01

Энергетическая структура низших возбужденных состояний и дипольные моменты оптических переходов в бихромофорах в полярной среде

© И.Ф. Антипов, С.В. Феськов¶, А.И. Иванов

Волгоградский государственный университет,
Волгоград, Россия

¶e-mail: serguei.feskov@volsu.ru

Поступила в редакцию 11.06.2025 г.
В окончательной редакции 19.06.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Разработана модель фотохимических процессов в молекулярных димерах (бихромофорах), принимающая во внимание электронные взаимодействия между компонентами димера, ведущие к внутримолекулярному переносу энергии и заряда. Исследована энергетика низших возбужденных состояний димера, рассчитаны дипольные моменты оптических переходов. Исследовано влияние матричных элементов электронного переноса и параметров взаимодействия со средой на спектральный профиль поглощения бихромофора. Показано, что разработанная модель описывает некоторые особенности поглощения производных перилендиимида (tpPDI) в полярных растворителях.

Ключевые слова: бихромофорные соединения, спектр поглощения, экситонные и цвиттерионные состояния, дипольный момент оптического перехода.

DOI: 10.61011/OS.2025.11.62154.7999-25

Явления фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса энергии и электрона лежат в основе механизмов преобразования солнечной энергии как в природных фотосистемах, так и в синтетических фотовольтаических устройствах [1–3]. Одним из перспективных материалов для таких устройств являются органические бихромофоры — молекулярные соединения, включающие в себя два светопоглощающих центра и демонстрирующие высокую эффективность фотохимического разделения зарядов [4,5]. Природным аналогом этих соединений является димер бактериохлорофилла, входящий в состав реакционных центров растений и бактерий и выступающий в качестве первичного донора электрона в цепочке фотоиндуцированных реакций [2,3].

Экспериментальные исследования фотопроцессов в бихромофорах традиционно проводятся с использованием методов оптической спектроскопии с фемто- и пикосекундным временным разрешением [1,4–7]. Эти методы позволяют регистрировать сверхбыструю химическую динамику системы, однако детальный анализ спектроскопических данных зачастую возможен только в рамках определенных математических моделей [8]. Данное исследование посвящено разработке теоретических подходов к описанию спектральных профилей поглощения бихромофора в полярном растворителе и интерпретации результатов соответствующих экспериментов. Применяемый подход основан на использовании функционала свободной энергии для системы „бихромофор + внешняя среда“ в приближении линейного отклика [9].

В работе анализируются механизмы формирования спектрального профиля поглощения димера, в частности, роль цвиттерионных состояний молекулы. Исследуется влияние межхромофорных взаимодействий и молекулярной структуры агрегата на сдвиг спектра, интенсивность отдельных полос и их ширину. В отсутствие механизмов внутримолекулярного переноса заряда разработанная модель воспроизводит результаты классической теории Каша, в которой спектральный профиль димера состоит из двух узких полос, соответствующих оптическим переходам в нижнее и верхнее экситонные (френкелевские) состояния.

Основные результаты и обсуждение

Фотопроцессы в димерах характеризуются участием не только локально возбужденных, но и цвиттерионных состояний (рис. 1). В одноэлектронном приближении энергии этих состояний совпадают, хотя в реальных системах расщепление может составлять величину порядка 0.1 eV. Мультиплетная структура низших возбужденных состояний порождает их сложную фотодинамику. В настоящей работе для описания фотопроцессов в димерах используем диабатический базис с фиксированными электронными конфигурациями хромофоров Ch_1 и Ch_2:

$$|\varphi_1\rangle \equiv |Ch_1^* Ch_2\rangle, \qquad |\varphi_2\rangle \equiv |Ch_1 Ch_2^*\rangle,$$

$$|\varphi_3\rangle \equiv |Ch_1^- Ch_2^+\rangle, \qquad |\varphi_4\rangle \equiv |Ch_1^+ Ch_2^-\rangle, \qquad (1)$$

Возбужденное состояние молекулы в базисе $|\varphi_k\rangle$ представимо вектором $|\Psi_1\rangle = (a_1, a_2, a_3, a_4)^{\mathrm{T}}$ с комплексно-значными коэффициентами a_k, а гамильтониан изолиро-

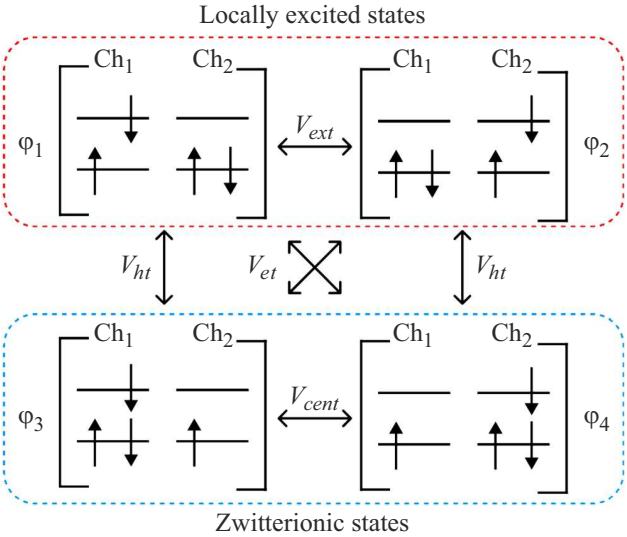

Рис. 1. Схема одноэлектронных состояний и квантовых переходов в димерах. Горизонтальными линиями отмечены энергетические уровни высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО, HOMO) и низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО, LUMO) не взаимодействующих хромофоров. V_{ext}, V_{et}, V_{ht} и V_{ceht} — матричные элементы переноса энергии и заряда, соответствующие им электронные переходы обозначены стрелками.

ванного (не взаимодействующего с окружением) димера может быть записан в следующем общем виде [9,10]:

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} 0 & V_{\text{ext}} & V_{\text{ht}} & V_{\text{et}} \\ V_{\text{ext}} & 0 & V_{\text{et}} & V_{\text{ht}} \\ V_{\text{ht}} & V_{\text{et}} & \Delta E_{\text{cs}} & V_{\text{ceht}} \\ V_{\text{et}} & V_{\text{ht}} & V_{\text{ceht}} & \Delta E_{\text{cs}} \end{pmatrix}. \qquad (2)$$

Здесь ΔE_{cs} — энергетический зазор между локально возбужденными и цвиттерионными состояниями, матричный элемент V_{ext} описывает перенос энергии возбуждения между хромофорами (excitation transfer), V_{et} и V_{ht} ответственны за перенос электрона и дырки (electron and hole transfer), а V_{ceht} контролирует когерентный перенос электрона и дырки (coherent electron-hole transfer).

Влияние полярного растворителя на энергетику системы учитывалось с помощью метода, разработанного ранее в [9,11–13]. Основным механизмом влияния среды является взаимодействие зарядов на хромофорах Ch_1 и Ch_2 с электрическими дипольными моментами молекул окружения. Рассматривая растворитель как сплошную среду, гамильтониан системы „фотовозбужденный бихромофор + растворитель“ может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \lambda_{\text{or}} D_{\text{m}} \hat{D} + \frac{\lambda_{\text{or}}}{2} D_m^2 \hat{E}, \qquad (3)$$

где λ_{or} — энергия реорганизации растворителя при внутримолекулярном переносе электрона между Ch_1 и Ch_2, $\hat{D}$ — оператор дипольного момента димера, $\hat{E}$ — единичный оператор. Безразмерный параметр D_m в уравнении (3) характеризует неравновесную поляризацию среды [11].

Адиабатические поверхности свободной энергии (ПСЭ) $G_k^{(a)}$ $(k = 1, \ldots, 4)$ могут быть рассчитаны как собственные значения полного гамильтониана системы $\hat{H}$:

$$\hat{H}\left|\Psi_k^{(a)}(D_m)\right\rangle = G_k^{(a)}(D_m)\left|\Psi_k^{(a)}(D_m)\right\rangle. \qquad (4)$$

Здесь $|\Psi_k^{(a)}\rangle$ — собственный вектор, соответствующий собственному значению $G_k^{(a)}$, а поляризационная координата D_m выступает в качестве независимого параметра. Получаемая в результате система профилей $G_k^{(a)}(D_m)$ определяет энергетическую структуру возбужденных состояний. Знание этих поверхностей необходимо для расчета как химической динамики системы, так и оптических свойств бихромофора.

В настоящей работе уравнение (4) решалось численно, в ходе расчетов исследовалось влияние межхромофорных взаимодействий на форму адиабатических ПСЭ. Основным наблюдаемым эффектом стало расщепление взаимодействующих поверхностей в областях их квазипересечения. Этот эффект хорошо известен в квантовой механике, в частности, модель Ландау–Зинера оценивает расщепление двух линейных термов как $\Delta E = 2|V|$. Отметим, что в рассматриваемой задаче зоны расщепления ПСЭ играют особую роль, потому что именно в этих зонах формируются спектральные особенности поглощения бихромофоров.

Полученная при решении уравнения (4) система потенциальных поверхностей $G_k^{(a)}$ является удобным инструментом для описания фотореакций в компактных димерах с сильными межхромофорными связями. В таких агрегатах низшие возбужденные состояния отделены друг от друга значительными энергетическими зазорами ($\Delta E \gtrsim k_{\text{B}}T$), блокирующими электронные переходы. Фотодинамика таких димеров почти целиком определяется движением диффузионных пакетов по адиабатическим ПСЭ и вертикальными излучательными/безызлучательными переходами на нижележащие энергетические уровни. Значение дипольного момента оптического перехода $|\Psi_0\rangle \to |\Psi_1\rangle$ в рамках разработанной модели вычисляется по формуле

$$\mu_{\text{opt}}^2/\mu_0^2 = |a_1|^2 + |a_2|^2 + \cos\theta(a_1 a_2^* + a_1^* a_2), \qquad (5)$$

где μ_0 — модуль дипольного момента оптического перехода для одиночного хромофора, а θ — угол между векторами дипольных моментов Ch_1 и Ch_2. Величина μ_{opt}^2 определяет интенсивность поглощения на резонансной частоте, поэтому зависимость $\mu_{\text{opt}}^2(\theta)$ указывает на связь молекулярной структуры бихромофора с его абсорбционными характеристиками. Отметим, что этот эффект также известен в литературе — влияние типа агрегации хромофоров на спектральные свойства агрегата неоднократно фиксировалось в экспериментах.

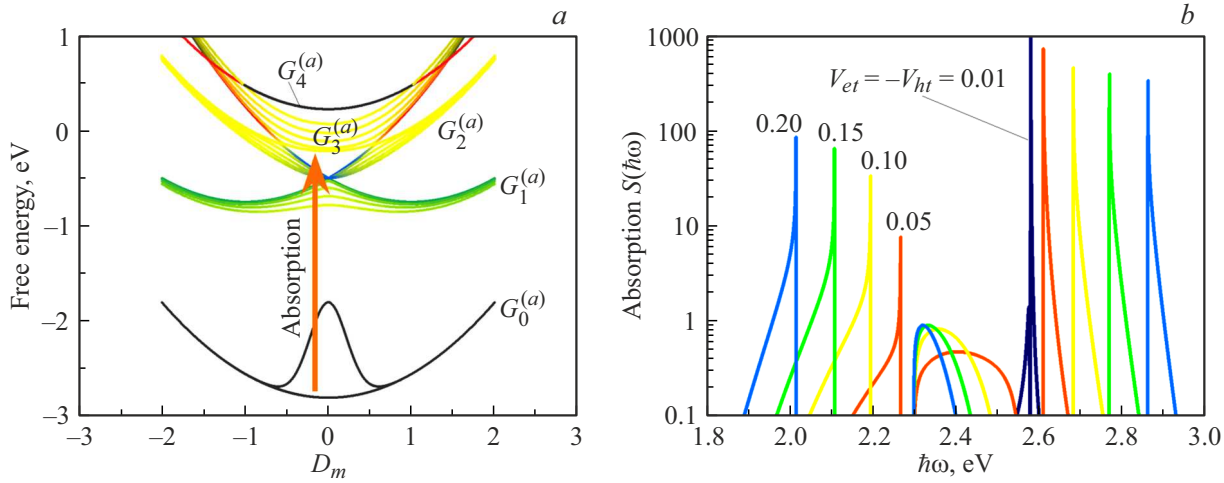

Рис. 2. Влияние межхромофорных взаимодействий (параметры V_{et}, V_{ht}) на форму адиабатических поверхностей свободной энергии (a) и спектр поглощения 0-0-перехода S_0 (формула (6), b). Значения $V_{\text{et}} = -V_{\text{ht}}$ (в электрон-вольтах) указаны на рисунке.

С учетом мультиплетной структуры возбужденного состояния 0-0-спектр поглощения димера $S_0(\hbar\omega)$ представляет собой сумму 4 компонент, соответствующих резонансным оптическим переходам из основного состояния $|\Psi_0\rangle$ в адиабатические возбужденные состояния $|\Psi_k^{(a)}\rangle$:

$$S_0(\hbar\omega) = \sum_{k=1}^{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_0(D_m) \frac{\mu_{0k}^2}{2\mu_0^2} \delta(\Delta G_{0k} - \hbar\omega) dD_m. \quad (6)$$

Здесь $\mu_{0k} = \mu_{0k}(D_m)$ — модуль дипольного момента перехода $|\Psi_0\rangle \to |\Psi_k^{(a)}\rangle$, $\Delta G_{0k} \equiv G_k^{(a)} - G_0$ — энергетический зазор между ПСЭ основного и k-го возбужденного состояний.

Механизм влияния межхромофорных взаимодействий на $S_0(\hbar\omega)$ иллюстрируется рис. 2, на котором показаны изменения формы адиабатических ПСЭ (a) и связанные с этим изменения профиля поглощения $S_0(\hbar\omega)$ (b) при увеличении $V_{\text{et}} = -V_{\text{ht}}$ от 0.01 до 0.2 eV. Расчеты показывают, что рост величины $V_{\text{et}} - V_{\text{ht}}$ ведет к усилению интенсивности дополнительных полос в 0–0-спектре, т. е. вызывает его эффективное уширение.

Учтем мультифононную структуру спектра, возникающую как результат взаимодействия бихромофора с внутримолекулярными колебаниями в ходе оптического возбуждения. Пусть $\lambda_{\text{ex}}^{(low)}$ и $\lambda_{\text{ex}}^{(\text{high})}$ — энергии реорганизации низкочастотных ($\hbar\omega_{\text{v}} \ll k_{\text{B}}T$) и высокочастотных ($\hbar\Omega_{\text{v}} \gg k_{\text{B}}T$) колебательных мод. С учетом этих взаимодействий спектр поглощения бихромофора $S(\hbar\omega)$ рассчитывается по формуле

$$S(\hbar\omega) = \sum_n F_n S_1(\hbar\omega - n\hbar\Omega_v),$$

$$S_1(\hbar\omega) = \int_0^{\infty} S_0(\hbar\omega') F(\hbar\omega - \hbar\omega') d\hbar\omega', \quad (7)$$

где $F(E)$ — функция Гаусса с центром $E = 2\lambda_{\text{ex}}^{(\text{low})}$ и дисперсией $\langle E^2 \rangle = 2\lambda_{\text{ex}}^{(\text{low})} k_{\text{B}}T$, а F_n — фактор Франка–Кондона для перехода на n-й колебательный подуровень.

Разработанная математическая модель была использована для анализа спектров поглощения кофокальных димеров перилендиимида (tpPDI) в полярных растворителях, соответствующие экспериментальные данные опубликованы недавно в работе [14]. Одной из особенностей, зафиксированных в экспериментах, было существенное изменение спектрального профиля $S(\hbar\omega)$ при переходе от мономера tpPDI к димеру. Это изменение проявилось в спектрах как существенное усиление колебательной полосы 0-1 по отношению к полосе 0-0. В частности, для мономера (компонент 1d в [14]) отношение интенсивностей двух полос A_{01}/A_{00} было оценено значением 0.6, в то время как в димере (компонент 2d) это отношение увеличилось до 1.25, т. е. полоса 0–1 стала преобладающей. Данный результат не может быть объяснен в рамках классической модели Каша, которая предсказывает сдвиг спектра димера (в красную или синюю область в зависимости от типа агрегата), но не описывает изменение его формы. Следует отметить, что этот эффект не может быть также связан с увеличением энергии электронно-колебательного взаимодействия $\lambda_{\text{ex}}^{(\text{high})}$, так как такое увеличение приводило бы к уширению спектра, не наблюдаемому в эксперименте.

Для анализа указанных особенностей нами было проведено фитирование спектра поглощения мономера, по результатам которого определены параметры взаимодействия tpPDI со средой: $\lambda_{\text{ex}}^{(\text{low})} = 0.073$ eV, $\lambda_{\text{ex}}^{(\text{high})} = 0.104$ eV, $\hbar\Omega_v = 0.174$ eV. Полученные значения использовались для расчетов абсорбционных спектров димера на основе соотношений (6), (7), часть результатов показана на рис. 3, b. В частности, целевое значение $A_{01}/A_{00} = 1.25$ было получено при следующих

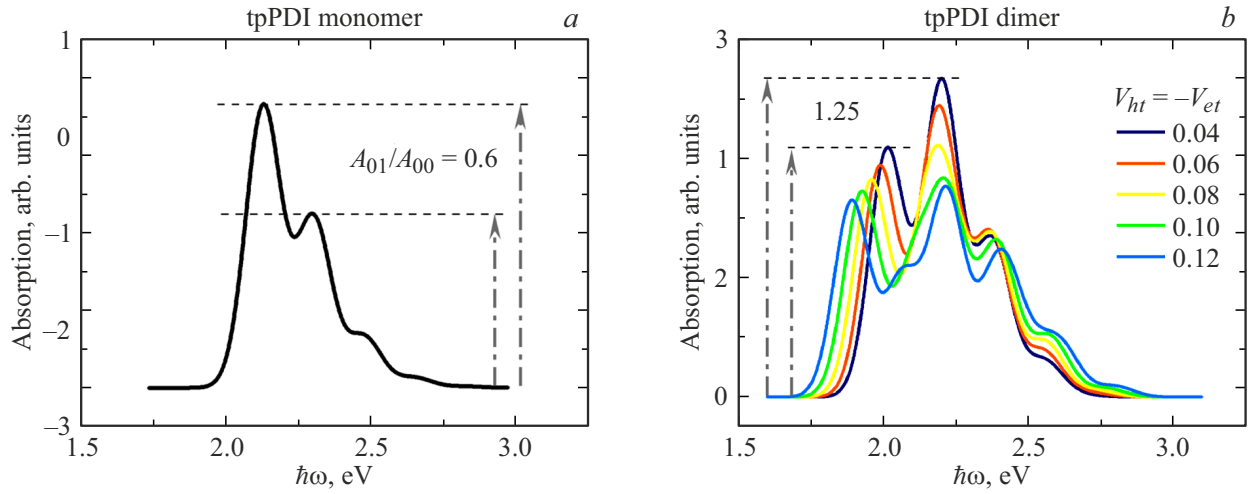

Рис. 3. Результаты моделирования спектров поглощения мономера (*a*) и димера (*b*) в рамках разработанной модели. Значения A_{01}/A_{00} соответствуют экспериментальным данным для производных перилендиимида tpPDI (компоненты 1d–2d [14]).

значениях модельных параметров: $V_{\mathrm{ht}} = -V_{\mathrm{et}} = 0.04\,\mathrm{eV}$, $V_{\mathrm{ext}} = 0.087\,\mathrm{eV}$, $\theta = 0.58\pi$. Отметим, что полученные величины попадают в область характерных значений для производных перилендиимида в полярных растворителях.

Предложенный в данной статье математический аппарат может считаться расширением и продолжением подхода, разработанного ранее для описания процессов нарушения симметрии в фотовозбужденных димерах под влиянием внешней среды [9]. Основным отличием используемого метода от результатов работы [9] является расчет полной системы адиабатических ПСЭ молекулы, а не только ПСЭ нижнего квазистабильного состояния. Это дает более детальную картину фотореакции, в частности, позволяет моделировать деактивационные и релаксационные процессы в бихромофорах, а также связанную с ними спектральную динамику поглощения и люминесценции.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00180-П, https://rscf.ru/project/22-13-00180/).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] H.H. Nguyen, Y. Song, E.L. Maret, Y. Silori, R. Willow, C.F. Yocum, J.P. Ogilvie. Sci. Adv., **9** (18), eade7190 (2023). DOI: 10.1126/sciadv.ade7190

[2] A. Machín, M. Cotto, J. Ducongé, F. Márquez. Biomimetics, **8** (3), 298 (2023). DOI: 10.3390/biomimetics8030298

[3] D.A. Cherepanov, A.Y. Semenov, M.D. Mamedov, A.V. Aybush, F.E. Gostev, I.V. Shelaev, V.A. Shuvalov, V.A. Nadtochenko. Biophys. Rev., **14** (4), 805 (2022). DOI: 10.1007/s12551-022-00983-1

[4] R.M. Young, M.R. Wasielewski. Acc. Chem. Res., **53** (9), 1957 (2020). DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00397

[5] J.M. Alzola, N.A. Tcyrulnikov, P.J. Brown, T.J. Marks, M.R. Wasielewski, R.M. Young. J. Phys. Chem. A, **125** (35), 7633 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05100

[6] J. Wega, E. Vauthey. Photochem. Photobiol. Sci., **23** (1), 93 (2024). DOI: 10.1007/s43630-023-00504-3

[7] G. Bressan, I. Chambrier, A.N. Cammidge, S.R. Meech. J. Phys. Chem. C, **129** (2), 1069 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c07588

[8] A.L. Bialas, F.C. Spano. J. Phys. Chem. C, **126** (8), 4067 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10255

[9] I.F. Antipov, A.I. Ivanov. J. Chem. Phys., **157** (22), 224104 (2022). DOI: 10.1063/5.0129697

[10] Y.J. Bae, D. Shimizu, J.D. Schultz, G. Kang, J. Zhou, G.C. Schatz, A. Osuka, M.R. Wasielewski. J. Phys. Chem. A, **124** (41), 8478 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpca.0c07646

[11] A.E. Nazarov, A.I. Ivanov. J. Phys. Chem. B, **124** (47), 10787 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcb.0c07612

[12] A.I. Ivanov. J. Photochem. Photobiol. C, **58**, 100651 (2024). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2024.100651

[13] A.I. Ivanov. J. Chem. Phys., **162** (2), 024303 (2025). DOI: 10.1063/5.0243375

[14] S.B. Tyndall, J.R. Palmer, N.A. Tcyrulnikov, R.M. Young, M.R. Wasielewski. J. Phys. Chem. B, **129** (13), 3454 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpcb.5c00617