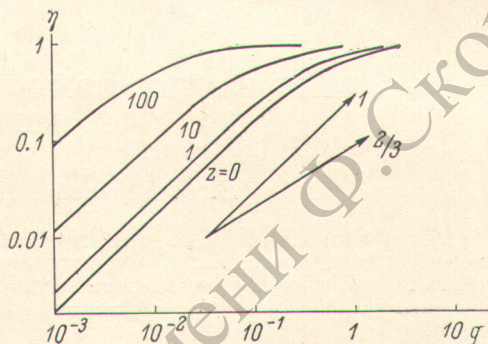
кулоновское взаимодействие (нижняя кривая). Мы видим, что с ростом z (т. е. запаздывания) квантовый выход растет (верхние кривые): $\eta \rightarrow 1$ при $z \gg 1$ для данного значения q .

Как видно из рисунка, наклон кривой $\eta(C_A)$ при больших z (ω), когда существенно запаздывание, соответствует наблюдаемой при ингибировании радиолиза [1] зависимости по «закону — $C_A^{2/3}$ ».

В заключение заметим, что на расстояниях $R > \lambda$ третий член в (11) пропорционален вероятности «тривиального» процесса перепоглощения спонтанно испущенного реального фотона. Однако поскольку вместе с первыми двумя членами (11) он обусловлен взаимодействием движущихся зарядов молекул, то является чистым «явлением запаздывания», не имеющим отношения к «тривиальному» процессу реабсорбции.

Согласно изложенному, мы приходим к выводу, что запаздывание является существенным и может давать заметный вклад в распад люминесценции раствора, причем [имея в виду переход от (10) к (13)] этот вклад должен расти с уменьшением вязкости среды.

Автор глубоко благодарен В. М. Аграновичу, М. Е. Перельману, И. М. Розману и С. Ф. Килину за обсуждение работы.



Зависимость квантового выхода переноса энергии от концентрации акцептора $q \sim C_A$. Стрелки — наклоны кривых по закону $2/3$ и $1/3$.

Литература

- [1] А. М. Бродский, Ю. А. Колбановский. ДАН СССР, 139, 1081, 1961.
- [2] L. Gomboroff, E. A. Power. Proc. Phys. Soc., 88, 281, 1966.
- [3] J. S. Avery. Proc. Phys. Soc., 88, 1, 1966.
- [4] С. Ф. Килин, М. С. Михелашвили, И. М. Розман. Опт. и спектр., 16, 1063, 1964.
- [5] М. М. Агрест, С. Ф. Килин, И. М. Рикенглаз, И. М. Розман. Опт. и спектр., 27, 946, 1969.
- [6] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М., 1963.
- [7] S. A. Rice, G. Nicolis, J. Jortner. J. Chem. Phys., 48, 2484, 1968.
- [8] И. А. Нагибарова. Опт. и спектр., 24, 937, 1968.
- [9] А. И. Ахизер, В. Б. Берестецкий. Квантовая электродинамика. Изд. «Наука», М., 1969.
- [10] D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836, 1953.
- [11] М. Д. Галанин. ЖЭТФ, 28, 485, 1955.
- [12] M. J. Stephen. J. Chem. Phys., 40, 669, 1964.
- [13] J. S. Avery. Proc. Phys. Soc., 89, 677, 1966.
- [14] М. С. Михелашвили. Опт. и спектр., 30, 263, 1971.

Поступило в Редакцию 21 июня 1971 г.