

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда

В.В. Егоров, М.В. Алфимов

Рассматривается современное состояние теории формирования аномально узкой, высокоинтенсивной и смещенной в красную область оптического спектра поглощения так называемой J-полосы (Jelley, Scheibe, 1936), образующейся в результате агрегации полиметиновых красителей. Особое внимание уделяется двум противоположным подходам к объяснению физической природы J-полосы. В первом из них, основанном на статистической экситонной (френкелевской) модели, специфическое строение красителя предполагается несущественным. Природа J-полосы объясняется здесь усреднением квазистатистического беспорядка в электронных энергиях перехода молекул в линейном J-агрегате быстро движущимся экситоном Френкеля (Кнарр, 1984). В противоположном (новом) подходе, наоборот, специфическое строение красителя (наличие квазилинейной полиметиновой цепи) предполагается чрезвычайно существенным. Новый подход основывается на новой теории переноса заряда. Природа J-полосы объясняется здесь динамической накачкой элементарного акта переноса заряда вдоль хромофора J-агрегата хаотической реорганизацией близлежащих ядер окружающей среды в условиях резонанса электронного и ядерного движений, когда эффект хаоса в движении реорганизации ядер выражен слабо (Egorov, 2001).

PACS numbers: 05.10.Ln, 33.20.Kf, **34.70.+e**, **71.35.-y**, 78.40.Me, **82.20.-w**

DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710a.1033

Содержание

1. Введение (1034).
2. Экситон Френкеля. Элементарная модель электронно-возбужденных состояний агрегированных молекул (1038).
 - 2.1. Молекулярный димер.
 - 2.2. Частные случаи взаимного расположения дипольных моментов перехода молекул в димере.
 - 2.3. Линейная периодическая цепочка из N молекул.
 - 2.4. Частные случаи взаимного расположения дипольных моментов перехода молекул в цепочке.
 - 2.5. Правила отбора для поглощения света молекулярной цепочкой. Простейшая интерпретация J- и H-полосы.
3. Неканонические экситонные теории формы оптических полос молекулярных агрегатов (1043).
 - 3.1. Полуклассическая модель.
 - 3.2. Вибронная модель.
4. Каноническая экситонная теория формы оптических полос молекулярных агрегатов (1050).
 - 4.1. Общие сведения об агрегатах красителей и сравнительная характеристика методов расчета их оптических полос.
 - 4.2. Описание модели: гамильтонианы молекулы и молекулярного агрегата, взаимодействие с излучением.
 - 4.3. О форме полосы поглощения в приближении теории возмущений.
 - 4.4. Форма полосы поглощения в приближениях средней t -матрицы и когерентных потенциалов.
 - 4.5. Численное моделирование формы оптических полос агрегатов.

5. Экситонная теория: высокоэффективные аналитические методы в численном моделировании формы полос (1057).
 - 5.1. Гауссов диагональный беспорядок.
 - 5.2. Коррелированный гауссов беспорядок.
 - 5.3. О методе расчета с использованием представления формы полосы через резольвенту гамильтониана.
 - 5.4. Результаты расчетов.
 - 5.5. О методе расчета для агрегатов с произвольным диагональным беспорядком. Результаты расчетов.
6. Достоинства и недостатки канонической экситонной теории J-полосы (1061).
7. Динамика элементарного возбуждения протяженной электронной системы как альтернатива экситонному подходу (1062).
8. Идеальное полиметиновое состояние. Моделирование оптического перехода фотопереносом электрона (1062).
9. Стандартная теория элементарных процессов переноса электронного заряда: классическое движение реорганизации ядер среды. Проблема динамики переходного состояния (1063).
10. Микроскопическая теория фотоиндуцированного переноса электрона (1064).
 - 10.1. Учет квантового характера реорганизации ядер.
 - 10.2. Аналитический результат для оптического поглощения.
 - 10.3. Переход к стандартному результату.
11. Физика элементарного переноса заряда (1066).
 - 11.1. Простейший пример: потенциальный ящик с подвижной стенкой.
 - 11.2. Динамическая накачка переноса электрона диссипативной реорганизацией окружающей среды. Динамические резонансы-инварианты для переходного состояния: трансферон и диссипон.
12. Обужение движением Андерсона–Кубо и трансферонный резонанс: сходство и отличие (1069).
13. Примеры применения новой теории переноса заряда для объяснения фундаментальных экспериментальных данных (1070).
 - 13.1. Несостоятельность применения стандартной теории пере-

В.В. Егоров, М.В. Алфимов. Центр фотохимии РАН,
119421 Москва, ул. Новаторов 7а, Российская Федерация
Тел. (495) 936-77-53. Факс (495) 936-12-55
E-mail: egorov@photonics.ru, alfimov@photonics.ru

Статья поступила 15 декабря 2006 г.,
после доработки 24 апреля 2007 г.

носа электрона к переносу заряда в хромофоре полиметинового красителя. 13.2. Природа формы оптической полосы полиметинового красителя: эффект переноса заряда с учетом квантового характера реорганизации ядер окружающей среды. Объяснение экспериментальных данных Брукера с сотрудниками. 13.3. Природа J-полосы: эффект трансферонного резонанса. Объяснение экспериментальных данных Герца.

14. Предсказание новых эффектов (1071).

14.1. Очень интенсивные узкие полосы поглощения для электрон-фононных переходов малой протяженности. 14.2. Аномальная зависимость J-полосы от температуры.

15. Краткая характеристика результатов, полученных на основе старого и нового подходов (1073).

16. Некоторые замечания (1074).

16.1. Об экспериментальном определении анизотропии экситонного взаимодействия в агрегатах полиметиновых красителей. 16.2. На пути к теории оптических полос H-агрегатов. 16.3. Теория J-полосы и не только: распространение нового подхода на другие актуальные задачи. 16.4. Об экситонной модели. 16.5. О новой теории переноса заряда. 16.6. Адиабатическое приближение Борна – Опенгеймера и принцип Франка – Кондона. Два альтернативных механизма электронно-колебательных переходов.

17. Заключение (1078).

Список литературы (1078).

1. Введение

Современный научно-технический прогресс немыслим без нанотехнологии и составляющей ее основу нанофизики или мезофизики — новой области физико-химических знаний, оперирующей объектами, занимающими промежуточное положение между твердым телом и отдельными молекулами и имеющими размеры порядка 1–10 нм¹. К таким объектам относятся как неорганические, так и органические системы, например, полупроводниковые квантовые точки [1–5] и органические молекулярные агрегаты [6–8]. В наше время мезофизика начинает играть в развитии общества такую же важную роль, какую в свое время сыграла, и продолжает в определенной степени играть, ядерная физика. Поэтому мезофизика заслуженно включена в известный список "физического минимума" [9], о котором должен иметь представление каждый физик.

Особое положение в мезофизике среди органических молекулярных агрегатов занимают так называемые J-агрегаты цианиновых (полиметиновых) красителей (см., например, [6–8, 10]). Форма оптических полос полиметиновых красителей и связанной с ними аномально узкой и высокоинтенсивной J-полосы активно изучаются уже более полувека. Большой интерес к этой проблеме связан с уникальными спектральными характеристиками этих органических систем, которые обуславливают их широкое практическое применение, связанное с преобразованием световой энергии. Например, полиметиновые красители и J-агрегаты используются в качестве оптических сенсibilizаторов, активных сред и пассивных модуляторов добротности лазеров, инициаторов реакции полимеризации, органических фотопро-

водящих материалов, систем с большой поляризуемостью для нелинейной оптики, флуоресцентных меток ([11] и ссылки там). Системы на основе полиметиновых красителей, внедренных в полимерную матрицу [12], начинают применяться для создания экономичных источников освещения и гибких дисплеев для портативных компьютеров [13]. Хромофор полиметиновых красителей имеет сравнительно простое строение [11], которое легко можно варьировать.

Необходимо отметить, что в течение последних 20 лет проблема J-полосы просто приковала внимание исследователей. Тому есть свои причины, главные из которых — рекордно малая для органических материалов спектральная ширина J-полосы, достигающая при криогенных температурах всего нескольких десятков обратных сантиметров [14–16]; гигантская сила осциллятора, имеющая своей причиной сокращение радиационного времени жизни до нескольких десятков пикосекунд [14–16]; гигантская величина кубической восприимчивости, порядка $10^{-7}–10^{-5}$ см³ эрг⁻¹ [17–19], являющаяся рекордной не только для органических, но также и для неорганических материалов. Все эти, без сомнения, экстраординарные свойства J-агрегатов в комбинации со сравнительной простотой их приготовления делают их в ближайшем будущем очень перспективными объектами для оптических технологий. Синтезированные недавно J-агрегаты с цилиндрической геометрией [20–22] открывают также пути создания искусственных систем, эффективно аккумулирующих свет (в англоязычной литературе "light-harvesting systems") и направленно переносящих запасенную энергию.

Практически сразу с открытием J-полосы была принята концепция молекулярных экситонов Френкеля [23] для объяснения ее природы. Эта концепция все шире и шире использовалась в потоке последующих работ. Несмотря на свою простоту, френкелевская модель оказалась в состоянии описать не только форму J-полосы огромного числа синтезированных к настоящему времени агрегатов различной геометрии [24–27], но и их нетривиальную температурную и спектральную динамику [28–35], а также нелинейный отклик [36–38]. Она также успешно использовалась для описания оптических и транспортных свойств сопряженных полимеров [39–41].

В 1936 г. Джелли (Jelley) [42, 43] и Шайбе (Scheibe) [44, 45] независимо обнаружили, что по мере возрастания концентрации полиметинового красителя (псевдоизоцианина) в водном растворе происходит значительное уменьшение ширины оптической полосы поглощения. Эта, называемая теперь, как правило, J-полоса (в честь Jelley) или, изредка, полоса Шайбе сдвинута в длинноволновую область спектра и имеет более высокую интенсивность по сравнению с полосой при низкой концентрации. Появление J-полосы было приписано образованию молекулярных агрегатов, названных впоследствии J-агрегатами, или агрегатами Шайбе (см., например, [46]), в которых электронные переходы индивидуальных молекул сильно связаны их экситонным взаимодействием (см., например, [47]), подобно молекулярным кристаллам [48–51]. Этот подход к природе оптической формы линии для J-агрегатов, предложенный в 1938 г. Франком и Теллером [52] и опирающийся на представление об экситоне Френкеля [23], получил всеобщее признание (см., например, [53]). Модель для описа-

¹ В западной литературе для обозначения этой области физики используются также термины "мезоскопическая физика" (mesoscopic physics) или "междисциплинарная физика" (interdisciplinary physics).

ния длинноволнового сдвига и повышения интенсивности представляла собой одномерную линейную цепочку двухуровневых точечных молекул с диполь-дипольным взаимодействием, в которой молекулярные диполи электронных переходов ориентированы как "голова к хвосту" [54–57]. Для этой структуры оптические переходы разрешены только в состоянии вблизи дна экситонной зоны, где коллективное возбуждение большого числа молекул собирает полную силу осциллятора в один квантовый переход.

Задача количественного объяснения малой ширины J-полосы и всей ее формы в рамках экситонной теории была поставлена в 1984 г. Кнаппом, Шерером и Фишером ([58, 59] и ссылки там). Эти авторы на основе статистического учета влияния среды на положение электронных уровней энергии молекул в цепочке, связанных экситонным взаимодействием, дали объяснение малой ширины J-полосы, а с помощью развитой ими вибронной теории — специфической формы коротковолнового крыла J-полосы псевдоизоцианина, классического красителя, который изучался в пионерских работах Джелли и Шайбе. Быстро движущийся экситон Френкеля усредняет квазистатистический беспорядок, который уменьшается, грубо говоря, в $\sqrt{N_c}$ раз, где N_c — число когерентно связанных молекул (exchange narrowing — эффект обужения за счет экситонного обмена или обужение Кнаппа [58]). Вибронная теория в дополнение к состояниям вблизи дна экситонной зоны делает разрешенными состояния либо внутри зоны, либо вблизи ее потолка, в зависимости от специфической структуры J-агрегата псевдоизоцианина — спиральной или линейной [59].

В работе [58] эффект обужения за счет экситонного обмена получен аналитическими методами, использующими теорию возмущений. Однако в случае, например, когда число когерентно связанных молекул много меньше длины агрегата, решение задачи с помощью теории возмущений невозможно и требует проведения численных расчетов. В Центре фотохимии Российской академии наук был выполнен цикл работ [60–66] по численному расчету формы оптических полос молекулярных агрегатов в рамках статистического экситонного подхода на основе аналитического метода [60, 61, 63, 65], который в настоящее время известен в западной литературе как "метод сглаживания" (smoothing technique [67] или smoothening technique [30]) и широко там применяется для расчетов конкретных экспериментальных систем. В разделе 5 мы рассмотрим кратко эти работы и полученные в них результаты.

К сожалению, статистический экситонный подход не принимает в расчет конкретную структуру отдельных молекул полиметиновых красителей (разделы 6–8), которые составляют J-агрегаты, а именно очень протяженное распределение π -электронной плотности, альтернирующей вдоль квазилинейной полиметиновой цепи. Именно вдоль нее и направлен момент перехода [11]. Нетрудно понять, что вследствие такой пространственной размазки заряда в экситонное взаимодействие для структуры "голова к хвосту" будет вовлечена только малая часть от всего π -электронного заряда, которая сконцентрирована "на стыке" цепей. В результате становится очевидным, что берущаяся в экситонной теории величина экситонного (диполь-дипольного) взаимодействия является сильно завышенной. Как следует уже из

модели протяженных диполей (раздел 3.1.4), реальное взаимодействие в структуре "голова к хвосту" будет на порядок величины меньше, что совершенно не обеспечивает декларируемого в экситонной теории эффекта J-полосы и дает оптическую полосу, практически не отличающуюся от полосы мономера.

Однако необходимо отметить, что достоверных сведений о геометрии упаковки мономеров в линейном J-агрегате нет, но, скорее всего, она не "голова к хвосту": такая конфигурация вряд ли будет устойчивой. С другой стороны, можно предположить, что в упаковке типа "наклоненная картонная колода" достигается как угол, необходимый для резонансного диполь-дипольного взаимодействия J-типа, так и малое расстояние между мономерами, дающее нужную величину взаимодействия. Поэтому приведенные выше аргументы о завышенной в экситонном подходе величине взаимодействия относятся, по-видимому, только к конфигурации диполей "голова к хвосту", которая предполагалась ответственной за J-эффект в пионерской работе Франка и Теллера [52], в классических работах Каша с сотрудниками [54–57], а также, например, в работе Вирсмы с сотрудниками [68] (разделы 4.5.2 и 5.1 и рис. 11). Эта аргументация не согласуется также с результатом недавней работы Кностера с сотрудниками [26], где моделировался спектр поглощения двустенных цилиндрических J-агрегатов, использовалась модель протяженных диполей и упаковка молекул "кирпичная кладка". В рамках экситонного подхода было получено хорошее согласие расчетного спектра с экспериментальным, состоящим из трех полос: двух узких и одной широкой. Однако, к сожалению, в подобных моделях используется очень большое число (более десятка) подгоночных параметров, что значительно снижает их реальную ценность. Поэтому вопрос о величине экситонного взаимодействия в J-агрегатах еще далек от своего окончательного решения.

В любом случае, в частности, вне зависимости от характера решения вопроса о величине экситонного взаимодействия в будущем, нельзя не согласиться, что в обосновании экситонного подхода к объяснению эффекта J-полосы имеется следующая принципиальная трудность. А именно, существующая в статистическом экситонном подходе парадигма, согласно которой все характерные особенности оптического спектра молекул-мономеров в J-агрегате практически деградируют (в результате усреднения статического беспорядка экситонном Френкеля [58]), требует прямого экспериментального обоснования. Дело в том, что эффект J-полосы наблюдается, как указывалось выше, только для определенного типа молекул — полиметиновых красителей, имеющих линейную протяженную π -электронную систему. Если же, как предполагается в экситонном подходе, эффект J-полосы есть общее свойство некоторой определенной структуры молекулярных агрегатов (например, популярной структуры "кирпичная кладка" или какой-либо другой), которое не зависит от строения молекул-мономеров, составляющих J-агрегаты, то естественно ожидать проявления J-эффекта и в случаях каких-то других молекул, отличных от полиметинов. Поэтому для экспериментального обоснования указанной экситонной парадигмы деградации оптических свойств индивидуальных молекул в J-агрегате требуется хотя бы один пример молекул, образующих J-агрегаты, оптически

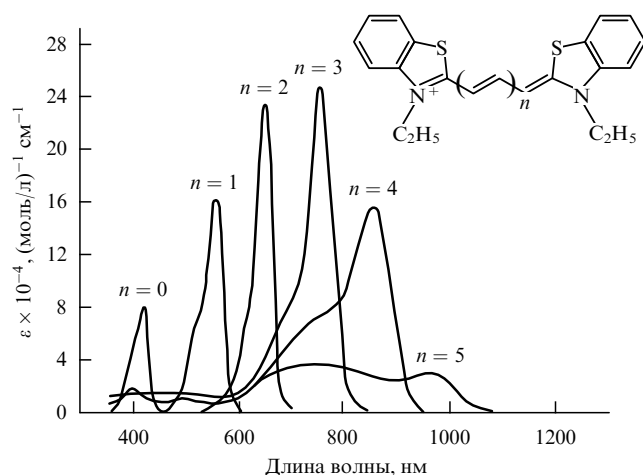


Рис. 1. Экспериментальные данные Брукера с сотрудниками по оптическому поглощению в винилогическом ряду тиопиримидина в метаноле при комнатной температуре.

активная электронная структура которых существенно отличалась бы от линейной протяженной π -электронной структуры полиметиновых красителей. Однако за 70 лет изучения проблемы J-полосы подобный пример, насколько нам известно, в эксперименте не обнаружен, что свидетельствует явно не в пользу статистического экситонного подхода.

Поэтому при обсуждении проблемы J-полосы вполне естественно допустить к конкуренции новый, противоположный по смыслу подход, согласно которому, наоборот, некоторая характерная особенность спектра мономеров получает в результате J-агрегации свое существенное развитие [69–73]. В [69–71] сделано предположение, что этой характерной особенностью является наиболее интенсивная полоса поглощения в ряду (примерно в его середине) одного и того же красителя, в котором изменяется длина полиметиновой цепи в широких пределах [74] (см. также [75]) (рис. 1). В рамках нового подхода должным образом учитывается указанное выше специфическое строение мономера полиметинового красителя, а наиболее интенсивная полоса в полиметиновом ряду объясняется некоторым слабым электронно-ядерным резонансом, возникающим при "средней" длине полиметиновой цепи и связанным с особенностями динамики квантового перехода [69–73]. Эта резонансная полоса в результате образования J-агрегатов, как показано в разделе 13, усиливается настолько, что трансформируется в J-полосу [71, 73]. Далее в этом вводном разделе мы рассмотрим кратко физическое содержание нового подхода к объяснению природы J-полосы и полученные на его основе результаты.

Итак, согласно новому подходу объяснение формы полосы J-агрегатов должно быть увязано с объяснением формы полосы составляющих их мономеров [69–71, 73]. Первые попытки объяснения формы оптических полос для мономеров полиметиновых красителей тесно связаны с появлением в начале 1950-х годов и последующим развитием методов теории многофоновых процессов (см. [76, 77] и ссылки там). Однако эти попытки оказались сравнительно успешными только в случае низких температур, когда спектрально разрешена внутримолекулярная колебательная структура, которую

удается аппроксимировать совокупностью пуассоновских распределений ([77] и ссылки там). При комнатных температурах спектры полиметиновых красителей разрешены очень слабо ([77] и ссылки там) и остаются несимметричными, как и при низких температурах. Поэтому они не поддаются интерпретации на основе стандартной теории многофоновых процессов [76, 77], результатом которой в этом случае является распределение Гаусса для формы оптической полосы. И это неудивительно, поскольку хорошо известно (см. [76] и ссылки там), что еще в 1950-х годах с помощью гауссова распределения удалось интерпретировать оптические полосы для примесных центров в диэлектриках и полупроводниках, локальная электронная структура которых сильно отличается от протяженной электронной структуры основного хромофора красителя — полиметиновой цепи (раздел 8). Все эти факты указывают на два важных обстоятельства [73]. Во-первых, при комнатных температурах форма полосы полиметиновых красителей определяется взаимодействием электронного перехода скорее с окружающей средой, а не с внутримолекулярными колебаниями. И, во-вторых, стандартная теория многофоновых процессов не в состоянии учесть характерные особенности электронных переходов в полиметиновых красителях, связанные с их существенной протяженностью.

Таким образом, проблема формы оптических полос мономеров полиметиновых красителей до самого последнего времени оставалась нерешенной. Отсутствие теоретического объяснения, например, хорошо известных экспериментальных данных Брукера с сотрудниками [74] (см. также [75] и рис. 1) служит наглядным тому доказательством. Одному из авторов удалось недавно дать объяснение этим классическим экспериментальным данным (раздел 13.2) на основе предложенной им новой теории элементарных процессов переноса заряда [69–73] (раздел 10).

На основе новой теории переноса заряда удалось объяснить также хорошо известные экспериментальные данные Герца [78, 79] (см. также [75]) по получению J-агрегатов бензимидакарбонцианина (рис. 2). Эти блестящие экспериментальные данные, полученные Герцем в 1974 г., полностью воспроизводятся в современных экспериментах и приводятся как образец достоверности в недавнем обзоре Шапиро [8]. Они являются классическим примером описания того, каким образом в длинноволновой области спектра возникает J-полоса при увеличении концентрации какого-либо полиметинового красителя в растворе. Для каждого значения концентрации имеется термодинамически обратимое равновесие между мономерной и J-агрегированной формами красителя, что выражается в наличии изобестической точки (см. рис. 2). Необходимо подчеркнуть, что подобного рода классические эксперименты по получению J-агрегатов в принципе не поддаются теоретической обработке в рамках существующей экситонной модели, и впервые они получили объяснение в наших работах [69, 70]. Анализ экспериментальных данных Герца на основе новой теории переноса заряда дается в разделе 13.3. Отметим, что наша теоретическая обработка позволяет воспроизвести для различных концентраций красителя как спектры J-агрегата, так и спектры мономера (см. рис. 2, раздел 13.3 и рис. 21 там). Новая теория позволяет воспроизвести в том числе изобестическую точку, а

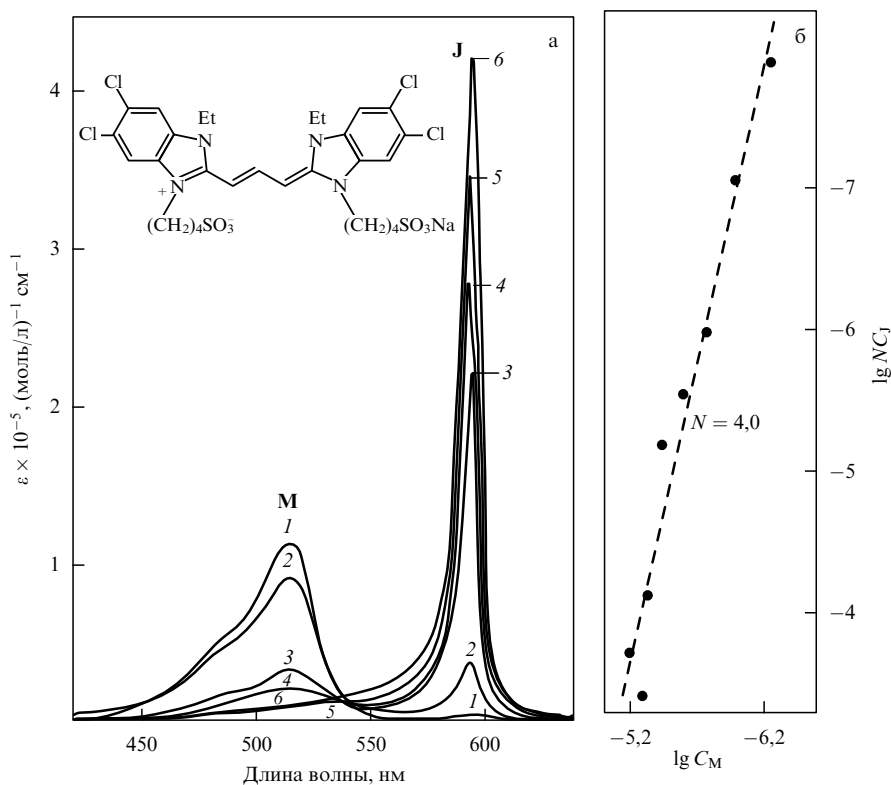


Рис. 2. Экспериментальные данные Герца по зависимости оптического поглощения бензимидакарбоцианина при 25 °С от концентрации красителя. (а) Концентрация дана в микромолях/литр водного раствора NaOH (0,001 моль л⁻¹): 0,5 (1), 1,0 (2), 5,0 (3), 10 (4), 100 (5) и 400 (6). (б) Молярные концентрации красителя в мономерной (C_M) и агрегированной (C_J) форме извлечены из данных рис. а. Отсюда, исходя из закона действующих масс, определяется число молекул N , составляющих J-агрегат.

также ее положение, причем с высокой степенью точности (3–4 %). Эти результаты наглядно демонстрируют преимущество подхода к объяснению природы J-полосы на основе новой теории переноса заряда по сравнению с экситонным подходом.

Новая динамическая теория элементарных процессов переноса заряда строится как обобщение стандартной теории многофононных переходов [76] на случай их пространственной протяженности и поэтому названа электродинамикой протяженных многофононных переходов [70, 73]. За основу ее построения взят метод функций Грина. В рамках электродинамики протяженных многофононных переходов природа J-полосы связывается с эффектом динамической накачки процесса переноса электронного заряда в хромофоре J-агрегата упорядоченной составляющей реорганизации ядер окружающей среды.

Обобщение теории многофононных переходов (ТМП) [76] на случай их пространственной протяженности предполагает включение в теорию диссипативных процессов (квантовой динамики релаксации среды), причем так, чтобы ТМП представляла бы собой предельный случай теории переноса электрона, отвечающий предельно большой диссипации. Принципиально новым и важным результатом в теории является тот факт, что в случае отсутствия диссипации в электронно-ядерной системе в вероятности протяженных переходов имеется неустранимая сингулярность, которая является следствием огромного различия в массах электрона и ядер окружающей его среды. Эту сингулярность можно продемонстрировать уже на простейшем примере электрон-

ного перехода в потенциальном ящике с абсолютно подвижной стенкой, где движение стенки моделирует реорганизацию ядер среды (раздел 11.1). Таким образом, задача об описании электронно-ядерного движения лежит, вообще говоря, вне рамок обычной квантовой механики. Для устранения сингулярности диссипация вводится в электронно-ядерное движение самым простым способом — путем замены стандартной бесконечно малой мнимой величины $i\gamma$ в энергетическом знаменателе функции Грина на любое конечное число [69, 70] (разделы 10.1 и 10.2). Очевидно, что постулированная нами процедура демпфирования электронно-ядерного движения в переходном состоянии задает некоторое определенное "направление выхода за рамки квантовой механики"². Заметим, что диссипативное переходное электронно-ядерное состояние (ДПС) представляет собой пример квантовых состояний типа "запутанных" (entangled)³, широко обсуждаемых в настоящее время в новой области физики, называемой квантовой информацией (см., например, [80, 81]). Причем ДПС является таким примером, который демонстрирует ограниченные возможности стандартной квантовой механики и стимулирует создание более общей квантовой теории в будущем. Таким образом, обсуждая в данном обзоре природу J-полосы, попутно мы, возможно, "подольем масла в огонь" дискуссий, кото-

² В указанном выше примере с потенциальным ящиком смещение стенки вследствие возбуждения электрона происходит "с трением".

³ Классификация ДПС требует отдельного исследования.

рые в настоящее время активно ведутся не только в отношении квантовой информации, но и в отношении концептуальных проблем квантовой механики в целом (см., например, [80–86]) — дискуссий, инициатором которых был еще Эйнштейн.

В следующих разделах мы рассмотрим кратко все существующие на настоящий момент подходы к теории J-полосы.

2. Экситон Френкеля. Элементарная модель электронно-возбужденных состояний агрегированных молекул

В конденсированных системах составляющие их частицы — молекулы, атомы, ионы, электроны — не совершают, вообще говоря, какие-то свои независимые индивидуальные движения. Благодаря сильному взаимодействию между частицами на смену этим движениям приходят квазичастицы — кванты коллективного движения конденсированной среды, которые имеют огромное значение, например, в современной физике твердого тела. В настоящее время в кристаллах известно большое количество квазичастиц, каждая из которых проявляется при исследовании различных физических свойств кристаллов. Экситоны являются одним из примеров квазичастиц, возникающих при квантово-механическом изучении коллективных движений электронов [51]. Фундаментальное понятие об экситоне как о бестоковом электронном возбуждении глубоко проникло в современную физику твердого тела и в настоящее время широко используется при обсуждении оптических, фотоэлектрических, фотохимических и других явлений.

В кристаллах с различным типом связи при интерпретации многих экспериментальных данных приходится использовать различные модели экситонов. Наиболее популярными моделями экситонов являются экситоны Френкеля и экситоны Ванье–Мотта. Наглядно эти возбуждения можно представить себе как переходящее от узла к узлу возбужденное состояние молекулы (экситон Френкеля) или как движущуюся связанную пару электрон–дырка, охватывающую несколько молекул (экситон Ванье–Мотта) [51]. Экситон Френкеля и экситон Ванье–Мотта отвечают двум предельным ситуациям, возникающим при связывании электрона и дырки, поскольку в первом случае электрон и дырка оказываются сильно связанными и локализованными на одной и той же молекуле. Поэтому часто экситон Френкеля называют случаем сильной связи или экситоном малого радиуса, а экситон Ванье–Мотта — случаем слабой связи или экситоном большого радиуса [49, 51].

Модель Френкеля удовлетворительно описывает экситоны в органических системах, где имеет место случай сильной связи [49]. К этим системам относятся полиметиновые красители [87]. Поэтому в данном обзоре мы ограничимся рассмотрением только экситонной модели Френкеля. Далее в разделе 2 мы изучим молекулярные агрегаты простейших структур: димера и линейной периодической цепочки из N молекул, для которых будут рассмотрены различные случаи возможной ориентации молекул в этих структурах и связанные с ними особенности поглощения света. Все более сложные вопросы, касающиеся, например, экситон-фононного взаимодействия, формы полосы поглощения света и другие, составят предмет обсуждений в разделах 3–5.

Поскольку в рассматриваемом случае электрон и дырка оказываются локализованными на одной и той же молекуле агрегата, роль взаимодействия этих электрона и дырки с другими молекулами агрегата относительно слаба, так что при построении волновой функции экситона могут быть с успехом использованы волновые функции состояний изолированных молекул.

Для простоты будем считать, что молекулы агрегата неподвижны и находятся в своих равновесных положениях. В этом случае волновую функцию основного состояния агрегата можно представить в виде антисимметризованного по всем электронам произведения волновых функций отдельных молекул ψ_n , находящихся в основном состоянии. Однако обменные члены межмолекулярного взаимодействия в нижайших состояниях молекулярного возбуждения, и тем более в основном состоянии агрегата, весьма малы [51]⁴. Поэтому ниже обменные эффекты учитывать не будем.

В этом случае приближенная волновая функция основного состояния G агрегата может быть представлена в виде

$$\Psi_G = \prod_{n=1}^N \psi_n. \quad (2.1)$$

Если пренебречь взаимодействием между молекулами, то волновая функция агрегата, отвечающая наличию в нем одной возбужденной молекулы, например молекулы a , имеет, очевидно, следующий вид:

$$\phi_a = \psi_a^+ \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq a}}^N \psi_n. \quad (2.2)$$

Волновая функция ϕ_a отвечает энергии $(N-1)\varepsilon + \varepsilon^+$, где ε и ε^+ — энергии основного и низшего возбужденного (синглетного) состояния молекулы (для простоты считаем все молекулы одинаковыми). Это состояние является N -кратно вырожденным (трансляционное вырождение), поскольку энергия агрегата не зависит от того, какая из молекул a находится в возбужденном состоянии.

Межмолекулярное взаимодействие V снимает это вырождение. Чтобы вычислить энергию агрегата в первом приближении по межмолекулярному взаимодействию, необходимо построить правильные линейные комбинации функций ϕ_a , которые делали бы диагональной матрицу оператора межмолекулярного взаимодействия.

Далее мы приведем эти линейные комбинации функций ϕ_a и энергию агрегата для молекулярного димера и линейной периодической цепочки из N молекул. При этом будут указаны частные случаи взаимной ориентации молекул в агрегате, которые обычно приписывают J-агрегатам и так называемым H-агрегатам (от англ. hypsochromic)⁵.

⁴ Речь идет о синглетных экситонах. В случае триплетных экситонов учет обменного взаимодействия между молекулами может быть существенным [51].

⁵ Полоса поглощения J-агрегатов, т.е. J-полоса, является, как обычно говорят, батохромной (bathochromic) — сдвинутой по отношению к полосе поглощения мономера, как указывалось выше, в красную область спектра. Полоса поглощения H-агрегатов, т.е. H-полоса, является гипсохромной — сдвинутой по отношению к полосе поглощения мономера в синюю область спектра.

2.1. Молекулярный димер

Волновая функция основного состояния димера в соответствии с (2.1) имеет вид

$$\Psi_G = \psi_1 \psi_2, \quad (2.1a)$$

где ψ_1 и ψ_2 — волновые функции основного состояния изолированных молекул 1 и 2.

Гамильтониан димера есть [54–57]

$$H = H_1 + H_2 + V, \quad (2.3)$$

где H_1 и H_2 — гамильтонианы изолированных молекул, V — оператор межмолекулярного взаимодействия.

Энергия основного состояния димера

$$E_G = \int \Psi_G H \Psi_G \, d\mathbf{r} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \int \int \psi_1 \psi_2 V \psi_1 \psi_2 \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \quad (2.4)$$

складывается из энергий основного состояния изолированных молекул $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \equiv \varepsilon$ (молекулы предполагаются одинаковыми) и энергии взаимодействия молекул в основных состояниях. Интегрирование в (2.4) ведется по координатам $\mathbf{r}$ всех электронов молекул 1 и 2.

Волновые функции и энергии возбужденных состояний димера есть [56]

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2), \quad \Psi'' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (2.5)$$

и

$$E' - E_G = (\varepsilon^+ - \varepsilon) + D + E, \quad (2.6)$$

$$E'' - E_G = (\varepsilon^+ - \varepsilon) + D - E. \quad (2.7)$$

Здесь

$$D = \iint \psi_1^+ \psi_2 V \psi_1^+ \psi_2 \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 - \iint \psi_1 \psi_2 V \psi_1 \psi_2 \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \quad (2.8)$$

— изменение энергии взаимодействия между молекулами 1 и 2 за счет возбуждения одной из них, определяющее сдвиг электронного термина возбужденного состояния относительно термина основного состояния (или D — сдвиг уровня энергии возбуждения молекулы за счет образования димера, или, короче, экситонный сдвиг);

$$E = \iint \psi_1^+ \psi_2 V \psi_1 \psi_2^+ \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \quad (2.9)$$

— энергия взаимодействия, связанная с передачей энергии возбуждения между молекулой 1 и молекулой 2 и определяющая расщепление электронного термина возбужденного состояния (экситонное расщепление).

Для вычисления экситонного расщепления E или экситонного сдвига D требуется конкретизировать межмолекулярное взаимодействие V . Поскольку молекулы предполагаются нейтральными, в первом приближении оператор V определяется диполь-дипольным взаимодействием [88] между молекулами. Для экситонного расщепления имеем

$$E = \frac{\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2}{R^3} - \frac{3(\mathbf{M}_1 \mathbf{R})(\mathbf{M}_2 \mathbf{R})}{R^5}, \quad (2.10)$$

где

$$\mathbf{M}_{1,2} = \int \psi_{1,2}^+ \hat{\mathbf{M}}_{1,2} \psi_{1,2} \, d\mathbf{r}_{1,2} \quad (2.11)$$

— дипольный момент перехода молекулы 1 или 2 из основного в низшее возбужденное (синглетное) состояние ($\hat{\mathbf{M}}_{1,2} \equiv \sum_i e \mathbf{r}_{1,2}^i, \mathbf{r}_{1,2}^i$ — радиус-вектор i -го электрона в молекуле 1 или 2), R — расстояние между центрами масс молекул. Таким образом, зная дипольные моменты перехода отдельных молекул, их взаимную ориентацию и расстояние между молекулами, можно вычислить экситонное расщепление димера. Аналогично вычисляется экситонный сдвиг D .

2.2. Частные случаи взаимного расположения дипольных моментов перехода молекул в димере

Правила отбора при поглощении света димером возникают из вычислений дипольных моментов перехода из основного состояния Ψ_G в экситонные состояния Ψ' и Ψ'' :

$$\mathbf{M}' = \int \Psi' (\hat{\mathbf{M}}_1 + \hat{\mathbf{M}}_2) \Psi_G \, d\mathbf{r},$$

$$\mathbf{M}'' = \int \Psi'' (\hat{\mathbf{M}}_1 + \hat{\mathbf{M}}_2) \Psi_G \, d\mathbf{r}.$$

Пусть дипольные моменты перехода молекул 1 и 2 параллельны (конфигурация димера типа "сэндвич" или "карточная колода"). Если состояние Ψ' отвечает более низкому уровню энергии возбуждения, то

$$\mathbf{M}_2 = -\mathbf{M}_1 \quad (2.12)$$

и

$$\mathbf{M}' = 0, \quad \mathbf{M}'' = \sqrt{2} \mathbf{M}_1. \quad (2.13)$$

Следовательно, переход димера из основного состояния в нижнее экситонное состояние запрещен, а переход в верхнее состояние разрешен (сдвиг спектра поглощения света в высокочастотную область по отношению к спектру мономера).

Квадрат матричного элемента дипольного момента перехода, как известно, можно выразить через силу осциллятора f соответствующего перехода и циклическую частоту света Ω [89]:

$$|\mathbf{M}_1|^2 = \frac{e^2 \hbar f}{2m_e \Omega}. \quad (2.14)$$

Следовательно, в соответствии с (2.13) сила осциллятора для перехода димера в нижнее экситонное состояние равна нулю, а сила осциллятора для перехода в верхнее состояние равна удвоенной силе осциллятора для мономера:

$$f_d' = 0, \quad f_d'' = 2f_m. \quad (2.15)$$

Согласно (2.10) и (2.12) экситонное расщепление есть

$$E = -\frac{M^2}{R^3}. \quad (2.16)$$

Здесь и далее $M \equiv |\mathbf{M}_1|$. Полагая, что для разрешенного электронного перехода сила осциллятора $f_m \approx 1$ [56, 87],

длина волны поглощаемого света $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$, согласно (2.14) ($\Omega = 2\pi c/\lambda$) получаем дипольный момент перехода $M \approx 10^{-17}$ ед. СГС или 10 Д. Величина E , вычисленная для двух значений расстояния между молекулами $R = 10 \text{ \AA}$ и $5 \text{ \AA}$, есть -870 см^{-1} и -6960 см^{-1} соответственно.

Согласно (2.6), (2.7) величина экситонного расщепления $\Delta E \equiv |E'' - E'|$ равна удвоенной абсолютной величине E . Из (2.16) имеем

$$\Delta E = 2 \frac{M^2}{R^3}. \quad (2.17)$$

В случае $R = 5 \text{ \AA}$ получаем $\Delta E = 13920 \text{ см}^{-1}$. Поскольку многие электронные полосы имеют ширину порядка $3000-4000 \text{ см}^{-1}$, эффекты экситонного расщепления и сдвига хорошо наблюдаемы [56].

Когда дипольные моменты перехода составляющих молекул расположены "в линию", согласно (2.10) и (2.12) величина экситонного расщепления

$$E = 2 \frac{M^2}{R^3}. \quad (2.18)$$

Конфигурация дипольных моментов перехода $\rightarrow\leftarrow$ отвечает более высокому уровню энергии возбуждения по сравнению с конфигурацией $\rightarrow\rightarrow$ ("голова к хвосту"). Поэтому верхнее экситонное состояние Ψ'' является запрещенным, а нижнее состояние Ψ' — разрешенным. Силы осцилляторов соответствующих переходов равны

$$f'_d = 2f_m, \quad f''_d = 0 \quad (2.19)$$

(сдвиг спектра поглощения света в низкочастотную область по отношению к спектру мономера; ср. с (2.15) для случая сдвига спектра поглощения в высокочастотную область). Согласно (2.6), (2.7), (2.18) величина экситонного расщепления ΔE оказывается здесь в два раза больше, чем в случае параллельного расположения дипольных моментов перехода молекул:

$$\Delta E = 4 \frac{M^2}{R^3} \quad (2.20)$$

(ср. с (2.17)).

Обычно обсуждают еще следующие схемы экситонного расщепления уровня мономера при образовании димера [57]: наклонное расположение дипольных моментов перехода составляющих молекул; дипольные моменты перехода молекул параллельны и наклонены к оси, соединяющей их центры масс; дипольные моменты перехода молекул находятся в различных плоскостях. Все они легко анализируются аналогично тому, как это сделано выше.

2.3. Линейная периодическая цепочка из N молекул

Обозначим через вектор $\mathbf{d}$ параметр цепочки и через $\mathbf{a} = \mathbf{d}\mathbf{a}$ вектор прямой "решетки" цепочки, где $a = 1, 2, \dots, N$. Волновая функция основного состояния рассматриваемого линейного агрегата из N молекул дается формулой (2.1).

В нулевом приближении самое нижнее электронное возбужденное состояние агрегата можно представить себе как состояние, в котором одна из молекул, напри-

мер молекула a , находится в возбужденном состоянии, а все остальные — в основном состоянии. Однако в силу трансляционной симметрии агрегата и благодаря межмолекулярному взаимодействию положение возбужденной молекулы не будет стабильным, поскольку энергия возбуждения будет передаваться от молекулы к молекуле, распространяясь в виде волны, бегущей через весь агрегат. Далее нас будет интересовать стационарное состояние системы, когда экситонная волна является не бегущей, а стоячей.

Стационарная волновая функция самого нижнего (синглетного) возбужденного состояния линейной периодической цепочки из N молекул дается выражением [56]⁶

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{a=1}^N \exp\left(i \frac{2\pi}{N} ka\right) \phi_a, \quad (2.21)$$

$$k = 0, +1, -1, +2, \dots, \frac{N}{2} \quad (N \text{ — четное}),$$

где волновые функции ϕ_a , описывающие N -кратно вырожденное возбужденное состояние агрегата (трансляционное вырождение), даются формулой (2.2). Нетрудно убедиться, что экситонные волновые функции (2.21) взаимно ортогональны и нормированы на единицу.

Для вычисления энергии агрегата выпишем полный гамильтониан системы

$$H_{\text{tot}} = H + V = \sum_{a=1}^N H_a + \frac{1}{2} \sum_{a \neq a'} V_{a,a'}, \quad (2.22)$$

где H_a — гамильтониан молекул, составляющих агрегат (для простоты все молекулы предполагаются одинаковыми); $V_{a,a'}$ — оператор кулоновского взаимодействия молекул a и a' , зависящий от координат их электронов и ядер⁷.

Энергия основного состояния G агрегата

$$E_G = \int \Psi_G (H + V) \Psi_G \, d\mathbf{r} = N\varepsilon + \int \Psi_G V \Psi_G \, d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

складывается из энергий ε основного состояния N изолированных молекул и энергии взаимодействия молекул в основных состояниях

$$\int \Psi_G V \Psi_G \, d\mathbf{r},$$

где волновая функция Ψ_G дается формулой (2.1); интегрирование ведется по координатам всех электронов молекул: $d\mathbf{r} \equiv d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$.

Энергия возбужденного состояния линейной периодической цепочки из N молекул в приближении взаимодействия ближайших соседей есть

$$E_k = E'_k - E_G = (\varepsilon^+ - \varepsilon) + D + \Delta_k, \quad (2.24)$$

где

$$E'_k = \int \Psi_k^* (H + V) \Psi_k \, d\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

⁶ Здесь используются циклические граничные условия.

⁷ В операторе (2.22) учтено лишь мгновенное кулоновское взаимодействие между зарядами, образующими агрегат. Поэтому экситоны, отвечающие оператору (2.22), называются кулоновскими экситонами [51].

величина

$$D = \int \phi_a V \phi_a \, dr - \int \Psi_G V \Psi_G \, dr \quad (2.26)$$

есть изменение энергии взаимодействия молекулы с окружением, которое возникает при переходе молекулы из основного в возбужденное состояние (или D — сдвиг уровня энергии возбуждения молекулы за счет агрегации, или, короче, экситонный сдвиг), а величина Δ_k — это так называемая зонная добавка:

$$\Delta_k = \left[\frac{2(N-1)}{N} \cos \left(\frac{2\pi}{N} k \right) \right] \int \phi_a V \phi_{a+1} \, dr. \quad (2.27)$$

Она определяется матричным элементом $E_{a,a+1}$ передачи энергии возбуждения от молекулы a к молекуле $a+1$ (экситонным расщеплением E):

$$E_{a,a+1} \equiv \int \phi_a V \phi_{a+1} \, dr \equiv E. \quad (2.28)$$

Таким образом, на примере линейной периодической цепочки видно, что в результате агрегации молекул происходит сдвиг уровня энергии возбуждения электрона и его расщепление в экситонную зону.

Для вычисления экситонного расщепления E (или экситонного сдвига D) требуется конкретизировать межмолекулярное взаимодействие V . Здесь, как и в случае димера, молекулы предполагаются нейтральными, и поэтому в первом приближении оператор V определяется диполь-дипольным взаимодействием между молекулами. Тогда согласно (2.28) для экситонного расщепления имеем

$$E = \frac{\mathbf{M}_a \mathbf{M}_{a+1}}{R_{a,a+1}^3} - \frac{3(\mathbf{M}_a \mathbf{R}_{a,a+1})(\mathbf{M}_{a+1} \mathbf{R}_{a,a+1})}{R_{a,a+1}^5}, \quad (2.29)$$

где $\mathbf{M}_a$ — дипольный момент перехода молекулы a из основного в низшее возбужденное (синглетное) состояние. Таким образом, зная дипольные моменты перехода отдельных молекул $|\mathbf{M}_a| \equiv M$, их взаимную ориентацию и расстояние между молекулами $R_{a,a+1} \equiv R$, можно вычислить экситонное расщепление агрегата E . Аналогично вычисляется экситонный сдвиг D .

2.4. Частные случаи взаимного расположения дипольных моментов перехода молекул в цепочке

В простейшем случае экситонное расщепление E и соответствующую зонную добавку $\Delta_k \equiv \Delta(k)$ находят обычно для двух типов цепочек: I — с простой периодической структурой и II — с альтернативной периодической структурой (рис. 3). В случае I вычисление расщепления E по формуле (2.29) и последующая подстановка его в (2.27), (2.28) дают для зонной добавки [56]

$$\Delta_1(k) = - \left[\frac{2(N-1)}{N} \cos \left(\frac{2\pi}{N} k \right) \right] \frac{M^2}{R^3} (1 - 3 \cos^2 \alpha), \quad (2.30)$$

$$k = 0, +1, -1, +2, \dots, \frac{N}{2} \quad (N — \text{четное}),$$

где α — угол наклона дипольных моментов перехода молекул к оси, соединяющей их центры масс. Действуя

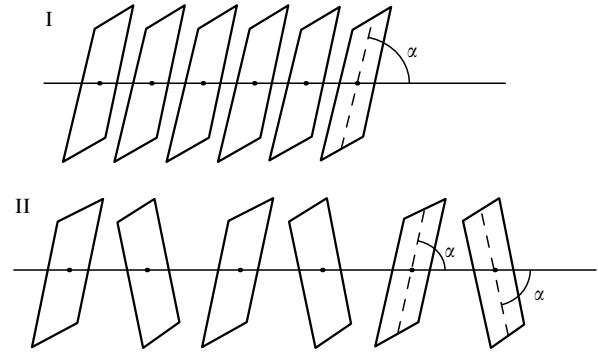


Рис. 3. Два типа молекулярных цепочек: I — с простой периодической структурой и II — с альтернативной периодической структурой.

аналогично, в случае II имеем [56]

$$\Delta_{II}(k) = - \left[\frac{2(N-1)}{N} \cos \left(\frac{2\pi}{N} k \right) \right] \frac{M^2}{R^3} (1 + \cos^2 \alpha), \quad (2.31)$$

$$k = 0, +1, -1, +2, \dots, \frac{N}{2} \quad (N — \text{четное}).$$

Выражения (2.30) и (2.31) определяют расщепление электронного терма возбужденного состояния молекулы в экситонную зону. Однако из всех N состояний в экситонной зоне оптически разрешенными (в рассматриваемых приближениях) оказываются: в случае I — только одно состояние, а в случае II (две молекулы в элементарной ячейке) — два экситонных состояния. Оптически разрешенные и запрещенные состояния k находятся с помощью правил отбора.

2.5. Правила отбора

для поглощения света молекулярной цепочкой.
Простейшая интерпретация J- и H-полосы

Интенсивность оптического перехода агрегата из основного состояния G в k -е экситонное состояние определяется квадратом матричного элемента дипольного момента

$$\mathbf{M}_k = \int \Psi_k^* \left(\sum_{a=1}^N \hat{\mathbf{M}}_a \right) \Psi_G \, dr.$$

В результате элементарных вычислений получаем [56]

$$\mathbf{M}_k^2 = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \mathbf{M}_a \mathbf{M}_b \cos \left[\frac{2\pi k(a-b)}{N} \right]. \quad (2.32)$$

Из формулы (2.32) находятся все правила отбора для поглощения света линейными периодическими цепочками молекул с различными геометрическими структурами.

Рассмотрим в качестве примера использования (2.32) цепочку с геометрической структурой "карточная колода" (в случае I угол $\alpha = 90^\circ$, рис. 3(I)). Имея в виду фазовые соотношения

$$\mathbf{M}_{a+1} = -\mathbf{M}_a, \quad \mathbf{M}_{a+2} = -\mathbf{M}_{a+1}, \quad \mathbf{M}_{a+3} = -\mathbf{M}_{a+2}, \dots \quad (2.33)$$

(аналогичные (2.12) в случае димера), получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_a \mathbf{M}_{a+1} &= -\mathbf{M}^2, & \mathbf{M}_a \mathbf{M}_{a+2} &= \mathbf{M}^2, \\ \mathbf{M}_a \mathbf{M}_{a+3} &= -\mathbf{M}^2 \text{ и т.д.} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Подставляя (2.34) в (2.32), имеем

$$\mathbf{M}_k^2 = \frac{M^2}{N} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (-1)^{a-b} \cos \left[\frac{2\pi k(a-b)}{N} \right]. \quad (2.35)$$

Если $k \neq N/2$, то

$$\mathbf{M}_k^2 = 0, \quad (2.36)$$

если же $k = N/2$, то

$$\mathbf{M}_{N/2}^2 = NM^2, \quad (2.37)$$

т.е. разрешен переход агрегата в экситонное состояние, отвечающее наибольшему значению зонной добавки $\Delta(k = N/2)$ (сдвиг спектра поглощения света в высокочастотную область, см. (2.30) при $\alpha = 90^\circ$); его интенсивность равна сумме интенсивностей переходов для N мономеров, входящих в цепочку.

Однако для того, чтобы выяснить, какие экситонные состояния агрегата с данной геометрической структурой соответствуют оптически разрешенным или запрещенным переходам, не обязательно прибегать непосредственно к формуле (2.32). Достаточно перебрать все возможные комбинации из направлений дипольных моментов перехода отдельных молекул в данной геометрической структуре и найти те, для которых результирующий дипольный момент перехода отличен от нуля. Каждой такой комбинации отвечает определенная экситонная энергия (энергия взаимодействия диполей $\mathbf{M}_a$), которая в соответствии с ее величиной должна быть "размещена" в экситонной зоне.

Обсуждаемые правила отбора иллюстрируются на примере циклической линейной молекулярной цепочки с $N = 8$ на рис. 4 для различных геометрических структур. На рисунке 4а представлена схема экситонного расщепления уровня мономера при образовании молекулярной цепочки в случае простой периодической структуры, когда дипольные моменты перехода составляющих молекул параллельны (геометрическая структура "кар-

точная колода", рис. 3(I), угол $\alpha = 90^\circ$)⁸. Верхнее экситонное состояние, имеющее отличный от нуля результирующий дипольный момент перехода, является разрешенным. Все остальные, более низкие по энергии экситонные состояния имеют дипольные моменты перехода, равные нулю, и поэтому переходы в них являются запрещенными. Рассматриваемая схема указывает на сдвиг полосы поглощения света в высокочастотную область спектра по отношению к полосе мономера.

На рисунке 4б представлена схема экситонного расщепления уровня мономера при образовании молекулярной цепочки в случае простой периодической структуры, когда дипольные моменты перехода составляющих молекул расположены "в линию" (рис. 3(I), угол $\alpha = 0^\circ$). Здесь переход в нижнее экситонное состояние является разрешенным. Все переходы в остальные экситонные состояния запрещены. Эта схема указывает на сдвиг полосы поглощения света в низкочастотную область спектра по отношению к полосе мономера. Заметим, что согласно (2.30) для геометрической структуры "в линию" ширина экситонной зоны в два раза больше, чем в случае структуры "карточная колода".

На рисунке 4в представлена схема экситонного расщепления уровня мономера при образовании молекулярной цепочки в случае альтернативной периодической структуры с наклонным расположением дипольных моментов перехода молекул (рис. 3(II)). Нижнее и верхнее экситонные состояния, имеющие отличные от нуля дипольные моменты перехода, являются разрешенными. Шесть остальных, промежуточных по энергии, экситонных состояний имеют дипольные моменты перехода, равные нулю, и поэтому переходы в них являются запрещенными. Силы осцилляторов переходов f' и f'' в нижнее E' и верхнее E'' состояния зависят от угла наклона α молекул к оси, соединяющей их центры масс,

$$f' = 4f \cos^2 \alpha, \quad f'' = 4f \sin^2 \alpha \quad (2.38)$$

(f — сила осциллятора перехода для мономера) и поляризованы взаимно перпендикулярно. Согласно (2.38)

$$f' + f'' = 4f, \quad (2.39)$$

что выражает здесь известное правило сумм для сил осцилляторов переходов в квантовой механике [89]. Рассматриваемая схема иллюстрирует на примере простейшей геометрической структуры агрегата давидовское расщепление [48] полосы поглощения света мономера при образовании агрегата с двумя молекулами в элементарной ячейке.

Завершая обсуждение экситонных свойств линейной периодической цепочки из N молекул, обратим внимание на следующее обстоятельство. Согласно, например, формуле (2.30) для экситонной зонной добавки $\Delta(k)$ ширина экситонной зоны в случае линейной циклической цепочки в два раза превышает соответствующее значение в случае димера, имеющего одинаковую с цепочкой геометрическую структуру. Этот факт объясняется наличием двух соседей для каждой молекулы в циклической цепочке, в отличие от димера, и приближением взаимодействия ближайших соседей. Если число ближайших соседей в цепочке, с которыми учитывается

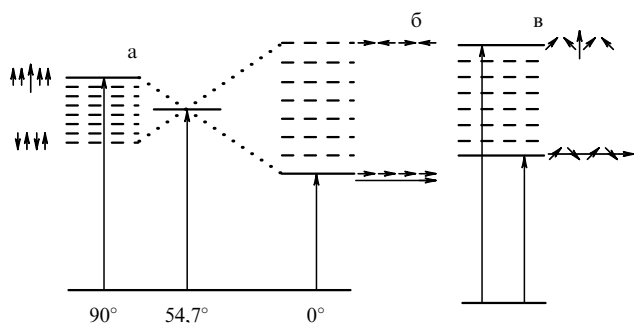


Рис. 4. Экситонная зона и положение разрешенных экситонных уровней энергии. Случаи (а) и (б) отвечают структуре молекулярной цепочки на рис. 3(I) при угле $\alpha = 90^\circ$ и $\alpha = 0^\circ$. Случай (в) отвечает структуре на рис. 3(II).

⁸ Для простоты здесь и далее на схемах величина экситонного сдвига D (см. (2.26)) полагается равной нулю.

взаимодействие, увеличить до восьми, то ширина экситонной зоны возрастает до значения 2,39 по сравнению с димером [56].

В рамках экситонной модели принято считать, что случай, изображенный на рис. 4б, отвечает наблюдающейся в эксперименте высокоинтенсивной узкой J-полосе, смещенной в красную область спектра по отношению к полосе поглощения мономера, а случай на рис. 4а — широкой H-полосе, смещенной в синюю область спектра. Случаю на рис. 4в можно попытаться объяснить при угле $\alpha \ll \pi/2$ (рис. 3(II)) высокочастотное крыло J-полосы, а при $\alpha < \pi/2$ — низкочастотное крыло H-полосы.

3. Неканонические экситонные теории формы оптических полос молекулярных агрегатов

В основе канонической экситонной теории и объяснения на ее основе обужения оптической полосы поглощения при J-агрегации лежат идея Андерсона и Кубо [90–94] об усреднении статического и динамического беспорядка в среде движением электрона и распространение этой идеи Кнаппом [58] (раздел 1) на случай усреднения статического беспорядка движением экситона Френкеля. Каноническая экситонная теория (разделы 4 и 5) представляет собой последовательную формализацию идей Андерсона, Кубо и Кнаппа. К неканоническим экситонным теориям, которые рассматриваются в данном разделе, мы относим экситонные теории, основанные, в сущности, на этих же идеях, но реализованных не в столь последовательной форме, как в канонической теории.

3.1. Полуклассическая модель

Полуклассическая экситонная модель J-полосы развивалась Г. Куном с соавторами почти 50 лет, начиная с модели свободных электронов для полиметинового хромофора молекул-мономеров [95] и заканчивая обзором в известном сборнике *J-агрегаты* [96]. Отдельные расчеты в этой модели, например, сдвиг полосы в результате агрегации, выполнялись методами квантовой химии, однако в целом, если иметь в виду еще и оценку формы полосы, модель является полуклассической. Модель Куна, с одной стороны, отражает весь драматизм ситуации в теории J-полосы, связанный с чрезвычайной сложностью задачи и желанием во чтобы то ни стало ее решить, а с другой стороны, она стоит особняком по отношению к другим моделям, причем не только в приоритетном плане. В отличие от других экситонных моделей, в модели Куна прослеживается правильная идея о связи уникальных свойств хромофора J-агрегатов со свойствами основного хромофора составляющих их мономеров — протяженной полиметиновой цепи.

3.1.1. Поглощение изолированных молекул. В растворе положение полосы поглощения мономера молекул красителей, которые при определенных условиях образуют J-агрегаты [97], находится в видимой области спектра и определяется, главным образом, той частью π -электронной плотности заряда, что находится между атомами азота N. Свойства соответствующей хромофорной системы, отделенной от остальных π -электронных частей, хорошо описываются моделью свободных электронов в ее простейшем виде [95], а именно путем рассмот-

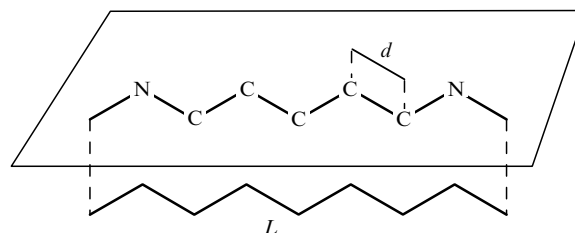


Рис. 5. Полиметиновый краситель: область распространения π -электронного облака вдоль полиметиновой цепи длиной L [96].

рения $2(n+2)$ π -электронов, заряд которых растянут вдоль цепи длиной $L = 2(n+2)d$ (с учетом одной связи за пределами атомов азота N, длина связи $d = 1,40$ Å, рис. 5) [96].

Длина волны максимума поглощения $\lambda_{\max}$ и сила осциллятора f находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [98]. Обычно $\lambda_{\max}$ для красителей лежит в области несколько более длинных волн по сравнению с тем, что дают результаты вычислений. Это объясняется наличием неучтенных π -электронных долей, которые могут быть учтены небольшим увеличением длины L [96].

При более детальном подходе учитывается ветвление π -электронной системы, атомы азота N трактуются как потенциальные ямы, а также учитывается различие в длинах связей, относящихся к π -электронному распределению [99]. Получаемые при этом значения $\lambda_{\max}$ [97] находятся в разумном согласии с экспериментальными данными [96].

Для понимания спектроскопических свойств агрегатов Г. Кун и К. Кун в своем обзоре [96] рассматривают вначале поглощение света изолированной молекулой. Из временного уравнения Шрёдингера они получают зависящий от времени дипольный момент перехода молекулы в электромагнитном поле. Авторы [96] полагают, что задача отыскания этого момента эквивалентна отысканию изменения x длины классического осциллятора с частотой $\nu_0 = (2\pi)^{-1} \sqrt{K/m}$ (K — силовая постоянная, m — масса) с затуханием в электромагнитном поле. В [96] приводятся условия эквивалентности классического и квантового рассмотрений.

3.1.2. Взаимодействие двух близко расположенных молекул красителя. Путем решения двух связанных уравнений Шрёдингера в [100] получен зависящий от времени дипольный момент перехода $\mu(t)$ двух близко расположенных молекул красителя в электромагнитном поле (например, со структурой типа "сэндвич" [96]). Задача нахождения временной эволюции $\mu(t)$ полагается в [100] эквивалентной задаче нахождения временной эволюции $\mu(t) = x_1(t)Q_1 + x_2(t)Q_2$, где $x_1(t)$ и $x_2(t)$ есть изменения длин двух связанных классических осцилляторов в электрическом поле падающего излучения (с силовыми постоянными K_1 и K_2 , зарядами Q_1 и Q_2 и постоянными демпфирования ζ_1 и ζ_2):

$$m_1 \frac{d^2}{dt^2} x_1 = -K_1 x_1 - \zeta_1 \frac{d}{dt} x_1 + Q_1 F_0 \cos(2\pi \nu t) - K_{12} x_2, \quad (3.1)$$

$$m_2 \frac{d^2}{dt^2} x_2 = -K_2 x_2 - \zeta_2 \frac{d}{dt} x_2 + Q_2 F_0 \cos(2\pi \nu t) - K_{21} x_1. \quad (3.2)$$

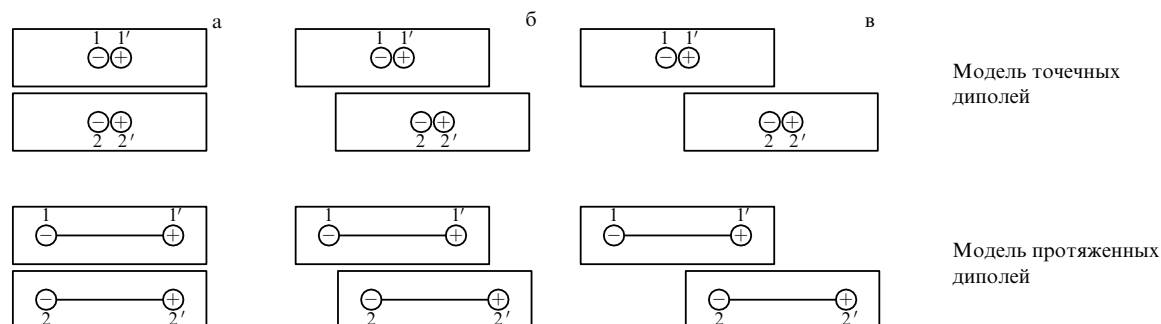


Рис. 6. Взаимодействие зарядов в моделях точечных и протяженных диполей при различном взаимном расположении молекул [96].

В [96] приводятся условия эквивалентности классического и квантового рассмотрений.

Взаимодействие оптических электронов двух молекул приводит к сдвигу собственных частот осцилляторов и изменению сил осцилляторов, соответствующих переходам каждой из молекул.

Рассмотрение для димеров легко обобщается на случай агрегатов, состоящих из большого числа молекул красителя, и на случай дипольных моментов перехода, имеющих произвольное направление [96].

В модели Куна [96] для простоты опущены эффекты антисимметризации волновой функции (раздел 2). Эта модель впервые была использована для трактовки внутримолекулярных взаимодействий [100] между π -электронами и оказалась полезной при объяснении электронных спектров [97, 99, 101–104]. В случае, когда взаимодействие молекул сводится к взаимодействию их π -электронов, весь молекулярный агрегат трактуется как некоторая супермолекула, в которой, однако, пренебрегают взаимодействием π -электронов в каждой из составляющих молекул, но учитывают взаимодействие между молекулами. Тогда рассматриваемый подход в сущности похож на экситонную теорию [54–57], однако в нем имеется существенное отличие [96], о котором пойдет речь в разделе 3.1.3.

3.1.3. Модель протяженных диполей. В случае достаточно большого расстояния между молекулами величина экситонного взаимодействия J_{12} дается приближением точечных диполей [96]. Однако это приближение нельзя использовать при малых расстояниях между молекулами. Например, в случае рис. 6а, значения J_{12} намного больше значений, даваемых точными квантовыми расчетами, а в случае рис. 6б имеют даже другой знак [96].

При малых расстояниях между молекулами для величины J_{12} можно получить простое и полезное приближение, если полагать, что дипольные моменты перехода M_1 и M_2 являются не точечными, а протяженными вдоль распределения π -электронной плотности заряда молекул: заряды $-Q$ и $+Q$ на расстоянии l , где $Q = 0,25e$ и $l = 8,9 \text{ \AA}$ или $9,9 \text{ \AA}$ в зависимости от типа полиметинового красителя [96, 105]. Значения J_{12} , полученные в случае протяженных диполей на рис. 6, находятся в удовлетворительном согласии с результатами квантовых расчетов [96, 105]. Модель протяженных диполей [105] экономит около 99,9 % расчетного времени без существенной потери в точности вычислений. Причина, по которой модель точечных диполей для геометрии, изображенной на рис. 6б, дает знак величины J_{12} про-

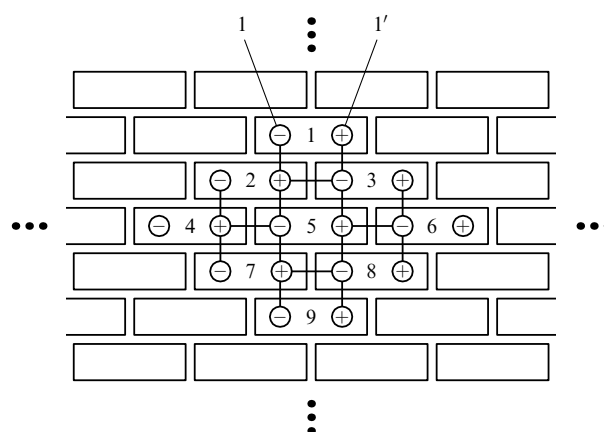


Рис. 7. Агрегат со структурой "кирпичная кладка" (J-агрегат). Возбужденный домен из $N_c = 9$ молекул, представленных протяженными диполями, осциллирующими в фазе, иллюстрирует ситуацию при комнатной температуре [96].

тивоположный знаку, даваемому моделью протяженных диполей и квантовым расчетом, видна из самого рисунка: в приближении точечных диполей главный вклад в величину J_{12} определяется притяжением зарядов $1'$ и 2 , тогда как в модели протяженных диполей главный вклад в J_{12} определяется отталкиванием зарядов 1 и 2 и отталкиванием зарядов $1'$ и $2'$. Этот пример показывает, насколько важно при определении экситонного взаимодействия принимать в расчет специфическую π -электронную структуру молекул красителя [96].

3.1.4. Оценка числа молекул в J-агрегате и его температурной зависимости. Размер и форма когерентного экситона. Рассмотрим J-агрегаты — монослои, которые представляют собой двумерные кристаллы и имеют макроскопический размер [106]. Размер возбужденного домена N_c в этих агрегатах часто значительно меньше размера самого J-агрегата N . Согласно [107, 96] размер N_c определяется конкуренцией между притяжением кооперативно осциллирующих в фазе диполей и тепловыми флуктуациями, которые стремятся разорвать взаимодействие данной молекулы со всеми другими, принадлежащими возбужденному домену:

$$N_c = \frac{0,24 \text{ эВ}}{k_B T} \approx \frac{3000 \text{ К}}{T} \quad (3.3)$$

($N_c = 9$, рис. 7).

Очевидно, что число N_c ограничено наличием дефектов и при низких температурах формула (3.3) не является справедливой, однако она косвенно подтверждается для J-агрегатов оксаанилина в диапазоне температур $20\text{ K} < T < 300\text{ K}$ [96]. Протяженные диполи внутри агрегата образуют по шесть связей; их разрывом с кооперативным движением в результате тепловых флуктуаций можно пренебречь [96]. Взаимосвязь между образованием и разрывом связей на границе должна приводить к форме возбужденного домена в виде капли, для которой характерно минимальное количество молекул, расположенных на границе домена (см. рис. 7). Согласно (3.3) число молекул N_c в J-агрегате должно составлять около 10 при комнатных температурах.

Выше предполагалось, что число молекул в агрегате N намного превосходит число молекул N_c , составляющих возбужденный домен при температуре 300 K ($N_c = 10$). Однако с понижением температуры размер домена приближается к размеру агрегата $N > 150$, который определяется дефектами решетки и примесями [96]⁹.

Согласно [96] малая ширина полос поглощения J-агрегатов при комнатных температурах объясняется быстрым движением по монослою возбужденного домена достаточно большого размера N_c , которое позволяет эффективно усреднять тепловые флуктуации [107, 108]. Однако для этого размер домена, как отмечают сами авторы [96], должен значительно превышать их оценку $N_c = 10$ [107].

3.1.5. Сравнение расчетной формы J-полосы с экспериментом. На рисунке 8 дан типичный пример сравнения результатов расчета в рамках полуклассической модели Куна с экспериментом. По мнению авторов [96] вычисленное положение J-полосы хорошо воспроизводит экспериментальные данные (тиаанилин в виде монослоя [106] и псевдоизоцианин в упорядоченном поливинило-вом спирте [109]).

3.1.6. Выводы. Для объяснения спектральных особенностей J-агрегатов Г. Кун и К. Кун [96] сначала рассматривают изолированные молекулы, используя простую квантовую модель (модель свободных электронов). Затем, применяя временное уравнение Шрёдингера, изучают систему взаимодействующих молекул красителя в поле световой волны. Согласно [96] формально это приводит к той же задаче, что и рассмотрение связанных классических осцилляторов в переменном силовом поле. Члены, отвечающие взаимодействию, определяются молекулярными волновыми функциями, которые представляют изолированные молекулы красителя. Эти молекулы могут быть аппроксимированы моделью осциллирующих протяженных диполей.

Спектральные особенности J-агрегатов описываются структурой "кирпичная кладка", которую образуют молекулы красителя. Возникновение J-полосы связывается с областью (доменом) возбужденных диполей, осциллирующих в фазе. Размер возбужденного домена определяется как результат конкуренции между взаимодействием осцилляторов и тепловыми флуктуациями, разрушающими его.

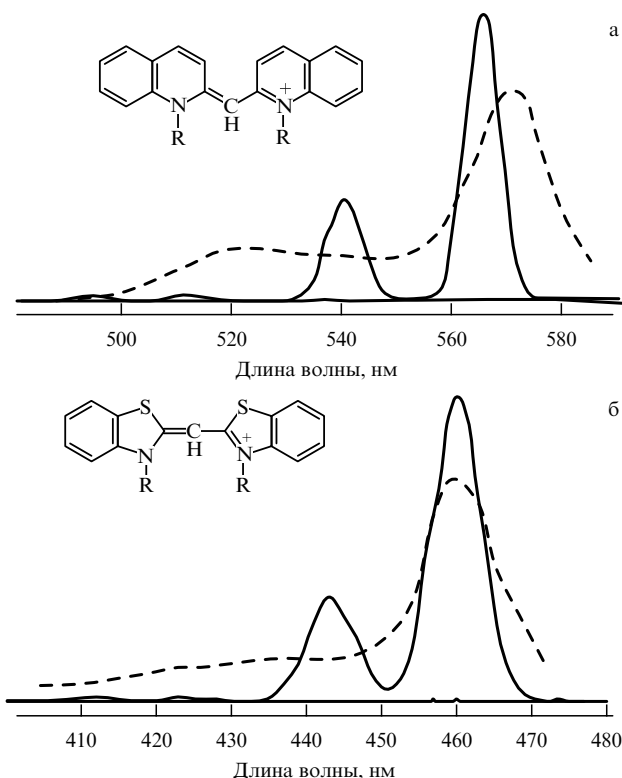


Рис. 8. Теоретическое моделирование оптических спектров поглощения J-агрегатов псевдоизоцианина и тиацианина [96] (сплошные линии) в сравнении с экспериментальными спектрами (штриховые линии). На основе вычисленных сил осцилляторов спектры аппроксимированы гауссовыми распределениями с полушириной 10 нм. Экспериментальные спектры взяты из работ [106] (тиацианин) и [109] (псевдоизоцианин в растворе упорядоченных полимеров; поглощаемый свет поляризован в направлении, в котором упорядочены полимеры).

Достоинством теории Г. Куна и др. является попытка моделировать специфические свойства протяженных π -электронных хромофоров полиметиновых красителей протяженными, а не точечными диполями, как это обычно принято. Однако параметры протяженных диполей определяются только сдвигом оптической полосы в результате J-агрегации молекул, а не всей формой и положением J-полосы. Другими словами, основной недостаток полуклассической модели Г. Куна и др. состоит в отсутствии вычисления формы J-полосы как таковой вследствие отсутствия рассмотрения взаимодействия осциллирующих диполей (экситона) с движением ядер красителя и окружающей среды.

3.2. Вибронная модель

3.2.1. Развитие теории в рамках представлений стандартной электронно-колебательной спектроскопии

Гамильтониан агрегата. Шерер [47] рассматривает агрегат, состоящий из N молекул, которые расположены на таких достаточно больших расстояниях, при которых можно пренебречь эффектами электронного обмена. В рамках адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера [110] гамильтониан n -й молекулы агрегата имеет вид [47]

$$H_n = \sum_s |s^{(n)}\rangle (E_n^{(s)} + h_s^{(n)}) \langle s^{(n)}|, \quad (3.4)$$

⁹ Относительно температурной зависимости длины когерентности экситона см. недавнюю работу Кнустера с сотрудниками [32].

где s обозначает s -е синглетное электронное состояние n -й молекулы, а $h_s^{(n)}$ есть гамильтониан ее ядерного движения, который берется в гармоническом приближении и в пренебрежении вращением нормальных координат (эффект Душинского [111]):

$$h_s^{(n)} = \sum_{\mathbf{R}} \hbar \omega_{\mathbf{R},s}^{(n)} b_{\mathbf{R}}^{+(n)} b_{\mathbf{R}}^{(n)} + \zeta_{\mathbf{R},s}^{(n)} \hbar \omega_{\mathbf{R},s}^{(n)} (b_{\mathbf{R}}^{+(n)} + b_{\mathbf{R}}^{(n)}) \quad (3.5)$$

($\mathbf{R}$ — ядерные координаты). В качестве приближенных электронных волновых функций агрегата можно взять произведение волновых функций отдельных (вообще говоря, различных) молекул $|s_1^{(1)} s_2^{(2)} \dots s_N^{(N)}\rangle$. Учет эффектов электронного обмена приводит к примеси состояний с разделенным зарядом, которые отвечают экситонам Ванье–Мотта (раздел 2). Исходя из квантово-химических расчетов ожидается, что такие состояния лежат по меньшей мере на 1 эВ выше экситонной зоны [47]. Расчеты показывают, что их взаимодействие с экситонными состояниями довольно велико, около 500 см^{-1} , и оно может иметь отношение к сильным внутренним электрическим полям [47], обнаруженным в [112]. Однако далее в разделе 3.2.1 мы ограничимся рассмотрением только экситонов Френкеля, которые типичны для молекулярных кристаллов и агрегатов [47].

Для агрегата из N молекул основное состояние приближенно описывается произведением

$$|0_{\text{agg}}\rangle = |0^{(1)} 0^{(2)} \dots 0^{(N)}\rangle$$

(запись формулы (2.1) через скобки Дирака). Каждое молекулярное возбуждение является источником возникновения группы из N вырожденных состояний, представляемых произведениями

$$|n, s\rangle = |0^{(1)} \dots 0^{(n-1)} s^{(n)} 0^{(n+1)} \dots 0^{(N)}\rangle$$

(ср. с (2.2)) и связанных межмолекулярным взаимодействием, что приводит в результате к образованию дelokализованных одноэкситонных состояний (раздел 2). При более высоких энергиях возбуждения должно быть учтено одновременное возбуждение двух и более молекул в агрегате [36–38, 113, 114]. Матричный элемент межмолекулярного взаимодействия состоит из постоянного матричного элемента электронного взаимодействия и матричного элемента взаимодействия, зависящего от ядерных координат $\mathbf{R}$ [47]:

$$W_{ns, n's'} = W_{ns, n's'}^{(0)} + \mathfrak{R}_{ns, n's'}(\{b_{\mathbf{R}}^{+(m)} + b_{\mathbf{R}}^{(m)}\}). \quad (3.6)$$

Для разрешенных дипольных переходов $|0\rangle \rightarrow |s\rangle$ недиагональные матричные элементы взаимодействия можно считать приближенно постоянными и пропорциональными произведению дипольных моментов перехода $\mathbf{M}_{0s} \mathbf{M}_{0s'}$. Электростатический сдвиг уровней энергии $W_{ns, ns}^{(0)} \equiv D$ (раздел 2) важен в случае, когда дипольный момент молекул существенно изменяется при переходе $|0\rangle \rightarrow |s\rangle$. Он представляет собой сумму электростатических взаимодействий со всеми окружающими заряженными молекулами в агрегате.

Член $\mathfrak{R}_{ns, n's'}(\{b_{\mathbf{R}}^{+(m)} + b_{\mathbf{R}}^{(m)}\})$, зависящий от ядерных координат, важен для низкочастотных деформационных колебаний, изменяющих область соприкосновения между соседними молекулами и тем самым энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия, а также для колебаний, ак-

тивных в инфракрасном поглощении. Он почти не зависит от электронного состояния системы и приводит к дelokализации колебаний и увеличению их частот, как это наблюдалось на опыте для низкочастотных колебаний псевдоизоцианина [47]. Как правило, наблюдаемые сдвиги частот [115] малы ($10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$) и ими можно пренебречь при обсуждении оптических спектров при не слишком низких температурах.

Поскольку пространственная структура агрегата не определена столь же отчетливо, как для молекулярного кристалла, трансляционная симметрия соблюдается только приближенно, и матричные элементы $W_{ns, n's'}^{(0)}$ будут "размазаны" по некоторой области, а также будут флуктуировать во времени. Далее в разделе 3.2.1 предполагается, что отклонение от идеально упорядоченной структуры не слишком велико, и в качестве отправной точки для исследования оптических спектров агрегатов используется молекулярный кристалл ограниченного размера.

Экситон-фононное взаимодействие. Когда оптические спектры мономеров красителей показывают более или менее разрешенную вибронную структуру, ее можно объяснить некоторыми, в сущности, гармоническими колебаниями, главным образом C–C-валентными колебаниями в районе $1300\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ [47]. Низкочастотные моды обычно не наблюдаются при комнатных температурах. Однако спектры поглощения при низких температурах и спектры комбинационного рассеяния (КР) дают информацию об их взаимодействии с электронным переходом. Неразрешенные последовательности этих мод дают существенный вклад в неоднородное уширение при комнатных температурах и в стоксов сдвиг между максимумами спектров поглощения и излучения [47].

В [47] представлен вибронный спектр псевдоизоцианина, рассчитанный вплоть до 1500 см^{-1} . Результаты получены из стандартного MNDO-анализа нормальных мод совместно с INDO/CI-вычислениями энергий перехода. В согласии с оптическим спектром и спектром КР [116] наиболее сильное вибронное взаимодействие найдено для трех почти вырожденных колебаний при $\approx 1400 \text{ см}^{-1}$. Значение постоянной взаимодействия $\zeta_{\mathbf{R},s}^{(n)}$ (см. (3.5)) недооценивается вычислениями в два раза. В разумном согласии со спектром КР находятся около десяти колебательных мод между 200 и 1000 см^{-1} , взаимодействие которых с электронным переходом является умеренным. Три наиболее низкочастотные моды при $\approx 35 \text{ см}^{-1}$, которые отвечают движению двух половин молекулы друг относительно друга, также существенно взаимодействуют с электронным переходом [47].

Взаимодействие внутримолекулярных колебаний с экситоном описывается частью формулы (3.6), зависящей от координат $\mathbf{R}$. В одноэкситонном приближении гамильтониан агрегата имеет вид [47]

$$\begin{aligned} H = & (N-1)E_0 + E_1 + \sum_{\mathbf{R}, n} \hbar \omega_{\mathbf{R}} b_{\mathbf{R}}^{+(n)} b_{\mathbf{R}}^{(n)} + \\ & + \sum_{n=1}^N |n\rangle (\hbar \omega_{\mathbf{R}} \zeta_{\mathbf{R}} (b_{\mathbf{R}}^{+(n)} + b_{\mathbf{R}}^{(n)}) + \dots) \langle n| + \\ & + \sum_{n, m=1}^{N-1} |n\rangle (V_{n, m} + \dots) \langle m|. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Взаимодействие диагональных энергий с колебаниями есть внутреннее свойство молекул, тогда как модуляция экситонного взаимодействия колебаниями зависит от структуры агрегата. Спектр собственных состояний гамильтониана (3.7) точно определить нельзя. По аналогии с поляроном малого радиуса [117] для малого экситон-фононного взаимодействия задачу можно решить вариационным методом [118]. Для спектров при комнатных температурах задача может быть упрощена путем разделения колебаний на две группы: на малое число доминирующих высокочастотных мод, которые учитываются точно, и ансамбль неразрешенных низкочастотных мод ($\hbar\omega < k_B T$), которые трактуются как классические путем замены операторов b_R^+ и b_R на безразмерные координаты q_R . Однако при этом в работе [47] некорректно полагается, что наличие температуры приводит к разбросу энергий перехода и межмолекулярного взаимодействия. В действительности, температура приводит к рассеянию экситонов из одного состояния в другие, а к разбросу энергий перехода и межмолекулярного взаимодействия приводит наличие статического беспорядка как самого агрегата, так и среды, в которую он помещен. Роль такого разброса энергий или, другими словами, диагонального и недиагонального беспорядка широко изучалась численными методами [68, 119, 120] (см. также разделы 4 и 5 и ссылки там)¹⁰. Простейший пример, включающий в себя одну внутримолекулярную высокочастотную колебательную последовательность, рассмотрен ниже (рис. 9). В целом беспорядок уменьшает длину когерентности экситона, поскольку имеет тенденцию ограничивать распространение возбуждения. Результирующая полоса поглощения демонстрирует обужение за счет экситонного обмена (exchange narrowing) и характерную асимметрию с широким крылом со стороны высоких энергий. Ширина уменьшена в $\sqrt{N_c}$ раз, где число когерентно связанных молекул N_c можно оценить из фактора сверхизлучения как $N_c \approx (\sigma/V)^{-0.74}$ [119] для некоррелированного распределения энергий перехода с полушириной $(8 \ln 2)^{1/2} \sigma$.

На рисунке 9 показан пример взаимодействия экситона с внутримолекулярным колебанием псевдоизоцианина [47]. Для агрегата из восьми молекул с периодическими граничными условиями показан модельный спектр как функция межмолекулярного взаимодействия V между ближайшими соседями. Вибронная структура, отчетливо наблюдающаяся в спектре мономера, быстро пропадает с возрастанием V .

Сдвиг перехода с наименьшей энергией в красную область спектра чуть меньше величины $2V$, показанной на рис. 9 стрелками. (Взаимодействие экситона с внутримолекулярным колебанием приводит эффективно к уменьшению межмолекулярного взаимодействия.) В количественном отношении результаты в случае $k = 0$ и $V < 0$ отличаются от результатов в случае переходов на верхний край экситонной зоны $k = N/2$ ($V < 0$), показанных на рис. 9б. Последние отвечают также случаю $k = 0$ и $V > 0$.

Экситон сильно смешивается с внутримолекулярными колебаниями, и для промежуточного экситонного взаимодействия интенсивность распределена между бес-

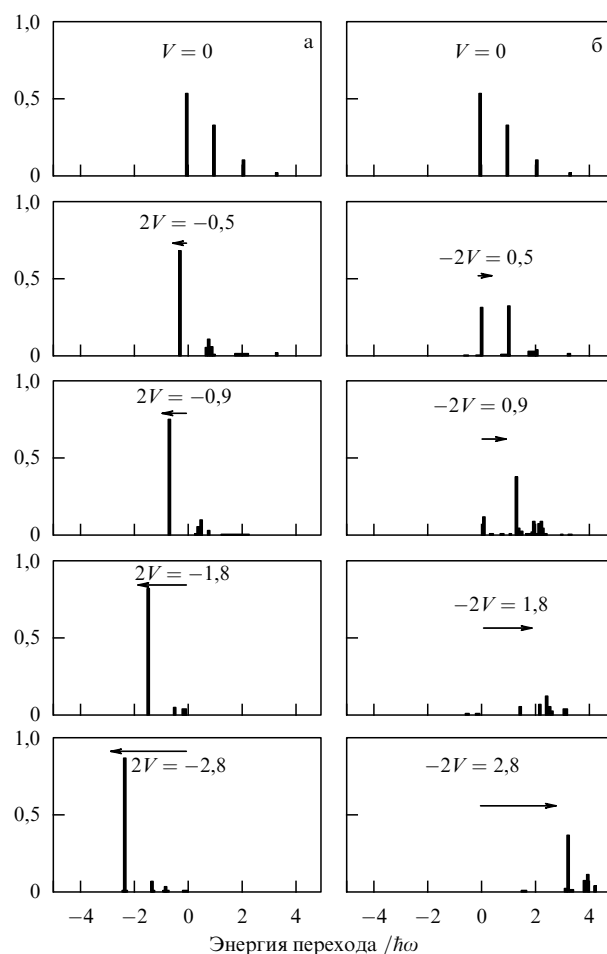


Рис. 9. Взаимодействие экситона с внутримолекулярным колебанием, иллюстрирующее (а) переходы вблизи нижнего края экситонной зоны (J-эффект) и (б) переходы вблизи верхнего края экситонной зоны (H-эффект) [47]. Гамильтониан (3.7) диагонализировался численно для линейной цепочки из восьми молекул с периодическими граничными условиями. При электронно-колебательном взаимодействии $\zeta^2 = 0,6$ воспроизводится колебательная последовательность 1368 см^{-1} мономера псевдоизоцианина.

фононной и однофононной линиями (рис. 9б). Такая ситуация типична для димеров и H-агрегатов [121–124]. Что касается J-полосы псевдоизоцианина, то неясно [47], обязано ли наблюдаемое интенсивное, широкое крыло поглощения со стороны высоких энергий агрегатам другой структуры (структуры "карточная колода"), или это есть переход на верхний край экситонной зоны J-агрегатов, который разрешен для структуры "кирпичная кладка" [59, 118].

На рисунке 10 показаны результаты расчетов, содержащих как высокочастотную моду, так и сильный диагональный беспорядок [47]. Гамильтониан агрегата диагонализирован для 10^4 случайных наборов энергий перехода с некоррелированным гауссовым распределением. В этом примере беспорядок уменьшает длину когерентности экситона до ≈ 2 -х молекул, поэтому ширина полосы почти не зависит от длины молекулярной цепочки.

Флуктуации растворителя. Электростатическое взаимодействие с окружающими молекулами приводит в классическом приближении к модуляции энергий электронных состояний молекул $\epsilon_n^{(s)}$ в соответствии со слу-

¹⁰ Более сложный случай недиагонального беспорядка мы для простоты не рассматриваем.

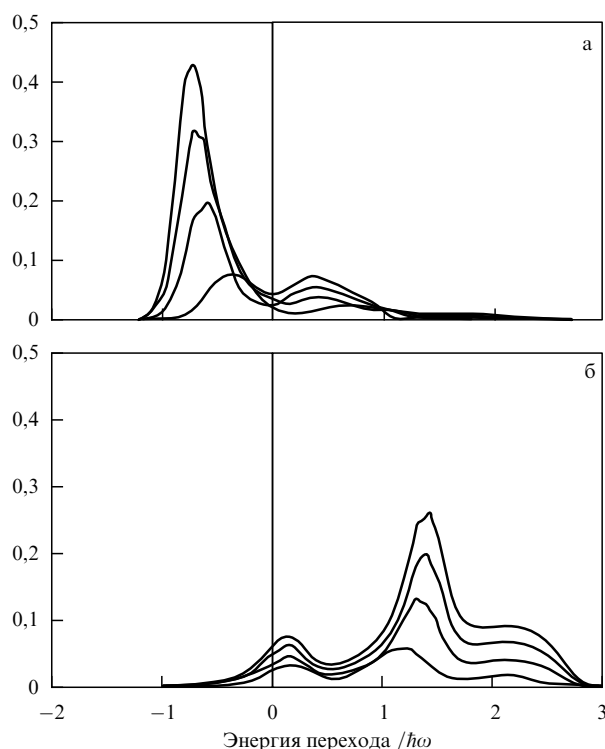


Рис. 10. Спектры поглощения малых линейных агрегатов ($N = 2, 4, 6, 8$), рассчитанные для гауссова распределения диагональных энергий и с учетом высокочастотного внутримолекулярного колебания ($\zeta^2 = 0,6$) [47]. Экситонное взаимодействие между ближайшими соседями $V = -0,46\hbar\omega$. (а) $k = 0$ — переходы разрешены вблизи нижнего края экситонной зоны (J-полосы); (б) $k = N/2$ — переходы разрешены вблизи верхнего края экситонной зоны (H-полосы).

чайно флуктуирующим локальным электрическим полем:

$$\varepsilon_n^{(s)}(t) = \bar{\varepsilon}_n^{(s)} + \Delta\varepsilon_n^{(s)}(t).$$

В полярных растворах времена корреляций наиболее быстрых флуктуаций составляют порядка $10\text{--}20$ фс [125]. Шерером выполнено моделирование молекулярной динамики воды в кубе с размером стороны $20 \text{ \AA}$, который окружает димер псевдоизоцианина [47]. Используя плотности молекулярных орбиталей, полученные квантово-химическими методами, для фиксированных координат димера псевдоизоцианина были вычислены изменения диагональных энергий в зависимости от времени. Получающиеся флуктуации энергии быстро распадаются и могут быть аппроксимированы гауссовой функцией, которая типична для инерционного движения молекул растворителя,

$$\langle \varepsilon(t)\varepsilon(0) \rangle = \Delta^2 \exp(-\mathfrak{N}^2 t^2),$$

с шириной $\Delta = 200 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\omega = 4 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$) и постоянной распада $\mathfrak{N} = 5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Эти численные значения согласуются с результатами экспериментов Вирсмы с сотрудниками [126] по фотонному эху для агрегатов тетрахлоримидакарбоцианина (ТХИКЦ) (в английской версии TDBC) в воде.

Быстрая компонента флуктуаций не наблюдается при наличии корреляций между энергиями перехода различных молекул в агрегате. Ее источником является движе-

ние молекул растворителя, объем которых намного меньше всего объема, занимаемого растворителем. Быстрые флуктуации связаны, главным образом, с движением ближайших к агрегату молекул растворителя. Более медленные флуктуации, которые являются следствием коллективных движений, могут приводить к существенным корреляциям между энергиями перехода различных молекул в агрегате [127]. Для мономера такие флуктуации приводят к неоднородному уширению линии, если только $\Delta \geq \mathfrak{N}$, что приближенно имеет место. Для агрегата появляется еще один временной масштаб, который связан с межмолекулярным взаимодействием, $\hbar/V$, где типичное значение $V/\hbar$ также порядка 10^{14} с^{-1} . Следовательно, неясно [47], каким образом реализуется предложенный Кнаппом [58] механизм обужения полосы за счет "быстро движущегося" экситона Френкеля, который должен усреднять статистический беспорядок. Эксперименты с агрегатами ТХИКЦ [126] указывают на однородное уширение линии, если только предположить, что флуктуации энергии происходят для экситонных состояний k и определяются уменьшенным значением $\Delta_k^2 \approx \Delta^2/N_c$ (N_c — длина когерентности экситона). Однако окончательное решение этого вопроса отсутствует [47]. Райнекер и др. [128–131] моделируют флуктуации дихотомическим процессом (бинарным беспорядком, см. раздел 4.5.1) и получают аналитические результаты для малых агрегатов. Кордан и др. [132] исследовали воздействие δ -коррелированных флуктуаций. Ситуация намного проще для более медленных флуктуаций в масштабе пикосекунд или более [126]. Здесь описание энергий перехода различных молекул в агрегате случайным распределением представляется адекватным [47]. Однако установление степени корреляций между энергиями перехода все еще приводит к затруднениям [47]. Нелинейные эффекты указывают на большую длину корреляций при низких температурах [37], тогда как в исследованиях эффекта выжигания провалов отдается предпочтение модели некоррелированного беспорядка [133].

Квантово-химические расчеты модельных структур агрегатов псевдоизоцианина [134] показывают, что двухуровневая модель является для таких молекул довольно плохим приближением. На этом основании Шерер [47, 134] обсуждает электронные возбуждения в агрегате за рамками простой экситонной картины.

Выводы. К достоинству вибронной модели J-полосы Шерера [47] следует отнести достаточно детальное рассмотрение взаимодействия экситона Френкеля с внутримолекулярными колебаниями и движением ядер среды, окружающей краситель. Однако это рассмотрение плохо соотносится с конечным результатом: некорректно упрощая далее задачу с целью конкретного расчета J-полосы путем введения гауссова диагонального беспорядка, Шерер сводит по сути свою вибронную теорию к канонической экситонной теории (раздел 4). В результате механизм обужения полосы при J-агрегации сводится к механизму Кнаппа [58]. При этом рассчитанное Шерером характерное время флуктуаций растворителя оказывается сравнимым с характерным временем движения экситона, что по признанию самого автора противоречит этому механизму обужения. Такого рода некорректности в теории, как мы отмечали в предисловии к разделу 3, являются характерной чертой всех неканонических экситонных подходов. Отчасти их

можно преодолеть в значительно более сложной экситонной модели [129, 131, 132, 135–138], учитывающей динамический беспорядок Андерсона–Кубо [90–94] (раздел 12).

3.2.2. Квантово-химические полуэмпирические расчеты. Еще одной попыткой решения проблемы J-полосы в рамках вибронной модели является серия работ [139–143], основанная на применении полуэмпирических методов квантовой химии. Если в теории, рассмотренной в разделе 3.2.1, экситонное взаимодействие присутствует в явном виде, то в квантово-химических расчетах оно присутствует только в неявном виде. Простейшей задачей на пути к решению проблемы J-полосы являлось здесь численное моделирование формы полос органических красителей (часто не полиметиновых) и их димеров [139–142].

В [141, 142] проведены полуэмпирические квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения димеров стрептопентаметицианина и псевдоизоцианина. В [141, 142] использовались два способа расчета изменения энергии 0–0-перехода при образовании димера. Первый из них заключался в применении приближения супермолекулы, в котором димер рассматривался как одна большая молекула. Соответствующие расчеты димеров выполнены методом CNDO/S [144] с учетом взаимодействия всех однократно возбужденных электронных конфигураций $\pi\pi^*$ -типа. Согласно второму способу, методом CNDO/S в одноконfigurационном приближении вычисляли волновые функции основного и однократно электронно-возбужденного состояний $\pi\pi^*$ -типа мономера. Затем рассчитывали электронный спектр поглощения димера методом конфигурационного взаимодействия в базисе полученных многоэлектронных волновых функций мономеров.

При моделировании формы полосы поглощения использована предложенная в [139, 140, 145, 146] методика, заключающаяся в комбинации эмпирического силового поля для основного электронного состояния молекулы с квантово-химическими расчетами энергии перехода из основного в электронно-возбужденное состояние. Такой подход позволяет существенно сократить объем вычислений.

Основные предположения, лежащие в основе рассматриваемых полуэмпирических квантово-химических расчетов, связаны с адиабатическим приближением Борна–Оппенгеймера и принципом Франка–Кондона. В квантово-химических расчетах адиабатическое приближение выполняется для достаточно малых молекул¹¹. Для больших молекул полиметиновых красителей, из которых образуются, как правило, димеры, H- и J-агрегаты, приближение Борна–Оппенгеймера сильно нарушается, и это требует привлечения в теории альтернативных методов [69–73]. Иногда можно ожидать, что приближение Борна–Оппенгеймера, еще справедливое для теоретического описания самих сравнительно малых молекул, будет сильно нарушаться для их агрегатов. Повидимому, с этим обстоятельством столкнулись авторы работ [139–143], результаты которых еще демонстрируют удовлетворительное согласие с экспериментом в

случае мономеров, но не согласуются с экспериментом уже в случае димеров [141, 142] и J-агрегатов из четырех и девяти молекул [143].

3.2.3. Феноменологическое объяснение формы J-полосы на основе метода резольвенты гамильтониана. Эйфельд и Бриггс [147] обращают внимание, что делокализованное электронное возбуждение агрегата из N мономеров, или экситон Френкеля, представляет собой пример запутанных (entangled) квантовых состояний (см., например, [80, 81] и ссылки там), имеющих место на мезоскопическом уровне, а J-полоса есть одно из их экспериментальных проявлений¹². В [147] рассматривается экситонная модель, в которой различные экситон-фононные взаимодействия включены неявно, в результате установления прямого соотношения между полосой поглощения агрегата и полосой поглощения мономера. Точное соотношение зависит от геометрии агрегата. Этот подход, основанный на методе резольвенты гамильтониана [148–150], позволяет довольно просто определять форму спектра агрегата по известному спектру мономера.

Выражение для формы полосы поглощения линейного J-агрегата ($-G$) определяется формой полосы мономера ($-g_i$) и разностью C [148] между средними энергиями поглощения полос J-агрегата и мономера [147]:

$$G = \frac{1}{C} \frac{C g_i}{(1 - C g_r)^2 + C^2 g_i^2}, \quad (3.8)$$

где

$$g_r(E) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g_i(E')}{E' - E} dE' \quad (3.9)$$

— интеграл в смысле главного значения. Из (3.8), (3.9) видно, что модель Эйфельда–Бриггса не имеет свободных параметров. Однако во многих случаях спектр мономера не известен достаточно точно на его крыльях. Поэтому на практике лучше аппроксимировать g_i известными функциями и рассматривать величину C как подгоночный параметр [147].

В [147] в качестве примера показано, что для $C = -2416 \text{ см}^{-1}$ вычисленный спектр J-агрегата ТХИКЦ находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [151]. Простая структура соотношения (3.8) позволяет легко объяснить форму полосы J-агрегата. Получающаяся в результате вычислений по формуле (3.9) зависимость $g_r(E)$ такова, что в выражении (3.8) для $g_r(\lambda) = 1/C$ имеются два полюса: при $\lambda = 575$ и 540 нм [147]. Полюс при 575 нм является причиной возникновения пика J-полосы в спектре поглощения [147]. Из (3.8) видно, что $C g_i$ играет роль ширины полосы, и поскольку поглощение мономера и, следовательно, $-g_i$ являются очень малыми в этой области, то ширина полосы мала, и J-полоса является узкой. Этот результат имеет общий характер: сильное сужение для J-полосы ожидается только тогда, когда параметр C является достаточно большим по абсолютной величине, чтобы сместить полюс в область, где мономер не поглощает. Физически случай, когда $|C|$ больше ширины поглощения моно-

¹¹ Точнее, речь идет о размере пространственной области, которая при возбуждении охватывается перераспределением плотности электронного заряда.

¹² Наша точка зрения на связь J-полосы с запутанными квантовыми состояниями указана в разделе 1.

мера, есть случай сильного экситонного взаимодействия между мономерами в агрегате [147]. Полос при 540 нм находится в области поглощения мономера и, наоборот, имеет большую ширину C_{g} . Этот полюс является причиной возникновения широкого пологого крыла поглощения в коротковолновой части J-полосы [147].

В связи с экситонной когерентностью возникает естественный вопрос относительно возможности управления этой когерентностью [147]. Вопрос об использовании и управлении квантовой когерентностью в настоящее время очень популярен в связи с проблемой создания квантовых компьютеров. Уже предложены ридберговские атомные димеры, образующиеся посредством диполь-дипольного взаимодействия, в качестве модели для двухпозиционных регистров [152, 153]. Их экситонным аналогом являются димеры полиметиновых красителей, в которых возбужденное состояние есть просто пара уровней (раздел 2.1), в полной аналогии со случаем пары ридберговских атомов [147].

Недостатком модели Эйфельда–Бриггса [147] является наличие в ней двух величин, берущихся из эксперимента: формы полосы мономера и разности между средними энергиями полос поглощения J-агрегата и мономера. Недостатком модели является также тот факт, что форма полосы мономера, служащая в модели исходным элементом для вычисления J-полосы, в результате агрегации видоизменяется, причем неконтролируемым образом (раздел 4.2). Кроме того, в модели не учитывается явно, как и во всем экситонном подходе в целом, специфика электронного строения полиметиновых красителей (разделы 7 и 8)¹³.

4. Каноническая экситонная теория формы оптических полос молекулярных агрегатов

4.1. Общие сведения об агрегатах красителей и сравнительная характеристика методов расчета их оптических полос

Как указывалось во введении, изучение агрегации молекул красителей в растворах началось с классических работ Джелли [42, 43] и Шайбе [44, 45], которые обнаружили, что с увеличением концентрации раствора в длинноволновой области спектра поглощения псевдоизоцианина появляется очень узкая и интенсивная полоса. Появление этой полосы было объяснено образованием J-агрегатов.

Кроме псевдоизоцианина, сужение полосы поглощения при образовании агрегатов наблюдалось и для других цианиновых красителей. В то же время для тиазиновых красителей агрегация приводит к падению поглощающей способности, а для ксантеновых красителей, акридиновых соединений и др. — к расщеплению полосы поглощения на две и более полос (см. [154] и ссылки там). Данные различия в изменении оптических свойств при агрегации связываются обычно с различиями в размерах и геометрическом строении образующихся молекулярных агрегатов для разных типов красителей.

Кроме типа красителя, размеры и строение молекулярных агрегатов зависят также и от типа растворителя

[154], влияние которого определяется тем, в какой степени способствуют или препятствуют объединению молекул их сольватные оболочки. Наиболее эффективно агрегация молекул происходит в водных растворах [155–159]. Добавление органических растворителей существенно подавляет процесс образования агрегатов [156, 160–162]. В свою очередь, уменьшение температуры способствует агрегации молекул [163–170].

Экспериментальное определение размеров молекулярных агрегатов сопряжено со значительными трудностями и часто приводит к противоречивым результатам. Например, в зависимости от используемых экспериментальных методов оценки размеров агрегатов для псевдоизоцианина в воде варьируется от нескольких десятков [171] до нескольких сотен или даже тысячи молекул [172], а для кристаллвиолета — от 2-х до 18-ти молекул (см. [173–177]).

Обычно считается, что агрегаты образуются за счет сил Ван-дер-Ваальса [178–185]. Расчеты, проведенные в [180], показали, что для больших молекул силы Ван-дер-Ваальса могут достигать значительной величины (десятков ккал моль⁻¹). С другой стороны, в [186–193] была обнаружена сильная зависимость эффективности процессов агрегации от структуры молекул красителя и типа растворителя, что характерно для водородных связей. Таким образом, вопрос о природе межмолекулярных сил в агрегате должен рассматриваться отдельно для каждого конкретного случая.

При теоретическом рассмотрении оптических свойств молекулярных агрегатов используются различные экситонные модели. Наибольшее распространение в настоящее время получила каноническая экситонная модель (КЭМ) [58, 60–66, 68, 119, 128, 130, 194–207], в рамках которой молекулы красителя рассматриваются как простые двухуровневые квантовые системы со случайно распределенными энергиями перехода. Разупорядоченность энергий перехода, называемая диагональным беспорядком, призвана учесть молекулярные колебания, которые в рамках данного подхода рассматриваются в классическом приближении, неоднородность локального окружения (неоднородное уширение) и другие факторы, определяющие спектр поглощения молекул. Популярность КЭМ объясняется тем, что благодаря своей относительной простоте она позволяет проводить расчеты для очень больших систем (до 10⁶ молекул [128]). В то же время такие более сложные модели, как вибронная модель [47, 59, 118, 141–143, 147, 208–211] (раздел 3.2) или экситонная модель с динамическим беспорядком¹⁴ [129, 131, 132, 135–138], отличаются чрезвычайно быстрым ростом числа уравнений с увеличением размера агрегата. Это не позволяет проводить расчеты для агрегатов более 5–10 молекул. Таким образом, КЭМ является оптимальной, когда изменение оптических свойств красителя при агрегации связано с делокализацией электронного возбуждения по большому числу молекул. В частности, КЭМ позволяет воспроизвести характерные особенности спектров поглощения J-агрегатов, а именно сдвиг, сужение и асимметрию оптической полосы.

Первоначально КЭМ использовалась для исследования оптических свойств молекулярных агрегатов с по-

¹³ Неявно она учитывается в форме полосы мономера, берущейся из эксперимента.

¹⁴ О динамическом беспорядке см. раздел 12.

мощью методов теории возмущений [58, 194–200]. Потом наибольшее распространение получили численные расчеты [60–66, 68, 119, 128, 130, 201–207]. Однако использовавшиеся в литературе методы расчета обладали чрезвычайно низкой эффективностью, что часто приводило к высокому уровню шума в расчетном спектре. В наших работах [60, 61, 63, 65] предложен ряд методов, основанных на введении флуктуирующего начала отсчета энергии, которые позволяют значительно повысить эффективность численных расчетов и тем самым получать достаточно точные спектры при разумном объеме вычислений.

В разделе 4 содержится описание КЭМ и дается в кратком виде вывод использующегося в дальнейшем выражения для формы полосы; рассматриваются основные аналитические и численные методы, использующиеся в литературе для анализа оптических полос молекулярных агрегатов в рамках КЭМ, и делается обзор полученных с их помощью результатов. В разделе 5 излагается предложенный в рамках КЭМ высокоэффективный метод расчета для наиболее распространенного случая агрегатов с гауссовым диагональным беспорядком и проводится обзор результатов расчетов, выполненных с использованием данного метода [60–64, 66]; указан общий метод, который позволяет выполнять расчеты для агрегатов с произвольным беспорядком [65, 66]. В работах [66, 212] приводятся результаты расчетов оптических полос для агрегатов, состоящих из молекул нескольких типов. При этом рассматривается как случай, когда молекулы разных типов отличаются только средней энергией перехода, так и случай, когда они имеют также различные дипольные моменты перехода. Для простоты в [66, 212] авторы ограничиваются рассмотрением эффектов, связанных с нарушением правил отбора для квантовых переходов в экситонную зону и приводящих к перераспределению силы осциллятора между состояниями в зоне, и не принимают во внимание недиагональный беспорядок в гамильтониане, в том числе связанный с зависимостью энергии межмолекулярного взаимодействия от типа молекул.

4.2. Описание модели: гамильтонианы молекулы и молекулярного агрегата, взаимодействие с излучением

В существующей теории молекул основную роль играет тот факт, что массы атомных ядер на много порядков превосходят массу электронов, в результате чего скорость движения ядер мала по сравнению со скоростями электронов. Это позволяет использовать адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера [110, 77], в рамках которого задача об электронно-ядерном движении в молекуле решается в два этапа: на первом этапе решается уравнение Шрёдингера для электронной волновой функции при неподвижных ядрах, расположенных на заданных расстояниях друг от друга; на втором этапе рассматривается движение ядер с использованием в качестве поверхности потенциальной энергии найденной на первом этапе зависимости собственной энергии основного состояния от положения ядер.

Гамильтониан молекулы с неподвижными ядрами имеет вид

$$H_{\text{mol}} = \frac{1}{2m_e} \sum_i \mathbf{p}^{(i)2} + u(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4.1)$$

где $\mathbf{p}^{(i)}$ — оператор импульса i -го электрона молекулы, $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$ — совокупности координат всех электронов и ядер в молекуле соответственно, а $u(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ — энергия электростатического взаимодействия между ними.

В рамках КЭМ движение атомных ядер рассматривается в классическом приближении (раздел 3.2.1). При этом вероятность обнаружить их в положении $\mathbf{R}$ будет определяться распределением Больцмана (см., например, [213]):

$$P(\mathbf{R}) \propto \exp\left(-\frac{E_{\text{mol}}^{(0)}(\mathbf{R})}{k_B T}\right), \quad (4.2)$$

где $E_{\text{mol}}^{(0)}(\mathbf{R})$ — энергия основного состояния молекулы.

Рассмотрим поглощение света ансамблем не взаимодействующих молекул. Благодаря колебаниям атомных ядер различные молекулы в каждый момент времени характеризуются различными значениями вектора $\mathbf{R}$. Это приводит к тому, что различные молекулы в ансамбле имеют разные частоты поглощения. В длинноволновом приближении (см., например, [89]) интенсивность I поглощения света на частоте Ω определяется усреднением квадрата модуля дипольного момента перехода молекулы $\mathbf{M}_{0f}$ по ансамблю:

$$I(\Omega) \propto \int d\mathbf{R} P(\mathbf{R}) |\mathbf{M}_{0f}(\mathbf{R})|^2 \delta[E_{\text{mol}}^{(f)}(\mathbf{R}) - E_{\text{mol}}^{(0)}(\mathbf{R}) - \hbar\Omega], \quad (4.3)$$

где f обозначает электронно-возбужденное состояние молекулы, под $d\mathbf{R}$ подразумевается произведение дифференциалов всех ядерных координат системы, а $P(\mathbf{R})$ есть многомерное распределение вероятности (4.2). Для молекул в растворах, наряду с колебаниями атомных ядер, важную роль играет также и неоднородное уширение, т.е. отклонения энергии перехода, обусловленные влиянием локального окружения молекул. В этом случае для усреднения по ансамблю необходимо проводить интегрирование не только по координатам атомных ядер, но также и по координатам близлежащих молекул растворителя.

Рассмотрим теперь молекулярный агрегат, состоящий из N молекул. Гамильтониан агрегата (см. (2.22)) состоит из гамильтонианов входящих в агрегат молекул и электростатических взаимодействий между ними и зависит от координат всех электронов ($\mathbf{r}$) и ядер ($\mathbf{R}$). Наличие межмолекулярного взаимодействия приводит к делокализации электронного возбуждения; в результате в агрегате образуются коллективные возбуждения — экситоны Френкеля [23] (раздел 2).

Обычно полагают, что по аналогии с молекулярными кристаллами в молекулярных агрегатах интегралы перекрытия электронных волновых функций соседних молекул очень малы. Тогда при написании волновых функций агрегата нет необходимости проводить антисимметризацию по электронам, принадлежащим разным молекулам (раздел 2).

Будем рассматривать случай, когда расстояние между электронными уровнями в молекуле много больше, чем энергия межмолекулярного взаимодействия и отклонения энергии перехода. Тогда при записи гамильтониана агрегата достаточно учесть только основное ($f=0$) и одно возбужденное ($f=u$) состояния молекул [50]. Кроме того, при рассматриваемых нами небольших плотностях электромагнитного излучения лишь малая часть молекул в системе находится в

возбужденном состоянии. Поэтому мы можем не учитывать состояния агрегата, характеризующиеся двумя и более возбужденными молекулами. Другими словами, мы можем ограничиться рассмотрением базиса, состоящим только из основного состояния агрегата и состояний, когда одна из молекул является возбужденной. В этом базисе гамильтониан агрегата (2.22) принимает вид [50, 51, 214–218]

$$H = \sum_n |n\rangle \varepsilon_n \langle n| + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} |n\rangle V_{nm} \langle m|, \quad (4.4)$$

где ε_n — энергия перехода n -й молекулы в агрегате, а V_{nm} — энергия резонансного взаимодействия между n -й и m -й молекулами; энергия основного состояния агрегата принята за начало отсчета.

Так же, как и в рассмотренном выше случае невзаимодействующих молекул, собственные энергии и собственные волновые функции молекул в агрегате зависят от координат атомных ядер $\mathbf{R}$ и от положения близлежащих молекул растворителя. Молекулярные колебания и неоднородность локального окружения приводят к тому, что различные молекулы в агрегате имеют различные энергии перехода ε_n и различные дипольные моменты перехода $\mathbf{M}_n$.

Разупорядоченность энергий ε_n носит название диагонального беспорядка; разупорядоченность энергий межмолекулярного резонансного взаимодействия V_{nm} вследствие разупорядоченности дипольных моментов перехода и межмолекулярных расстояний называют недиагональным беспорядком. В большинстве работ (см. [58, 68, 128, 194–207]), посвященных теоретическому изучению формы оптических полос молекулярных агрегатов, авторы ограничиваются рассмотрением только диагонального беспорядка, а величины $\mathbf{M}_n$ и V_{nm} считают фиксированными. В наших работах [60–65] мы также придерживаемся этого приближения за исключением работы [212], где рассматривается случай агрегатов с разупорядоченными дипольными моментами перехода (раздел 4.1).

Рассмотрим теперь взаимодействие молекулярного агрегата с электромагнитным излучением. В рамках нашей модели гамильтониан агрегата имеет $N + 1$ собственных состояний: основное $|0 \dots 0\rangle$ и N возбужденных, которые описываются волновыми функциями ψ_k . Эти возбужденные состояния (собственные состояния гамильтониана (4.4)) образуют экситонную зону E_k (собственные энергии гамильтониана (4.4)), ширина которой примерно соответствует средней суммарной энергии резонансного взаимодействия молекулы со своими соседями в агрегате.

Будем считать, что геометрические размеры агрегата много меньше длины волны света. В этом случае длинноволновое приближение может быть применено не только для отдельных молекул, но и для агрегата в целом.

Как отмечалось выше, чаще всего в литературе (см. [58, 68, 119, 128, 130, 194–207]) рассматриваются агрегаты, в которых все молекулы имеют одинаковые дипольные моменты перехода: $\mathbf{M}_n = \mathbf{M}$ для всех n . В этом случае дипольный момент перехода из основного в k -е возбужденное состояние имеет вид

$$\mathbf{M}_{0k} = \mathbf{M} \sqrt{N} \langle S | \psi_k \rangle, \quad (4.5)$$

где

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N |n\rangle \quad (4.6)$$

есть квантовое состояние с нулевым волновым вектором (все молекулы в агрегате возбуждены с равной амплитудой и фазой).

Рассмотрим теперь поглощение света ансамблем молекулярных агрегатов. Как и в случае изолированных молекул, различные агрегаты в ансамбле характеризуются различными наборами энергий ε_n и, следовательно, имеют различные частоты поглощения. Чтобы найти выражение для интенсивности поглощения света на частоте Ω , усредним $|\mathbf{M}_{0k}|^2$ (см. (4.5)) по ансамблю, просуммировав предварительно по всем состояниям k в экситонной зоне. Опуская не зависящие от Ω множители и учитывая, что энергия перехода много больше ширины оптической полосы, получаем

$$I(\Omega) \propto \int \dots \int d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_N P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \times \sum_{k=1}^N |\langle S | \psi_k(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \rangle|^2 \delta[E_k(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) - \hbar\Omega], \quad (4.7)$$

где $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ есть многомерное распределение вероятности для энергий перехода молекул в агрегате. В случае, когда энергии перехода всех молекул в агрегате распределены одинаково и независимо друг от друга, распределение

$$P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) = \prod_{n=1}^N p(\varepsilon_n), \quad (4.8)$$

где $p(\varepsilon_n)$ есть распределение энергии перехода n -й молекулы в агрегате.

Распределение $p(\varepsilon_n)$ имеет простой физический смысл: если положить в гамильтониане (4.4) взаимодействие $V_{nm} = 0$ для всех n и m , то спектр поглощения, определяемый выражением (4.7), совпадает с распределением $p(\varepsilon_n)$. Таким образом, в первом приближении можно считать, что $p(\varepsilon_n)$ представляет собой спектр поглощения невзаимодействующих молекул. Такое приближение, однако, является грубым, поскольку не учитывает изменение поверхностей потенциальной энергии молекул при образовании агрегатов. Поэтому при проведении расчетов оптических спектров агрегатов конкретных веществ с учетом специфических свойств образующих их молекул распределение $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ следует брать из результатов соответствующих квантово-химических расчетов. Однако из-за сложности подобных расчетов на практике в качестве $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ обычно берется какое-нибудь простое модельное распределение, известное из теории вероятностей, например распределение Гаусса [58, 68, 119, 128, 130, 194–199, 201–207] или бинарное распределение [128, 199, 200].

Известно, что беспорядок, связанный с флуктуациями локального окружения, имеет гауссов вид (см., например, [77]). В то же время в [201] показано, что малые молекулярные колебания приводят также к гауссовому беспорядку. Поэтому при расчетах оптических свойств молекулярных агрегатов в качестве $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ чаще всего используется именно многомерное распределение

Гаусса. Несмотря на свою простоту, модель агрегатов с гауссовым беспорядком позволяет воспроизвести характерные особенности экспериментальных спектров J-агрегатов, включая сдвиг, сужение и асимметрию оптической полосы [42–45, 68, 171], что и обуславливает широкое применение данной модели. Однако во многих случаях, например, когда поверхность потенциальной энергии основного состояния молекул, образующих агрегат, имеет два и более минимумов (т.е., когда молекулы могут существовать в различных изомерных формах), приближение гауссова беспорядка является неприменимым. В этих случаях необходимо проводить расчеты с использованием более сложных распределений, отражающих особенности данных молекул (раздел 5.5).

4.3. О форме полосы поглощения в приближении теории возмущений

Существует большое количество теоретических работ, в которых оптические свойства молекулярных агрегатов исследуются с помощью КЭМ. При этом используются как приближенные аналитические [58, 194–200], так и точные численные [68, 119, 128, 130, 201–207] методы. В данном разделе и разделе 4.4 мы рассмотрим работы, выполненные с помощью приближенных методов.

Известно, что разупорядоченность кристаллической решетки приводит к локализации собственных состояний системы (локализация Андерсона [219, 220]). В трехмерном случае существует некоторая пороговая величина беспорядка, ниже которой состояния остаются делокализованными. В одномерном случае локализация происходит даже в случае бесконечно малого беспорядка [220–223]; при этом длина делокализации (длина когерентности) стремится к бесконечности при стремлении беспорядка к нулю. (В двумерной геометрии все состояния также локализованы в отсутствие магнитного поля и спин-орбитального взаимодействия [224, 225].) Таким образом, при рассмотрении экситонов в разупорядоченных линейных молекулярных агрегатах можно выделить два принципиально различных случая, а именно случай, когда длина когерентности экситона N_c много больше длины агрегата N , и обратный случай, когда $N_c \ll N$.

Рассмотрим сначала первый случай, исследованный в [58] с помощью теории возмущений на примере одномерных молекулярных цепочек со взаимодействием только между ближайшими соседями:

$$V_{nm} = V(\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}).$$

Выбор в качестве модельной структуры одномерной цепочки обусловлен тем, что J-агрегаты чаще всего имеют форму длинных тонких нитей [43, 109, 171]. Рассматриваемый случай имеет место при не очень больших размерах агрегатов и достаточно слабом беспорядке, а именно, когда [58]

$$\frac{1}{\pi} \left(\frac{\sigma}{V} \right)^2 \left(\frac{N}{2\pi} \right)^3 \ll 1, \quad (4.9)$$

где N — размер агрегата (число молекул в цепочке), а σ — среднеквадратичное отклонение энергий перехода молекул от средней величины $\langle \varepsilon_n \rangle \equiv \hbar\Omega_0$. Неравенство (4.9) позволяет использовать теорию возмущений для расчета поправок к энергиям и волновым функциям экситона. Физический смысл его состоит в том, что редуцированная движением экситона величина беспорядка $\sigma/N^{1/2}$

(см. ниже (4.14)) должна быть намного меньше, чем наименьшее расстояние между уровнями энергии экситона в линейных агрегатах $3\pi^2 V/N^2$.

Обозначим отклонение энергии ε_n перехода n -й молекулы от $\hbar\Omega_0$ как A_n . Запишем экситонный гамильтониан агрегата (4.4) в виде

$$H = H_0 + H', \quad (4.10)$$

где

$$H_0 = \sum_n [\hbar\Omega_0 |n\rangle\langle n| + V(|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|)] \quad (4.11)$$

есть гамильтониан упорядоченного агрегата, а

$$H' = \sum_n A_n |n\rangle\langle n| \quad (4.12)$$

может рассматриваться как малая поправка к невозмущенному гамильтониану H_0 . Положим $V < 0$ и ограничимся рассмотрением случая циклических молекулярных цепочек. Далее используем стандартные формулы теории возмущений. Для сильного неравенства (4.9) можно ограничиться учетом только первого порядка теории возмущений. Рассмотрим в (4.7) случай некоррелированного гауссова беспорядка:

$$P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^N} \exp \left[-\sum_{n=1}^N \frac{(\varepsilon_n - \hbar\Omega_0)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (4.13)$$

В результате получим выражение для формы полосы поглощения одномерного агрегата со слабым гауссовым беспорядком [66]. Оно имеет довольно громоздкий вид, поэтому мы его здесь не приводим. Основные характеристики этой формы полосы таковы. Во-первых, максимум полосы поглощения агрегата сдвинут на величину $2V$ по отношению к максимуму полосы мономера. Во-вторых, длинноволновое крыло полосы имеет приближенно гауссову форму, а коротковолновое — приближенно лоренцеву форму. И, наконец, полуширина полосы агрегата w_N определяется простым соотношением [58]

$$w_N = \frac{w_1}{\sqrt{N}}, \quad (4.14)$$

где w_1 — полуширина полосы мономера. Таким образом, КЭМ позволяет воспроизвести все характерные особенности наблюдаемых экспериментально оптических полос J-агрегатов.

В общем случае, когда имеется корреляция между энергиями перехода различных молекул в агрегате (раздел 5.2), соотношение (4.14) заменяется следующим выражением [58]:

$$w_N = \frac{w_1}{\sqrt{N}} \left[\left(\frac{1 - \beta^N}{1 + \beta^N} \right) \left(\frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right) \right]^{1/2}, \quad (4.15)$$

где β — параметр корреляции. В отсутствие корреляции ($\beta = 0$) соотношение (4.15) переходит в (4.14), а при полной корреляции ($\beta \rightarrow 1$) полуширина полосы агрегата совпадает с полушириной полосы мономера.

4.4. Форма полосы поглощения в приближениях средней t -матрицы и когерентных потенциалов

Перейдем теперь к рассмотрению противоположного случая, когда длина агрегата много больше длины

делокализации экситона. В этом случае динамика и оптические свойства экситонов не зависят от длины агрегата, поэтому можно считать ее стремящейся к бесконечности. При этом собственные значения гамильтониана образуют квазинепрерывный спектр.

Нас будет интересовать случай слабого рассеяния: $|\sigma/V| \ll 1$. К сожалению, "точное" решение задачи с помощью теории возмущений в данном случае невозможно, поэтому приходится вводить дополнительные упрощения и использовать различные приближенные методы, такие как метод средней t -матрицы [194–196] или метод когерентных потенциалов [196–200].

Перепишем выражение (4.7) для спектра поглощения агрегата через резольвенту гамильтониана [58, 150]:

$$I(\Omega) \propto \langle \text{Im} \langle S | (\hbar\Omega + i\gamma - H)^{-1} | S \rangle \rangle, \quad (4.16)$$

где $\gamma \rightarrow 0$, внешние скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю. Рассмотрим функцию Грина экситона

$$G_{nm}(E) = \langle n | (E + i\gamma - H)^{-1} | m \rangle. \quad (4.17)$$

Подставляя сюда гамильтониан в виде (4.10)–(4.12) и разлагая в степенной ряд, получаем

$$G_{nm} = G_{nm}^0 + \sum_l G_{nl}^0 A_l G_{lm}^0 + \sum_{l,l'} G_{nl}^0 A_l G_{ll'}^0 A_{l'} G_{l'm}^0 + \dots, \quad (4.18)$$

где

$$G_{nm}^0(E) = \langle n | (E + i\gamma - H_0)^{-1} | m \rangle \quad (4.19)$$

— функция Грина упорядоченного агрегата. В случае взаимодействия только между ближайшими соседями она имеет вид [66]

$$G_{nm}^0(E) = -[(E - \hbar\Omega_0)^2 - 4V^2]^{-1/2}. \quad (4.20)$$

Перепишем разложение (4.18) через t -матрицу. Введем [226]

$$t_n(E) = \frac{A_n}{1 - A_n G_{nn}^0(E)}. \quad (4.21)$$

Тогда (4.18) примет вид

$$G_{nm} = G_{nm}^0 + \sum_l G_{nl}^0 t_l G_{lm}^0 + \sum_{l \neq l'} G_{nl}^0 t_l G_{ll'}^0 t_{l'} G_{l'm}^0 + \dots \quad (4.22)$$

Путем введения t -матрицы удастся избавиться от суммирования по повторяющимся индексам в третьем члене ряда. К сожалению, в старших членах ряда (4.22) суммирование по повторяющимся индексам частично сохраняется. Поэтому для усреднения функции Грина по ансамблю используем приближение средней t -матрицы [226–230]:

$$\langle t_n^m \rangle = \langle t_n \rangle^m. \quad (4.23)$$

Суть данного приближения заключается в том, что мы учитываем рассеяние каждого экситона только на одной молекуле, пренебрегая его повторным рассеянием на других молекулах [195, 226, 231].

Предположим, что все A_n распределены независимо друг от друга и одинаково. Тогда, усредняя (4.22) по

ансамблю, используя приближение (4.23) и суммируя ряд, получаем [195, 226]

$$\langle G_{nm}(E) \rangle = \langle n | [E - H_0 - \Sigma(E)]^{-1} | m \rangle, \quad (4.24)$$

где

$$\Sigma(E) = \frac{\langle t_n(E) \rangle}{1 + \langle t_n(E) \rangle G_{nn}^0(E)}. \quad (4.25)$$

Перепишем выражение (4.16) для спектра поглощения $I(\Omega)$ через $G_{nm}(E)$ (см. (4.17)) и подставим усредненные функции Грина в виде (4.24). В результате получаем

$$I(\Omega) \propto \text{Im} \langle S | [\hbar\Omega - H_0 - \Sigma(E)]^{-1} | S \rangle. \quad (4.26)$$

Поскольку $|S\rangle$ есть собственное состояние гамильтониана H_0 с энергией E_1^0 , с точностью до постоянной имеем

$$I(\Omega) = \frac{\text{Im} \Sigma(E)}{[\hbar\Omega - E_1^0 - \text{Re} \Sigma(E)]^2 + [\text{Im} \Sigma(E)]^2}. \quad (4.27)$$

Таким образом, асимметрия оптической полосы объясняется различным характером зависимости Σ от E внутри и вне экситонной зоны.

Из (4.25) с учетом (4.21) для агрегатов со слабым гауссовым беспорядком ($|\sigma/V| \ll 1$) получаем для энергий E , лежащих внутри экситонной зоны, где функция Грина G_{nn}^0 (см. (4.20)) является комплексной величиной [195]:

$$\Sigma(E) = \sigma^2 G_{nn}^0(E). \quad (4.28)$$

Вне экситонной зоны, где функция Грина вещественна, имеем

$$\text{Re} \Sigma(E) = \sigma^2 G_{nn}^0(E), \quad (4.29)$$

$$\text{Im} \Sigma(E) = -\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \sigma^{-1} [G_{nn}^0(E)]^{-2} \exp \frac{[G_{nn}^0(E)]^{-2}}{2\sigma^2}.$$

Выражения (4.28) и (4.29) справедливы, когда

$$|(E - \hbar\Omega_0)^2 - 4V^2| \gg \sigma^2,$$

т.е. описывают полосу поглощения везде, кроме узкой области вблизи границы экситонной зоны. Подставляя (4.29) с учетом (4.20) в (4.27) и принимая во внимание, что при слабом беспорядке ширина полосы много меньше ширины экситонной зоны, получим следующее выражение для низкочастотного крыла спектра [195]:

$$I(\Omega) = \frac{2(2\pi)^{1/2}}{\sigma [\hbar(\Omega - \Omega_0)/V - 2]} \exp \left\{ -\frac{[\hbar(\Omega - \Omega_0)/V]^2 - 4}{2(\sigma/V)^2} \right\}. \quad (4.30)$$

В свою очередь, для высокочастотного крыла имеем

$$I(\Omega) = \frac{2|V|^{-1} [\hbar(\Omega - \Omega_0)/V - 2]^{1/2} (\sigma/V)^2}{4[\hbar(\Omega - \Omega_0)/V - 2]^3 + (\sigma/V)^4}. \quad (4.31)$$

Из (4.30) и (4.31) следует, что КЭМ в приближении средней t -матрицы позволяет воспроизвести характер-

ную асимметрию оптических полос J-агрегатов. Однако ширины полос, полученные с помощью данного приближения, значительно отличаются от результатов точных численных расчетов.

Более точные результаты можно получить методом когерентных потенциалов [230, 232–235, 197, 198] (см. также [66]). Будем искать такую $\Sigma(E)$ (см. (4.25)), что $G_{nm}^0[E - \Sigma(E)]$ наилучшим образом аппроксимирует усредненную функцию Грина агрегата $\langle G_{nm}(E) \rangle$. Из (4.22) следует, что для этого $G_{nm}^0[E - \Sigma(E)]$ должна обращать в нуль среднюю t -матрицу $\langle t_n \rangle$. Подставляя $G_{nm}^0[E - \Sigma(E)]$ в определение t -матрицы (4.21) вместо $G_{nm}^0(E)$ и заменяя Δ_n на $\Delta_n - \Sigma(E)$, приходим к уравнению для $\Sigma(E)$ в приближении когерентных потенциалов [232, 235]. В результате для агрегатов со слабым гауссовым беспорядком ($|\sigma/V| \ll 1$) получаем [197, 198]

$$\Sigma(E) = \sigma^2 G_{nn}^0[E - \Sigma(E)]. \quad (4.32)$$

Подставляя сюда выражение (4.20) для функции Грина одномерного упорядоченного агрегата и учитывая, что при слабом беспорядке $\Sigma(E) \approx \Sigma(\hbar\Omega_0 + 2V)$, находим результат для $\Sigma(\hbar\Omega_0 + 2V)$ [198]. Подставляя его в (4.27), получим следующее выражение для спектра поглощения одномерных агрегатов:

$$I(\Omega) = 3^{1/2} 2^{-5/3} \left| \frac{\sigma}{V} \right|^{4/3} \times \\ \times \left\{ \left[\frac{\hbar(\Omega - \Omega_0)}{V} - \left(2 - 2^{-5/3} \left| \frac{\sigma}{V} \right|^{4/3} \right) \right]^2 + \right. \\ \left. + \left[3^{1/2} 2^{-5/3} \left| \frac{\sigma}{V} \right|^{4/3} \right]^2 \right\}^{-1}. \quad (4.33)$$

Полоса, описываемая формулой (4.33), симметрична и имеет лоренцеву форму; однако из прямых численных расчетов известно, что низкочастотное крыло должно быть гауссовым (см. раздел 4.5). Данное расхождение объясняется тем, что в использованном приближении мы пренебрегли зависимостью Σ от E , которая и определяет гауссов характер низкочастотного крыла полосы. В то же время формула (4.33) правильно воспроизводит характер зависимости полуширины полосы от степени беспорядка для одномерных агрегатов: $w_N/|V| \propto (\sigma/|V|)^{4/3}$ (раздел 4.5.1, формула (4.34)). При этом абсолютное значение полуширины отличается от результатов численных расчетов не более чем на 10–20% [198]. Такое согласие, однако, ограничивается случаем одномерных агрегатов, а для трехмерных систем имеют место значительные расхождения как в характере зависимости, так и в абсолютных значениях полуширины полосы [196]. Таким образом, можно сделать вывод, что даже при слабом беспорядке метод когерентных потенциалов, как и другие приближенные аналитические методы, пригоден лишь для качественного анализа формы оптических полос больших молекулярных агрегатов, а количественный анализ требует привлечения точных численных расчетов.

4.5. Численное моделирование формы оптических полос агрегатов

4.5.1. Методы расчета и основные результаты. В серии работ [201–203] проводились расчеты оптических свойств одно-, дву- и трехмерных агрегатов с гауссовым

диагональным беспорядком и взаимодействием только между ближайшими соседями. Для расчетов спектра поглощения использовалось выражение (4.7), в котором δ -функции заменены на некоторые нормированные функции $\Delta(x)$ с малой, но конечной шириной γ . Необходимость данной замены связана с тем, что в противном случае численное интегрирование дало бы "забор" из δ -функций вместо искомого непрерывного спектра. Соответствующий интеграл вычислялся методом Монте-Карло. При этом генерировались случайные энергии $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N$, распределенные по нормальному закону, а затем с помощью численной диагонализации гамильтониана (4.4) находились соответствующие собственные энергии E_k и собственные волновые функции ψ_k .

Расчеты в [201–203] проводились для одномерных цепочек из 30 молекул, для квадратных решеток 13×12 молекул и для простых кубических решеток $10 \times 9 \times 8$ молекул. При этом резонансное взаимодействие между всеми ближайшими соседями в дву- и трехмерных решетках предполагалось одинаковым. Были рассчитаны спектры поглощения [201], плотность экситонных состояний и сила осциллятора, приходящаяся на одно состояние [202], для различных значений параметра беспорядка $\sigma/|V|$. На основе результатов этих расчетов были построены зависимости полуширины полосы поглощения от величины беспорядка. Было установлено, что в исследованном интервале параметров ($0,25 \leq \sigma/|V| \leq 1$) для одномерных агрегатов имеется следующее соотношение:

$$\frac{w_N}{|V|} \propto \left(\frac{\sigma}{|V|} \right)^{4/3}. \quad (4.34)$$

Сравнение (4.34) и (4.14) показывает, что длина когерентности экситона должна зависеть от беспорядка как $|\sigma/V|^{-2/3}$, что согласуется с результатами, полученными в [236, 237]. В свою очередь, для дву- и трехмерных агрегатов было найдено, что

$$\frac{w_N}{|V|} \propto \left(\frac{\sigma}{|V|} \right)^2 \quad (4.35)$$

и

$$\frac{w_N}{|V|} \propto \left(\frac{\sigma}{|V|} \right)^3 \quad (4.36)$$

соответственно. Отметим, что в первых двух случаях характер зависимости совпадает с предсказаниями теории возмущений в приближении когерентных потенциалов [196–200], которая дает

$$\frac{w_N}{|V|} \propto \left(\frac{\sigma}{|V|} \right)^{4/(4-l)}, \quad (4.37)$$

где l есть размерность системы. Расхождение для трехмерных систем авторы [201] приписывают тому, что в этом случае плотность экситонных состояний вблизи границы зоны стремится к нулю и, следовательно, более чувствительна к беспорядку.

Расчеты оптических свойств одномерных агрегатов из 100 и 250 молекул с учетом резонансного взаимодействия между всеми молекулами в агрегате проводились в [68, 119]. Было показано, что учет дальнедействующих

взаимодействий не приводит к заметному изменению формы полосы поглощения. В то же время длина когерентности экситона увеличивается более чем в два раза по сравнению с приближением ближайших соседей. Объяснение данного эффекта содержится в работе [120]. Кроме того, при учете всех взаимодействий перестает быть симметричной зависимость плотности экситонных состояний от энергии.

Несколько другой метод расчета, чем в [68, 119, 201–203], применялся в работах [128, 130]. Воспользуемся представлением спектра поглощения молекулярного агрегата в виде резольвенты гамильтониана (4.16), где вместо $\gamma \rightarrow 0$ будем проводить вычисления при малом, но конечном значении параметра γ . Это эквивалентно замене δ -функций в подынтегральном выражении формулы (4.7) на функции Лоренца с полушириной γ . Перепишем формулу (4.16) в виде

$$I(\Omega) \propto \int \dots \int d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_N P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \operatorname{Im} \langle S | X(\Omega; \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \rangle, \quad (4.38)$$

где вектор $|X\rangle$ есть решение системы линейных уравнений

$$(\hbar\Omega + i\gamma - H) |X\rangle = |S\rangle. \quad (4.39)$$

В случае учета взаимодействия только между ближайшими соседями система (4.39) сводится к рекуррентной зависимости [128, 130]

$$VX_{n-1} + (\hbar\Omega - \varepsilon_n + i\gamma)X_n + VX_{n+1} = 1, \quad (4.40)$$

где X_n есть компоненты вектора $|X\rangle$. При этом формула (4.38), переписанная через X_n , имеет вид

$$I(\Omega) \propto \int \dots \int d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_N P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \times \\ \times \sum_n \operatorname{Im} X_n(\Omega; \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N). \quad (4.41)$$

Генерируя случайные энергии $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N$ в соответствии с распределением $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ и находя решение рекуррентной зависимости (4.40) при различных значениях частоты Ω , получаем искомый спектр поглощения молекулярного агрегата. При этом использование уравнений (4.39)–(4.41) позволяет избежать трудоемкой процедуры численной диагонализации гамильтониана и, таким образом, делает возможным проведение расчетов для чрезвычайно больших агрегатов.

В работах [128, 130] рекуррентная зависимость (4.40) использовалась для расчета полос поглощения одномерных агрегатов из 10^6 [128] и 10^3 [130] молекул с гауссовым и бинарным беспорядками. Бинарный беспорядок описывается распределением

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{2} \delta\left(\varepsilon - \hbar\Omega_0 - \frac{a}{2}\right) + \frac{1}{2} \delta\left(\varepsilon - \hbar\Omega_0 + \frac{a}{2}\right) \quad (4.42)$$

и соответствует случаю, когда агрегат состоит из молекул двух типов с различными энергиями переходов [199, 200], причем форма полосы определяется беспорядком замещения, а уширение в результате колебаний и неоднородности локального окружения пренебрежимо мало. Расчеты показывают, что для агрегатов с бинарным

беспорядком при $a > 2|V|$ спектры имеют несколько пиков. Это свидетельствует о том, что в данном случае основную роль играют, по-видимому, кластерные эффекты [66]. В случае гауссова беспорядка расчеты, выполненные в [128] для $N = 10^6$, подтверждают соотношение (4.34) для полуширины полосы, полученное ранее в [201] для агрегатов из 30 молекул.

4.5.2. Сравнение результатов расчета с экспериментом.

Сравнение результатов расчетов, выполненных в рамках КЭМ, с экспериментом проводилось в работах [68, 204–207]. На рисунке 11 воспроизводятся измеренный в [68] спектр поглощения J-агрегатов псевдоизоцианина бромида и рассчитанный там же экситонный спектр одномерной цепочки из 250 молекул с гауссовым диагональным беспорядком. Несмотря на высокий уровень шума в расчетном спектре, видно, что он достаточно точно воспроизводит экспериментальный спектр J-агрегатов. Такое же хорошее согласие между экспериментальными и расчетными спектрами было получено и в [204, 205], где измеренные авторами полосы поглощения J-агрегатов карбоцианиновых красителей аппроксимировались экситонными спектрами молекулярных цепочек. При этом кроме диагонального беспорядка в [204, 205] рассматривалась также и разупорядоченность размера агрегатов.

Для двумерного случая аналогичные сравнения проводились в работах [206, 207], где КЭМ использовалась для расчета спектров поглощения и испускания двумерных агрегатов в монослоях цианиновых красителей. В качестве модельной структуры использовались квадратные решетки 28×28 и 38×38 молекул с гауссовым диагональным беспорядком. Как и в одномерном слу-

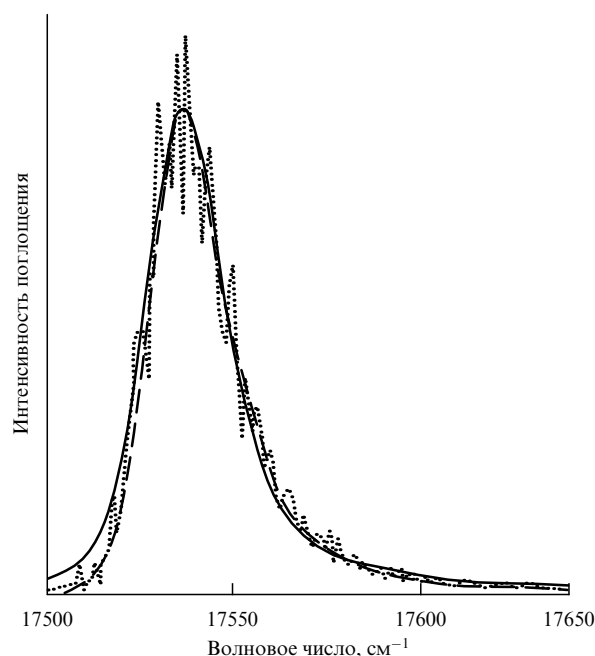


Рис. 11. Полоса поглощения одномерных агрегатов из $N = 250$ молекул с гауссовым диагональным беспорядком ($\sigma = 64 \text{ см}^{-1}$) с учетом резонансного взаимодействия между всеми молекулами в агрегате ($V = -600 \text{ см}^{-1}$). Точки — результаты численного расчета из работы [68]. Штриховая линия — результаты нашего численного расчета [60, 61]. Сплошная линия — экспериментальная полоса поглощения J-агрегатов псевдоизоцианина бромида [68].

чае, экситонные спектры, рассчитанные в [206, 207], правильно воспроизводят характерные особенности экспериментально наблюдаемых оптических полос.

4.5.3. Точность расчета. Из рисунка 11 видно, что спектр поглощения, рассчитанный в [68], характеризуется чрезвычайно большим уровнем паразитного шума. Это связано с тем, что использующиеся обычно в литературе методы расчета имеют чрезвычайно низкую эффективность. Действительно, с одной стороны, для того чтобы функции $\Delta(x)$, которыми необходимо заменить δ -функции в формуле (4.7), хорошо аппроксимировали их, параметр γ , определяющий ширину функций $\Delta(x)$, должен быть достаточно мал. Это условие задает также достаточно большое число точек спектра, подлежащих расчету. С другой стороны, интегрирование методом Монте-Карло требует, чтобы в γ -окрестности каждой точки Ω лежало достаточно большое число собственных значений гамильтонианов со случайными энергиями ε_n . Одновременное выполнение этих двух условий требует диагонализации огромного числа случайных гамильтонианов, что часто трудно выполнить даже с использованием современных мощных компьютеров. В частности, в [68, 119] это число было недостаточно велико. Отметим, что относительная гладкость спектров, полученных в [128, 130, 201], по сравнению с [68, 119] объясняется двумя фактами. Во-первых, в этих работах использовалось приближение ближайших соседей, которое значительно уменьшает трудоемкость численной диагонализации (или вычисления резольвенты гамильтониана при использовании выражения (4.38)), и, таким образом, позволяет использовать большее число случайных гамильтонианов. Во-вторых, параметр γ в [128, 130] был выбран на порядок больше, чем в [68, 119], что приводит к некоторому уменьшению точности расчетов. Таким образом, как мы видим, возникает необходимость в более эффективном методе расчета экситонных спектров, который позволял бы получать достаточно точные спектры при разумно ограниченном объеме вычислений. Такой эффективный метод был предложен в работах Махова, Егорова, Багатурьянца и Алфимова [60, 61, 63, 65]. Этот метод (далее "МЕБА-метод"¹⁵) позволяет, например, определять полуширину оптической полосы с точностью, достаточной для исследования ее зависимости от степени беспорядка, размеров и структуры агрегата (раздел 5.4), что было невозможно прежде.

5. Экситонная теория: высокоэффективные аналитические методы в численном моделировании формы полос

5.1. Гауссов диагональный беспорядок

В разделе 4.2 указывалось, что при расчетах оптических полос молекулярных агрегатов в рамках экситонной теории в подавляющем большинстве случаев в качестве модельного распределения вероятности для энергий перехода молекул $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ используется распределение Гаусса. Поэтому далее, за исключением раздела 5.5, речь пойдет об агрегатах с гауссовым беспорядком.

Прежде всего, обратимся к случаю, когда энергии перехода различных молекул распределены независимо друг от друга:

$$\langle \varepsilon_n \varepsilon_m \rangle = \sigma^2 \delta_{nm}. \quad (5.1)$$

Тогда $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ дается формулой (4.13).

В простейшем случае суть МЕБА-метода [60, 61, 63, 65] можно проиллюстрировать на примере димеров [61]. В этом случае собственные энергии гамильтониана (4.4) и соответствующие им дипольные моменты перехода могут быть выражены в явном виде. В выражении для формы полосы поглощения (4.7), (4.13) делается замена переменных, которая аналогична отделению движения центра масс от относительного движения внутри динамической системы [60, 61]. Дипольные моменты перехода не зависят от переменной, аналогичной движению центра масс (переменной x), а энергии перехода, входящие в аргумент δ -функций, линейны по ней. Следовательно, выражение для формы полосы димера может быть проинтегрировано по переменной x аналитически. Таким образом, в результате применения этого интегрирования δ -функции убираются из подынтегрального выражения.

В общем случае агрегатов из N молекул собственные энергии и соответствующие им дипольные моменты перехода не могут быть выражены в явном виде. Поэтому делается аналогичная замена переменных непосредственно в гамильтониане агрегата (4.4). Удобно воспользоваться следующим линейным ортогональным преобразованием [60, 61]:

$$\varepsilon'_k = \sum_{n=1}^N c_{nk} \varepsilon_n, \quad (5.2)$$

где

$$c_{nk} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\sin \left(\frac{2\pi}{N} (n-1)(k-1) \right) + \cos \left(\frac{2\pi}{N} (n-1)(k-1) \right) \right]. \quad (5.3)$$

Видно, что $\varepsilon'_1/\sqrt{N}$ представляет собой среднее арифметическое всех энергий ε_n . Таким образом, преобразование (5.2), (5.3) выделяет (с точностью до константы) среднюю энергию перехода всех молекул в агрегате как одну из новых независимых переменных.

Поскольку преобразование (5.2), (5.3) является ортогональным, старые переменные могут быть легко выражены через новые:

$$\varepsilon_n = \sum_{k=1}^N c_{kn} \varepsilon'_k. \quad (5.4)$$

Подставив (5.4) в (4.4), разделим гамильтониан агрегата на две части:

$$H = \frac{\varepsilon'_1}{\sqrt{N}} + H', \quad (5.5)$$

где

$$H' = \sum_{n=1}^N |n\rangle \left(\sum_{k=2}^N c_{kn} \varepsilon'_k \right) \langle n| + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} |n\rangle V_{nm} \langle m| \quad (5.6)$$

¹⁵ Как указывалось в разделе 1, этот метод известен в западной литературе как "метод сглаживания" (smoothing technique [67] или smoothening technique [30]).

представляет собой редуцированный гамильтониан, зависящий только от величин $\varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_N$. Таким образом, мы отделили флуктуации средней энергии перехода $\varepsilon'_1/\sqrt{N}$ от относительных флуктуаций энергий перехода молекул в агрегате [60, 61]. Данная процедура, как и в случае димера, аналогична обычному отделению движения центра масс от относительного движения внутри динамической системы. Говоря коротко, мы перешли в систему координат с флуктуирующим началом отсчета энергии $\varepsilon'_1/\sqrt{N}$. Преимущество этой системы координат демонстрируется ниже.

Легко видеть, что

$$E_k = \frac{\varepsilon'_1}{\sqrt{N}} + E'_k \quad (5.7)$$

и

$$\psi_k = \psi'_k, \quad (5.8)$$

где E'_k и ψ'_k есть собственные энергии и собственные волновые функции редуцированного гамильтониана H' . В то же время из ортогональности преобразования (5.2), (5.3) следует, что

$$\sum_{n=1}^N \varepsilon_n^2 = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k'^2 \quad (5.9)$$

и

$$|\det \|c_{nk}\|| = 1. \quad (5.10)$$

В результате после замены переменных (5.2), (5.3) интеграл (4.7), (4.13) принимает вид

$$\begin{aligned} I(\Omega) \propto & \int \dots \int d\varepsilon'_1 \dots d\varepsilon'_N \exp \left(-\frac{\varepsilon_1'^2 + \dots + \varepsilon_N'^2}{2\sigma^2} \right) \times \\ & \times \sum_{k=1}^N \left| \langle S | \psi'_k(\varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_N) \rangle \right|^2 \exp \left[-\frac{(\varepsilon'_1 - \hbar\Omega_0\sqrt{N})^2}{2\sigma^2} \right] \times \\ & \times \delta \left[\frac{\varepsilon'_1}{\sqrt{N}} + E'_k(\varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_N) - \hbar\Omega \right]. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Поскольку редуцированный гамильтониан (5.6) не зависит от переменной ε'_1 , его собственные энергии E'_k и собственные волновые функции ψ'_k также не зависят от ε'_1 . Следовательно, мы можем проинтегрировать выражение (5.11) по ε'_1 аналитически. Это интегрирование, как и в случае димера, убирает δ -функции из подынтегрального выражения, и после его применения выражение для формы оптической полосы агрегата принимает окончательный вид:

$$\begin{aligned} I(\Omega) \propto & \int \dots \int d\varepsilon'_2 \dots d\varepsilon'_N \exp \left(-\frac{\varepsilon_2'^2 + \dots + \varepsilon_N'^2}{2\sigma^2} \right) \times \\ & \times \sum_{k=1}^N \left| \langle S | \psi'_k(\varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_N) \rangle \right|^2 \times \\ & \times \exp \left\{ -\frac{[E'_k(\varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_N) - \hbar(\Omega - \Omega_0)]^2}{2(\sigma/\sqrt{N})^2} \right\}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Многомерный интеграл (5.12) вычисляется методом Монте-Карло. При этом значения E'_k и ψ'_k находятся численной диагонализацией редуцированного гамильтониана (5.6), что, очевидно, требует не больше машинного

времени, чем диагонализация исходного гамильтониана (4.4). С другой стороны, благодаря отсутствию δ -функций в подынтегральном выражении при расчетах с использованием выражения (5.12) диагонализация каждого случайного гамильтониана вносит вклад одновременно на всех частотах полосы, а не только в малых окрестностях его собственных значений, как при непосредственном использовании выражения (4.7), (4.13). Тем самым достигается значительное увеличение эффективности расчетов по сравнению с обычно используемым методом.

Высокая эффективность расчета МЕБА-методом наглядно демонстрируется на рис. 11 [60, 61], где штриховой линией показан спектр, рассчитанный с использованием выражения (5.12), а точки воспроизводят результаты аналогичных расчетов из работы [68], где авторы использовали выражение (4.7), (4.13), заменив δ -функции на высокие узкие прямоугольники. Видно, что хотя оба спектра были получены диагонализацией одинакового числа случайных гамильтонианов (500), спектр, полученный МЕБА-методом, является абсолютно гладким, а спектр из [68] характеризуется высоким уровнем шума. Таким образом, использование МЕБА-метода позволяет значительно повысить точность расчета без увеличения затрат машинного времени.

5.2. Коррелированный гауссов беспорядок

Рассмотрим теперь случай агрегатов с гауссовым беспорядком при наличии корреляции между энергиями перехода различных молекул в агрегате. Для краткости ограничимся рассмотрением только циклических одномерных агрегатов, хотя все дальнейшее может быть обобщено как на случай линейных молекулярных цепочек, так и на случаи дву- и трехмерных систем [66].

Для одномерных циклических агрегатов межмолекулярная корреляция вводится следующим образом [58, 61]:

$$\langle \varepsilon_n \varepsilon_m \rangle = \sigma^2 \frac{\beta^{N/2-|n-m|} + \beta^{-N/2+|n-m|}}{\beta^{N/2} + \beta^{-N/2}}. \quad (5.13)$$

Случай $\beta = 0$ отвечает отсутствию корреляции (при $\beta \rightarrow 0$ выражение (5.13) переходит в (5.1)), а $\beta = 1$ соответствует полной корреляции ($\langle \varepsilon_n \varepsilon_m \rangle = \sigma^2$), когда все молекулы в агрегате имеют одинаковые энергии перехода. Из соотношения (5.13) вытекает следующее распределение вероятности для энергий перехода в случае коррелированного гауссова беспорядка [58, 61]:

$$\begin{aligned} P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \propto & \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left(\frac{1+\beta^N}{1-\beta^N} \right) \left(\frac{1-\beta}{1+\beta} \right) \times \right. \\ & \times \sum_{n=1}^N \left[(\varepsilon_n - \hbar\Omega_0)^2 + \frac{\beta}{2(1-\beta)^2} ((\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1})^2 + (\varepsilon_n - \varepsilon_{n+1})^2) \right] \Big\}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

где $\varepsilon_0 \equiv \varepsilon_N$ и $\varepsilon_{N+1} \equiv \varepsilon_1$.

Как и в случае некоррелированного беспорядка, воспользуемся линейным преобразованием (5.2), (5.3). В случае циклических агрегатов данное преобразование не только выделяет среднее арифметическое всех энергий перехода ε_n , но и диагонализует квадратичную форму в выражении (5.14). В результате новые переменные ε'_k оказываются распределенными независимо друг от

друга. При этом единственное отличие от случая некоррелированного беспорядка заключается в том, что распределения вероятности для различных переменных ε'_k имеют различную ширину σ'_k :

$$P(\varepsilon'_1, \dots, \varepsilon'_N) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^N} \exp \left[-\frac{(\varepsilon'_1 - \hbar\Omega_0\sqrt{N})^2}{2\sigma_1'^2} - \frac{\varepsilon_2'^2}{2\sigma_2'^2} - \dots - \frac{\varepsilon_N'^2}{2\sigma_N'^2} \right], \quad (5.15)$$

где

$$\sigma'_k = \sigma \left[\left(\frac{1 + \beta^N}{1 - \beta^N} \right) \left(\frac{1 + \beta^2}{1 - \beta^2} \right) \times \left(1 - \frac{2\beta}{1 + \beta^2} \cos \frac{2\pi(k-1)}{N} \right) \right]^{-1/2}. \quad (5.16)$$

Аналогично тому, как это было сделано в разделе 5.1, после замены переменных (5.2), (5.3) и интегрирования по ε'_1 получаем следующее выражение для формы оптической полосы агрегата с коррелированным гауссовым беспорядком [61]:

$$I(\Omega) \propto \int \dots \int d\varepsilon'_2 \dots d\varepsilon'_N \exp \left(-\frac{\varepsilon_2'^2}{2\sigma_2'^2} - \dots - \frac{\varepsilon_N'^2}{2\sigma_N'^2} \right) \times \sum_{k=1}^N \left| \langle S | \psi'_k(\varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_N) \rangle \right|^2 \times \exp \left\{ -\frac{[E'_k(\varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_N) - \hbar(\Omega - \Omega_0)]^2}{2(\sigma'_1/\sqrt{N})^2} \right\} \quad (5.17)$$

(ср. с (5.12)).

В отличие от случая циклических агрегатов, в случае линейных молекулярных цепочек или дву- и трехмерных агрегатов преобразование (5.2), (5.3) не диагонализует квадратичную форму в соответствующем выражении для распределения вероятности $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$, и новые переменные ε'_k остаются коррелированными. Это усложняет задачу, но не создает принципиальных трудностей для расчетов [61, 66].

5.3. О методе расчета с использованием представления формы полосы через резольвенту гамильтониана

Наряду с методами расчета, основанными на численной диагонализации гамильтониана, при проведении расчетов оптических полос молекулярных агрегатов часто используется подход, при котором форма полосы поглощения выражается через резольвенту гамильтониана агрегата:

$$I(\Omega) \propto \int \dots \int d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_N P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \times \text{Im} \langle S | (\hbar\Omega + i\gamma - H)^{-1} | S \rangle, \quad (5.18)$$

где $\gamma \rightarrow 0$ (см. (4.16) и (4.38)); при проведении численных расчетов параметру γ присваивается некоторое малое, но конечное значение (раздел 4.5.1). Интеграл (5.18) вычисляется методом Монте-Карло, при этом величины $\langle S | (\hbar\Omega + i\gamma - H)^{-1} | S \rangle$ находятся путем решения соответствующих систем линейных уравнений, отдельно для каждого значения Ω . Как указывалось в разделе 4.5.1, преимущество в использовании данного подхода заключается в том, что он позволяет избежать трудоемкой процедуры численной диагонализации гамильтониана.

Это преимущество наиболее заметно проявляется при расчетах оптических полос для чрезвычайно больших агрегатов, поскольку затраты машинного времени, необходимого для численной диагонализации матрицы, чрезвычайно быстро возрастают с ростом ее размерности. Так же, как и в случае использования метода, основанного на численной диагонализации гамильтониана, эффективность расчетов с использованием выражения (5.18) может быть значительно увеличена путем отделения флуктуаций средней энергии перехода от относительных флуктуаций энергий перехода молекул в агрегате [63].

5.4. Результаты расчетов

В этом разделе представлены результаты расчетов на основе МЕБА-метода в случае гауссова диагонального беспорядка (разделы 5.1–5.3), более подробное изложение которых можно найти в [61, 62, 64, 66]. В работах [61, 62, 64] были проведены расчеты оптических полос для одномерных агрегатов различных размеров и для двумерных агрегатов 6×6 молекул со структурой "кирпичная кладка" при различных значениях параметров структуры.

В [61] рассчитаны зависимости относительной полуширины оптической полосы $\tilde{w}_N \equiv w_N/|V|$ от степени беспорядка $\tilde{\sigma} \equiv \sigma/|V|$ для одномерных агрегатов при $N = 5, 10, 20, 40$ и 80. Параллельно получены соответствующие зависимости для длины когерентности (делокализации) экситона N_c , которую мы определяли по отношению излучательного времени жизни возбужденного состояния мономера к времени жизни экситона в агрегате:

$$N_c = \left\langle \max_k \frac{|\mathbf{M}_{0k}|^2}{|\mathbf{M}|^2} \right\rangle = N \left\langle \max_k |\langle S | \psi_k \rangle|^2 \right\rangle \quad (5.19)$$

(см. (4.5)). При $\tilde{\sigma} > 10$ возбуждение практически локализовано на одной молекуле, и спектр поглощения агрегата совпадает со спектром изолированных молекул, т.е. полуширина $w_N = w_1 \propto \sigma$. Уменьшение $\tilde{\sigma}$ приводит к делокализации электронного возбуждения. Пока длина делокализации N_c меньше длины агрегата N , полуширина оптической полосы $\tilde{w}_N \propto \tilde{\sigma}^{4/3}$. В этой области агрегаты с различным числом молекул имеют одинаковую полуширину полосы. При дальнейшем уменьшении $\tilde{\sigma}$ электронное возбуждение становится делокализованным по всему агрегату, и зависимость $\tilde{w}_N = \tilde{w}_N(\tilde{\sigma})$ переходит в соотношение (4.14) ($\tilde{w}_N = \tilde{w}_1/\sqrt{N} \propto \tilde{\sigma}$).

Расчеты для двумерных агрегатов 6×6 молекул показывают, что при свободных граничных условиях в спектре, наряду с основной линией, появляются сателлитные линии [62, 64]. При периодических граничных условиях полоса поглощения состоит практически из одной главной линии. Таким образом, появление сателлитных линий связано с эффектом границы агрегата, который существен для таких небольших систем.

В [62, 64] рассчитана зависимость сдвига полосы поглощения от структуры двумерного агрегата. В рамках КЭМ эта зависимость позволяет определить области параметров, соответствующие J- и H-агрегатам (раздел 2.5).

В [61, 66] исследовалась зависимость относительной полуширины полосы w_N/w_1 и длины делокализации N_c от параметра корреляции β в случаях различной степени

беспорядка $\tilde{\sigma}$. Для очень малых $\tilde{\sigma}$ рассчитанная зависимость $w_N = w_N(\beta)$ полностью совпадает с результатом теории возмущений (см. (4.15)). Для больших величин $\tilde{\sigma}$, при которых нарушается сильное неравенство (4.9), рассчитанные значения полуширины полосы превышают предсказание теории возмущений.

В литературе существуют различные мнения относительно того, насколько сильно коррелирован беспорядок в реальных молекулярных агрегатах. Например, в работах [37, 238] на основании исследования нелинейных эффектов высказано мнение, что в J-агрегатах псевдоизоцианина длина корреляции N_{cor} составляет порядка 100 молекул. Такая длина корреляции отвечает $\beta \cong \exp(-1/N_{\text{cor}}) \approx 0,99$. Однако при таких больших значениях β полоса поглощения агрегата должна была бы иметь большую ширину и симметричную гауссову форму, подобно спектру мономеров. В то время как характерными особенностями оптических полос J-агрегатов являются их очень малая ширина и асимметрия, которые правильно воспроизводятся в расчетных спектрах в случае $\beta = 0$ (см. рис. 11). Малышевым с сотрудниками [239] детально исследованы линейные оптические свойства одномерных разупорядоченных систем в зависимости от длины корреляции. Найдено, например, что при малых N_{cor} ширина полосы поглощения монотонно растет как $N_{\text{cor}}^{2/3}$ и достигает насыщения, когда длина корреляции N_{cor} становится равной длине делокализации экситона N_c . В [239] показано, что полученная в экспериментальной работе [240] оценка N_{cor} порядка нескольких сотен молекул для J-агрегатов ТХИКЦ (в английской версии TDBC) противоречит полученной там же оценке $N_c \approx 40$. Таким образом, вопрос о степени корреляции между энергиями перехода молекул в агрегате остается открытым (см. также раздел 3.2.1).

5.5. О методе расчета для агрегатов с произвольным диагональным беспорядком. Результаты расчетов

Случай агрегатов с гауссовым диагональным беспорядком рассматривается в литературе чаще всего, поскольку отклонения энергии перехода, вызванные как неоднородностью локального окружения, так и малыми молекулярными колебаниями, распределены именно по закону Гаусса (раздел 4.2). Тем не менее существует целый ряд случаев, для которых применение гауссова беспорядка неприемлемо, в частности, когда распределение вероятности для энергий перехода молекул в агрегате $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ имеет несколько максимумов. В отличие от распределения Гаусса, при произвольном распределении $P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$ новое подынтегральное выражение, получающееся в результате применения преобразования (5.2), (5.3) с последующим интегрированием по переменной ε'_1 , представляет собой весьма сложную функцию переменных $\varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_N$ и параметра Ω , численное интегрирование которой методом Монте-Карло чрезвычайно затруднено. Чтобы избежать этого, в работе [65] был предложен общий метод расчета, который сохраняет все преимущества метода [60, 61, 63], рассмотренного в разделах 5.1–5.3, и может эффективно применяться не только в случае гауссова беспорядка, но также при любом непрерывном распределении энергий перехода молекул в агрегате. Этим методом показано, что в качестве флуктуирующего начала отсчета энергии можно выбрать любую случайную энергию, распреде-

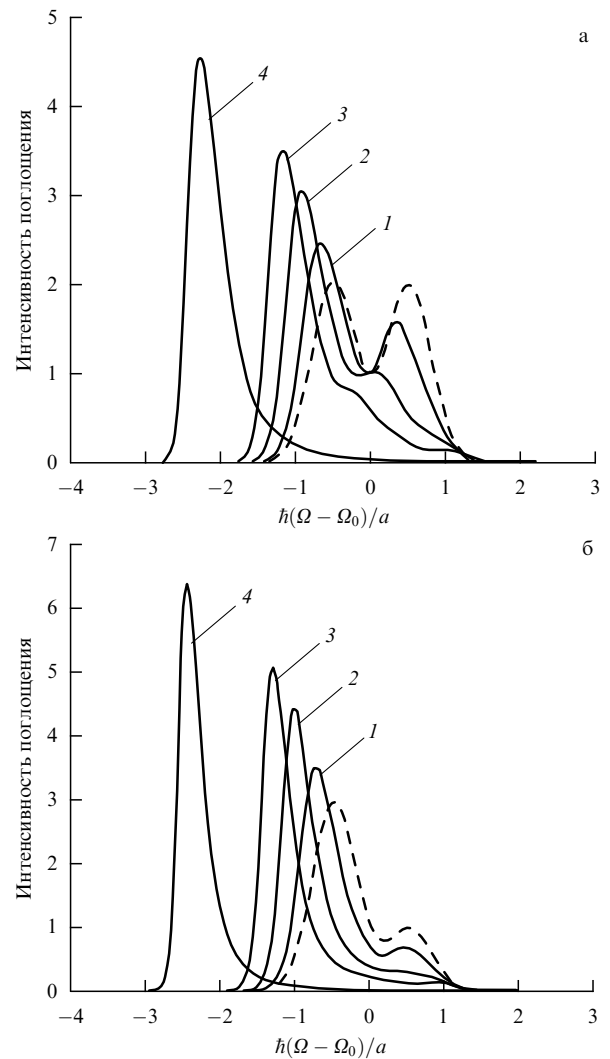


Рис. 12. Полосы поглощения одномерных агрегатов из $N = 100$ молекул с би-гауссовым диагональным беспорядком (см. (5.20)) при следующих значениях параметров: $\sigma/a = 0,3$; $V/a = -0,1$ (1), $-0,25$ (2), $-0,4$ (3), -1 (4); $b = 1/2$ (а), $3/4$ (б) [65]. Штриховые линии — полоса мономеров ($V = 0$).

ленную по тому же закону, что и энергии перехода молекул (диагональный беспорядок). В частном случае гауссова беспорядка общий метод расчета [65, 66] эквивалентен методу [60, 61], изложенному в разделе 5.1. Кроме того, аналогично [63] (раздел 5.3) его можно распространить на случай, в котором форма полосы представляется через резольвенту гамильтониана [65, 66].

Проиллюстрируем возможности общего МЕБА-метода [65] в случае, когда в качестве $P(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N)$ используется би-гауссово распределение

$$P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) = \frac{1}{\sigma^N (2\pi)^{N/2}} \times \prod_{n=1}^N \left[b \exp \left(-\frac{(\varepsilon_n - \hbar\Omega_0 + a/2)^2}{2\sigma^2} \right) + (1-b) \exp \left(-\frac{(\varepsilon_n - \hbar\Omega_0 - a/2)^2}{2\sigma^2} \right) \right], \quad a > 0, \quad 0 < b < 1. \quad (5.20)$$

Расчеты проводились для одномерных агрегатов из $N = 100$ молекул при $\sigma/a = 0,3$, $b = 1/2, 1/4, 3/4$ и при $V/a = -0,1, -0,25, -0,4, -1, -10, -100$. Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 12. Видно, что в случае $b = 1/2$ (рис. 12а), который отвечает симметричному спектру мономера, включение межмолекулярного взаимодействия уже при $V/a = -0,1$ приводит к заметной асимметрии оптической полосы, левый пик которой становится выше правого. С усилением межмолекулярного взаимодействия данная асимметрия увеличивается. При $V/a = -0,4$ правый пик превращается в уступ, а при $V/a = -1$ он полностью исчезает, и спектр поглощения агрегата приобретает вид одной узкой линии с гауссовым низкочастотным и лоренцевым высокочастотным крыльями, как и в случае гауссова беспорядка. Аналогичная трансформация полосы имеет место и в случае $b = 3/4$. Этот случай отвечает спектру мономера с высоким низкочастотным и низким высокочастотным пиками (рис. 12б), который довольно часто наблюдается в эксперименте.

6. Достоинства и недостатки канонической экситонной теории J-полосы

К достоинствам канонической экситонной теории J-полосы можно отнести ее относительную простоту и способность хорошо воспроизводить экспериментальные данные (длинноволновый сдвиг, малую ширину, высокую интенсивность и асимметрию J-полосы). Ее недостатки можно подразделить на недостатки, связанные с недостатками собственно КЭМ, и недостаток общефизического характера.

К числу очевидных недостатков собственно КЭМ относится ее неспособность воспроизвести форму оптических полос H-агрегатов, в то время как интерпретация J- и H-полосы в рамках элементарной модели (раздел 2.5) является равнозначной. При одной и той же величине экситонного взаимодействия КЭМ дает для H-агрегатов столь же интенсивные узкие полосы, что и для J-агрегатов. Это находится в прямом противоречии с экспериментом [75, 78, 79, 121–124], дающим для H-агрегатов широкие полосы умеренной интенсивности¹⁶.

¹⁶ Исходя из правил отбора элементарной модели и того факта, что в случае J-агрегатов беспорядок снимает запрет на переходы в более высокие состояния экситонной зоны, а в случае H-агрегатов — в более низкие состояния, нетрудно понять, что в рамках КЭМ H-полоса будет зеркально симметрична J-полосе относительно середины экситонной зоны. В рамках вибронной модели [47] (раздел 3.2.1) в случае небольшого экситонного взаимодействия большую ширину H-полосы можно попытаться объяснить сильной асимметрией формы полосы молекул, составляющих H-агрегат, а именно широким коротковолновым крылом некоторых мономеров полиметиновых красителей, обусловленным высокочастотными внутримолекулярными колебаниями. Согласно [47] экситонное взаимодействие в H-агрегатах приводит к значительному возрастанию интенсивности коротковолнового крыла полосы по отношению к интенсивности основной части полосы (см. рис. 9, 10, где сильная асимметрия формы полосы мономера моделируется одной колебательной модой с частотой 1368 см^{-1}). Однако в случае небольшого экситонного взаимодействия эффекты J-полосы будут выражены недостаточно отчетливо (см. рис. 10). Отсюда H-агрегатам следует приписать меньшую величину экситонного взаимодействия, чем J-агрегатам. Но из конкретной структуры этих агрегатов следует, что в H-агрегатах экситонное взаимодействие должно быть значительно больше, чем в J-агрегатах (см. разделы 16.1 и 16.2).

С другой стороны, не известно ни одной работы, где H-полосу пытались бы интерпретировать в рамках чисто статистической экситонной модели. Но эта полоса может быть описана, если КЭМ дополнить учетом экситон-фоонного взаимодействия. Последнее, в силу быстрой релаксации экситона в низ зоны, приводит к значительному уширению H-полосы. На этом пути была подогнана форма и ширина H-полосы агрегата дихлорзамещенного тиакарбоцианина (в английской версии THIATS) со структурой "рыбья кость" в недавней работе Витухновского с сотрудниками [25].

Вернемся к недостаткам чисто экситонной модели с квазистатическим беспорядком. В КЭМ предполагается, что беспорядок не изменяется за время движения экситона Френкеля вдоль молекулярной цепочки. Однако некоторые расчеты и экспериментальные данные показывают, что характерные времена изменения беспорядка и движения экситона могут быть величинами одного порядка (раздел 3.2.1 и ссылки там). Это ставит под сомнение механизм обужения полосы за счет "быстро движущегося" экситона Френкеля (механизм exchange narrowing [58]), который усредняет статический беспорядок. В таком случае необходимо применять экситонные модели с учетом динамического беспорядка (беспорядка Андерсона–Кубо; см., например, [138, 241])¹⁷. Однако эти модели являются весьма сложными и содержат большое число подгоночных параметров. В условиях, когда механизм exchange narrowing может априори все-таки реализоваться, остается открытым важный вопрос о степени корреляции беспорядка между энергиями перехода молекул в агрегате. По некоторым данным она является очень высокой (разделы 3.2.1 и 5.4 и ссылки там). В таком случае механизм exchange narrowing становится неэффективным, и мы получаем оптическую полосу J-агрегата отнюдь не узкую, а столь же широкую, что и полоса мономера (раздел 4.3).

Недостаток канонической экситонной теории J-полосы общефизического характера состоит, с одной стороны, в том, что она "перепоручает" проблему вычисления формы полосы мономера полиметиновых красителей (проблему определения диагонального беспорядка) квантовой химии и молекулярной спектроскопии. Однако, как будет видно из второй части обзора (разделы 10, 11, 16.5, 16.6), относящейся к переносу заряда, в решении этой проблемы в рамках существующей квантовой химии имеются принципиальные трудности. С другой стороны, в канонической экситонной теории J-полосы не принимается во внимание специфическая электронная структура мономеров полиметиновых красителей. Если ее учесть, то встает вопрос о том, может ли обеспечить эта электронная структура то достаточно большое резонансное межмолекулярное (экситонное) взаимодействие, которое берется в КЭМ для объяснения эффекта J-полосы. В любом случае ясно, что желательно иметь такую теорию формы оптической полосы J-агрегатов, которая в состоянии была бы объяснить в том числе и форму полос мономеров полиметиновых красителей, их составляющих. В разделах 7 и 8 мы рассмотрим эти вопросы более подробно.

¹⁷ Динамический беспорядок обсуждается в разделе 12.

7. Динамика элементарного возбуждения протяженной электронной системы как альтернатива экситонному подходу

Берущаяся в статистической экситонной теории величина резонансного межмолекулярного взаимодействия должна быть достаточно большой, чтобы обеспечить эффект интенсивной узкой J-полосы. С возрастанием взаимодействия все характерные особенности оптического спектра молекул-мономеров в J-агрегате практически деградируют [65, 66] (см., например, рис. 12, кривые 4). Однако, как показано в разделе 1, при обсуждении проблемы J-полосы вполне естественно допустить к конкуренции новый, противоположный по смыслу подход, согласно которому, наоборот, некоторая характерная особенность спектра мономеров получает в результате J-агрегации свое существенное развитие [69–73]. Этой характерной особенностью является наиболее интенсивная полоса поглощения примерно в середине полиметиновой ряда одного и того же красителя [69–71], в котором изменяется длина полиметиновой цепи в широких пределах (см., например, [75] и рис. 1). В рамках нового подхода должным образом учитывается специфическое строение мономера полиметинового красителя — очень протяженное распределение π -электронной плотности, альтернирующей вдоль квазилинейной полиметиновой цепи, а наиболее интенсивная полоса в полиметиновом ряду объясняется некоторым слабым электронно-ядерным резонансом, возникающим при "средней" длине полиметиновой цепи и связанным с особенностями динамики квантового перехода [69–73]. Эта резонансная полоса в результате образования J-агрегатов, как будет показано в разделе 13, усиливается настолько, что трансформируется в J-полосу [71, 73]. Таким образом, по нашему мнению, объяснение формы полосы J-агрегатов должно быть увязано с объяснением формы полосы составляющих их мономеров и решение проблемы природы J-полосы лежит за пределами статистической экситонной теории [69–71].

Заметим, что отказаться от применения статистических методов в экситонном подходе, и тем самым улучшить его, можно, на первый взгляд, путем привлечения вычислительных методов квантовой химии. Однако существующие в настоящее время квантово-химические методы не позволяют учесть важные для протяженных электронных систем эффекты динамики переходного электрон-фононного состояния, что проявляется в расхождении результатов расчета с экспериментальными данными. Это видно на примере работ [141–143] (раздел 3.2.2).

Итак, с позиций нового подхода требуется единая теория, включающая в себя характерное свойство π -электронной системы — ее сильную линейную протяженность, — для описания оптической формы полосы как J-агрегатов, так и мономеров красителя самих по себе [69–71, 73]. Поэтому эта единая теория не имеет ничего общего с теорией экситонов [48–51]. Другими словами, прежде, чем рассматривать динамику экситона, мы должны исследовать динамику элементарного возбуждения протяженной электронной системы (моделирующей π -электронную систему), которая взаимодействует с окружающей средой как в случае полиметиновой цепи мономера красителя, так и в случае J-агрегата. Только после этого мог бы быть поставлен вопрос об исследова-

нии экситонной динамики, которая может играть существенную роль в формировании, например, H-полосы [69–71, 73] (раздел 16.2).

8. Идеальное полиметиновое состояние. Моделирование оптического перехода фотопереносом электрона

Основным элементом хромофора полиметинового красителя является сильно протяженная π -электронная плотность заряда, альтернирующая вдоль полиметиновой цепи (рис. 13) и альтернативно перераспределяемая при оптическом возбуждении [11]. Еще в 1978 г. Дене ввел концепцию идеального полиметинового состояния (ИПС) [242] (см. также [11]).

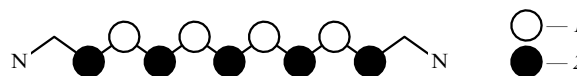


Рис. 13. Идеальное полиметиновое состояние [11, 242]. Заряды на атомах углерода полиметиновой цепи в основном состоянии. Заряд: 1 — положительный, 2 — отрицательный.

Для ИПС распределение π -электронной плотности вдоль полиметиновой цепи максимально альтернировано, а порядки π -связей выравнены как в основном, так и в возбужденном состоянии. При оптическом возбуждении ИПС изменения в π -электронной плотности и порядках π -связей являются максимальными и минимальными соответственно [11]. В соответствии с этими фактами мы строим такую модель электронной структуры для ИПС, в которой распределение абсолютной величины заряда на атомах углерода является однородным вдоль полиметиновой цепи как в основном, так и в возбужденном состоянии, причем с равной линейной плотностью заряда, отвечающей равной энергии реорганизации ядер окружающей среды в обоих состояниях [69–71]. Тогда π -электронный переход в ИПС может быть описан новой теорией элементарного переноса электронного заряда [70, 73], которая в ее настоящем виде построена в предположении равных по величине энергий реорганизации в начальном и конечном состояниях. В кратком виде эта теория излагается в разделе 10 и обсуждается в разделе 16.5. Опытным путем установлено, что красители с нечетным числом метиновых групп в полиметиновой цепи, симметрично ограниченной атомами азота, очень близки к ИПС [242]. Как нетрудно видеть, тиополиметинцианин (см. рис. 1) принадлежит к этим красителям.

Поскольку плотность π -электронного заряда сильно альтернирует вдоль полиметиновой цепи (см. рис. 13) и альтернативно перераспределяется при оптическом возбуждении, имеет место сильное перекрытие волновых функций основного и возбужденного состояний. И, следовательно, туннельные эффекты оказываются малыми при возбуждении протяженной π -электронной системы. Заметим, что это заключение следует уже из того факта, что свойства основного хромофора полиметиновых красителей могут быть грубо оценены из модели свободных электронов Г. Куна (раздел 3.1.1 и ссылки там). Таким образом, чтобы описать фотовозбуждение протяженной π -электронной системы, в теории

фотоиндуцированного переноса электрона туннельными эффектами по сути следует пренебречь. При этом мы вынуждены приписать новый физический смысл протяженности переноса электрона L , а именно после пренебрежения туннельными эффектами величина L рассматривается как протяженность π -электронной системы [69–71, 73].

Говоря коротко, в полиметиновых красителях полный перенос заряда на всей длине полиметиновой цепи складывается из большого числа актов переноса сравнительно малого количества заряда на малое расстояние между соседними атомами углерода. Поэтому туннельные эффекты оказываются малыми. Таким образом, задача о переносе альтернирующего заряда вдоль полиметиновой цепи сводится к задаче о переносе электрона путем формальной замены туннельного гамовского множителя на большое число $\eta \leq 1$ [69–71, 73].

Подводя итоги, можно сказать, что природа оптического перехода в полиметиновых красителях сводится к природе элементарного переноса электрона [69–71, 73].

9. Стандартная теория элементарных процессов переноса электронного заряда: классическое движение реорганизации ядер среды. Проблема динамики переходного состояния

В стандартной ландау-зинеровской [243, 244] теории перенос электронного заряда рассматривается либо как неадиабатический переход в области пересечения адиабатических электронных термов, или, другими словами, поверхностей потенциальной энергии ядер, либо как движение системы "электрон + среда" по поверхности потенциальной энергии, когда движение электрона адиабатически подстраивается под смещение ядер среды (рис. 14) [245–248]. Для неадиабатических переходов вероятность перехода в единицу времени при высоких температурах дается формулой

$$W_{if} = \frac{|V_{if}|^2}{\hbar \sqrt{\lambda_r k_B T}} \exp \left[-\frac{(\Delta - \lambda_r)^2}{4\lambda_r k_B T} \right], \quad (9.1)$$

где V_{if} — электронный матричный элемент оператора взаимодействия, приводящего к переходу; λ_r — энергия реорганизации ядер среды; Δ — тепловой эффект перехода. Для адиабатических переходов

$$W_{if} = \omega \exp \left[-\frac{(\Delta - \lambda_r)^2}{4\lambda_r k_B T} \right], \quad (9.2)$$

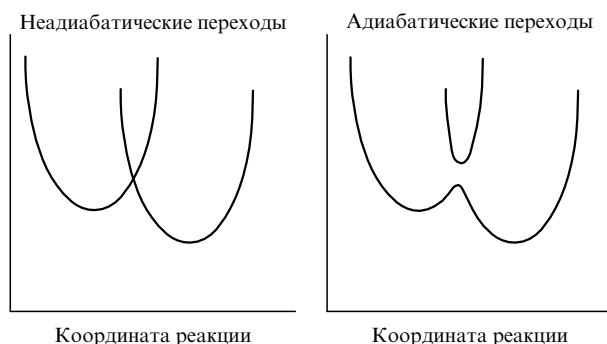


Рис. 14. Ландау-зинеровская картина элементарных процессов переноса электронного заряда [243–248].

где ω — частота колебаний ядер в начальном и конечном состояниях (для простоты предполагается здесь одинаковой). Формулы (9.1) и (9.2) различаются только в предэкспоненте, причем

$$\frac{|V_{if}|^2}{\hbar \sqrt{\lambda_r k_B T}} \ll \omega, \quad (9.3)$$

т.е. вероятность неадиабатических переходов много меньше вероятности адиабатических переходов. Формулы (9.1) и (9.2) часто называют формулами Маркуса. Однако они были получены ранее в теории многофононных процессов (см. [76]): для оптических переходов — Пекаром [249, 250] (см. также [251]), а для безызлучательных переходов — Кривоглазом [252]. Формулы (9.1) и (9.2) получены в предположении, что классическая частица — "координата реакции" [253] (например, поляризация растворителя [248]) — движется в области пересечения термов с постоянной скоростью [243, 244].

Зусман [254] предложил вариант ландау-зинеровской теории, в котором учитывается вязкость среды: в этом случае движение координаты реакции носит характер случайных блужданий. В результате в модели Зусмана "координата реакции" проводит в области пересечения термов значительно больше времени, чем в модели Ландау–Зинера. Скорость перехода лимитируется уже не собственно электронным переходом, а релаксацией среды. Таким образом, неадиабатический переход в модели Ландау–Зинера может стать адиабатическим переходом в модели Зусмана. Отметим, что по теории элементарных процессов переноса электронного заряда имеется обширная литература (см., например, [69–73, 117, 245–248, 253–294]), обзор которой возможен только в специальной работе.

Ландау-зинеровская картина переходов хотя и правдоподобна, но не является в достаточной мере обоснованной¹⁸. Как известно, из теории Борна–Оппенгеймера [110] следует, что поверхности потенциальной энергии являются динамическими инвариантами только для начального и конечного, но не для переходного состояния (см., например, [77]). Поэтому отыскание динамических инвариантов для переходного состояния — очень важная и актуальная задача.

В работе [71] эти инварианты найдены (см. также [72]). Кроме того, в [70, 73] построена строгая квантово-механическая теория элементарного переноса заряда, которая учитывает должным образом динамику переходного состояния. При этом оказывается, что упомянутая выше стандартная ландау-зинеровская теория является ее некоторым предельным случаем [69–73] (разделы 10.3 и 11.2).

Как указывалось выше, стандартная теория предполагает представление о классической частице, координате реакции, которое связано с предположением о классическом движении реорганизации ядер среды [248]. В нашей же теории [70, 73] рассматривается общий случай движения реорганизации ядер, т.е. квантовая реорганизация ядер, при которой невозможно отделить ядерное движение от электронного. Поэтому предель-

¹⁸ Интерес к задаче Ландау–Зинера [243, 244] сохраняется вот уже более 70 лет. Некоторые детали, связанные с задачей Ландау–Зинера можно найти, например, в недавних статьях Дюфи [295] (см. также [73]) и Ди Джакомо и Никитина [296].

ный переход от нашей теории [70, 73] к стандартной теории [248] можно рассматривать как переход от квантового описания реорганизации ядер к ее квазиклассическому описанию.

Таким образом, проблема описания динамики переходного состояния есть проблема учета в теории эффектов взаимосвязи электронного и ядерного движений. Другими словами, это есть проблема поиска альтернативы адиабатическому приближению Борна–Оппенгеймера, которое действует наоборот — отделяет движение электрона от движения ядер. Такой альтернативой является решение задачи на основе метода функций Грина.

10. Микроскопическая теория фотоиндуцированного переноса электрона

10.1. Учет квантового характера реорганизации ядер

По сравнению с гамильтонианом в теории многофононных переходов (см. [76]) в теории элементарного переноса электрона [70, 73] гамильтониан усложнен только добавочной электронной потенциальной ямой $V_2(\mathbf{r} - \mathbf{L})$, отделенной от первоначальной ямы $V_1(\mathbf{r})$ расстоянием $L \equiv |\mathbf{L}|$:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r} - \mathbf{L}) + \sum_{\kappa} V_{\kappa}(\mathbf{r}) q_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right), \quad (10.1)$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор электрона, q_{κ} — вещественные нормальные фононные координаты, ω_{κ} — собственные частоты нормальных колебаний, κ — фононный индекс; член $\sum_{\kappa} V_{\kappa}(\mathbf{r}) q_{\kappa}$ обусловлен электрон-фононным взаимодействием.

В соответствии с нашим намерением отыскать "хорошие" динамические инварианты для переходного состояния [71, 72], которые были бы альтернативны адиабатическим инвариантам Борна–Оппенгеймера — поверхностям потенциальной энергии, — ищем решение уравнения Шрёдингера

$$H\Psi = E_H\Psi \quad (10.2)$$

для системы "электрон + окружающая среда" методом функций Грина. На начальном этапе построения решения тождественные преобразования уравнения Шрёдингера (10.2) в методе функций Грина можно рассматривать как альтернативные тождественным преобразованиям при выделении оператора неадиабатичности в методе Борна–Оппенгеймера: если цель последних — отделить медленное движение ядер от быстрого движения электрона, то цель первых — максимально сохранить взаимосвязь электронного и ядерного движений.

Решение уравнения (10.2) есть [70, 73]

$$\Psi_1 = G_H \tilde{V} \Psi_1^{\text{BO}}, \quad (10.3)$$

где

$$G_H = G + G\tilde{V}G + G\tilde{V}G\tilde{V}G + \dots \quad (10.4)$$

— функция Грина гамильтониана (10.1), а G — функция Грина гамильтониана $H - \tilde{V}$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; q, q'; E_H + \tilde{V}) = \sum_s \frac{\Psi_s(\mathbf{r}, q) \Psi_s^*(\mathbf{r}', q')}{E_H + \tilde{V} - E_s - i\gamma} \quad (10.5)$$

(спектральное представление);

$$\tilde{V} \equiv \sum_{\kappa} V_{\kappa}(\mathbf{r})(q_{\kappa} - \tilde{q}_{\kappa}), \quad (10.6)$$

$\tilde{q}_{\kappa}$ — сдвиги нормальных фононных координат, которые отвечают сдвигам положений равновесия ядер среды, вызванным присутствием в среде электрона на доноре 1 или на акцепторе 2. Индекс ВО в (10.3) и далее означает, что соответствующая величина берется в адиабатическом приближении Борна–Оппенгеймера.

Бесконечно малая мнимая добавка $i\gamma$ вводится обычно при записи функции Грина в спектральном представлении (см. (10.5)), чтобы избежать нуля в знаменателе (здесь при $\tilde{V}(q = \tilde{q}) = 0$, см. (10.6)). Мы же приписываем величине γ конечное значение, в результате чего γ приобретает физический смысл меры хаоса в реорганизации ядер среды, вызванного движением электрона от донора по направлению к акцептору. Величину γ мы называем энергией диссипации¹⁹. Таким образом, для элементарного переноса электрона помимо энергии реорганизации ядер среды $E_r \equiv \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \tilde{q}_{\kappa}^2$ в теорию вводится энергия диссипации γ , которая характеризует меру хаоса в движении ядер в переходном состоянии. Введение энергии диссипации γ позволяет избежать сингулярности в вероятностях протяженных переходов (переноса электрона), связанной с несоизмеримостью масс электрона и ядер окружающей его среды, и означает физически введение в переходном состоянии механизма преобразования сначала части колебательного движения ядер в их поступательное движение, а затем возникшего поступательного движения — обратно в колебательное. Поскольку хаос в электронно-ядерном движении возникает только в переходном состоянии и отсутствует в начальном и конечном состояниях, его можно назвать *дремлющим хаосом* (dozy chaos), а соответствующую энергию диссипации γ можно назвать также *энергией дремлющего хаоса*.

В дополнение к функции демпфирования сингулярного электронно-ядерного движения наша процедура введения конечного значения величины γ несет в себе еще одну важную функцию: она позволяет ввести параметр малости задачи [70, 73]

$$\tilde{V}G \sim \frac{\tilde{V}}{\gamma} \sim \frac{\hbar \omega_{\kappa}}{\gamma} \ll 1. \quad (10.7)$$

Отсюда

$$G \gg G\tilde{V}G \gg G\tilde{V}G\tilde{V}G \gg \dots,$$

и согласно (10.4) получаем

$$G_H \approx G. \quad (10.8)$$

¹⁹ Обычно величина γ задает правило обхода особых точек при контурном интегрировании. Но в нашей теории переноса заряда [70, 73] некоторым математическим методом [272, 297] удастся выполнить точное суммирование по промежуточным состояниям, которые связаны с γ . Это "освобождает γ от прежних обязательств" и позволяет ей обрести новый статус.

Таким образом, в соответствии с (10.3) мы окончательно имеем решение, описывающее состояние переноса электрона:

$$\Psi_1 \approx G \tilde{\Psi}_1^{\text{BO}}, \quad (10.9)$$

где $G = G(E_H = E_H^{\text{BO}}; i\gamma, \gamma \gg \hbar\omega_\kappa)$.

Исходя из (10.7) нетрудно понять, что волновую функцию системы для электрона, локализованного на акцепторе 2, чтобы избежать малости в амплитуде переноса

$$A_{12} = \langle \Psi_2(\mathbf{r} - \mathbf{L}, q) | V | \Psi_1(\mathbf{r}, q) \rangle, \quad (10.10)$$

следует взять уже не в виде (10.9), а в адиабатическом приближении²⁰: $\Psi_2 = \Psi_2^{\text{BO}}$.

Ряд для вероятности перехода, соответствующий ряду (10.4) для функции Грина G_H , согласно (10.7) имеет малый параметр $(\bar{n}_1 \hbar\omega_\kappa / \gamma)^2 \ll 1$, где $\bar{n}_1$ — планковская функция распределения²¹. Отсюда при $k_B T > \hbar\omega_\kappa / 2$ в качестве малого параметра задачи имеем

$$\left(\frac{k_B T}{\gamma} \right)^2 \ll 1. \quad (10.11)$$

Действуя далее по правилам квантовой механики, в рамках "золотого правила Ферми", с помощью метода [272, 297], обобщающего метод производящих полиномов Криволаза и Пекара [251, 252] в теории многофоновых переходов [76], получаем общее выражение для вероятности фотопереноса электрона (для оптического поглощения K) [70, 73]. Для упрощения вычислений в [70, 73] используется фермиевское приближение нулевого радиуса [298, 299] для электронных потенциальных ям.

10.2. Аналитический результат для оптического поглощения

На основе общего выражения для оптического поглощения K с использованием точных методов теории функций комплексной переменной в рамках эйнштейновской модели колебаний ядер получен аналитический результат, полностью выраженный в элементарных функциях [69, 70, 73]:

$$K = K_0 \exp W, \quad (10.12)$$

$$W = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\omega \tau \sinh \beta_T}{4\pi \cosh t} \right) - \frac{2}{\omega \tau} \left(\coth \beta_T - \frac{\cosh t}{\sinh \beta_T} \right) + (\beta_T - t) \frac{1}{\omega \tau \Theta} - \frac{\sinh \beta_T}{4\omega \tau \Theta^2 \cosh t}, \quad (10.13)$$

$$1 \ll \frac{1}{\omega \tau \Theta} \leq \frac{2 \cosh t}{\omega \tau \sinh \beta_T}, \quad (10.14)$$

где $\beta_T \equiv \hbar\omega / 2k_B T$,

$$t = \frac{\omega \tau_e}{\theta} \left[\frac{AC + BD}{A^2 + B^2} + \frac{2\Theta(\Theta - 1)}{(\Theta - 1)^2 + (\Theta/\theta_0)^2} + \frac{\theta_0^2}{\theta_0^2 + 1} \right], \quad (10.15)$$

²⁰ Возмущение V в (10.10) берется в обычном длинноволновом приближении (см., например, [89]).

²¹ Появление множителя $\bar{n}_1$ связано с учетом равновесного распределения заселенности n_1 начальных фоновых состояний.

$$|\theta_0| \gg \frac{E_r}{2J_1}, \quad (10.16)$$

$$\theta \equiv \frac{\tau_e}{\tau} = \frac{LE_r}{\hbar\sqrt{2J_1/m}}, \quad \Theta \equiv \frac{\tau'}{\tau} = \frac{E_r}{A}, \quad \theta_0 \equiv \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{E_r}{\gamma}; \quad (10.17)$$

$$\tau_e = \frac{L}{\sqrt{2J_1/m}}, \quad \tau = \frac{\hbar}{E_r}, \quad \tau' = \frac{\hbar}{A}, \quad \tau_0 = \frac{\hbar}{\gamma}; \quad (10.18)$$

где в свою очередь

$$A = \cos \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) + A + \left(\frac{1}{\theta_0} \right)^2 \mathcal{N}, \quad B = \sin \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) + \frac{1}{\theta_0} \mathcal{M}, \quad (10.19)$$

$$C = \theta \left[\cos \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) - \frac{1 - \xi^2}{2\theta_0} \sin \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) \right] + \mathcal{M}, \quad (10.20)$$

$$D = \theta \left[\sin \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) + \frac{1 - \xi^2}{2\theta_0} \cos \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) \right] - \frac{2}{\theta_0} \mathcal{N}; \quad (10.21)$$

$$\xi \equiv \left(1 - \frac{E_r}{J_1} \right)^{1/2} \quad (J_1 > E_r \text{ по определению}); \quad (10.22)$$

и где, наконец,

$$A = -(\Theta - 1)^2 \mathcal{E} + \left[\frac{(\Theta - 1)\theta}{\rho} + \Theta(\Theta - 2) \right] \mathcal{E}^{(1-\rho)/(1-\xi)}, \quad (10.23)$$

$$\mathcal{M} = 2\Theta(\Theta - 1)\mathcal{E} - \left[\frac{(2\Theta - 1)\theta}{\rho} + 2\Theta(\Theta - 1) \right] \mathcal{E}^{(1-\rho)/(1-\xi)}, \quad (10.24)$$

$$\mathcal{N} = \Theta \left[\Theta \mathcal{E} - \left(\frac{\theta}{\rho} + \Theta \right) \mathcal{E}^{(1-\rho)/(1-\xi)} \right]; \quad (10.25)$$

$$\mathcal{E} \equiv \exp \left(\frac{2\theta}{1 + \xi} \right), \quad \rho \equiv \sqrt{\xi^2 + \frac{1 - \xi^2}{\Theta}}. \quad (10.26)$$

Фактор K_0 имеет вид

$$K_0 = K_0^c K_0^p, \quad (10.27)$$

где

$$K_0^c = \frac{2\tau^3 J_1}{m} \frac{(A^2 + B^2) \rho^3 \Theta^4 \xi}{\theta^2 [(\Theta - 1)^2 + (\Theta/\theta_0)^2]^2 [1 + (1/\theta_0)^2]} \times \exp \left(-\frac{4\theta}{1 - \xi^2} \right) \quad (10.28)$$

и

$$K_0^p = \frac{1}{\omega \tau} \left[1 + \frac{\sinh(\beta_T - 2t)}{\sinh \beta_T} \right]^2 + \frac{\cosh(\beta_T - 2t)}{\sinh \beta_T}. \quad (10.29)$$

В (10.17), (10.18) J_1 — энергия связи электрона в начальном состоянии 1; A — тепловой эффект, относящийся к поглощению тепла (или его выделению) в элементарных процессах переноса электрона; γ — энергия диссипации или энергия дремлющего хаоса (раздел 10.1). Энергия поглощенного фотона $\hbar\Omega$ и тепловой эффект A связаны законом сохранения энергии

$$\hbar\Omega = J_1 - J_2 + A, \quad (10.30)$$

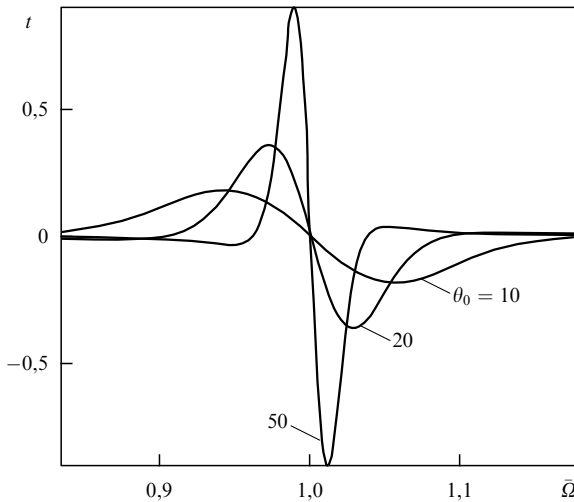


Рис. 15. Электродинамика протяженных многофононных переходов в окрестности сингулярной точки ($\bar{Q} = 1, \theta_0 = \infty$) иллюстрируется поведением функции $t = t(\bar{Q}, \theta_0)$ [70]. Здесь для простоты формально полагается $J_2 - J_1 = 0$, тогда $\Theta^{-1} = \hbar\Omega/E_r \equiv \bar{Q}$. Используются следующие параметры системы "электрон + окружающая среда": $J_1 = 5$ эВ, $E_r = 1$ эВ, $m = m_e$, $\omega = 5 \times 10^{13}$ с $^{-1}$ и $L = L^* \approx 0,44$ нм (трансферонный резонанс, раздел 11.2).

где J_2 — энергия связи электрона в конечном состоянии 2.

Величина $K = K(\Theta, \theta_0)$ и соответствующая ей оптическая экстинкция

$$\varepsilon = \frac{4\pi^2 q^2 N_A \Omega}{3\hbar c n_{\text{ref}}} K \quad (10.31)$$

(q — количество электронного заряда, которое переносится в протяженном многофононном переходе; c и n_{ref} — скорость и показатель преломления света; N_A — число Авогадро) имеют сингулярность в точке ($\Theta = 1, \theta_0 = \infty$) или ($\Delta = E_r, \gamma = 0$). Характер сингулярности определяется сингулярностями функций $t = t(\Theta, \theta_0)$ и $K_0^e = K_0^e(\Theta, \theta_0)$. В функции $K_0^e = K_0^e(\Theta, \theta_0)$ сингулярность устранимая:

$$\frac{K_0^e(\Theta = 1, \theta_0 \rightarrow \infty)}{2\tau^3 J_1/m} = \frac{\xi}{\theta^2} \left[\exp\left(\frac{2\theta}{1+\xi}\right) - \frac{\theta^2}{2} - \theta - 1 \right]^2 \times \exp\left(-\frac{4\theta}{1-\xi^2}\right). \quad (10.32)$$

В функции $t = t(\Theta, \theta_0)$ (см. (10.15)) сингулярность в точке ($\Theta = 1, \theta_0 = \infty$) неустраняемая. Поведение функции $t = t(\Theta, \theta_0)$ в окрестности точки ($\bar{Q} \equiv \Theta^{-1} = 1, \theta_0 = \infty$) иллюстрируется на рис. 15. Заметим, что результат (10.12)–(10.29) является инвариантным по отношению к изменению знака γ . Эта инвариантность отвечает тому физическому обстоятельству, что в промежуточном состоянии системы "электрон + окружающая среда" происходят виртуально как процессы перехода движения (энергии) электрона в движение (энергию) реорганизации ядер среды, так и обратные процессы [73]. Для определенности на рис. 15 и далее мы полагаем $\gamma > 0$.

В случае, когда энергия диссипации γ превышает энергию реорганизации E_r , сложное выражение для динамической величины t может быть представлено в

простом виде [70, 73, 272]:

$$t = \omega \tau_e, \quad (10.33)$$

где τ_e дается одной из формул (10.18). Этот простой случай применялся для теоретической трактовки переноса электрона в пленках Ленгмюра – Блоджетт [73, 286, 300] и соотношений Бренстеда [73, 277, 301–303] для реакций переноса протона.

10.3. Переход к стандартному результату

Предельный переход от выражения (10.12)–(10.29) для оптического поглощения K к стандартному результату в теории многофононных переходов [76] можно попытаться осуществить, устремляя энергию диссипации (энергию дремлющего хаоса) γ либо к нулю, либо к бесконечности. Однако в первом случае для величины K мы получаем бесконечность, а во втором случае — нуль. Физический смысл $K(\gamma \rightarrow 0) \rightarrow \infty$ связан в отсутствие адиабатического приближения с несоизмеримостью масс электрона и ядер окружающей его среды (раздел 10.1). Физический смысл $K(\gamma \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ (раздел 11.2, рис. 17) объясняется невозможностью электрона совершить квантовый переход вместе с перестройкой ядер при абсолютно хаотическом (случайном) движении ядер в переходном состоянии, говоря упрощенно — при бесконечном "трении" в электронно-ядерной системе. Тем не менее можно в выражении (10.12)–(10.29) избавиться от γ и получить стандартный результат, если устремить γ к бесконечности в выражении для t ($t \rightarrow 0$; см. рис. 15, где согласно (10.17) $\theta_0 = E_r/\gamma$) и к нулю в K_0^e (см. (10.32)). В результате для оптического поглощения K (при $k_B T > \hbar\omega/2$) получаем формулу типа (9.1) или (9.2) [70]:

$$K = \frac{a^2 \hbar}{\sqrt{4\pi \lambda_r k_B T}} \exp\left(-\frac{2L}{a}\right) \exp\left[-\frac{(\Delta - \lambda_r)^2}{4\lambda_r k_B T}\right], \quad (10.34)$$

где $a \equiv \hbar/\sqrt{2mJ_1}$, $\lambda_r \equiv 2E_r$.

На этом закончим изложение формальной теории элементарного переноса заряда и перейдем к трактовке результатов теории на качественном физическом уровне.

11. Физика элементарного переноса заряда

11.1. Простейший пример:

потенциальный ящик с подвижной стенкой

Пример потенциального ящика с подвижной стенкой содержится в известной книге Догонадзе и Кузнецова [248], где на этом примере объясняется, что такое адиабатическое приближение и когда происходят неадиабатические переходы квантовой частицы.

Итак, пусть правая стенка ящика совершает гармонические колебания с частотой ω :

$$L = L_0 + L_1 \sin \omega t, \quad L_1 < L_0$$

(рис. 16). При малых ω частица успевает адиабатически подстраиваться под медленное изменение размера ящика L , не меняя квантового числа n . Критерием адиабатичности является значительная малость $\hbar\omega$ по сравнению с расстоянием между уровнями энергии в ящике $\Delta E = E_1 - E_0$:

$$\hbar\omega \ll \Delta E.$$

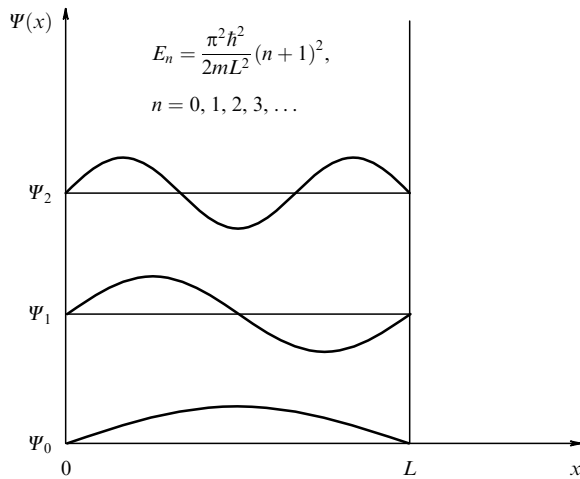


Рис. 16. Потенциальный ящик с подвижной стенкой: простейшая иллюстрация физики протяженных электронно-колебательных переходов [73].

Если частота колебаний стенки достаточно велика и

$$\hbar\omega \cong \Delta E,$$

то частица будет совершать неадиабатический переход. Это мысленный эксперимент Догондзе и Кузнецова. Мы же из примера потенциального ящика с подвижной стенкой сделаем еще два вывода.

Во-первых, подчеркнем одну важную сторону неадиабатического перехода, которая нам понадобится в дальнейшем. А именно неадиабатический переход отвечает резонансу $\hbar\omega = \Delta E$. Другими словами, резонанс можно рассматривать как альтернативу адиабатическому приближению.

Во-вторых, укажем, что характерные черты элементарного переноса электрона уже видны на примере потенциального ящика с подвижной стенкой. Действительно, рассмотрим мысленный эксперимент с потенциальным ящиком, но в другой редакции. Будем полагать, что стенка скреплена с осью абсцисс неким подвижным шарниром и может двигаться как испытывая со стороны оси некоторое трение, так и не испытывая никакого трения. Такая подвижная стенка моделирует реорганизацию ядер среды в задаче о переносе электрона [73], где роль трения играет диссипация γ .

Рассмотрим сначала случай ненулевого трения. Пусть под воздействием света электрон переходит из основного в первое возбужденное состояние. В возбужденном состоянии заряд концентрируется вблизи стенок ящика (см. рис. 16). В результате появляется давление, которое приводит к смещению стенки и увеличению ширины ящика. Уровень E_1 понижается, что повышает вероятность перехода электрона. Это есть модель переноса электрона в случае диссипации $\gamma \neq 0$.

В нашем примере с потенциальным ящиком содержится также и сингулярность [73], о которой шла речь в разделе 10. Действительно, пусть стенка при своем движении не испытывает трения. Тогда при переходе электрона в возбужденное состояние стенка смещается бесконечно быстро, размер ящика неограниченно возрастает, а уровень энергии E_1 бесконечно быстро понижается вплоть до совмещения с уровнем E_0 , что и

отвечает бесконечно большой вероятности перехода. Как видим, это есть модель переноса электрона в случае $\gamma = 0$. Заметим, что случай достаточно малых $\gamma \neq 0$ в нашем мысленном эксперименте относится к J-полосе: интенсивный оптический переход сопровождается его сдвигом в длинноволновую область.

После этой грубой модели вернемся к проблеме динамики переходного состояния. Для этого вспомним два обстоятельства. Во-первых, проблема динамики переходного состояния есть проблема поиска альтернативы адиабатическому приближению (раздел 9). Во-вторых, вспомним вывод, который мы сделали из примера с потенциальным ящиком, а именно, что резонанс можно рассматривать как альтернативу адиабатическому приближению. Отсюда следует, что решение проблемы динамики переходного состояния связано с поиском некоторого резонанса или, вообще говоря, некоторых резонансов. С другой стороны, известно, что основой рассмотрения какой-либо простейшей задачи в квантовой механике на качественном уровне является соотношение неопределенностей Гейзенберга. В разделе 11.2 мы применим эти два заключения к задаче о переносе электрона. Другими словами, мы находим эти резонансы и устанавливаем их связь с соотношением неопределенностей [71–73].

11.2. Динамическая накачка переноса электрона диссипативной реорганизацией окружающей среды. Динамические резонансы-инварианты

для переходного состояния: трансферон и диссипон

Из пяти основных параметров задачи, к которым относятся масса электрона m , энергия связи электрона на доноре $J_1 \equiv J$, расстояние между донором и акцептором L , энергия реорганизации среды E_r и энергия диссипации (энергия дремлющего хаоса) γ , можно составить три величины

$$\tau_e = \frac{L}{\sqrt{2J/m}}, \quad \tau = \frac{\hbar}{E_r} \quad \text{и} \quad \tau_0 = \frac{\hbar}{\gamma}, \quad (11.1)$$

имеющие размерность времени (ср. с (10.18)), и скомбинировать их в два физически значимых резонанса [71–73]:

$$(2\tau_e)^{-1} = \tau^{-1} \quad \text{и} \quad (2\tau_e)^{-1} = \tau_0^{-1}. \quad (11.2)$$

Первый резонанс есть резонанс между протяженным движением электрона и упорядоченной составляющей движения реорганизации ядер окружающей среды. Второй резонанс есть резонанс между движением электрона и, наоборот, хаотической составляющей реорганизации ядер. Эти резонансы можно рассматривать как простейшие динамические инварианты для переходного состояния (ПС). Динамические резонансы-инварианты являются для ПС альтернативой адиабатическим инвариантам Борна–Оппенгеймера — поверхностям потенциальной энергии. Другими словами, эти два резонанса — самое простое выражение эффектов взаимосвязи электронного и ядерного движений в ПС.

Следуя [71–73], установим связь между резонансами (11.2) и соотношением неопределенностей Гейзенберга

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2}. \quad (11.3)$$

Сначала рассмотрим резонанс $(2\tau_e)^{-1} = \tau^{-1}$. Его можно записать в виде соотношения неопределенностей (11.3), если положить

$$\Delta p = \frac{E_r}{\sqrt{2J/m}} \quad \text{и} \quad \Delta x = L. \quad (11.4)$$

Известно, что равенство $\Delta p \Delta x = \hbar/2$ относится к гауссову волновому пакету шириной Δx , который описывает свободно движущуюся квантовую частицу. Поэтому для элементарного переноса электрона эта квантовая частица может рассматриваться как свободная электрон-фононная квазичастица, имеющая импульс

$$p_0 \approx \Delta p = \frac{E_r}{\sqrt{2J/m}}. \quad (11.5)$$

В [71] эта квазичастица названа трансфероном (см. также [72, 73]). Таким образом, в случае резонанса между протяженным движением электрона и упорядоченным движением реорганизации ядер окружающей среды перенос электрона может рассматриваться как движение трансферона, который рождается в процессе отделения электрона от донора и уничтожается в результате его присоединения к акцептору.

Все это относится также ко второму резонансу в (11.2), т.е. к резонансу $(2\tau_e)^{-1} = \tau_0^{-1}$, который получается из первого резонанса заменой энергии реорганизации E_r на энергию диссипации (энергию дремлющего хаоса) γ . Соответствующая квазичастица называется диссипоном [71–73].

Нетрудно оценить массу, время свободного пробега между донором и акцептором, а также уширение $\Delta x'/\Delta x$ волновых пакетов для трансферона (tr) и диссипона (dis):

$$m_{tr} \approx \frac{E_r}{2J} m \ll m \quad \text{и} \quad m_{dis} \approx \frac{\gamma}{2J} m \ll m, \quad (11.6)$$

$$\tau_{tr} = \frac{L}{\sqrt{2J/m}} = \frac{\hbar}{2E_r} \quad \text{и} \quad \tau_{dis} = \frac{L}{\sqrt{2J/m}} = \frac{\hbar}{2\gamma}, \quad (11.7)$$

$$\frac{\Delta x'}{\Delta x} \approx 2. \quad (11.8)$$

Кроме времени свободного пробега между донором и акцептором (11.7) имеется еще время формирования трансферона или диссипона на доноре. Это время связано с динамикой зарождения квазичастицы и жизни на доноре в связанном состоянии перед ее переходом в свободное состояние. Его можно назвать также временем динамической накачки квазичастицы. Другими словами, время динамической накачки той или другой квазичастицы есть время формирования переходного состояния в этих двух простейших случаях динамики переходного состояния. Эти времена для трансферона ($E_r \gg \gamma$) и диссипона ($\gamma \gg E_r$) есть [71–73]

$$\tau_{tr}^p = \frac{\hbar}{2\gamma} \quad \text{и} \quad \tau_{dis}^p = \frac{\hbar}{2E_r}. \quad (11.9)$$

Видно, что время динамической накачки значительно больше времени свободного пробега:

$$\tau_{tr}^p \gg \tau_{tr} \quad \text{и} \quad \tau_{dis}^p \gg \tau_{dis}. \quad (11.10)$$

Таким образом, в простейшем случае элементарный перенос электрона может трактоваться как перенос

трансферона или диссипона [71–73]. Картина переноса электрона на языке диссипона является дополнительной по отношению к картине на языке трансферона. Эта дополнительность связана с тем фактом, что динамика реорганизации ядер среды имеет две составляющие, а именно упорядоченное движение ядер и их хаотическое движение. Рассматриваемый дуализм динамики переходного состояния в теории элементарного переноса электрона аналогичен корпускулярно-волновому дуализму в квантовой механике и представляет собой еще одну форму выражения принципа дополнительности Бора [304]. Другими словами, квантовой частице неотъемлемо присущи свойства как корпускулярного, так и волнового движения; аналогично, динамике реорганизации ядер среды неотъемлемо присущи свойства как упорядоченного, так и хаотического движения.

Трансферон отвечает квантовому движению реорганизации ядер среды, когда де-бройлевская длина волны для диссипации γ много больше де-бройлевской длины волны для реорганизации E_r [73, 304]:

$$\lambda_\gamma \gg \lambda_{E_r} > L, \quad (11.11)$$

где

$$\lambda_\gamma = \frac{\hbar}{p_\gamma}, \quad p_\gamma \equiv \frac{\gamma}{\sqrt{2J/m}},$$

а

$$\lambda_{E_r} = \frac{\hbar}{p_{E_r}}, \quad p_{E_r} \equiv \frac{E_r}{\sqrt{2J/m}}.$$

Диссипон отвечает квазиклассическому движению реорганизации ядер, когда де-бройлевская длина волны для диссипации γ , наоборот, много меньше де-бройлевской длины волны для реорганизации E_r [73, 304]:

$$\lambda_\gamma \ll L < \lambda_{E_r}. \quad (11.12)$$

Следует отметить, что трансферон представляет собой новую квазичастицу [71–73], которая не имеет какого-либо аналога в прежних теориях элементарного переноса электрона. И, наоборот, дополнительный ему диссипон представляет собой аналог классической частицы [71–73], или "координаты реакции" [253] (например, поляризации растворителя [248]), появляющейся в теориях [247, 248, 254] типа теории Ландау–Зинера [243, 244].

На рисунке 17 показаны формы оптических полос поглощения, отвечающих трансферону и диссипону [71–73]. Полосы с пиком ($\theta_0 = 5; 4$) отвечают трансферону, а полосы, близкие к гауссовой функции ($\theta_0 = 1; 0,3$), отвечают диссипону²². С уменьшением параметра θ_0 , т.е. с увеличением γ , трансферонный пик размывается и поглощается гауссовоподобным крылом

²² Строго говоря, промежуточный случай $\theta_0 = 1$ можно отнести как к диссипону, так и к трансферону; случай $\theta_0 = 0,3$ относится не к свободному, а к финитному движению диссипона, так как отвечает соотношению неопределенностей в виде неравенства $\Delta p_\gamma \Delta x = \hbar/0,6 > \hbar/2$, где $\Delta p_\gamma = \gamma/\sqrt{2J/m}$. Более подробную иллюстрацию трансферонно-диссипонной картины элементарного переноса заряда см. в [71–73].

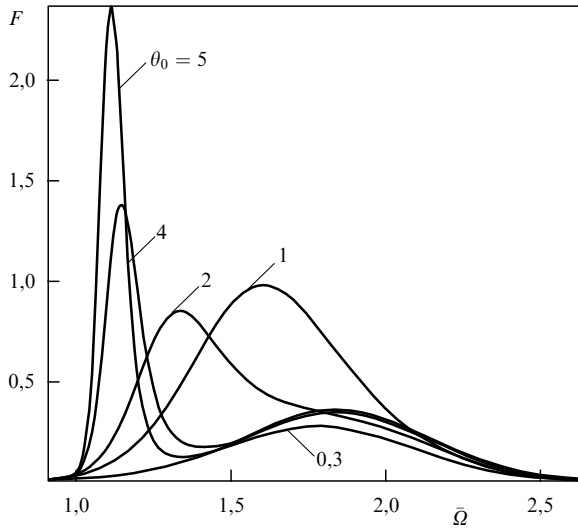


Рис. 17. Изменение формы полосы поглощения $F = F(\bar{Q})$ ($F \equiv K \times 10^6 / (2\tau^3 J_1 / m)$) с изменением энергии диссипации γ (с изменением $\theta_0 \equiv E_r / \gamma$) в трансферном резонансе $\sqrt{J_1 / 2m} / L = E_r / \hbar$ (см. (11.1), (11.2)) [70–72]. Формально полагается $J_2 - J_1 = 0$; частота $\bar{Q} \equiv \hbar \Omega / E_r$. Параметры системы: $J_1 = 5$ эВ, $E_r = 1$ эВ, $m = m_e$, $\omega = 5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $T = 300 \text{ К}$.

полосы, и мы приходим к результату, даваемому стандартной ландау-зинеровской картиной адиабатических ($\theta_0 = 1$) и неадиабатических ($\theta_0 = 0,3$) переходов (разделы 9 и 10.3).

Трансферон отвечает узкой оптической полосе, а диссипон — широкой [71–73]. Поэтому, строго говоря, диссипон является не резонансом, а неким бродрезонансом, т.е. широким резонансом [73].

Итак, в данном разделе, следуя [71–73], показано, что характер неландау-зинеровской динамики элементарных процессов переноса электрона можно проиллюстрировать с помощью соотношения неопределенностей Гейзенберга. В результате мы приходим к новым представлениям о динамической организации элементарных процессов [305], физика которой состоит в спонтанной накачке состояния переноса диссипативной реорганизацией окружающей среды.

12. Обужение движением Андерсона – Кубо и трансферонный резонанс: сходство и отличие

В рамках статистической теории Андерсона – Кубо [90–94] форма оптической полосы поглощения дается следующим выражением, представляющим собой бесконечную дробь [94, 306]:

$$F_{\text{st}}(\Omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left(i\Omega + \frac{\Delta_{\text{st}}}{i\Omega + \Gamma_{\text{cor}} + 2\Delta_{\text{st}}/(i\Omega + 2\Gamma_{\text{cor}} + \dots)} \right)^{-1}, \quad (12.1)$$

где Δ_{st} — среднеквадратичное отклонение частот электронного перехода, которое объясняется в [94] статистическими флуктуациями, вызываемыми движением окружающей среды, или, другими словами, Δ_{st} есть амплитуда статистических флуктуаций; Γ_{cor} — обратное время корреляций между амплитудами статистических флуктуаций, или, другими словами, скорость модуляции

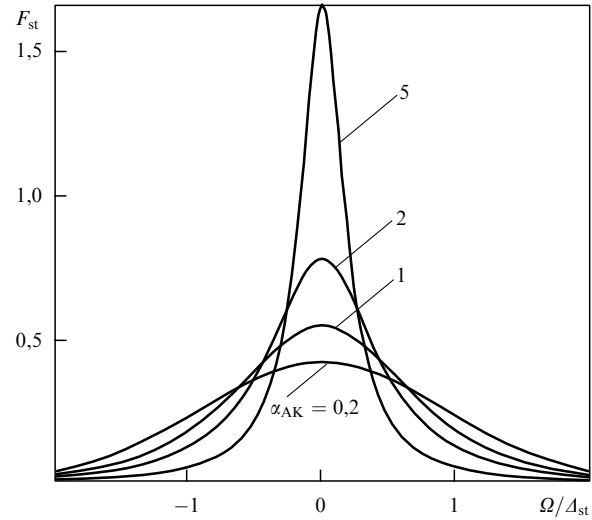


Рис. 18. Обужение движением согласно статистической теории Андерсона – Кубо [90–94] (см. (12.1)–(12.3)).

случайных амплитуд. На рисунке 18 показаны формы оптических полос, вычисленных по формуле (12.1). В пределе медленной модуляции

$$\frac{\Gamma_{\text{cor}}}{\Delta_{\text{st}}} \equiv \alpha_{\text{AK}} \ll 1 \quad (12.2)$$

(статический беспорядок) форма полосы является гауссовой и отражает распределение самих случайных амплитуд. В пределе быстрой модуляции

$$\alpha_{\text{AK}} \gg 1 \quad (12.3)$$

(динамический беспорядок) форма полосы становится лоренцевой с шириной, равной $\Delta_{\text{st}}^2 / \Gamma_{\text{cor}}$. Между этими предельными случаями с возрастанием скорости модуляции происходит обужение оптической полосы, на которое часто ссылаются как на "обужение движением" (motional narrowing [138, 241]) Андерсона – Кубо [90–94]. Этот эффект объясняется тем, что для меньших времен корреляций между амплитудами статистических флуктуаций окружающей среды каждая реализация случайного процесса усредняется более эффективно по эволюции фазы диполя, относящегося к электронному переходу в молекуле [138, 241].

Заметим, что теория Андерсона – Кубо является феноменологической теорией [138], в которой игнорируется реакция оптического электрона на движение окружающей среды [94], тогда как наша теория [70, 73] является микроскопической теорией, в которой движение оптического электрона по определению самосогласовано с движением среды. Поэтому не существует точного соответствия между параметрами теории Андерсона – Кубо и параметрами нашей теории. Однако результаты по обужению оптической полосы, полученные в теории Андерсона – Кубо (см. рис. 18) и в нашей теории (см. рис. 17), можно сравнивать, если формально положить $E_r \equiv J_1^2 / \hbar \Delta_{\text{st}}$ и $\gamma \equiv J_1^2 / \hbar \Gamma_{\text{cor}}$, а также взять $J_1 \approx E_r \approx \hbar \Delta_{\text{st}}$ [73]. Тогда наш параметр $\theta_0 \equiv E_r / \gamma$ соответствует параметру Андерсона – Кубо $\alpha_{\text{AK}} \equiv \Gamma_{\text{cor}} / \Delta_{\text{st}}$ (т.е. $\theta_0 \equiv \alpha_{\text{AK}}$) и можно считать, что по оси абсцисс на рис. 18 и 17 откладывается одна и та же величина. Из сравнения этих рисунков видно, что в пределе стати-

ческого беспорядка ($\theta_0 \equiv \alpha_{AK} \ll 1$) наша кривая для диссипонного резонанса и кривая Андерсона–Кубо близки по форме между собой, и обе близки к гауссовой кривой [73]. Наоборот, в пределе динамического беспорядка ($\theta_0 \equiv \alpha_{AK} \gg 1$) наш результат для трансферонного резонанса, представляющий собой узкий низкочастотный пик и сопряженную с ним широкую высокочастотную полосу, существенно отличается от андерсон-кубовского результата, представляющего собой лоренцеву кривую [73]. Таким образом, с увеличением параметра $\theta_0 \equiv \alpha_{AK}$ наше обужение оптической полосы представляет собой формирование интенсивного узкого (трансферонного) пика на фоне широкой полосы, который смещается в низкочастотную область спектра, тогда как теория Андерсона–Кубо дает лишь симметричное обужение возрастающей по интенсивности полосы. Кроме того, в нашем случае оптическая полоса практически не выходит за пределы частот поглощения $\Omega > 0$ (см. рис. 17), тогда как в случае Андерсона–Кубо половина полосы находится в области частот $\Omega < 0$ (см. рис. 18)²³.

13. Примеры применения новой теории переноса заряда для объяснения фундаментальных экспериментальных данных

13.1. Несостоятельность применения стандартной теории переноса электрона к переносу заряда в хромофоре полиметинового красителя

Задача о переносе альтернирующего заряда (см. рис. 13) вдоль основного хромофора полиметинового красителя — полиметиновой цепи — сводится к задаче об элементарном переносе электрона путем формальной замены туннельного гамовского множителя на большое число $\eta \leq 1$ [69–71, 73] (раздел 8).

Рассмотрим наиболее интенсивную оптическую полосу поглощения в известном ряду Брукера (см. рис. 1). Ей отвечает длина полиметиновой цепи $L = 1,4$ нм. Сначала для трактовки полосы применим результат стандартной теории переноса заряда (10.34), (10.30). Оценим по полуширине полосы

$$w_{1/2} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{2\lambda_r k_B T} \approx 0,09 \text{ эВ}$$

($T = 300$ К) маркусовскую энергию реорганизации ядер среды $\lambda_r \equiv 2E_r$. Получаем $\lambda_r \approx 0,03$ эВ. Поскольку стандартная теория дает для формы полосы гауссову функцию, то она, очевидно, не объясняет экспериментальную форму полосы, которая имеет явно выраженный несимметричный характер. Поэтому предположим, что объяснение формы этой полосы можно получить из новой теории (раздел 10), а именно предположим, что наиболее интенсивная полоса в ряду Брукера отвечает трансферонному резонансу (см. (11.2), первый резонанс). Оценка из (11.2) дает $\lambda_r \approx 0,63$ эВ (см. (11.1), где $L = 1,4$ нм и $J \approx 5$ эВ). Как видим, эта энергия реорганизации в 21 раз (!) больше той, что получается по стандартной теории [71, 73].

²³ На рисунке 18, как и на рис. 17, для простоты формально полагается энергетическая щель между возбужденным и основным состояниями $J_2 - J_1 \equiv 0$.

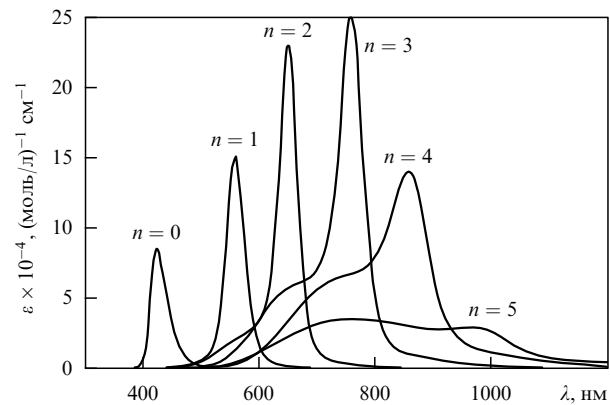


Рис. 19. Теоретическая зависимость оптического поглощения ($\lambda = 2\pi c/\Omega n_{\text{ref}}$) идеального полиметинового красителя [71], представляемого тиополиметинцианином, от длины полиметиновой цепи $2(n+2)d$, где d — некоторые примерно одинаковые длины связей в цепи. Полосы поглощения вычислены по формулам (10.12)–(10.31) с $\eta \leq 1$ вместо гамовской экспоненты $\exp(-4\theta/(1-\xi^2))$ при подгонке их к экспериментальным данным Брукера с сотрудниками (см. рис. 1) по длине волны λ_{max} , экстинкции ε_{max} и полуширине $w_{1/2}$ с высокой степенью точности. При подгонке используются следующие параметры системы "краситель + окружающая среда": $q = e$, где e — заряд электрона, $m = m_e$, $\omega = 5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $d = 0,14$ нм, $n_{\text{ref}} = 1,33$; для $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ имеем $J_1 = (5,63; 5,40; 4,25; 3,90; 3,74; 3,40)$ эВ, $J_1 - J_2 = (1,71; 1,31; 1,11; 0,90; 0,74; 0,40)$ эВ, $E_r = (0,245; 0,248; 0,256; 0,275; 0,297; 0,496)$ эВ и $\gamma = (0,402; 0,205; 0,139; 0,120; 0,129; 0,131)$ эВ соответственно; для $n = 0, 1, 2, 3$ множитель $\eta = 1$, а для $n = 4, 5$ множитель $\eta = 0,55; 0,1$ соответственно; $T = 298$ К.

Причина сильного занижения энергии реорганизации, получаемой при стандартном подходе, состоит в том, что этот подход основан на принципе Франка–Кондона, который трактует переходы электрона как мгновенные. Поэтому применение стандартной теории к такой очень протяженной системе, как полиметиновый краситель, приводит к некоторой локальной, а не полной энергии реорганизации ядер окружающей среды [71, 73].

13.2. Природа формы оптической полосы полиметинового красителя: эффект переноса заряда с учетом квантового характера реорганизации ядер окружающей среды. Объяснение экспериментальных данных Брукера с сотрудниками

На рисунке 19 показаны результаты подгонки [71, 73] нашей теоретической экстинкции (10.12)–(10.31) (с заменой в (10.28) гамовского множителя $\exp(-4\theta/(1-\xi^2)) \equiv \exp(-2L/a)$ на число $\eta \leq 1$) к экспериментальным данным Брукера (см. рис. 1). Подгонка осуществлялась по положению максимума, значению интенсивности в максимуме и полуширине полос. При этом форма теоретических полос получается очень близкой к форме экспериментальных.

Удачный выбор численных значений параметров системы в теоретическом выражении связан с тем, что оправдалось предположение, которое мы сделали в разделе 13.1, а именно: наиболее интенсивная полоса в ряду Брукера отвечает трансферонному резонансу. Это позволяет по длине полиметиновой цепи оценить энергию реорганизации ядер окружающей среды (метанола) [71, 73].

Успешное объяснение экспериментальных данных Брукера на основе применения нашего теоретического

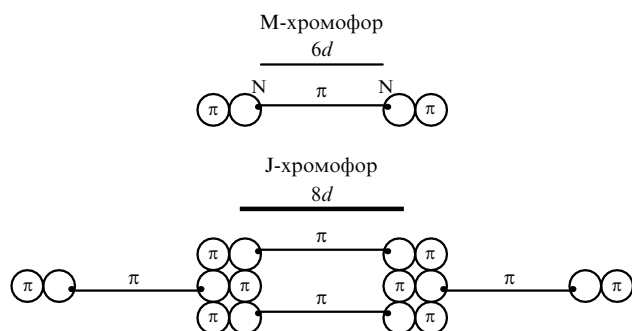


Рис. 20. Молекула полиметинового красителя и ее J-агрегат со структурой "кирпичная кладка" [75, 79, 96]. Показано удлинение хромофора красителя в результате J-агрегации посредством $\pi - \pi$ электронного взаимодействия гетероциклических колец, где d — некоторая унитарная длина связи в каждом из хромофоров [69, 70].

выражения для формы полосы (10.12)–(10.31) связано с тем обстоятельством, что в новой теории переноса заряда [70, 73], из которой следует это выражение, учитывается квантовый характер реорганизации ядер среды.

13.3. Природа J-полосы:

эффект трансферонного резонанса.

Объяснение экспериментальных данных Герца

Как и наиболее интенсивную полосу в ряду Брукера, трансферонным резонансом мы объясняем также интенсивную узкую J-полосу [69–71, 73], рассматриваемую в качестве основного предмета изучения в данном обзоре. J-полоса возникает при агрегации полиметиновых красителей. Предполагается, что молекулы, которые агрегируют, "не дотягивают" до трансферонного состояния из-за недостаточно большой длины L полиметиновой цепи. Если иметь в виду ряд Брукера (см. рис. 1, 19), то полоса, соответствующая мономеру, лежит левее наиболее интенсивной полосы. Увеличение длины π -электронного хромофора мономера происходит в J-агрегате за счет присоединения к нему π -электронной системы бензольных колец соседних молекул. Это доводит хромофор до трансферонного резонанса, что схематично показано на рис. 20. Присоединение π -электронной системы бензольных колец соседних молекул к π -электронной системе полиметиновой цепи мономера изменяет пространственную структуру π -системы с одномерной на двумерную. Это существенно усиливает ее взаимодействие с окружающей средой. Таким образом, возникающее в результате J-агрегации трансферонное состояние оказывается значительно более "мощным" по сравнению с тем, которое получилось бы за счет простого удлинения полиметиновой цепи в ряду Брукера [69–71, 73].

На рисунке 2 представлены известные экспериментальные данные Герца по зависимости оптического поглощения бензимидакарбодиамина в воде от его концентрации. Видно, что с ростом концентрации красителя полоса мономера становится менее интенсивной и в конечном счете исчезает, а вместо нее в длинноволновой области спектра появляется узкая интенсивная J-полоса. По интенсивностям полос Герц определяет концентрацию мономеров и агрегатов красителя. Герц предполагает, что образуются агрегаты только одного вида. В противном случае экспериментальные спектры поглощения не поддаются анализу. На рисунке 26

отложены концентрации мономеров и агрегатов красителя. Отсюда, исходя из закона действующих масс, можно получить число молекул, составляющих J-агрегат. Это число оказывается равным четырем.

На рисунке 21 показана обработка экспериментальных данных Герца на основе новой теории переноса заряда [69, 70, 73]. Полосы поглощения для мономера и J-агрегата вычислены по формулам для оптической экстинкции (10.12)–(10.31) (с заменой в (10.28) гамовского множителя $\exp(-4\theta/(1-\xi^2)) \equiv \exp(-2L/a)$ на число $\eta = 1$). В результате мы, как и Герц, получаем, что число молекул, составляющих J-агрегат, есть четыре. Однако в результате нашей обработки эксперимента, в отличие от обработки его Герцем, обнаружено, что экспериментальные данные при высоких концентрациях красителя имеют низкую точность. Это объясняется неустойчивостью J-агрегатов по отношению к образованию коллоидных частиц [69–71, 73].

14. Предсказание новых эффектов

14.1. Очень интенсивные узкие полосы поглощения для электрон-фононных переходов малой протяженности

Выше мы дали теоретическую обработку двух трансферонных пиков [69–71, 73], которые наблюдались Брукером с сотрудниками и Герцем. С очевидностью можно констатировать, что трансферонный пик Герца является значительно более узким и более интенсивным, чем трансферонный пик Брукера (ср. рис. 21 и 19). Выясним, с чем это связано [71, 73]. Сравним для этого численные значения параметров в той и другой системе, которые определяют динамику диссипативной реорганизации ядер среды, т.е. сравним энергию диссипации γ_J и энергию реорганизации $E_{r,J}$ в эксперименте Герца с соответствующими величинами γ и E_r в эксперименте Брукера ($n = 3$).

Оказывается, что "гамма Герца" меньше "гаммы Брукера" наполовину: $\gamma_J/\gamma = 0,067 \text{ эВ}/0,120 \text{ эВ} \approx 0,56$. Этот факт объясняется тем, что в трансферонном состоянии Герца электронно-ядерное взаимодействие в полтора раза сильнее, чем в трансферонном состоянии Брукера. Это видно из сравнения энергий реорганизации: $E_{r,J}/E_r = 0,420 \text{ эВ}/0,275 \text{ эВ} \approx 1,53$. Более сильное взаимодействие обеспечивает уменьшение хаотичности процесса реорганизации ядер среды при переносе заряда вдоль хромофора. Таким образом, мы видим, что энергия диссипации γ убывает с возрастанием энергии реорганизации E_r . Отсюда следует, что наша теория [70, 73] допускает возможность существования более интенсивных и узких электрон-фононных полос по сравнению с J-полосой [71, 73].

Давайте оценим, что могут представлять собой эти полосы. При этом мы должны исходить из скептической точки зрения, т.е. дать предсказание еще более интенсивных и узких полос для самой неблагоприятной зависимости $\gamma = \gamma(E_r)$. Искомое неблагоприятное предсказание получается при использовании гиперболической зависимости [71, 73].

Исходным объектом для нашего предсказания удобно выбрать три оптические полосы в ряду Брукера, которые отвечают меньшей длине полиметиновой цепи по отношению к длине цепи, отвечающей трансферонной

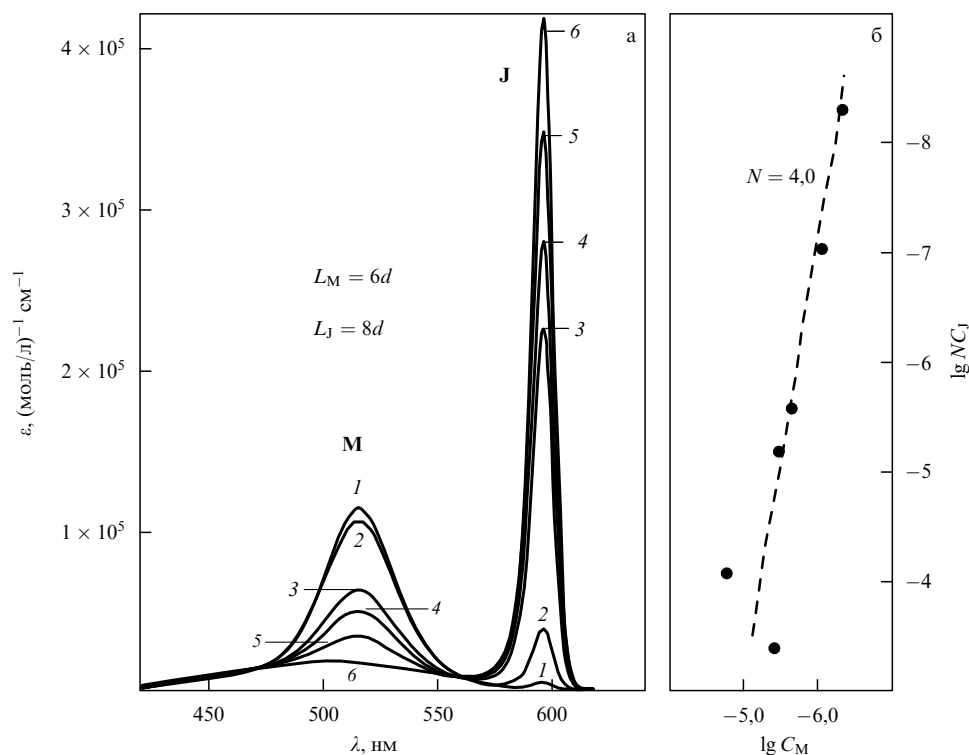


Рис. 21. Теоретическая зависимость оптического поглощения бензимидакарбоцианина от концентрации красителя при 25 °С [69, 70]. (а) Полосы поглощения мономера (М) и J-агрегата (J) вычислены по формулам (10.12)–(10.31) с $\eta = 1$ вместо гамовской экспоненты $\exp(-4\theta/(1-\xi^2))$ при подгонке их к экспериментальным данным Герца (см. рис. 2) по длине волны $\lambda_{\max}$, экстинкции $\varepsilon_{\max}$ и полуширине $w_{1/2}$ с высокой степенью точности, когда 1 % (1) и 99 % (6) красителя обращены в J-состояние соответственно. Промежуточные относительные концентрации красителя: 9 % (2), 53 % (3), 66 % (4) и 82 % (5). (б) Молярные концентрации красителя в мономерной (C_M) и агрегированной (C_J) формах извлечены из абсолютных концентраций, даваемых Герцем (см. подпись к рис. 2), и относительных концентраций, полученных из нашей подгонки. Отсюда определяется число молекул N , составляющих J-агрегат. При подгонке используются следующие параметры систем "J-агрегат + окружающая среда" и "мономер + окружающая среда": $m_J = 0,86m_e$ и $m_M = 0,97m_e$, $\omega = 5 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $d = 0,14 \text{ нм}$, $n_{\text{ref}} = 1,33$; $J_{1J} = J_{1M} = 5 \text{ эВ}$, $J_{1J} - J_{2J} = 1,11 \text{ эВ}$ и $J_{1M} - J_{2M} = 1,37 \text{ эВ}$, $E_{r,J} = 0,420 \text{ эВ}$ и $E_{r,M} = 0,315 \text{ эВ}$, $\gamma_J = 0,067 \text{ эВ}$ и $\gamma_M = 0,231 \text{ эВ}$; суммарные заряды, переносимые вдоль хромофоров $L_J = 8d$ и $L_M = 6d$ J-агрегата и мономера, есть $q_J \cong \sqrt{2\varepsilon_d L_J E_{r,J}} \approx 1,28e$ и $q_M \cong \sqrt{2\varepsilon_d L_M E_{r,M}} \approx 0,96e$, где диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_d = 2,5$ [96] (вклад σ -электронов и растворителя).

полосе ($n = 3$). На рисунке 19 эти три полосы находятся левее трансферонной полосы. Очевидно, что каждую из этих трех полос можно "дотянуть" до трансферонного состояния путем надлежащего усиления взаимодействия их π -электронного хромофора с окружающей средой, т.е. путем надлежащего увеличения энергии реорганизации среды E_r . При этом будем полагать, что энергия диссипации γ убывает с возрастанием E_r согласно гиперболической зависимости, указанной на рис. 22а. На рисунке 22б показаны трансферонные полосы поглощения, которые получаются в этом случае. Как мы видим, предсказание даже в самом неблагоприятном случае дает очень интенсивные и узкие полосы поглощения для электрон-фононных переходов малой протяженности [71, 73], причем эффект тем сильнее, чем меньше протяженность перехода²⁴ (рис. 22б, $n = 2, 1, 0$).

Таким образом, наша теория [70, 73] допускает возможность существования значительно более силь-

ных трансферонных эффектов по сравнению с тем эффектом, что дает J-полосу [71, 73]. Напомним, что трансферонный эффект представляет собой эффект спонтанной накачки состояния переноса заряда упорядоченным движением окружающей среды. Попросту говоря, среда способствует переносу электронного заряда. Заметим, что этот эффект представляет собой пример динамической самоорганизации электронно-колебательных переходов²⁵. Можно допустить, что самоорганизации такого рода лежат в основе природы биологических функций. Поэтому поиск более сильных трансферонных эффектов по сравнению с эффектом, приводящим к J-полосе, оправдан, например, в биологических объектах [71, 73].

14.2. Аномальная зависимость

J-полосы от температуры

Вычисление оптической полосы поглощения согласно (10.12)–(10.30) показывает, что с ростом температуры интенсивность J-полосы возрастает, причем интенсивность пика возрастает существенно больше, чем интенсивность крыла (рис. 23) [70, 73]. Происходит своеобразная накачка пика фононами. Этот факт объясняется тем, что при высоких температурах большее (по сравнению с низкими температурами) число колебательных квантов

²⁴ Согласно (10.11) малым параметром нашей теории является $(k_B T/\gamma)^2 \ll 1$. Поэтому рассматриваемое предсказание более достоверно, например, в случае $n = 1$, где $(k_B T/\gamma)^2 \approx 1/4$, чем в случае $n = 0$, где $(k_B T/\gamma)^2 \approx 3/4$ [73]. Другими факторами, ограничивающими достоверность предсказания при малых протяженностях перехода, могут быть рассеяние электрона на начальном состоянии в процессе формирования переходного состояния и корреляция фононов [70, 73].

²⁵ О динамической самоорганизации электронно-колебательных переходов см. раздел 16.6.

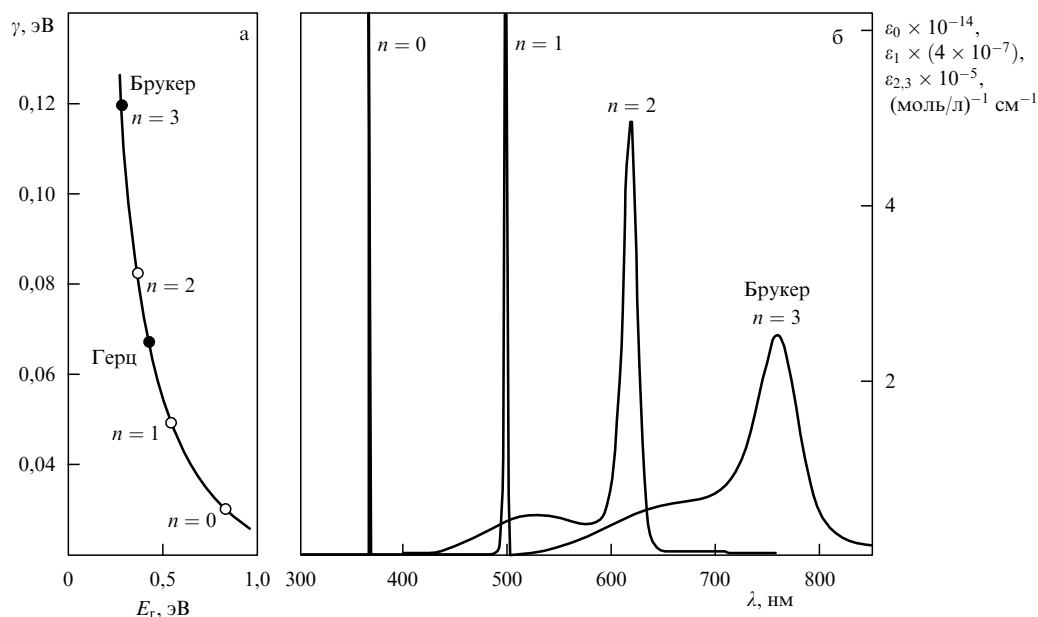


Рис. 22. Сильное электрон-фононное взаимодействие в трансферонном резонансе $\sqrt{J/2m}/L = E_r/\hbar$ (см. (11.1), (11.2)) приводит к возникновению интенсивных узких полос [71]. (а) Зависимость энергии диссипации от энергии реорганизации $\gamma = \gamma(E_r)$ аппроксимируется гиперболической функцией с использованием нашей теоретической трактовки (см. рис. 19 ($E_r = 0,275$ эВ, $\gamma = 0,120$ эВ) и рис. 21 ($E_{r,J} = 0,420$ эВ, $\gamma_J = 0,067$ эВ)) экспериментальных данных для резонансных состояний Брукера с сотрудниками (см. рис. 1, $n = 3$) и Герца (см. рис. 2, J-полоса). (б) Трансферонный резонанс для данных Брукера с сотрудниками усиливается путем усиления электрон-фононного взаимодействия, причем это происходит таким же образом, как и нерезонансные состояния $n = 2, 1, 0$ (см. рис. 19) обращаются один за другим в резонансные состояния $n = 2, 1, 0$ по мере того, как взаимодействие усиливается.

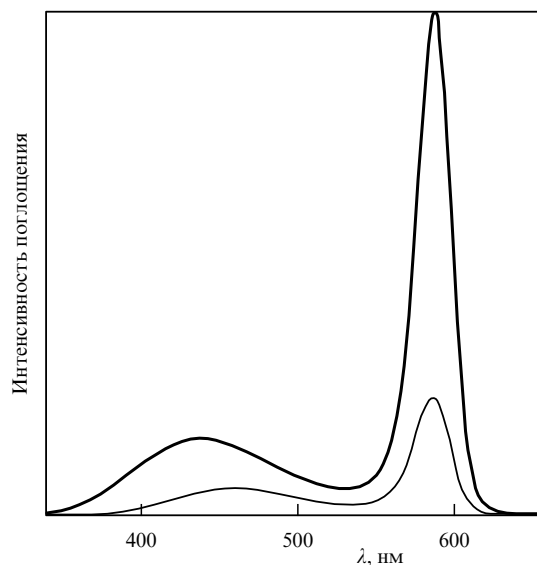


Рис. 23. Увеличение интенсивности оптического поглощения J-агрегатов с ростом температуры в условиях сильного затруднения их распада на составляющие молекулы [70]: $T = 200$ К — тонкая линия, $T = 300$ К — толстая линия. В формулах (10.12)–(10.30) используются следующие параметры: $J_1 = 5$ эВ, $J_2 = 4$ эВ, $E_r = 1$ эВ, $\gamma = 0,2$ эВ, $m = m_e$, $\omega = 5 \times 10^{13}$ с $^{-1}$ и $L = L^* \approx 0,44$ нм (трансферонный резонанс).

имеет возможность трансформироваться в упорядоченное движение ядер среды. Поэтому среда способствует переносу электронного заряда (раздел 14.1) более эффективно.

Однако такая зависимость интенсивности J-полосы от температуры является аномальной. Обычно для водных растворов или твердых поверхностей с ростом

температуры наблюдается уменьшение интенсивности J-полосы. Это связано с уменьшением числа J-агрегатов вследствие их распада на составляющие молекулы²⁶. Аномальную зависимость J-полосы от температуры можно попытаться наблюдать в полимерных матрицах, где распад J-агрегатов с ростом температуры должен быть сильно затруднен.

15. Краткая характеристика результатов, полученных на основе старого и нового подходов

На первый взгляд может показаться, что старый подход имеет в решении проблемы J-полосы значительное преимущество по сравнению с новым. В отличие от нового подхода, в его рамках дано объяснение не только форме J-полосы, но также форме H-полосы (см., например, [25], раздел 6) и ряду других, связанных с эффектом J-полосы, явлений, основная часть из которых указана в разделе 16.3. В действительности это преимущество является эфемерным: в экситонном подходе используется очень много подгоночных параметров²⁷, в том числе и таких, которые очень трудно (или невозможно) либо непосредственно измерить, либо вычислить (например, диагональный беспорядок, корреляция беспорядка, межмолекулярное взаимодействие). Это значительно снижает реальную ценность результатов расчета конкретных J- или H-систем, полученных на основе экситонной модели.

²⁶ Как указано в разделе 4.1, уменьшение температуры способствует агрегации молекул [163–170].

²⁷ Порой, более десятка; см., например, недавнюю работу Кностера с сотрудниками [26].

Совершенно по-другому обстоит дело с новым подходом. В нем имеется всего лишь один подгоночный параметр, который невозможно непосредственно измерить или вычислить. Речь идет об энергии диссипации или энергии дремлющего хаоса. Остальные параметры, такие как энергия связи электрона в основном и возбужденном состоянии или энергия реорганизации среды могут быть вычислены методами современной квантовой химии. К тому же, энергия связи может быть непосредственно извлечена из эксперимента (см., например, [307–310] и ссылки там), а оценка энергии реорганизации может быть получена из простой формулы (раздел 13). Более того, могут быть указаны достаточно четкие границы для величины энергии дремлющего хаоса. Эта величина примерно в 1–3 раза больше энергии реорганизации в условиях обычных для химической кинетики (см. текст, относящийся к формуле (10.33), а также рис. 17), и составляет примерно (0,1–0,2) от энергии реорганизации в условиях эффекта J-полосы (см. рис. 17 и 21).

Другим неоспоримым преимуществом нового подхода является тот факт, что теоретический результат для формы J-полосы представляет собой аналитическую формулу (хотя и сложного вида), полностью выраженную через элементарные функции (раздел 10.2). С помощью персонального компьютера ее легко можно вычислить. Тогда как старый подход требует трудоемких численных расчетов (раздел 4.5) с использованием суперкомпьютеров, даже при использовании МЕБА-метода (раздел 5).

Новый подход, на примере теоретической обработки известного опыта Герца (раздел 13.3), впервые позволил дать объяснение классическим экспериментам по получению J-агрегатов в результате увеличения концентрации красителя в растворе (например [42–45]), — экспериментам, не потерявшим актуальность и в современных условиях [8]. Для каждого значения концентрации имеется термодинамически обратимое равновесие между мономерной и J-агрегированной формами красителя, что выражается в наличии изобестической точки (см. рис. 2 и 21). Необходимо подчеркнуть, что подобного рода классические эксперименты в принципе не поддаются теоретической обработке в рамках существующей экситонной модели. Наша теоретическая обработка позволяет воспроизвести для различных концентраций красителя как спектры J-агрегата, так и спектры мономера (см. рис. 2 и 21). Новая теория позволяет воспроизвести в том числе изобестическую точку, а также ее положение, причем с высокой степенью точности (3–4 %, ср. рис. 2 и 21). Эти результаты наглядно демонстрируют неоспоримое преимущество нового подхода.

16. Некоторые замечания

16.1. Об экспериментальном определении анизотропии экситонного взаимодействия в агрегатах полиметиновых красителей

Наш отказ от традиционного экситонного подхода к объяснению природы J-полосы и привлечение для этой цели новой теории элементарного переноса заряда [69–73] связаны, в частности, со спецификой электронной структуры основного хромофора молекулы полимети-

нового красителя — ее квазилинейной полиметиновой цепи (разделы 6–8). Можно ожидать, что распределение альтернирующего π -электронного заряда вдоль цепи приводит в молекулярном агрегате к существенно меньшей величине экситонного взаимодействия в направлении вдоль цепи по сравнению с поперечным направлением.

Как указывалось выше, молекулы в J-агрегате образуют структуру типа "кирпичной кладки" (см. рис. 7, 20). Принято считать, что уникальные свойства J-полосы — ее малая ширина и высокая интенсивность — определяются экситонным взаимодействием вдоль "кирпичной кладки", т.е. в направлении вдоль квазилинейной полиметиновой цепи. Но именно в этом направлении экситонное взаимодействие ожидается наименьшим. И именно поэтому возникает сомнение в том, что оно может быть ответственным за уникальные свойства J-полосы.

Выбор между двумя альтернативными подходами к объяснению природы J-полосы мы делаем в пользу подхода, основанного на новой теории переноса заряда. В отличие от экситонного подхода здесь удастся объяснить не только свойства J-полосы, но также и свойства оптических полос полиметиновых красителей, которые образуют J-агрегаты [69–71, 73] (раздел 13). Однако справедливость экситонного подхода можно попытаться подтвердить или опровергнуть путем прямого экспериментального определения анизотропии экситонного взаимодействия в агрегатах полиметиновых красителей. Для этого можно, например, создать электронное возбуждение на одиночной молекуле в центре мономолекулярной пленки со структурой "кирпичная кладка" в виде круга достаточно большого радиуса и регистрировать на его границе анизотропию распространения возбуждения.

16.2. На пути к теории оптических полос H-агрегатов

Наш отказ от применения экситонной теории для объяснения природы оптической полосы J-агрегатов не означает нашего отказа от ее применения вообще к трактовке оптических полос молекулярных агрегатов полиметиновых красителей.

Если в молекулярном агрегате экситонное взаимодействие действует эффективно только поперек полиметиновой цепи, вдоль которой направлен момент электронного перехода [11], то оно будет приводить к уширению оптической полосы. Малая ширина и высокая интенсивность J-полосы обусловлены тем, что структура J-агрегатов есть "кирпичная кладка" шириной, по видимому, всего в "два кирпича". При такой структуре минимизируются возможные паразитные экситонные эффекты. Действительно, на опыте J-агрегаты имеют вид длинных тонких стержней [109, 171].

С другой стороны, для структуры агрегата полиметиновых красителей "карточная колода" экситонные эффекты должны проявляться максимально: оптическая полоса поглощения должна быть очень широкой и смещенной в коротковолновую область по отношению к полосе мономера. Именно эти эффекты наблюдаются для H-агрегатов [75, 79]. Таким образом, для построения теории оптических полос H-агрегатов, а также для теоретической проверки гипотезы об анизотропии экситонного взаимодействия в агрегатах полиметиновых красителей (раздел 16.1) необходимо создать гибрид [70]

из новой теории переноса заряда [70, 73] и френкелевской теории экситона [23, 56]. Мы полагаем, что эта задача будет решена в ближайшем будущем.

16.3. Теория J-полосы и не только: распространение нового подхода на другие актуальные задачи

Новый взгляд на природу оптического перехода в J-агрегатах, связанный с элементарным переносом заряда, в ближайшем будущем вызовет, как мы ожидаем, пересмотр природы и других физических явлений в J-агрегатах. В первую очередь речь идет о сверхизлучении [311, 312, 14–16], нелинейных оптических эффектах [17–19, 238, 241] и спектроскопии возбуждения–зондирования (pump-probe spectroscopy) [313, 314, 53, 67], теория которых в настоящее время основывается на экситонном подходе. Интерес также представляют экспериментальные данные по спектральной и температурной динамике J-агрегатов [26–28, 31, 34], теоретическое объяснение которым дано недавно на основе экситонной модели [26, 27, 29, 30, 32, 33, 35].

16.4. Об экситонной модели

Спектры полиметиновых красителей при комнатных температурах разрешены очень слабо ([77] и ссылки там) и их форма определяется взаимодействием электронного перехода скорее с окружающей средой, чем с внутримолекулярными колебаниями (раздел 1). Взаимодействие электронного перехода со средой описывается теорией многофононных процессов [76]. Эта теория основана на адиабатическом приближении Борна–Оппенгеймера и дает для формы полосы при комнатных температурах распределение Гаусса (раздел 1). Как мы видели выше, форма оптических полос молекул-мономеров полиметиновых красителей, которые образуют J-агрегаты, существенно отличается от гауссовой и имеет довольно сложный, но не структурированный вид (см. рис. 1). Этот факт недвусмысленно указывает на то, что решение задачи об описании формы полос полиметиновых красителей находится за рамками адиабатического приближения. Как показано выше (раздел 13.2), на основе новой теории [70, 71], выходящей далеко за рамки адиабатического приближения, удается объяснить указанную сложную форму оптической полосы поглощения, а также ее сильное изменение в ряду одного и того же красителя, в котором варьируется длина полиметиновой цепи в широких пределах. Таким образом, нами получено убедительное доказательство того факта, что адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера не может служить основанием для построения теории формы оптических полос полиметиновых красителей и, тем более, их J-агрегатов. Однако в основе существующей вибронной теории или статистической экситонной теории оптических полос J-агрегатов лежит именно адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера (разделы 3.2.1, 4.2). Поэтому, исходя только из одного этого факта, трудно говорить о какой-либо корректности экситонного подхода в теории J-полосы и всех результатов, полученных на его основе.

На этом можно было бы закончить обсуждение экситонной модели. Однако возникает естественный вопрос: в чем же кроется причина ее успеха в теории J-полосы? Ответ очевиден: в парадигме статического беспорядка в электронных энергиях перехода молекул в J-агрегате.

Дело в том, что беспорядок значительно изменяется за время движения экситона Френкеля вдоль J-агрегата (разделы 3.2.1, 6). Более того, сама концепция беспорядка (динамического и, тем более, статического) не является удовлетворительной: она не учитывает факт самосогласованности электронного, ядерного и экситонного движений при оптическом возбуждении системы "J-агрегат + окружающая среда". Другими словами, парадигма статического беспорядка является некорректной, причем не просто, а вопиюще некорректной. Таким образом, в статистической экситонной теории J-полосы мы имеем уже две вопиющие некорректности: адиабатическое приближение и статический беспорядок. Как это нередко случается в физической химии или химической физике, одновременное применение в теории двух некорректных приближений приводит к взаимной компенсации некорректностей, и мы получаем результат, который согласуется с экспериментом. Необходимо особо подчеркнуть, что сама концепция экситона Френкеля, как таковая, находится, разумеется, вне подозрений. Однако факт ее применения в существующем виде к решению проблемы J-полосы невольно становится удобным прикрытием для некорректностей в кнапповской экситонной модели [58] и во всех последовавших в ее русле работах²⁸.

16.5. О новой теории переноса заряда

В новой теории элементарного переноса заряда [70, 71, 73] предлагается приближенное решение для описания пространственно протяженного электронно-ядерного(-фононного) состояния, которое можно рассматривать как альтернативу адиабатическому приближению Борна–Оппенгеймера: наше приближение, в отличие от приближения Борна–Оппенгеймера (см., например, [77]), позволяет описывать электронно-ядерное движение вблизи областей пересечения поверхностей потенциальной энергии для начального и конечного состояний системы и в них самих. Протяженное электрон-фононное состояние, отвечающее состоянию элементарного переноса электрона (ЭПЭ), описывается волновой функцией начального состояния $\Psi_1 = \Psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{q}; \mathbf{L}; E_r, \gamma)$ (раздел 10.1), которая зависит от электрон-фононного взаимодействия через энергию реорганизации E_r и энергию диссипации γ . Введение диссипативных состояний здесь аналогично до некоторой степени введению квазистационарных состояний в квантовой механике (см., например, [315]). Квазистационарные состояния возникают из решения времен-

²⁸ Факт неудовлетворительности концепции динамического беспорядка демонстрировался нами в частном случае отсутствия экситонного движения (раздел 12): лоренцева форма оптической полосы, получаемая в рамках теории динамического беспорядка Андерсона–Кубо, существенно отличается от формы J-резонанса, получаемой в новой теории элементарного переноса заряда, где, в отличие от теории Андерсона–Кубо, электронное и ядерное движения являются самосогласованными по определению. Отметим также, что вполне реальна постановка задачи об учете самосогласованности и всей совокупности движений в системе "агрегат полиметинового красителя + окружающая среда" — электронного, ядерного и экситонного. Для этого нужно создать гибрид из новой теории переноса заряда и теории экситона Френкеля [70]. О такой теории уже шла речь в разделе 16.2 в связи с возможностью построения в ближайшем будущем теории оптических полос H-агрегатов. Простейшим аналогом этого гибридного проекта является существующая в случае сильной диссипации ($\gamma > E$, см. (10.33)) теория элементарных процессов переноса электрона из экситонных состояний молекулярных агрегатов на локальный центр [291, 292, 73].

ного уравнения Шрёдингера, в котором предполагается, что полная энергия имеет в дополнение к вещественной также и мнимую часть. В нашей же задаче по ЭПЭ диссипативные состояния связаны со стандартной мнимой добавкой $i\gamma$, которая входит в энергетический знаменатель функции Грина системы "электрон + окружающая среда" в уравнении Липпмана–Швингера, и возникают из замены бесконечно малой величины γ любым из положительных или отрицательных чисел²⁹. Такая процедура предполагает существование более общего динамического уравнения по сравнению со стандартным интегральным уравнением Липпмана–Швингера и эквивалентным ему стационарным уравнением Шрёдингера, и наше описание ЭПЭ, таким образом, выходит за рамки стандартной квантовой механики [71–73]. Постулированное нами динамическое уравнение типа Липпмана–Швингера с $0 < |\gamma| < \infty$ означает, что чистое квантово-механическое состояние определяется электронными координатами $\mathbf{r}$, фононными координатами q , расстоянием переноса электрона $L \equiv |\mathbf{L}|$ и электрон-фононным взаимодействием, которое обладает особым свойством [71–73]. Это свойство состоит в том, что электрон-фононное взаимодействие проявляется в результате для формы оптической полосы не только через энергию реорганизации E_r , как это имеет место в случае стандартной теории многофононных переходов [76, 77], но также и через энергию диссипации γ .

Грубо говоря, энергия диссипации γ может рассматриваться как мнимая часть "комплексной энергии реорганизации". Можно сказать, что в нашей теории существенно уточняется понятие энергии реорганизации путем учета разупорядоченности (диссипативности) процесса реорганизации ядер окружающей среды в переходном состоянии элементарного акта переноса электрона. Степень диссипативности процесса определяется в этом контексте соотношением между мнимой и вещественной частями "комплексной энергии реорганизации" [72, 73].

Введенная в теории [70, 71, 73] величина γ выполняет две функции: демпфирует присущую электронно-ядерному движению сингулярность в вероятности протяженных переходов и определяет малый параметр задачи $(k_B T / \gamma)^2 \ll 1$ (раздел 10). Энергия диссипации γ напоминает ширину уровней энергии промежуточного состояния электрона. Однако интерпретация физического смысла γ в терминах ширины этих электрон-фононных уровней невозможна по следующим причинам [73, 304]. Во-первых, величина γ определена с точностью до знака (раздел 10.2). Во-вторых, минимальное расстояние между промежуточными уровнями энергии равно энергии колебательного кванта $\hbar\omega$, что значительно меньше самой относительно большой "ширины" γ (см. (10.7)). И, наконец, главное: наш формальный способ введения γ не увязывается со временем, т.е. для виртуального обмена энергией между электроном и фононами мы не рассматриваем затухание или накачку со временем электронного и фононных состояний по отдельности, а вводим единую, не связанную со временем диссипацию во всей квантовой системе [72, 73]. Таким образом, энергия диссипации γ имеет свой оригинальный физический статус. Чтобы

дистанцироваться от других случаев, когда говорят о диссипации, нашу диссипацию можно назвать "дремлющим хаосом" (раздел 10.1). Дремлющий хаос отсутствует в начальном и конечном состояниях и возникает только в переходном состоянии. Физическая причина его возникновения обсуждается в разделе 16.6.

Если энергия диссипации или энергия дремлющего хаоса (раздел 10.1) $\gamma = 0$, то трансферонный резонанс (раздел 11.2), который определяет природу J-полосы (раздел 13.3), вырождается в существенную сингулярность оптического поглощения (раздел 10.2). Природа этой сингулярности, если рассматривать ее как физическую реальность, связана с направленным и абсолютно упорядоченным движением обладающих громадной инерцией ядер среды, которое вызвано движением электрона в направлении от донора к акцептору [72, 73] (см. также раздел 16.6).

Таким образом, мы полагаем, что корректное рассмотрение электрон-фононного взаимодействия в задаче по ЭПЭ возможно только в том случае, если процесс диссипации (релаксации) вводится непосредственно в чистое квантово-механическое состояние [71–73]. Как нетрудно понять, такая постановка задачи выходит за рамки картины ЭПЭ, в которой процессы релаксации вводятся в уравнение для матрицы плотности в виде добавочного релаксационного члена (см., например, [271]), т.е. эти процессы вводятся только на уровне описания физического явления смешанным (квантово-статистическим) состоянием. Хотя процессы релаксации на уровне смешанного состояния могут иметь место, трудно допустить, что они являются причиной, устраняющей сингулярное (нефизическое) поведение в динамике квантовой системы "электрон + окружающая среда", которое возникает на уровне чистого состояния в результате выхода за рамки адиабатического приближения. (Такое допущение означало бы, что в результате выхода за рамки адиабатического приближения описание электронно-ядерного движения на языке волновой функции становится лишенным физического смысла.) Поэтому в новой теории переноса заряда, выходящей далеко за рамки адиабатического приближения, диссипация вводится в чистое, а не в смешанное состояние системы "электрон + окружающая среда" [71–73].

С другой стороны, хорошо известно, что в стандартной теории многофононных переходов (см. [76]) имеют широкое распространение следующие методы [70, 71, 73]: метод производящих полиномов (производящих функций) Кривоглаза и Пекара³⁰ [251, 252], метод операционного исчисления Фейнмана–Лэкса [317, 318], метод матрицы плотности Кубо и Тоёзавы [319, 320], а также техника квантовой теории поля (см. [76]). Метод производящих полиномов является самым простым и учитывает главный эффект взаимодействия оптического электрона с колебательным движением ядер окружающей среды, а именно сдвиги нормальных фононных координат, обусловленные электронным переходом. Изменения в фононных частотах и другие эффекты более высоких порядков могут быть приняты во внимание с помощью остальных из указанных методов. Случай

²⁹ Из-за инвариантности результата по отношению к изменению знака γ для определенности рассматривается модуль этой величины (раздел 10.2)

³⁰ Метод Кривоглаза и Пекара сходен с известным в статистической физике методом вычисления термодинамических величин по Дарвину–Фаулеру [316, 76].

протяженных многофононных переходов (случай элементарного переноса заряда) является значительно более сложным по сравнению со случаем обычных многофононных переходов. Ясно поэтому, что начало обобщению теории многофононных переходов на случай элементарного переноса заряда должно быть положено на языке волновой функции путем развития простейшей техники Кривоглаза и Пекара [251, 252], что и сделано в работах [70, 71, 73]. Следующий, принципиально новый этап в развитии теории переноса заряда [70, 71, 73] будет заключаться в ее формулировке уже на языке матрицы плотности путем развития метода Кубо и Тоёзавы [319, 320].

16.6. Адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера и принцип Франка–Кондона. Два альтернативных механизма электронно-колебательных переходов

Фундаментальная роль адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера [110], которое является основой теории строения молекул, теории твердого тела и всей современной квантовой химии, не вызывает сомнений. В стационарном состоянии движение легкого электрона очень быстро (адиабатически) подстраивается под медленное движение тяжелых ядер. Стационарное распределение плотности электронного заряда создает потенциал, в котором колеблются ядра около своих равновесных положений. Однако ситуация кардинально изменяется, как только мы начинаем рассматривать электронные переходы из одного стационарного состояния в другое. В результате этих переходов происходит изменение распределения плотности электронного заряда и создается новый потенциал, в котором будут колебаться ядра уже около своих новых равновесных положений. Другими словами, в результате электронных переходов происходит смещение положений равновесия ядер, или, как часто говорят, реорганизация колебаний ядер. Имея в виду несоизмеримость масс электрона и ядер, первый вопрос, который здесь возникает, это вопрос о том, каким образом очень легкому электрону удастся вызвать движение тяжелых ядер к новым положениям равновесия. В случае удачного ответа на этот вопрос сразу же возникает следующий: каким образом электрону удастся остановить движение ядер, когда они уже достигли новых положений равновесия?

Стандартный подход к этой проблеме состоит в предположении, что электронный переход происходит очень быстро, а смещение положений равновесия ядер к новым положениям происходит медленно. Этот подход выражается в принципе Франка–Кондона, согласно которому электронный переход происходит мгновенно: постулируется, что за время электронного перехода не успевают измениться ни координаты ядер, ни их импульсы. Математически принцип Франка–Кондона можно получить из матричного элемента электронно-колебательного перехода, в котором адиабатическая волновая функция начального и конечного состояний берется в виде произведения волновой функции, зависящей только от электронных координат, и волновой функции, зависящей только от ядерных координат. Такое приближение часто называют грубым адиабатическим приближением. Таким образом, если отвлечься от оператора взаимодействия, вызывающего переход,

принцип Франка–Кондона представляет собой интеграл перекрытия электронно-ядерных волновых функций начального и конечного состояний, берущихся в грубом адиабатическом приближении. Другими словами, принцип Франка–Кондона полностью игнорирует движения электрона и ядер в переходном состоянии или, короче, динамику переходного состояния. В случае небольших молекул такой подход часто приводит к результатам, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Важно, что согласие с экспериментом свидетельствует в данном случае лишь о слабой зависимости результата от динамики переходного состояния. Однако оно отнюдь не подтверждает франк-кондоновской картины перехода, в которой электронный переход и сопутствующие смещения положений равновесия ядер сильно разнесены во времени. Более того, из общих физических соображений эта картина представляется абсурдной: вследствие громадного различия в массах не ядра будут подстраиваться под новое распределение заряда, возникшее в результате электронного перехода, а электрон будет возвращен ядрами в исходное состояние, что отвечает нулевой вероятности перехода. Этот вывод относится не только к грубому адиабатическому приближению, но и к адиабатическому приближению в общем случае, когда электронная волновая функция зависит как от электронных, так и от ядерных координат.

Факт абсурдности физической картины, следующей из применения адиабатического приближения к описанию электронно-колебательных переходов, можно игнорировать в случае достаточно малых молекул. Для них вероятность перехода зависит в основном от начального и конечного состояний и, как отмечалось, слабо зависит от динамики переходного состояния. В случае же достаточно больших молекул, для которых вероятность перехода существенно зависит от динамики переходного состояния, решение проблемы находится за рамками адиабатического приближения [70, 71, 73]. Здесь мы находим, в частности, также и ответ на поставленный выше вопрос, каким образом электрону удастся сместить ядра в новые положения равновесия.

Упрощенно, на классическом языке механизм электронно-колебательных переходов, который приводит к нашим квантовым результатам, полученным как на основе регулярной теории [69, 70, 73], так и на основе гейзенберговского соотношения неопределенностей [71–73], можно представить следующим образом. В результате возмущения, инициирующего квантовый переход, распределение электронного заряда (например, в системе донор–акцептор) сильно изменяется (например, становится вытянутым по направлению от донора к акцептору). Это приводит к модуляции колебательного движения ядер электронным движением. Вследствие модуляции и взаимодействия между атомами в ядерном движении возникают элементы хаоса. Это означает, что движение ядер перестает быть чисто колебательным около положений равновесия и из него "выделяется" поступательное движение положений равновесия по направлению к своим новым положениям, отвечающим конечному состоянию. Это и есть та причина, благодаря которой очень легкому электрону удастся сместить ансамбль тяжелых ядер из начальных положений равновесия. В процессе локализации электрона в конечное состояние возникший в переходном состоянии виртуаль-

ный хаос вызывает также и обратную трансформацию ядерного движения: появившееся поступательное движение возвращается в колебательное движение, но уже около новых положений равновесия. Поэтому электрону удастся сначала "затормозить", а затем "остановить" обладающие громадной инерцией ядра. Таким образом, через создание хаоса в движении ядер в переходном состоянии электрону удастся управлять их движением. Этот хаос мы называем дремлющим хаосом (раздел 10.1).

Заметим, что при рассмотрении нового механизма электронно-колебательных переходов нам приходится прибегать к употреблению словосочетаний, которые, казалось бы, предполагают наличие свободной воли у электрона. В действительности речь идет о самоорганизации движений в сложных физических системах (о динамической самоорганизации), и электронно-колебательные переходы служат здесь ярким примером. В настоящее время похожие вопросы широко обсуждаются в квантовой информации (см., например, [80, 81] и ссылки там) и кибернетической физике (см., например, [321–325] и ссылки там). В переходном состоянии электрон, обмениваясь с окружающими его ядрами движением и энергией, по существу обменивается с ними информацией о текущем состоянии движения.

17. Заключение

Данным обзором мы попытались восполнить существующий в отечественной физической литературе пробел, связанный с чрезвычайно интересным и важным физико-химическим явлением — возникновением интенсивной узкой полосы (J-полосы) в результате агрегации полиметиновых красителей. Хотя история вопроса по изучению оптической J-полосы насчитывает уже 70 лет, до настоящего времени в широкой научной среде не достигнуто надлежащего уровня понимания природы этого явления. Этим обстоятельством объясняется большой объем нашего обзора, призванного охватить теорию J-полосы от экситона Френкеля до переноса заряда. Если зарождение теории экситонов произошло в 1931 г., т.е. на пять лет раньше открытия J-полосы, то новая теория элементарного переноса заряда возникла всего лишь в начале нового века. Поэтому вполне естественно, что общепринятая точка зрения на природу J-полосы связывается с теорией экситонов, а не с теорией переноса заряда.

Статистическая экситонная теория J-полосы [58], в основе которой лежат адиабатическое приближение и парадигма статического беспорядка (раздел 16.4), и все последовавшие в ее русле работы являются, к сожалению, одной из тех крупных мистификаций, которые, как известно, временами встречаются в истории науки и полностью избежать которых, по-видимому, невозможно. В прошлом сами авторы данного обзора принимали в ее создании активное участие³¹ [60–65, 212]. В 2001–2002 гг. одним из авторов была предложена кардинально новая теория [69–71], которая, как мы видели выше, служит реальной альтернативой экситон-

ному подходу в теории J-полосы. Эта динамическая теория J-полосы основана на новой теории переноса заряда и выходит далеко за рамки адиабатического приближения. Новая теория [69–71] делает пока первые шаги [72, 73] и ей еще предстоит в полной мере оправдать свое существование путем распространения своих идей на другие, актуальные в физике и химии задачи (например, на задачи, обозначенные в разделе 16.3).

Старый подход к природе J-полосы, основанный на теории экситона Френкеля, предполагает, что все характерные особенности оптического спектра молекул-мономеров в J-агрегате практически деградируют. Новый, противоположный по смыслу подход, основанный на новой теории переноса заряда, предполагает, что, наоборот, некоторая характерная (резонансная) особенность спектра мономеров полиметиновых красителей получает в результате J-агрегации свое существенное развитие. Причем здесь объясняется не только форма J-полосы, но также и форма оптических полос молекул, составляющих J-агрегаты.

В экситонной же теории J-полосы, как мы видели, форма полос молекул-мономеров предполагается заданной. Это связано с отсутствием до настоящего времени теории электронно-колебательной спектроскопии таких достаточно больших и протяженных молекул, для которых необходимо учитывать динамику переходного состояния. Тем не менее, как показано выше, квантовый переход в таких молекулах можно смоделировать с помощью новой теории переноса заряда. Таким образом, новая теория переноса заряда представляет собой первый шаг на пути к созданию теоретической электронно-колебательной спектроскопии с учетом динамики переходного состояния.

Актуальный во все времена в химической физике вопрос о квантовой динамике переходного состояния в настоящее время перекликается с исследованиями динамики квантовых информационных систем в физике. Например, К.А. Валиев в заключение своего недавнего обзора "Квантовые компьютеры и квантовые вычисления" [81] пишет: "...Курс классической механики разделен на статику и динамику, тогда как в курсе квантовой механики такого разделения нет. В нем доминирует статика... По-видимому, целесообразно строить современный курс квантовой механики из двух полноценных томов, посвященных квантовой статике и квантовой динамике. Можно думать, что такой курс квантовой механики появится в недалеком будущем". Со своей стороны мы можем ожидать, что заметное место в этом курсе квантовой механики займет квантовая динамика переходного состояния физико-химических систем.

Список литературы

1. Jacak L, Hawrylak P, Wójs A *Quantum Dots* (Berlin: Springer, 1998)
2. Stangl J, Holý V, Bauer J *Rev. Mod. Phys.* **76** 725 (2004)
3. Wang M et al. *Chinese Sci. Bull.* **49** 747 (2004)
4. Ostrikov K *Rev. Mod. Phys.* **77** 489 (2005)
5. Kono S et al. *Phys. Rev. B* **72** 155307 (2005)
6. Южаков В И *Успехи химии* **61** 1114 (1992)
7. Mishra A et al. *Chem. Rev.* **100** 1973 (2000)
8. Шапиро Б И *Успехи химии* **75** 484 (2006)
9. Ginzburg V L *Rev. Mod. Phys.* **76** 981 (2004); Гинзбург В Л *УФН* **174** 1240 (2004)
10. Kobayashi T (Ed.) *J-aggregates* (Singapore: World Scientific, 1996)
11. Качковский А Д *Успехи химии* **66** 715 (1997)

³¹ Прежняя позиция авторов уходила своими корнями скорее в инерцию традиционных представлений и отсутствие на тот момент приемлемой альтернативы, чем связывалась с безупречностью физического основания экситонной теории J-полосы.

12. Maltsev E I et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 3088 (2002)
13. Кириллов С В, Дисс. ... канд. хим. наук (М.: Инст. электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2004)
14. De Boer S, Wiersma D A *Chem. Phys. Lett.* **165** 45 (1990)
15. Fidler H, Knoester J, Wiersma D A *Chem. Phys. Lett.* **171** 529 (1990)
16. Kamalov V F, Struganova I A, Yoshihara K *J. Phys. Chem.* **100** 8640 (1996)
17. Богданов В Л и др. *Письма в ЖЭТФ* **53** 100 (1991)
18. Wang Y J. *Opt. Soc. Am. B* **8** 981 (1991)
19. Markov R V et al. *Phys. Status Solidi B* **221** 529 (2000)
20. von Berlepsch H et al. *J. Phys. Chem. B* **104** 5255 (2000)
21. von Berlepsch H et al. *Langmuir* **16** 5908 (2000)
22. von Berlepsch H et al. *J. Phys. Chem. B* **107** 14176 (2003)
23. Frenkel J *Phys. Rev.* **37** 17, 1276 (1931)
24. Scheblykin I G et al. *Chem. Phys. Lett.* **261** 181 (1996)
25. Basko D M et al. *Chem. Phys. Lett.* **369** 192 (2003)
26. Didraga C et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 14976 (2004)
27. Pugžlys A et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 20268 (2006)
28. Scheblykin I G et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 4636 (2001)
29. Bednarz M, Malyshev V A, Knoester J *Phys. Rev. Lett.* **91** 217401 (2003)
30. Bednarz M, Malyshev V A, Knoester J *J. Chem. Phys.* **120** 3827 (2004)
31. Renge I, Wild U P *J. Phys. Chem. A* **101** 7977 (1997)
32. Heijs D J, Malyshev V A, Knoester J *Phys. Rev. Lett.* **95** 177402 (2005)
33. Heijs D J, Malyshev V A, Knoester J *J. Chem. Phys.* **123** 144507 (2005)
34. Hirschmann R, Friedrich J *J. Chem. Phys.* **91** 7988 (1989)
35. Heijs D J, Malyshev V A, Knoester J *J. Lumin.* **119–120** 271 (2006)
36. Fidler H, Knoester J, Wiersma D A *J. Chem. Phys.* **98** 6564 (1993)
37. Durrant J R, Knoester J, Wiersma D A *Chem. Phys. Lett.* **222** 450 (1994)
38. Minoshima K et al. *Chem. Phys. Lett.* **218** 67 (1994)
39. Tilgner A et al. *J. Chem. Phys.* **96** 781 (1992)
40. Shimizu M et al. *Phys. Rev. B* **58** 5032 (1998)
41. Shimizu M, Suto S, Goto T *J. Chem. Phys.* **114** 2775 (2001)
42. Jelley E E *Nature* **138** 1009 (1936)
43. Jelley E E *Nature* **139** 631 (1937)
44. Scheibe G *Angew. Chem.* **49** 563 (1936)
45. Scheibe G *Angew. Chem.* **50** 212 (1937)
46. Tuszyński J A, Jørgensen M F, Möbius D *Phys. Rev. E* **59** 4374 (1999)
47. Scherer P O J, in *J-aggregates* (Ed. T Kobayashi) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 95
48. Давыдов А С *Теория поглощения света в молекулярных кристаллах* (Киев: Изд-во АН УССР, 1951)
49. Нокс Р С *Теория экситонов* (М.: Мир, 1966)
50. Давыдов А С *Теория молекулярных экситонов* (М.: Наука, 1968)
51. Агранович В М *Теория экситонов* (М.: Наука, 1968)
52. Franck J, Teller E *J. Chem. Phys.* **6** 861 (1938)
53. Knoester J, Spano F C, in *J-aggregates* (Ed. T Kobayashi) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 111
54. McRae E G, Kasha M *J. Chem. Phys.* **28** 721 (1958)
55. Kasha M *Rev. Mod. Phys.* **31** 162 (1959)
56. McRae E G, Kasha M, in *Physical Processes in Radiation Biology* (Eds L Augenstein, R Mason, B Rosenberg) (New York: Academic Press, 1964) p. 23
57. Kasha M, Rawls H R, El-Bayoumi M A, in *Molecular Spectroscopy. Proc. of the VIII European Congress, Copenhagen, 14–20 August 1965* (London: Clarendon Press, 1965) p. 371
58. Knapp E W *Chem. Phys.* **85** 73 (1984)
59. Knapp E W, Scherer P O J, Fischer S F *Chem. Phys. Lett.* **111** 481 (1984)
60. Багатурьянц А А, Егоров В В, Махов Д В, Алфимов М В *Докл. РАН* **337** 615 (1994)
61. Makhov D V, Egorov V V, Bagatur'yants A A, Alfimov M V *Chem. Phys. Lett.* **246** 371 (1995)
62. Махов Д В, Егоров В В, Багатурьянц А А, Алфимов М В *Журн. физ. химии* **71** 1805 (1997)
63. Makhov D V, Egorov V V, Bagatur'yants A A, Alfimov M V *J. Lumin.* **72–74** 439 (1997)
64. Makhov D V, Egorov V V, Bagatur'yants A A, Alfimov M V *Mater. Sci. Eng. C* **5** 311 (1998)
65. Makhov D V, Egorov V V, Bagatur'yants A A, Alfimov M V *J. Chem. Phys.* **110** 3196 (1999)
66. Махов Д В, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, 2000)
67. Bakalis L D, Knoester J *J. Phys. Chem. B* **103** 6620 (1999)
68. Fidler H, Terpstra J, Wiersma D A *J. Chem. Phys.* **94** 6895 (1991)
69. Egorov V V *Chem. Phys. Lett.* **336** 284 (2001)
70. Egorov V V *Chem. Phys.* **269** 251 (2001)
71. Egorov V V *J. Chem. Phys.* **116** 3090 (2002); *Virtual J. Biol. Phys. Res.* **3** (4) (2002)
72. Егоров В В *Электрохимия* **39** (1, Спец. выпуск, посвященный 70-летию со дня рождения Р.Р. Догондзе) 93 (2003)
73. Егоров В В, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: ИХФ РАН, 2004)
74. Brooker L G S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **62** 1116 (1940)
75. Джеймс Т Х *Теория фотографического процесса* (Л.: Химия, 1980)
76. Перлин Ю Е *УФН* **80** 553 (1963)
77. Франк-Каменецкий М Д, Лукашин А В *УФН* **116** 193 (1975)
78. Herz A H *Photogr. Sci. Eng.* **18** 323, 667 (1974)
79. Herz A H *Adv. Coll. Interface Sci.* **8** 237 (1977)
80. Менский М Б *УФН* **170** 631 (2000)
81. Валиев К А *УФН* **175** 3 (2005)
82. Einstein A, Podolsky B, Rosen N *Phys. Rev.* **47** 777 (1935)
83. Zurek W H *Phys. Today* **44** (10) 36 (1991)
84. Менский М Б *УФН* **175** 413 (2005)
85. Schlosshauer M *Rev. Mod. Phys.* **76** 1267 (2004)
86. Zurek W H *Phys. Rev. A* **71** 052105 (2005)
87. Мак-Глини С, Адзуми Т, Киносита М *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния* (М.: Мир, 1972)
88. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория поля* (М.: Наука, 1973)
89. Давыдов А С *Квантовая механика* (М.: Наука, 1973)
90. Anderson P W *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 316 (1954)
91. Kubo R *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 935 (1954)
92. Anderson P W, Weiss P R *Rev. Mod. Phys.* **25** 269 (1953)
93. Kubo R, Tomita K *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 888 (1954)
94. Kubo R *Adv. Chem. Phys.* **15** 101 (1969)
95. Kuhn H *Helv. Chim. Acta* **31** 1441 (1948)
96. Kuhn H, Kuhn C, in *J-aggregates* (Ed. T Kobayashi) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 1
97. Czikkely V, Försterling H D, Kuhn H *Chem. Phys. Lett.* **6** 11 (1970)
98. Försterling H D, Kuhn H *Moleküle und Molekülanhäufungen. Eine Einführung in die physikalische Chemie* (Heidelberg: Springer-Verlag, 1983)
99. Försterling H D et al., in *Optische Anregung organischer Systeme. 2. Internationales Farbensymposium* (Hrsg. W Foerst) (Weinheim: Verlag Chemie, 1966) p. 55
100. Huber W, Simon G, Kuhn H *Z. Naturforsch.* **17a** 99 (1962)
101. Försterling H D, Kuhn H *Int. J. Quant. Chem.* **2** 413 (1968)
102. Kuhn C *Phys. Rev. B* **40** 7776 (1989)
103. Kuhn H, Kuhn C *Chem. Phys. Lett.* **204** 206 (1993)
104. Kuhn C, Kuhn H *Synth. Met.* **68** 173 (1995)
105. Czikkely V, Försterling H D, Kuhn H *Chem. Phys. Lett.* **6** 207 (1970)
106. Möbius D Z. *Physikal. Chem. NF* **154** 121 (1987)
107. Möbius D, Kuhn H *Isr. J. Chem.* **18** 375 (1979)
108. Kuhn H, in *Interactions between Light and Materials for Photographic Application* (Tokyo: The Society of Photographic Science & Technology of Japan, 1982) p. 245
109. Misawa K et al. *Appl. Phys. Lett.* **63** 577 (1993)
110. Born M, Oppenheimer J R *Ann. Phys. (Leipzig)* **84** 457 (1927)
111. Dushinsky F *Acta Physicochim. URSS* **7** 551 (1937)
112. Misawa K et al. *Chem. Phys. Lett.* **220** 251 (1994)
113. Johnson A E, Kumazaki S, Yoshihara K *Chem. Phys. Lett.* **211** 511 (1993)
114. Kamalov V F et al. *Chem. Phys. Lett.* **226** 132 (1994)
115. Fidler H, Wiersma D A *Phys. Status Solidi B* **188** 285 (1995)
116. Akins D L *J. Phys. Chem.* **90** 1530 (1986)
117. Holstein T *Philos. Mag. B* **37** 49 (1978)
118. Scherer P O J, Fischer S F *Chem. Phys.* **86** 269 (1984)
119. Fidler H, Knoester J, Wiersma D A *J. Chem. Phys.* **95** 7880 (1991)
120. Malyshev V A, Moreno P *Phys. Rev. B* **51** 14587 (1995)
121. Bird G R et al. *Photogr. Sci. Eng.* **12** 196 (1968)
122. Cooper W *Chem. Phys. Lett.* **7** 73 (1970)
123. Kopainsky B, Hallermeier J K, Kaiser W *Chem. Phys. Lett.* **83** 498 (1981)
124. Nüesch F, Grätzel M *Chem. Phys.* **193** 1 (1995)
125. Neria E, Nitzan A *J. Chem. Phys.* **96** 5433 (1992)
126. Van Burgel M, Wiersma D A, Duppen K *J. Chem. Phys.* **102** 20 (1995)
127. Sevan H M, Skinner J L *J. Chem. Phys.* **97** 8 (1992)
128. Köhler J, Jayannavar A M, Reineker P Z. *Phys. B* **75** 451 (1989)
129. Reineker P et al. *Chem. Phys.* **177** 715 (1993)
130. Neidlinger T, Reineker P *J. Lumin.* **60–61** 413 (1994)

131. Barvik I et al. *J. Lumin.* **65** 169 (1995)
132. Cordan A S, Boeglin A J, Villaeys A A *Phys. Rev. A* **47** 5041 (1993)
133. Pschierer H, Friedrich J *Phys. Status Solidi B* **189** 43 (1995)
134. Scherer P O *J. Adv. Mater.* **7** 451 (1995)
135. Haken H, Reineker P, in *Excitons, Magnons and Phonons in Molecular Crystals* (Ed. A B Zhan) (London: Cambridge Univ. Press, 1968) p. 185
136. Haken H, Strobl G Z. *Phys.* **262** 135 (1973)
137. Reineker P *Springer Tracts Mod. Phys.* **94** 111 (1982)
138. Wubs M, Knoester J *Chem. Phys. Lett.* **284** 63 (1998)
139. Бурштейн К Я, Багатурьянц А А, Алфимов М В *Журн. физ. химии* **68** 2001 (1994)
140. Burshtein K Ya, Bagatur'yants A A, Alifimov M V *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **314** 311 (1994)
141. Бурштейн К Я, Багатурьянц А А, Алфимов М В *Изв. РАН. Сер. хим.* (9) 1705 (1995)
142. Burshtein K Ya, Bagatur'yants A A, Alifimov M V *Chem. Phys. Lett.* **239** 195 (1995)
143. Бурштейн К Я, Багатурьянц А А, Алфимов М В *Изв. РАН. Сер. хим.* (1) 67 (1997)
144. Del Bene J, Jaffé H N *J. Chem. Phys.* **48** 1807 (1968)
145. Ohno K *Chem. Phys. Lett.* **64** 560 (1979)
146. Ohno K *Chem. Phys. Lett.* **70** 526 (1980)
147. Eisfeld A, Briggs J S *Chem. Phys.* **281** 61 (2002)
148. Briggs J S, Herzenberg A J. *Phys. B: At. Mol. Phys.* **3** 1663 (1970)
149. Briggs J S Z. *Phys. Chem. NF* **75** 214 (1971)
150. Briggs J S, Herzenberg A *Mol. Phys.* **21** 865 (1971)
151. Spitz C, Dähne S *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **102** 738 (1998)
152. Jaksch D et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2208 (2000)
153. Brennen G K, Deutsch I H, Jessen P S *Phys. Rev. A* **61** 062309 (2000)
154. Южаков В И *Успехи химии* **48** 2007 (1979)
155. Левшин В Л, Баранова Е Г *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **20** 424 (1956)
156. Арван Х Л *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **20** 443 (1956)
157. Левшин В Л, Горшков В К *Оптика и спектроскоп.* **10** 759 (1961)
158. Баранова Е Г, в сб. *Физические проблемы спектроскопии. Материалы XIII совещ. Ленинград, 4–12 июля 1960 г.* Т. 1 (Отв. ред. С Э Фриш) (М.: Изд-во АН СССР, 1962) с. 328
159. Левшин В Л, Горшков В К, в сб. *Физические проблемы спектроскопии. Материалы XIII совещ. Ленинград, 4–12 июля 1960 г.* Т. 1 (Отв. ред. С Э Фриш) (М.: Изд-во АН СССР, 1962) с. 325
160. Pant D D, Pant K, Joshi N B *Indian J. Pure Appl. Phys.* **11** 507 (1973)
161. Crozet P, Meyer Y *CR Acad. Sci.* **271** 718 (1970)
162. Drexhage K H *Laser Focus* **9** (3) 35 (1973)
163. Zanker V Z. *Phys. Chem.* **200** 250 (1952)
164. Тумерман Л А, Морозов Ю В, Наберухин Ю И *Биофизика* **6** 556 (1961)
165. Морозов Ю В, Наберухин Ю И, Гурский Г В *Оптика и спектроскоп.* **12** 599 (1962)
166. Баранова Е Г, Левшин В Л *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **27** 554 (1963)
167. Левшин Л В, Славнова Т Д, Южаков В И *Журн. прикл. спектроскоп.* **16** 90 (1972)
168. Левшин Л В, Славнова Т Д, Южаков В И *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон.* **14** 441 (1973)
169. Левшин В Л, Славнова Т Д, Южаков В И *Журн. прикл. спектроскоп.* **24** 985 (1976)
170. Bojarsci C, Obermueller G *Acta Phys. Pol. A* **50** 389 (1976)
171. Daltrozzo E et al. *Photogr. Sci. Eng.* **18** 441 (1974)
172. De Boer S, Vink K J, Wiersma D A *Chem. Phys. Lett.* **137** 99 (1987)
173. Hilson P Y, McKay R B *Trans. Faraday Soc.* **61** 374 (1965)
174. McKay R B *Trans. Faraday Soc.* **61** 1787 (1965)
175. McKay R B, Hilson P Y *Trans. Faraday Soc.* **61** 1800 (1965)
176. Hiroshi H, Chika H, Hatsumi T *Photogr. Sci. Eng.* **21** 83 (1977)
177. Graven B R, Datyner A J. *Soc. Dyers Col.* **79** 515 (1963)
178. Rabinowitch E, Epstein L F *J. Am. Chem. Soc.* **63** 69 (1941)
179. Förster T *Fluoreszenz organischer Verbindungen* (Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1951)
180. Coulson C A, Davies P L *Trans. Faraday Soc.* **48** 777 (1952)
181. Деркачева Л Д *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **20** 410 (1956)
182. Kortüm G Z. *Chem. Phys. B* **34** 255 (1936)
183. Штокмайер В Х, в сб. *Современные проблемы биофизики* Т. 1 (М.: ИЛ, 1961) с. 132
184. Feichtmayer F, Schlag J *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **68** 95 (1964)
185. Avis P, Porter G J. *Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70** 1057 (1974)
186. Арван Х Л, Зайцева Н Е *Оптика и спектроскоп.* **10** 272 (1961)
187. Buckingham A D *Adv. Chem. Phys.* **12** 107 (1967)
188. Левшин Л В, Славнова Т Д *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон.* **3** (6) 24 (1962)
189. Левшин Л В, Каримова А З *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон.* **7** (4) 27 (1966)
190. Игнатьева Л А и др. *Оптика и спектроскоп.* **13** 396 (1962)
191. Баранова Е Г, Левшин В Л *Оптика и спектроскоп.* **10** 362 (1961)
192. Rohatgi K K, Singhal G S J. *Phys. Chem.* **70** 1695 (1966)
193. Левшин Л В, Нимазов Н *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **34** 599 (1970)
194. Sumi H, Toyozawa Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **31** 342 (1971)
195. Klafter J, Jortner J J. *Chem. Phys.* **68** 1513 (1978)
196. Huber D L *Chem. Phys.* **128** 1 (1988)
197. Sumi H J. *Phys. Soc. Jpn.* **32** 616 (1972)
198. Boukahil A, Huber D L J. *Lumin.* **45** 13 (1990)
199. Hoshen J, Jortner J J. *Chem. Phys.* **56** 5550 (1972)
200. Port H, Nissler H, Silbey R J. *Chem. Phys.* **87** 1994 (1987)
201. Schreiber M, Toyozawa Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **51** 1528 (1982)
202. Schreiber M, Toyozawa Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **51** 1537 (1982)
203. Schreiber M, Toyozawa Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **51** 1544 (1982)
204. Аргиракис П и др. *Кратк. сообщ. по физике ФИАН* (9–10) 77 (1997)
205. Argyrakis P et al. *Chem. Phys. Lett.* **268** 372 (1997)
206. Nabetani A et al. *J. Chem. Phys.* **102** 5109 (1995)
207. Tomioka A, Miyano K *Phys. Rev. B* **54** 2963 (1996)
208. Лукашин А В *Оптика и спектроскоп.* **30** 877 (1971)
209. Witkowski A, Zgierski M Z *Phys. Status Solidi B* **46** 429 (1971)
210. Knapp E W J. *Chem. Phys.* **81** 643 (1984)
211. Закиров Р Р, Кожушнер М А, Хайрутдинов Р Ф *Хим. физика* **10** 361 (1991)
212. Махов Д В, Багатурьянц А А, Алфимов М В *Оптика и спектроскоп.* **94** 402 (2003)
213. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1976)
214. Агранович В М *ЖЭТФ* **37** 430 (1959)
215. Давыдов А С *УФН* **82** 393 (1964)
216. Philpott M R *Adv. Chem. Phys.* **23** 227 (1973)
217. Давыдов А С *Теория твердого тела* (М.: Наука, 1976)
218. Броуде В Л, Рашба Э И, Шека Е Ф *Спектроскопия молекулярных экситонов* (М.: Энергоиздат, 1981)
219. Anderson P W *Phys. Rev.* **109** 1492 (1958)
220. Mott N F, Twouse W D *Adv. Phys.* **10** 107 (1961)
221. Borland R E *Proc. R. Soc. London Ser. A* **274** 529 (1963)
222. Березинский В Л *ЖЭТФ* **65** 1251 (1973)
223. Мотт Н, Дэвис Э *Электронные процессы в некристаллических веществах* Т. 1 (М.: Мир, 1982)
224. Abrahams E et al. *Phys. Rev. Lett.* **42** 673 (1979)
225. Kramer B, MacKinnon A *Rep. Prog. Phys.* **56** 1469 (1993)
226. Ziman J M J. *Phys. C: Solid State Phys.* **2** 1230 (1969)
227. Korringa J J. *Phys. Chem. Solids* **7** 252 (1958)
228. Beeby J L *Proc. R. Soc. London Ser. A* **279** 82 (1964)
229. Beeby J L *Phys. Rev.* **135** A130 (1964)
230. Elliott R J, Krumhansl J A, Leath P L *Rev. Mod. Phys.* **46** 465 (1974)
231. Velicky B, Kirkpatrick S, Ehrenreich H *Phys. Rev.* **175** 747 (1968)
232. Soven P *Phys. Rev.* **156** 809 (1967)
233. Taylor D W *Phys. Rev.* **156** 1017 (1967)
234. Onodera Y, Toyozawa Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **24** 341 (1968)
235. Brouers F J. *Phys. C: Solid State Phys.* **4** 773 (1971)
236. Малышев В А *Оптика и спектроскоп.* **71** 873 (1991)
237. Malyshev V A J. *Lumin.* **55** 225 (1993)
238. Knoester J J. *Chem. Phys.* **99** 8466 (1993)
239. Malyshev V A, Rodriguez A, Domínguez-Adame F *Phys. Rev. B* **60** 14140 (1999)
240. Moll J et al. *J. Chem. Phys.* **102** 6362 (1995)
241. Mukamel S *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (New York: Oxford Univ. Press, 1995)
242. Dähne S *Science* **199** 1163 (1978)
243. Landau L D *Phys. Z. Sowjetunion* **1** 88; **2** 46 (1932)
244. Zener C *Proc. R. Soc. London Ser. A* **137** 696 (1932)
245. Marcus R A J. *Chem. Phys.* **24** 966, 979 (1956); **26** 867, 872 (1957)
246. Левич В Г, Догондзе Р Р *ДАН СССР* **124** 123 (1959); **133** 158 (1960)
247. Marcus R A *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15** 155 (1964)
248. Догондзе Р Р, Кузнецов А М "Кинетика химических реакций в полярных растворителях" *Итоги науки и техники. Физическая химия, кинетика* Т. 2 (М.: ВИНТИ, 1973)
249. Пекар С И *ЖЭТФ* **22** 641 (1952)
250. Пекар С И *УФН* **50** 197 (1953)
251. Кривоглаз М А, Пекар С И *Труды инст. физики АН УССР* **4** 37 (1953)
252. Кривоглаз М А *ЖЭТФ* **25** 191 (1953)
253. Глестон С, Лейдлер К, Эйринг Г *Теория абсолютных скоростей реакций* (М.: ИЛ, 1948)

254. Zusman L D *Chem. Phys.* **49** 295 (1980)
255. Кришталик Л И *Успехи химии* **34** 1931 (1965)
256. Овчинников А А, Овчинникова М Я *ЖЭТФ* **56** 1278 (1969)
257. Герман Э Д и др. *Электрохимия* **6** 350 (1970)
258. Догондзе Р Р, Кузнецов А М *Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д.И. Менделеева* **19** 242 (1974)
259. Jortner J J *Chem. Phys.* **64** 4860 (1976)
260. Чернавская Н М, Чернавский Д С *Туннельный транспорт электронов в фотосинтезе* (М.: Изд-во МГУ, 1977)
261. Догондзе Р Р, Кузнецов А М "Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах" *Итоги науки и техники. Кинетика и катализ* Т. 5 (М.: ВИНТИ, 1978)
262. Иванов Г К, Кожушнер М А *ФТТ* **20** 9 (1978)
263. Ulstrup J *Charge Transfer Processes in Condensed Media* (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
264. Бендерский В А, Овчинников А А, в сб. *Физическая химия. Современные проблемы* (Под ред. Я М Колотыркина) (М.: Химия, 1980) с. 202
265. Александров И В, Смедарчина З К *Хим. физика* **1** 346 (1982)
266. Иванов Г К, Кожушнер М А *Хим. физика* **1** 1039 (1982)
267. Ovchinnikov A A, Ovchinnikova M Ya, in *Advances in Quantum Chemistry* Vol. 16 (Ed. P O Louwdin) (New York: Academic Press, 1982) p. 161
268. Sutin N *Prog. Inorg. Chem.* **30** 441 (1983)
269. Frauenfelder H, Wolynes P G *Science* **229** 337 (1985)
270. Marcus R A, Sutin N *Biochim. Biophys. Acta (BBA)* — Rev. Bioenerg. **811** 265 (1985)
271. Гольдманский В И, Трахтенберг Л И, Флеров В Н *Туннельные явления в химической физике* (М.: Наука, 1986)
272. Егоров В В *Хим. физика* **7** 1466 (1988)
273. Purcell K F, Blaive B, in *Photoinduced Electron Transfer* Pt. A (Eds M A Fox, M Chanon) (Amsterdam: Elsevier, 1988) p. 123
274. Wasielewski M R, in *Photoinduced Electron Transfer* Pt. A (Eds M A Fox, M Chanon) (Amsterdam: Elsevier, 1988) p. 161
275. Calef D F, in *Photoinduced Electron Transfer* Pt. A (Eds M A Fox, M Chanon) (Amsterdam: Elsevier, 1988) p. 362
276. Егоров В В, в сб. *Физико-химические процессы в преобразователях энергии* (Отв. ред. Н Н Кудрявцев) (М.: МФТИ, 1989) с. 4
277. Егоров В В *Журн. физ. химии* **64** 2305 (1990)
278. Kuznetsov A M, Ulstrup J *Chem. Phys.* **157** 25 (1991)
279. Kuznetsov A M *J. Phys. Chem.* **96** 3337 (1992)
280. Basilevsky M V, Chudinov G E *Chem. Phys.* **165** 213 (1992)
281. Moser C C et al. *Nature* **355** 796 (1992)
282. Егоров В В *Журн. физ. химии* **68** 250 (1994)
283. Rossky P J, Simon J D *Nature* **370** 263 (1994)
284. Kuznetsov A M *Charge Transfer in Physics, Chemistry, and Biology* (New York: Gordon and Breach, 1995)
285. Kharkats Yu I, Kuznetsov A M, Ulstrup J J *Phys. Chem.* **99** 13545 (1995)
286. Egorov V V *Thin Solid Films* **284–285** 932 (1996); **299** 190 (1997)
287. Egorov V V *J. Lumin.* **72–74** 871 (1997)
288. Basilevsky M V, Vener M V *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **398–399** 81 (1997)
289. Egorov V V *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **398–399** 121 (1997)
290. Medvedev E S, Stuchebrukhov A A *J. Chem. Phys.* **107** 3821 (1997)
291. Egorov V V *Mater. Sci. Eng. C* **5** 321 (1998)
292. Egorov V V *J. Lumin.* **76–77** 544 (1998)
293. Kuznetsov A M, Medvedev I G *J. Electroanal. Chem.* **502** 15 (2001)
294. Medvedev E S, Stuchebrukhov A A *Chem. Phys.* **296** 181 (2004)
295. Dufey F *Phys. Rev. A* **68** 034501 (2003)
296. Ди Джакомо Ф, Никитин Е Е *УФН* **175** 545 (2005)
297. Егоров В В, в сб. *Тезисы докл. второй всесоюз. конф. по квантовой химии твердого тела* (Лиепая, ЛатвССР, 8–11 октября 1985 г.) (Рига: Латвийский гос. ун-т им. П. Стучки, 1985) с. 141
298. Fermi E *Ricerca Sci., Ser. II* **7** (1–2) 13 (1936)
299. Демков Ю Н, Островский В Н *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1975)
300. Naito K, Miura A *J. Am. Chem. Soc.* **115** 5185 (1993)
301. Brönsted J N, Pedersen K Z *Phys. Chem.* **108** 185 (1924)
302. Brönsted J N *Chem. Rev.* **5** (3) 231 (1928)
303. Шапиро И О, в сб. *Физическая химия. Современные проблемы* (Под ред. Я М Колотыркина) (М.: Химия, 1987) с. 128
304. Егоров В В, Автореф. дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: ИФХ РАН, 2004)
305. Егоров В В *Бюлл. ВАС* (4) 27 (2005)
306. Toyabe T, Master's Thesis (Tokyo: Department of Physics, Univ. of Tokyo, 1966)
307. Гуревич Ю Я, Плесков Ю В *Успехи химии* **52** 563 (1983)
308. Шапиро Б И *Успехи научн. фотографии* **24** 69 (1986)
309. Шапиро Б И *Успехи химии* **63** 243 (1994)
310. Lenhard J R, Hein B R *J. Phys. Chem.* **100** 17287 (1996)
311. Kuhn H J *Chem. Phys.* **53** 101 (1970)
312. Grad J, Hernandez G, Mukamel S *Phys. Rev. A* **37** 3835 (1988)
313. Juzeliūnas G Z *Phys. D* **8** 379 (1988)
314. Juzeliūnas G, Reineker P J *Chem. Phys.* **107** 9801 (1997); **109** 6916 (1998)
315. Базь А И, Зельдович Я Б, Переломов А М *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике* 2-е изд. (М.: Наука, 1971)
316. Шрёдингер Э *Статистическая термодинамика* (М.: ИЛ, 1948)
317. Feynman R P *Phys. Rev.* **84** 108 (1951)
318. Lax M J *Chem. Phys.* **20** 1752 (1952)
319. Kubo R *Phys. Rev.* **86** 929 (1952)
320. Kubo R, Toyozawa Y *Prog. Theor. Phys.* **13** 160 (1955)
321. Кадомцев Б Б *УФН* **164** 449 (1994)
322. Кадомцев Б Б *Динамика и информация* 2-е изд. (М.: Ред. журн. "Успехи физических наук", 1999)
323. Килин С Я *УФН* **169** 507 (1999)
324. Холево А С *Введение в квантовую теорию информации* (Сер. Современная математическая физика. Проблемы и методы, Вып. 5) (М.: Изд-во МЦНМО, 2002)
325. Фрадков А Л *УФН* **175** 113 (2005)

Theory of the J-band: from the Frenkel exciton to charge transfer

V.V. Egorov, M.V. Alfimov

Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Novatorov 7a, 119421 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-495) 936-77 53. Fax (7-495) 936-12 55
E-mail: egorov@photonics.ru, alfimov@photonics.ru

We review the current status of the theory of formation of the so-called J-band (Jelley, Scheibe, 1936), an abnormally narrow, high-intensity, red-shifted optical absorption band arising from the aggregation of polymethine dyes. Two opposite approaches to the physical nature of the J-band are given special attention. In the first of these, the old one based on Frenkel's statistical exciton model, the specific structure of the dye is considered irrelevant, and the J-band is explained by assuming that the quickly moving Frenkel exciton acts to average out the quasi-static disorder in electronic transition energies of molecules in the linear J-aggregate (Knapp, 1984). In the new approach, on the contrary, the specific structure of the dye (the existence of a quasi-linear polymethine chain) is supposed to be very important. This new approach is based on a new theory of charge transfer. The explanation of the J-band here is that an elementary charge transfer along the J-aggregate's chromophore is dynamically pumped by the chaotic reorganization of nuclei in the nearby environment at a resonance between electronic and nuclear movements – when the motion of reorganizing nuclei is only weakly chaotic (Egorov, 2001).

PACS numbers: 05.10.Ln, 33.20.Kf, **34.70.+e**, **71.35.-y**, 78.40.Me, **82.20.-w**
Bibliography — 325 references

DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710a.1033
Received 15 December 2006, revised 24 April 2007

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (10) 1033–1081 (2007)

Physics – Uspekhi **50** (10) (2007)