

УДК 539.1
 ©1993

ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ.

Н.А.Ефремов, С.И.Покутний

Рассматривается перенос энергии примесного электронного возбуждения в слоистых системах. Найдено обобщение теории Ферстера для таких структур. Показано, что в зависимости от соотношения между диэлектрическими проницаемостями граничащих сред, а также от характерных размеров задачи зависимость вероятности диполь-дипольного переноса от расстояния r меняет свою степенную зависимость от r^{-6} до r^{-4} , а размер ферстеровского радиуса отличается от объемной величины.

1. Для описания переноса энергии электронного возбуждения (ПЭЭВ) в конденсированных средах в настоящее время широко используется теория Ферстера [1-3]. В рамках этой теории ПЭЭВ между двумя молекулами с достаточно широкими спектрами обусловлен диполь-дипольным взаимодействием (ДДВ) между ними и вероятность переноса дается зависимостью вида

$$W(R) = \frac{3}{2} \chi^2 \frac{R_0^6}{\tau R^6}, \quad (1)$$

где χ — ориентационный фактор, определяющий зависимость от ориентации дипольных моментов переходов взаимодействующих молекул относительно вектора \mathbf{R} , разделяющего молекулы; τ — время жизни донора.

Характерное расстояние R_0 , на котором происходит эффективный ПЭЭВ, выражается через интеграл перекрытия спектров излучения $F(\nu)$ донора и поглощения акцептора

$$R_0^6 = \frac{3}{2(2\pi)^5} \eta_0 \int \frac{F(\nu)\sigma(\nu)d\nu}{n^4(\nu)\nu^4}, \quad (2)$$

где $\sigma(\nu)$ — сечение поглощения акцептора, $n(\nu)$ — коэффициент преломления среды, η_0 — квантовый выход люминесценции донора, ν — частота дипольных моментов переходов молекул донора и акцептора (см^{-1}).

Кроме хорошо известных критериев применимости этой теории [2-5], справедливость выражений (1), (2) ограничена условиями, при которых среду, в которой происходит ПЭЭВ, можно считать однородной. Если характерные размеры неоднородностей L не превышают размеров $\sim R_0$, на которых эффективно происходит ПЭЭВ, то при выводе выражения

для $W(R)$ необходимо учитывать изменения, обусловленные неоднородностью поляризации среды. Связанная с ней неоднородность поля вносит свой вклад в изменение ДДВ и приводит к изменению спектров поглощения молекул донора и акцептора, внося в них также и дополнительную зависимость от их координат. Поэтому в неоднородных системах можно ожидать изменения как характера зависимости вероятности ПЭЭВ $W(R)$, так и ее величины.

В связи с интенсивным развитием в последние годы физики и, в частности, оптики и спектроскопии поверхности и тонких пленок представляет интерес исследование процессов ПЭЭВ в таких неоднородных системах. В соответствии с вышесказанным это требует обобщения теории Ферстера для описания ПЭЭВ вблизи границ раздела сред с различными диэлектрическими проницаемостями (ДП).

Ниже в качестве одного из типичных и простых примеров неоднородной среды мы рассмотрим трехслойную систему, состоящую из тонкой пленки толщиной L с ДП ϵ_2 , окруженную двумя полубесконечными средами с ДП ϵ_1 и ϵ_3 . ПЭЭВ между двумя молекулами будем изучать при различном их расположении относительно границ раздела.

Следует отметить, что такая система может служить моделью при исследовании ПЭЭВ в неоднородных объектах (в мономолекулярных пленках, в клеточных мембранах или вблизи мембраны). Полученные ниже результаты дают возможность проанализировать, насколько обоснованным является использование теории Ферстера в виде (1), (2) в таких объектах [6-12].

2. Выберем систему координат так, чтобы полупространство при $z < 0$ было заполнено средой с ϵ_1 , а при $z > L$ — средой с ϵ_3 , ограничивая пленку с ϵ_2 при $0 < z < L$. Одну из взаимодействующих молекул поместим на оси z в точке с координатами $(0, z_1(i))$ в i -й среде, а другую в j -й среде в точке $(\rho, z_2, (j))$. Энергия ДДВ между молекулами (рис. 1)

$$M_{1i,2j} = \frac{1}{2} (\mathbf{p}_2 \nabla \tilde{\varphi}(\rho, z_2(j)|0, z_1(i))) \equiv p_1 p_2 K(\rho, z_2(j), z_1(i), \varphi_2, \varphi_1, \theta_2, \theta_1) \quad (3)$$

определяется потенциалом $\tilde{\varphi}(\rho, z_2(j)|0, z_1(i))$, создаваемым диполем \mathbf{p}_1 в точке расположения диполя $\mathbf{p}_2(\rho, z_2(j))$. Этот потенциал можно выразить через потенциал точечного заряда $e_1 \varphi(\rho, z_2(j)|0, z_1(i))$: $\tilde{\varphi} = -\mathbf{d} \nabla \varphi$, где \mathbf{d} — вектор, соединяющий заряды e_1 и $-e_1$ в диполе \mathbf{p}_1 .

φ легко находится как решение уравнения Пуассона с плотностью заряда $-4\pi e_1 \delta(z - z_1(i)) \delta(\rho)$ при использовании обычных граничных условий на поверхности раздела сред

$$\varphi(\rho, z_2(i)|0, z_1(i)) = \frac{e_1}{2\pi\epsilon_i} \int_0^\infty \frac{d^2 k}{k} e^{ik\rho} \left\{ e^{-k|z_2 - z_1|} + \right. \\ \left. + D \left[A e^{-k(2L - z_2 - z_1)} - B e^{k(z_2 + z_1)} \right] \right\}$$

$$\text{при } i = 1 \ A = P, \ B = F; \quad \text{при } i = 3 \ A = F, \ B = P, \quad (4a)$$

$$\varphi(\rho, z_2(j)|0, z_1(i)) = \frac{2\epsilon_2 e_1}{\pi} \int_0^\infty \frac{d^2 k}{k} e^{ik\rho} D e^{-k(z_2 - z_1)},$$

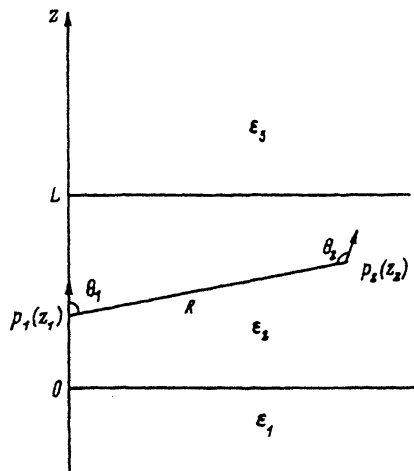


Рис. 1. Схематическое изображение трехслойной системы, состоящей из пленки толщиной L с ДП ϵ_2 , окруженной двумя полубесконечными средами с ДП ϵ_1, ϵ_3 .

Углы $\theta_1 = p_1 \wedge R, \theta_2 = p_2 \wedge R$.

$$i = 1, j = 3 \quad \text{либо} \quad i = 3, j = 1, \quad (46)$$

$$\varphi(\rho, z_2(1)|0, z_1(2)) = \frac{\epsilon_1}{\pi(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \int_0^\infty \frac{d^2 k}{k} e^{ik\rho} D \left[S e^{k(z_2 - z_1)} + P e^{-k(2L - z_2 - z_1)} \right],$$

$$\varphi(\rho, z_2(3)|0, z_1(2)) = \frac{\epsilon_1}{\pi(\epsilon_3 + \epsilon_2)} \int_0^\infty \frac{d^2 k}{k} e^{ik\rho} D \left[S e^{-k(z_2 - z_1)} + F e^{-k(z_2 + z_1)} \right], \quad (4B)$$

$$\begin{aligned} \varphi(\rho, z_2(2)|0, z_1(2)) = \frac{\epsilon_1}{\pi\epsilon_2} \int_0^\infty \frac{d^2 k}{k} e^{ik\rho} \left\{ e^{-k|z_2 - z_1|} + D \left[C \left(e^{-k(2L - z_2 + z_1)} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + e^{-k(2L - z_1 + z_2)} \right) + F e^{-k(z_2 + z_1)} + P e^{-k(2L - z_1 - z_2)} \right] \right\}, \quad (4Г) \end{aligned}$$

$$\varphi(\rho, z_2(2)|0, z_1(i)) = \frac{\epsilon_1}{\pi(\epsilon_2 + \epsilon_i)} \int_0^\infty \frac{d^2 k}{k} e^{ik\rho} D \left[A e^{-k(2L - z_2 - z_1)} + S e^{-k(z_2 - z_1)} \right],$$

$$\text{при } i = 1 \quad A = P; \quad \text{при } i = 3 \quad A = F; \quad D \equiv (S - C e^{-2kL})^{-1}, \quad (4Д)$$

где

$$\begin{aligned} S &= (\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_2 + \epsilon_3), \\ C &= (\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 - \epsilon_3), \\ F &= (\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 + \epsilon_3), \\ P &= (\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3). \end{aligned} \quad (5)$$

Следует отметить, что потенциал, создаваемый точечным зарядом, находящимся в пленке, был получен в [13] при $\epsilon_1 = \epsilon_3$ и в [14] при $\epsilon \neq \epsilon_3$ и

$z_1(2) \leq z_2(2)$. Полученный нами потенциал (4г) переходит в соответствующее выражение для потенциала точечного заряда в [14].

В выражениях (3)–(5) фигурируют значения ε_i на частоте дипольного перехода в молекуле. Эта частота отличается от частоты ω'_0 перехода в молекуле, находящейся в вакууме. Отличие это обусловлено в рассматриваемой системе двумя факторами. Во-первых, как и в однородной среде, взаимодействие молекулы с ее окружением изменяет ее энергию возбуждения, приводя к сдвигу частоты $\Delta\omega_1$. Можно считать, что величина $\Delta\omega_1$ не зависит от положения молекулы, если ее расстояние от границы раздела сред заметно превышает размер локального состояния, когда поляризованную ею область окружающей среды можно считать однородной. Если локальная частота $\omega_0 = \omega'_0 + \Delta\omega_1$ удалена от резонансов среды, то радиус локального состояния имеет атомные размеры $\sim a_0$. Поэтому в случае, когда расстояние молекул до границ раздела значительно превышает a_0 , величину $\Delta\omega_1$ можно считать совпадающей с объемным ее значением в бесконечной среде.

Если же эти условия не выполняются, то возникает необходимость отыскания локального поля и его зависимости от расстояния до границы. Эта задача до сих пор не имеет своего решения. Поэтому чтобы не учитывать в дальнейшем отличие локального поля вблизи границы раздела сред от его объемного значения, будем считать, что молекулы находятся от границ раздела на расстояниях, заметно превышающих постоянную решетки. При этом действующее поле легко учитывается заменой дипольных моментов переходов в молекуле \mathbf{p} на $((\varepsilon + 2)/3)\mathbf{p}$ [3]. В этих условиях легко учесть второй фактор влияния среды на сдвиг частоты, а именно взаимодействие молекулы с полем связанных на границах раздела зарядов, индуцируемых дипольным моментом самой молекулы. Потенциал поля изображений $\Psi(z(i))$ в средах 1 и 2 находится соответственно из (4а) и (4г) путем исключения собственного поля диполя.

В результате взаимодействия с полем своего изображения изменяется частота перехода и ее величина дается решением следующего уравнения:

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\varepsilon_i(\omega) + 2}{3} \right]^2 E_i(\omega, z). \quad (6)$$

Здесь для сред $i = 1, 3$

$$E_i(z) = (-1)^{\frac{i-1}{2}} \frac{p_{\perp}^2 - 2p_z^2}{\varepsilon_i(2L)^3} \left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \Phi \left(\frac{C}{S}, 3, \frac{|L-z|}{L} \right) - \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \Phi \left(\frac{C}{S}, 3, \frac{|z|}{L} \right) \right] \quad (7)$$

$$\Phi \left(\frac{C}{S}, 3, x \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(C/S)^n}{(n+x)^3}, \quad (8)$$

где p_{\perp} и p_z — проекции вектора \mathbf{p} на плоскость (x, y) и ось z , а для среды 2

$$E_2(z) = \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} E_3(z) + 2 \frac{p_{\perp}^2 + 2p_z^2}{\varepsilon_2(2L)^3} - \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} \Phi \left(\frac{C}{S}, 3, 1 \right). \quad (9)$$

В уравнении (6) учтены поправки на действующее поле без учета влияния границы. Вдали от резонансов ε_i в правой части (6) можно положить

$\omega = \omega_0$. Это дает сдвиг частоты $\Delta\omega_2 \sim E(z)$. Величина этого сдвига имеет порядок величины

$$\frac{p_2^2}{\varepsilon z^3} = \frac{p_2^2}{\varepsilon a^3} \left(\frac{a}{z}\right)^3$$

и при $(a/z)^3 \ll 1$ составляет $\lesssim 1 \text{ см}^{-1}$, что намного меньше ширины линий поглощения и излучения донора и акцептора, а также в большинстве случаев меньше области перекрытия этих спектров. Поэтому для молекул, заметно удаленных от поверхностей раздела, изменением спектров поглощения и излучения можно пренебречь и основным фактором влияния границ раздела является изменение вида ДДВ (3)–(4), изменяющего функциональную зависимость вероятности ПЭЭВ от расстояния между донором и акцептором. В то же время очевидно, что для молекул, расположенных в непосредственной близости от границы, а также при близости частоты перехода в молекуле к собственным частотам (объемным или поверхностным) окружающей среды, спектры их поглощения и излучения испытывают значительные изменения. И хотя это изменение не удается вычислить, его можно учесть феноменологически, если считать, что спектры таких молекул можно найти из эксперимента.

3. В рамках теории Ферстера [¹⁻³] вероятность ПЭЭВ $W(R)$ в неоднородной среде имеет вид

$$W(i/j) = \frac{g\eta_0}{4(2\pi)^5 \tau(z_1(i))} \int \frac{d\nu}{\nu^4} K^2(\rho, z_1(i), z_2(j), \varphi_1, \varphi_2, \theta_1, \theta_2) \times \\ \times F(\nu, z_1(i), \varphi_1, \theta_1) \sigma(\nu, z_2(j), \varphi_2, \theta_2), \quad (10)$$

где функция $K(x)$ определена в (3), а θ_1 и θ_2 — углы между \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 и осью z ; φ_2 и φ_1 — их азимутальные углы. Следует отметить, что выражение (10) полностью учитывает эффект локального поля, если считать, что функции $F(\nu, z_1, \varphi_1, \theta_1)$ и $\sigma(\nu, z_2, \varphi_2, \theta_2)$ представляют собой реальный спектр излучения донора и сечение поглощения акцептора, находящиеся соответственно в точках $(0, z, (i))$ и $(\rho, z_2(j))$. При этом зависимость этих величин от координат включает в себя как плавное изменение, связанное с медленными макроскопическими изменениями среднего поля, так и резкое изменение с характерным масштабом порядка постоянной решетки a_0 , связанное с быстрым изменением локального поля вблизи границ раздела.

Таким образом, при известных зависимостях $F(\nu, z_1(i), \varphi_1, \theta_1)/\tau(z_1(i))$ и $\sigma(\nu, z_2(j), \varphi_2, \theta_2)$ формула (10) полностью решает задачу определения вероятности переноса по Ферстеру.

Будем в дальнейшем полагать, что молекулы донора и акцептора ориентированы хаотически, и проведем усреднение вероятности переноса по всем ориентациям дипольных моментов молекул. При этом (10) принимает вид

$$\bar{W}(i/j) = \frac{g\eta_0}{4(2\pi)^5 \tau(z_1(i))} \int \frac{d\nu}{\nu^4} \int_0^\pi \int_0^\pi d(\cos \theta_1) d(\cos \theta_2) \bar{K}^2(\rho, z_1(i), z_2(j), \theta_1, \theta_2) \times \\ \times F(\nu, z_1(i), \theta_1) \sigma(\nu, z_2(j), \theta_2), \quad (11)$$

где функция

$$\bar{K}^2(i/j) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 K^2(\rho, z_1(i), z_2(j), \theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2). \quad (12)$$

Формулы (11) и (12) описываются простыми аналитическими выражениями в двух предельных случаях

$$\left| \frac{C}{S} \right| \ll 1, \quad (13)$$

$$1 - \left| \frac{C}{S} \right| \ll 1. \quad (14)$$

Условие (13) отвечает ситуации, в которой либо ДП всех трех сред слабо отличаются друг от друга, либо же ε_2 пленки мало отличается от одной из сред. В случае (14) ДП пленки ε_2 сильно отличается от ДП окружающих ее сред.

Легко показать, что функция (12) при выполнении условия (13) с учетом выражений (3) и (4а)-(4д) запишется в таком виде:

$$\bar{K}^{i/j} = \frac{b(i/j)}{16\varepsilon_i^2 c(i/j) R^6}. \quad (15)$$

Вероятность ПЭЭВ $W(i/j)$ (11) с учетом (15) имеет вид

$$\bar{W}(i/j) = \frac{3}{2} \frac{\bar{R}_0^6(i/j)}{R^6 \tau(z_1(i))}, \quad (16)$$

при этом эффективный радиус переноса¹ запишем по аналогии с (2)

$$\begin{aligned} \bar{R}_0^6(i/j) = \frac{3\eta_0}{2(2\pi)^5 \varepsilon_i^2} \int \frac{d\nu}{\nu^4} \int_0^\pi \int_0^\pi d(\cos \theta_1) d(\cos \theta_2) F(\nu, z_1(i), \theta_1) \times \\ \times \sigma(\nu, z_2(j), \theta_2) \chi^2(i/j), \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\chi^2(i/j) = \frac{b(i/j)}{16c(i/j)},$$

$$b(i/j) = 8 \sin^2 \alpha(i/j) \sin^2 \beta(i/j) + \cos^2 \alpha(i/j) \cos^2 \beta(i/j), \quad (18)$$

а величины $c(i/j)$ и $\alpha(i/j)$, $\beta(i/j)$ определены для каждого конкретного случая

$$\alpha(2/2) = \theta_2 + \arcsin \left(\frac{z_1(2) - z_2(2)}{R} \right),$$

$$\beta(2/2) = \theta_1 + \arcsin \left(\frac{z_1(2) - z_2(2)}{R} \right), \quad c(2/2) = c(1/1) = 1, \quad (19)$$

¹ Величина $\bar{R}_0(i/j)$ (17) переходит в R_0 (2) при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$ и $L \rightarrow \infty$.

$$\alpha(2/1) = \theta_2 - \arcsin \left| \frac{z_1(2) + z_2(1)}{R} \right|,$$

$$\beta(2/1) = \theta_1 - \arcsin \left| \frac{z_1(2) + z_2(1)}{R} \right|, \quad c(2/1) = \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2\varepsilon_2} \right)^2. \quad (20)$$

$$\alpha(1/1) = \theta_2 + \arcsin \left| \frac{z_1(1) - z_2(1)}{R} \right|, \quad \beta(1/1) = \theta_1 + \arcsin \left| \frac{z_1(1) - z_2(1)}{R} \right|, \quad (21)$$

$$\alpha(2/3) = \theta_2 - \arcsin \frac{|z_1(2) + z_2(3)|}{R},$$

$$\beta(2/3) = \theta_1 - \arcsin \frac{|z_1(2) + z_2(3)|}{R}, \quad c(2/3) = \left(\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{2\varepsilon_2} \right)^2, \quad (21a)$$

$$\alpha(3/3) = \theta_2 + \arcsin \frac{|z_1(3) - z_2(3)|}{R},$$

$$\beta(3/3) = \theta_1 + \arcsin \frac{|z_1(3) - z_2(3)|}{R}, \quad c(3/3) = 1, \quad (22)$$

$$\alpha(i/j) = \theta_2 - \arcsin \left| \frac{z_1(i) + z_2(j)}{R} \right|,$$

$$\beta(i/j) = \theta_1 - \arcsin \left| \frac{z_1(i) + z_2(j)}{R} \right|,$$

$$c(i/j) = (64)^{-1} \varepsilon_i^{-2} [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) / \varepsilon_2]^2, \\ i = 1, j = 3 \text{ либо } i = 3, j = 1. \quad (22a)$$

Рассмотрим случай, определяющийся условием (14). При этом в интервале расстояний $(R/2L)^3 \ll 1$, т.е.

$$R \ll 2L, \quad (23)$$

вероятность переноса $\bar{W}(i/j)$ определяется формулами (16)–(22). В интервале расстояний

$$2L \ll R \ll l_{\text{eff}} = \frac{2L}{|\ln(C/S)|} \quad (24)$$

выражение (12) с учетом формул (3) и (4а)–(4д) принимает следующий вид:

$$\bar{K}^2(i/j) = \frac{D(i/j)T(i/j)}{\varepsilon_i^2 L^2 R^4}, \quad (25)$$

а величины $D(i/j)$ и $T(i/j)$ можно записать так

$$\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1, \varepsilon_3, \quad D(2/2) = \frac{1}{2},$$

$$T(2/2) = \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 + \frac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2}{4\varepsilon_2^2} (\sin^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1) +$$

$$+ \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)^2}{4\varepsilon_2^2} \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2, \quad (26)$$

$$\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1, \varepsilon_3, \quad D(2/2) = \frac{1}{8} \left[\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} \right)^2 \right],$$

$$T(2/2) = \sin^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1, \quad (27)$$

$$D(2/1) = 8^{-1} \left(1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{-2},$$

$$T(2/1) = \left(1 + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right)^2 \sin^2 \theta_1 + \left(1 + \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{\varepsilon_3 + \varepsilon_2} \right)^2 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1, \quad (28)$$

$$D(2/3) = 8^{-1} \left(1 + \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \right)^{-2},$$

$$T(2/3) = \left(1 + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \right)^2 \sin^2 \theta_1 + \left(1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1, \quad (29)$$

$$D(1/1) = \frac{\varepsilon_1^4 (\varepsilon_3 + \varepsilon_1)^4}{b\varepsilon_2^4 \varepsilon_3^4},$$

$$T(1/1) = \frac{1}{2} \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 + \sin^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1, \quad (30)$$

$$D(3/3) = \frac{\varepsilon_3^4 (\varepsilon_1 + \varepsilon_3)^4}{b\varepsilon_2^4 \varepsilon_1^4}, \quad T(1/1) = T(3/3), \quad (31)$$

$$D(i/j) = \left(1 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_i} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_j} \right)^{-2},$$

$$T(i/j) = 2^{-1} (\sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 + 8 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2),$$

$$i = 1, j = 3 \quad \text{либо} \quad i = 3, j = 1. \quad (31a)$$

При этом вероятность переноса (11) с учетом (25) определяется формулой

$$\bar{W}(i/j) = (3/2) (r_0(i/j)/R)^4 \tau^{-1}(z_1(i)). \quad (32)$$

Здесь $r_0(i/j)$ — эффективный радиус ПЭЭВ в интервале расстояний (24) выражается через величину $\tilde{R}_0(i/j)$ (17), в которой $\chi^2(i/j) = T(i/j)$, следующим образом:

$$r_0^4(i/j) = D(i/j) \left(\frac{\tilde{R}_0(i/j)}{L} \right)^2 \tilde{R}_0^4(i/j). \quad (33)$$

Следует подчеркнуть, что величина $r_0(i/j)$ (33) при выполнении условия

$$\frac{\tilde{R}_0}{L} \gtrsim 1 \quad (33a)$$

в ряде случаев может быть как больше ((26), (28) и (29) при $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1, \varepsilon_3$, (30) и (31) при $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1, \varepsilon_3$), так и \lesssim ((27), (28) и (29) при $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1, \varepsilon_3$, (30) и (31) при $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1, \varepsilon_3$) величины $\tilde{R}_0(i/j)$ (17), значение которой, по нашему предположению, близко к значению объемного ферстеровского радиуса R_0 (2) в i -ой среде. Условие (33а) ввиду малости $\tilde{R}_0 \sim 50 \div 100 \text{ \AA}$ имеет место только лишь для трехслойных систем, содержащих тонкие пленки.

Поясним для примера увеличение $\tau_0(i/j)$ по сравнению со значением $\tilde{R}_0(i/j)$ в случае, когда донор и акцептор расположены в пленке (либо донор находится в пленке, а акцептор — в среде $\varepsilon_{1,2}$) при $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1, \varepsilon_3$. В тонкой пленке во взаимодействии между дипольными моментами донора и акцептора при расстоянии между ними больше, чем $2L$, основной вклад вносит поле, создаваемое этими диполями в окружающей пленку среде. Если ДП этой среды $\varepsilon_{1,3}$ много меньше ε_2 пленки, то ДДВ оказывается значительно большим, чем в однородной среде с ДП ε_2 . Аналогичным образом можно пояснить и уменьшение величины $\tau_0(i/j)$. В интервале расстояний

$$2L \ll l_{\text{eff}} = \frac{2L}{|\ln(C/S)|} \ll R \quad (34)$$

функция (12), согласно (3) и (4а)-(4д), определяется формулой

$$\bar{K}^2(i/j) = \frac{g(i/j)}{\varepsilon_i^2 |\ln(C/S)|^2 R^6}, \quad (35)$$

где

$$g(1/1) = g(2/2) = g(3/3) = 5 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2,$$

$$g(2/j) = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_j + \varepsilon_2} \right)^2 \left[4 \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_2 + \varepsilon_j} \right)^2 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + 5 \left(\frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_2 + \varepsilon_j} \right)^2 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \right],$$

а индексы j и i принимают такие значения: $j = 1, i = 3$ либо $j = 3, i = 1$. При этом вероятность переноса $\bar{W}(i/j)$ принимает вид (16), а величина $\tilde{R}_0(i/j)$ определяется формулой (17), в которой $\chi^2(i/j) = g(i/j)/|\ln(C/S)|^2$. Резкое увеличение размера ферстеровского радиуса в этом случае $\tilde{R}_0(i/j) \approx R_0/|\ln(C/S)|^2$ по сравнению с его объемным значением R_0 обусловлено двумерным характером ДДВ между молекулами донора и акцептора.

Следует отметить ряд особенностей в функциональной зависимости вероятности переноса $\bar{W}(i/j)$ (11) от расстояния R в рассматриваемой трехслойной системе. В случае (13) величина $\bar{W}(i/j)$ (16) слабо отличается от формулы Ферстера (1), (2). В другом предельном случае (14), согласно формулам (16) и (32), на расстояниях $2L$ и l_{eff} происходит изменение степенной зависимости вероятности переноса $\bar{W}(i/j)(R)$ от R^{-6} до R^{-4} (рис. 2).

Качественно зависимость ПЭЭВ $\bar{W}(i/j)(R)$ (11) от R можно пояснить таким образом. Согласно формуле (10), вероятность переноса $\bar{W}(i/j)(R) \sim K^2(i/j)(R)$ как функция расстояния R между донором и

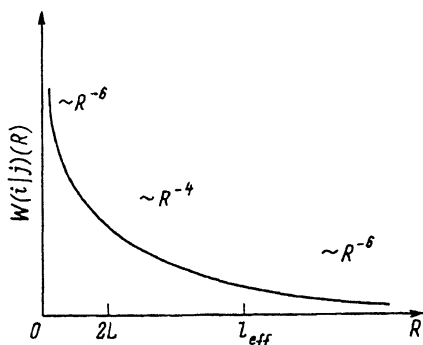


Рис. 2. Качественная зависимость вероятности переноса $W(i/j)(R)$ от расстояния между донором и акцептором R , помещенными в трехслойную систему.

Здесь L — толщина пленки, а параметр $l_{\text{eff}} = 2L/|\ln(C/S)|$.

акцептором описывается функцией $K^2(i/j)(R)$ (3), которая определяется видом ДДВ между молекулами донора и акцептора. Во взаимодействии между донором и акцептором (4а)–(4д), помещенными в трехслойную систему, помимо прямого ДДВ вносит вклад также локальное поле, создаваемое индуцированной дипольными моментами донора и акцептора поляризацией. В интервале расстояний $(R/2L)^3 \ll 1$ (23) (либо в случае (13)) ДДВ определяется в основном прямым ДДВ между донором и акцептором ($K(i/j) \sim R^{-3}$). При этом вероятность переноса $\bar{W}(i/j) \sim R^{-6}$, что совпадает по порядку величины с (16). В области расстояний $2L < R \ll l_{\text{eff}}$ (24) во взаимодействие между донором и акцептором основной вклад вносит взаимодействие дипольных моментов донора и акцептора с полем поляризации, индуцированным диполями этих молекул. В этом случае поле поляризации на расстоянии R от молекулы донора (акцептора) представляет собой поле, создаваемое отрезком нити длиной R с равномерно распределенным дипольным моментом с плотностью $\sim (2L)^{-1}$ (т.е. диполем $p \sim (R/2L)$). Величина такого локального поля $\sim (p/R^3) \sim K(i/j)(R) \sim (2LR^2)^{-1}$, при этом вероятность переноса $W(i/j)(R) \sim K^2(i/j)(R) \sim (2LR^2)^{-2}$, что совпадает по порядку величины с (32).

В интервале расстояний $R \gg l_{\text{eff}}$ (34) вид функции $K(i/j)(R)$ (3) на расстоянии R от молекулы донора (акцептора) определяется локальным полем, которое эквивалентно полю (p/R^3) диполя с величиной $p \sim |\ln(C/S)|^{-1}$. При этом вероятность переноса $W(i/j)(R) \sim K^2(i/j)(R) \sim (p/R^3)^2 \sim |\ln(C/S)|^{-2} R^{-6}$, что совпадает по порядку величины с формулой (35).

Следует отметить, что ПЭЭВ эффективно будет происходить только между такими донорно-акцепторными парами, расстояние в которых между донором и акцептором $R \lesssim \tilde{R}_0(i/j) \approx R_0$. При этом ферстеровский радиус R_0 (2), а вместе с ним и $\tilde{R}_0(i/j)$ (17) является малой величиной, по-видимому, не превышающей величины порядка 10^2 \AA [3–5]. ПЭЭВ с вероятностью $\bar{W}(i/j) \sim R^{-4}$ (32) может наблюдаться между донорно-акцепторными парами, расстояние в которых, согласно неравенству (24), удовлетворяет условию

$$2L < R \lesssim \tilde{R}_0(i/j) \lesssim r_0(i/j) \ll l_{\text{eff}}. \quad (36)$$

Неравенство (36) накладывает ограничение на толщину пленки $L \lesssim 50 \text{ \AA}$ в излучаемой трехслойной системе. С увеличением расстояния R в донорно-акцепторной паре, так что

$$\tilde{R}_0(i/j) \gtrsim R \gg l_{\text{eff}}, \quad (37)$$

перенос энергии будет происходить с вероятностью

$$\bar{W}(i/j) \sim |\ln(C/S)|^{-2} R^{-6},$$

определяемой формулами (11) и (35). Условие (37), по-видимому, в существующих системах из-за малых размеров $\tilde{R}_0(i/j)$ может не выполняться. Не исключено, однако, что из-за увеличения интеграла перекрытия спектров излучения и поглощения, а значит, и увеличения размера $\tilde{R}_0(i/j)$ условие (37) в некоторых случаях может иметь место.

4. В заключение кратко обсудим возможные физические ситуации, для которых актуальны полученные результаты. Одной из причин, стимулирующих исследования миграции энергии электронного возбуждения в слоистых средах, является возможность изучения фотосинтезирующих систем с последующей задачей создания их искусственного аналога [11,12,15], а также возможная роль миграции экситонов в биологических системах [11,12] и в химических реакциях [3]. Исследуемая в [11,12,15] фотосинтезирующая система представляет собой трехслойную структуру, состоящую из биологической мембраны, окруженной водой. (Эта система описывается условием (13)).

В [6-10] экспериментально был изучен ПЭЭВ между мономолекулярными слоями цианиновых красителей с хромофорами. При этом тонкие мономолекулярные слои доноров и акцепторов были разделены диэлектрической пленкой с толщиной $d \simeq 18 \div 300 \text{ \AA}$ (слоем солей жирных кислот — стеаратом бария или арахидатом кадмия) с ДП $\epsilon_2 \simeq 30$. В таких системах было обнаружено тушение флуоресценции доноров. Путем сравнения экспериментальной зависимости квантового выхода флуоресценции доноров от расстояния d между плоскостями хромофоров доноров и акцепторов с теоретической была доказана диполь-дипольная природа взаимодействия между донорами и акцепторами при переносе энергии между ними [7,8].

Поясним эти экспериментальные результаты на основе развитой нами теории переноса. Возьмем ДП ϵ_1 и ϵ_3 мономолекулярных слоев доноров и акцепторов на частоте дипольного перехода молекулы красителя ω , которая близка к резонансной частоте мономолекулярных слоев ω' , но величина $(\omega' - \omega)$ будет при этом больше, чем ширина резонансной линии поглощения мономолекулярных слоев, т.е. $\epsilon_1 = \epsilon_3 \simeq 30$. Размер ферстеровского радиуса в таких слоях $R_0 \simeq 50 \text{ \AA}$ [7]. В изучаемой в [6-8] трехслойной системе параметр $|C/S| \approx 10^{-3} \ll 1$, поэтому размер ферстеровского радиуса переноса между слоями доноров и акцепторов, согласно формулам (17), (18), (22а), равнялся

$$\tilde{R}_0(3/1) = 0.97 \tilde{R}_0(3/3) \simeq 0.97 R_0 \simeq 49 \text{ \AA}.$$

Следовательно, между молекулами доноров и акцепторов, разделенных диэлектрической пленкой толщиной $d \lesssim \tilde{R}_0(3/1) \simeq 49 \text{ \AA}$ (а в [6-8] минимальная толщина пленки $d \simeq 18 \text{ \AA}$), расстояние между которыми

$R \lesssim \tilde{R}_0(3/1) \approx 49 \text{ \AA}$, может осуществляться диполь-дипольный перенос энергии с вероятностью $\bar{W}(3/1) \sim R^{-6}$ (16).

Что касается трехслойных систем, в которых выполняется условие (14), то, по-видимому, в качестве таких систем можно использовать тонкие мономолекулярные пленки толщиной $L \simeq 20 \text{ \AA}$ (нафталин, антрацен) с внедренными в них примесными молекулами типа красителей ($R_0 \simeq 80 \div 10^2 \text{ \AA}$ [3,5]), нанесенные на диэлектрические подложки ($\epsilon_1 = \epsilon_3 \simeq 1.5$). ДП пленки ϵ_2 в этом случае необходимо взять на частоте дипольного перехода примесной молекулы, которая должна лежать вблизи резонансной частоты пленки, при этом $\epsilon_2(\omega) \simeq 30$ ($\epsilon_2 \gg \epsilon_1, \epsilon_3$) [3]. Существенно, что при этом $(C/S) > 0$.

В этом случае перенос энергии между донорами и акцепторами, расстояние между которыми R удовлетворяет условию (36), будет происходить с вероятностью $\bar{W}(2/2) \sim R^{-4}$ (32), а размер ферстеровского радиуса $r_0(2/2)$ (33) в пленке, согласно формуле (26), по сравнению с его объемным значением $\tilde{R}_0(2/2) \simeq R_0 = 80 \div 10^2 \text{ \AA}$ испытывает заметное увеличение $r_0(2/2)/\tilde{R}_0(2/2) \simeq 1.7$, достигая значения $r_0(2/2) \simeq 140 \div 170 \text{ \AA}$.

Список литературы

- [1] Förster Th. // Ann. Physik. 1948. V. 2. N 6. P. 55-75.
- [2] Агранович В.М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968. 382 с.
- [3] Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 384 с.
- [4] Агранович В.М., Каменогородский Н.Е., Конобеев Ю.В. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 6. С. 1445-1456.
- [5] Агранович В.М. // УФН. 1974. Т. 112. № 1. С. 143-171.
- [6] Zwick M., Kuhn H. // Z. Naturforsch. 1962. V. 17a. N 5. P. 411-414.
- [7] Mobius D. // Z. Naturforsch. 1969. V. 24a. N 2. P. 251-253.
- [8] Kuhn H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 1. P. 101-108.
- [9] Inacker O., Kuhn H., Bucher H. // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 7. N 2. P. 213-218.
- [10] Inacker O., Kuhn H. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 27. N 3. P. 317-321.
- [11] Manzerall D. // Biophys. J. 1976. V. 16. N 1. P. 87-92.
- [12] Campillo A., Shapiro S., Kolman V. // Biophys. J. 1976. V. 16. N 1. P. 93-105.
- [13] Рытова Н.С. // Вестник МГУ. Физ., астр. 1967. Т. 3. С. 30-37.
- [14] Келдыш Л.В. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. № 13. С. 716-720.
- [15] Брагинская О.В., Ефремов Н.А. // ДАН СССР. 1982. Т. 268. № 5. С. 1109-1112.

Криворожский

государственный педагогический институт

Поступило в Редакцию
10 января 1992 г.