

Академик АН УССР А. С. ДАВЫДОВ, А. А. СЕРИКОВ

## ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ПРИМЕСНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ПРИ НАЛИЧИИ РЕЛАКСАЦИИ

1. Резонансная передача энергии возбуждения между молекулами играет весьма существенную роль в явлениях фотосинтеза, миграции энергии в биологических системах, фотохимических реакциях, в теории сенсibilизированной люминесценции и ряде других. При обработке экспериментальных данных обычно пользуются формулой Ферстера <sup>(1)</sup>, согласно которой вероятность перехода энергии от донорной молекулы ( $\mathcal{D}$ ) к акцепторной ( $\mathcal{A}$ ) пропорциональна квадрату энергии резонансного взаимодействия между ними. Вывод формулы Ферстера базируется на использовании первого приближения теории возмущений, справедливого только для времен, малых по сравнению с временем перехода энергии от  $\mathcal{D}$  к  $\mathcal{A}$ . В связи с этим в литературе неоднократно поднимался вопрос о пределах применимости формулы Ферстера.

Резонансное взаимодействие между одинаковыми молекулами в чистых молекулярных кристаллах определяет спектр элементарных возбуждений — экситонов. При этом скорость передачи энергии экситонного возбуждения пропорциональна первой степени энергии резонансного взаимодействия  $V$ , а не ее квадрату. Если процессы релаксации в молекулах  $\mathcal{D}$  и  $\mathcal{A}$  полностью отсутствуют, то задача о резонансной передаче энергии между ними имеет точное решение. Процесс передачи в этом случае имеет обратимый характер с числом переходов, пропорциональным  $V$ .

Естественно возникает вопрос о роли процессов релаксации, делающих передачу энергии от донора к акцептору необратимой. Качественно этот вопрос исследовался в работе Фроша и Робинсона <sup>(2)</sup> (см. также <sup>(3)</sup>), которые пришли к заключению, что пропорциональность к квадрату  $V$  должна наблюдаться только при условии  $\hbar V^{-1} \gg \tau_{rel}$ , где  $\tau_{rel}$  — характерное время релаксации возбуждения в акцепторе. При выполнении обратного неравенства скорость передачи пропорциональна первой степени  $V$ .

Феноменологический учет процессов релаксации рассматривался в работах <sup>(4-6)</sup> при исследовании кинетики распада исходного возбужденного состояния донора, однако там не проводилось исследование вероятности возбуждения электронного состояния акцептора в зависимости от  $V$  для времен, больших по сравнению со временем релаксации.

В настоящей работе на основе метода матрицы плотности развивается теория процесса передачи энергии от донорной молекулы к акцепторной при учете релаксации их возбужденных состояний.

2. Рассмотрим систему «а», состоящую из донорной молекулы, имеющей энергию электронного возбуждения  $E$ , и акцепторной молекулы, имеющей электронное возбуждение  $E - \epsilon$  и однофононное вибронное возбуждение  $E$ . Обе молекулы находятся в твердом растворе. Колебательная часть вибронного возбуждения может переходить с частотой  $\lambda$  в энергию колебаний растворителя, который рассматривается как термостат. Энергия возбуждения донорной молекулы с частотой  $\gamma$  может излучаться или переходить безызлучательно в энергию колебаний растворителя. Оба эти процесса рассматриваются как взаимодействие с некоторым «полем».

Гамильтониан полной системы

$$H = H_0 + H_T + H_F + H_{\text{int}} + H_{\text{rel}}, \quad (1)$$

где

$$H_0 = ED^+D + (E - \varepsilon)A^+A + \varepsilon C^+C \quad (2)$$

— гамильтониан молекул  $\mathcal{D}$  и  $\mathcal{A}$ ;  $D^+$ ,  $A^+$  ( $D$ ,  $A$ ) — фермиевские операторы рождения (уничтожения) электронных возбуждений в молекулах донора и акцептора;  $C^+$  и  $C$  — соответствующие операторы однофононного внутримолекулярного возбуждения  $\mathcal{A}$ ;

$$H_T = \sum_{n=1}^N \varepsilon b_n^+ b_n, \quad H_F = \sum_{n=1}^N E a_n^+ a_n, \quad N \gg 1 \quad (3)$$

— гамильтонианы термостата и «поля»;  $b_n^+$ ,  $b_n$ ,  $a_n^+$ ,  $a_n$  — соответствующие бозеевские операторы;

$$H_{\text{int}} = \hbar L (DA^+C^+ + D^+AC) \quad (4)$$

— оператор резонансного взаимодействия молекул  $\mathcal{D}$  и  $\mathcal{A}$ .

Релаксационные процессы в полной системе характеризуются гамильтонианом

$$H_{\text{rel}} = \sum_{n=1}^N \{\theta(t - [n - 1]\tau) - \theta(t - n\tau)\} H_n, \quad (5)$$

где

$$H_n = \hbar f_T (Cb_n^+ + C^+b_n) + \hbar f_F (Da_n^+ + D^+a_n).$$

Статистический оператор всей замкнутой системы

$$\rho(t) = \rho_a(t) \rho_T \rho_F \quad (6)$$

удовлетворяет в представлении взаимодействия уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H_{\text{int}} + H_{\text{rel}}, \rho(t)]. \quad (7)$$

Из этого уравнения после проведения операций  $\text{Sp}_T \text{Sp}_F$  получаем уравнение для статистического оператора  $\rho_a(t) = \text{Sp}_T \text{Sp}_F \rho(t)$  динамической системы ( $\mathcal{A} + \mathcal{D}$ ) при нулевой температуре термостата и «поля»

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_a(t)}{\partial t} = & \frac{1}{i\hbar} [H_{\text{int}}, \rho_a(t)] - \frac{\lambda}{2} [\{C^+C, \rho_a(t)\} - 2C\rho_a(t)C^+] - \\ & - \frac{\gamma}{2} [\{D^+D, \rho_a(t)\} - 2D\rho_a(t)D^+], \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\{a, b\} \equiv ab + ba, \quad \lambda \equiv \tau f_T^2, \quad \gamma \equiv \tau f_F^2. \quad (9)$$

Решение уравнения (8) ищется в виде

$$\rho_a(t) = \sum_{l=1}^5 W_l(t) M(l), \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} M(1) &= D^+DAA^+CC^+, \quad M(2) = \frac{i}{\sqrt{2}} (D^+AC - DA^+C^+), \\ M(3) &= DD^+A^+AC^+C, \quad M(4) = DD^+A^+ACC^+, \\ M(5) &= DD^+AA^+CC^+ \end{aligned} \quad (11)$$

— система матриц, удовлетворяющих условию

$$\text{Sp}_a \{M(l)M(l')\} = \delta_{ll'}. \quad (12)$$

При этом

$$W_i(t) = \text{Sp}_n \{ \rho_n(t) M(l) \}$$

определяет вероятность состояния, соответствующего оператору  $M(l)$ . Например,  $W_1(t)$  — вероятность того, что донорная молекула возбуждена, а акцепторная нет.

Подставив (10) в (8), находим систему дифференциальных уравнений относительно искомых функций  $W_i(t)$ . Разрешая ее при начальных условиях

$$W_1(0) = 1, \quad W(l) = 0, \quad l = 2, 3, 4, 5,$$

находим

$$\begin{aligned} W_1(t) &= e^{-\xi t} \left[ \Phi_1 \left( S, \frac{t}{2} \right) + \frac{\eta}{\sqrt{|S|}} \Phi_2 \left( S, \frac{t}{2} \right) \right]^2, \\ W_2(t) &= \sqrt{2} e^{-\xi t} \left[ \frac{\eta L}{S} (1 - \Phi_1(S, t)) + \frac{L}{\sqrt{|S|}} \Phi_2(S, t) \right], \\ W_3(t) &= \frac{4L^2}{|S|} e^{-\xi t} \Phi_2^2 \left( S, \frac{t}{2} \right), \\ W_4(t) &= \frac{2L^2 \lambda}{\xi(S + \xi^2)} \left\{ 1 - e^{-\xi t} \left[ (1 - \Phi_1(S, t)) \frac{\xi^2}{S} + \frac{\xi}{\sqrt{|S|}} \Phi_2(S, t) + 1 \right] \right\}, \\ W_5(t) &= 1 - W_1(t) - W_3(t) - W_4(t); \\ S &\equiv 4L^2 - \eta^2; \quad 2\xi \equiv \lambda + \gamma, \quad 2\eta \equiv \lambda - \gamma; \\ \Phi_1(S, t) &= \begin{cases} \cos t \sqrt{S}, \\ \text{ch } t \sqrt{|S|}; \end{cases} \quad \Phi_2(S, t) = \begin{cases} \sin t \sqrt{S}, & S > 0, \\ \text{sh } t \sqrt{|S|}, & S < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (13)$$

Для  $S = 0$  в выражениях (13) следует выполнить предельный переход.

Предельные значения функций при  $\xi t \rightarrow 0$  определяют полную вероятность электронного возбуждения акцептора:

$$\begin{aligned} W_1(\infty) &= W_2(\infty) = W_3(\infty) = 0, \\ W_4(\infty) &= 1 - W_5(\infty) = K\alpha^2 / (1 + \alpha^2), \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$K \equiv \frac{\lambda}{\lambda + \gamma}, \quad \alpha \equiv \sqrt{\frac{4L^2}{\lambda\gamma}}.$$

При  $\alpha \ll 1$

$$W_4(\infty) \approx K\alpha^2. \quad (15)$$

Таким образом, при  $4L^2 \ll \lambda\gamma$  вероятность локализации возбуждения на молекуле акцептора пропорциональна квадрату энергии резонансного взаимодействия, т. е. применим закон  $R^{-6}$  для диполь-дипольного взаимодействия.

В интервале значений  $0,2 \lesssim \alpha \lesssim 1,7$  выражение (14) хорошо аппроксимируется линейной зависимостью

$$W_4(\infty) \approx 0,48(\alpha - 0,1)K, \quad (16)$$

т. е. имеется закон  $R^{-3}$  для диполь-дипольного взаимодействия.

Наконец, при  $\alpha \gg 1$  имеем

$$W_4(\infty) \approx K(1 - 1/\alpha^2). \quad (17)$$

Таким образом, вероятность локализации возбуждения на молекуле  $\mathcal{A}$  с ростом  $\alpha$  стремится к асимптотическому значению  $K$ , не зависящему от  $L$ .

Институт теоретической физики  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
10 XII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Th. Förster, Ann. Phys., 2, 55 (1948). <sup>2</sup> R. R. Frosh, G. W. Robinson, J. Chem. Phys., 37, 1962 (1962). <sup>3</sup> Е. Д. Трифонов, Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1330 (1971). <sup>4</sup> А. И. Бурштейн, Теоретич. и эксп. хим., 1, 563 (1965). <sup>5</sup> В. Я. Гамурарь, Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат, ФТТ, 11, 1193 (1969). <sup>6</sup> Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман, ФТТ, 11, 2984 (1969).