

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

© И.Ф. Антипов, С.В. Феськов<sup>¶</sup>, А.И. Иванов

Волгоградский государственный университет,  
Волгоград, Россия

<sup>¶</sup>e-mail: sergei.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 времененным разрешением [1,4–7]. Эти методы позволяют регистрировать сверхбыструю химическую динамику системы, однако детальный анализ спектральных 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 част-

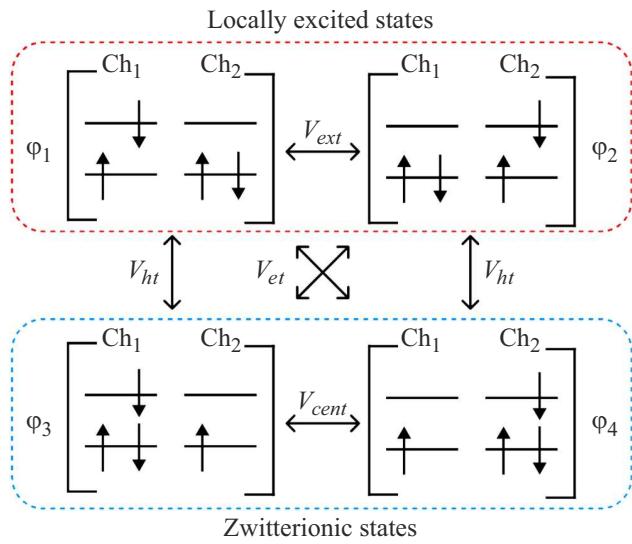
ности, роль цвиттерионных состояний молекулы. Исследуется влияние межхромофорных взаимодействий и молекулярной структуры агрегата на сдвиг спектра, интенсивность отдельных полос и их ширину. В отсутствие механизмов внутримолекулярного переноса заряда разработанная модель воспроизводит результаты классической 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  $\text{Ch}_1$  и  $\text{Ch}_2$ :

$$\begin{aligned} |\varphi_1\rangle &\equiv |\text{Ch}_1^*\text{Ch}_2\rangle, & |\varphi_2\rangle &\equiv |\text{Ch}_1\text{Ch}_2^*\rangle, \\ |\varphi_3\rangle &\equiv |\text{Ch}_1^-\text{Ch}_2^+\rangle, & |\varphi_4\rangle &\equiv |\text{Ch}_1^+\text{Ch}_2^-\rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

Возбужденное состояние молекулы в базисе  $|\varphi_k\rangle$  представимо вектором  $|\Psi_1\rangle = (a_1, a_2, a_3, a_4)^\top$  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, НОМО) и низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО, ЛУМО) 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]:

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

Здесь  $\Delta E_{cs}$  — 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<sub>1</sub> и Ch<sub>2</sub> с электрическими дипольными моментами молекул окружения. Рассматривая растворитель как сплошную среду, гамильтониан системы „фотовозбужденный бихромофор + растворитель“ может быть представлен в виде

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

где  $\lambda_{or}$  — энергия реорганизации растворителя при внутримолекулярном переносе электрона между Ch<sub>1</sub> и Ch<sub>2</sub>,  $\hat{D}$  — 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)  $G_k^{(a)}$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) могут быть рассчитаны как собственные значения полного гамильтониана системы  $\hat{H}$ :

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

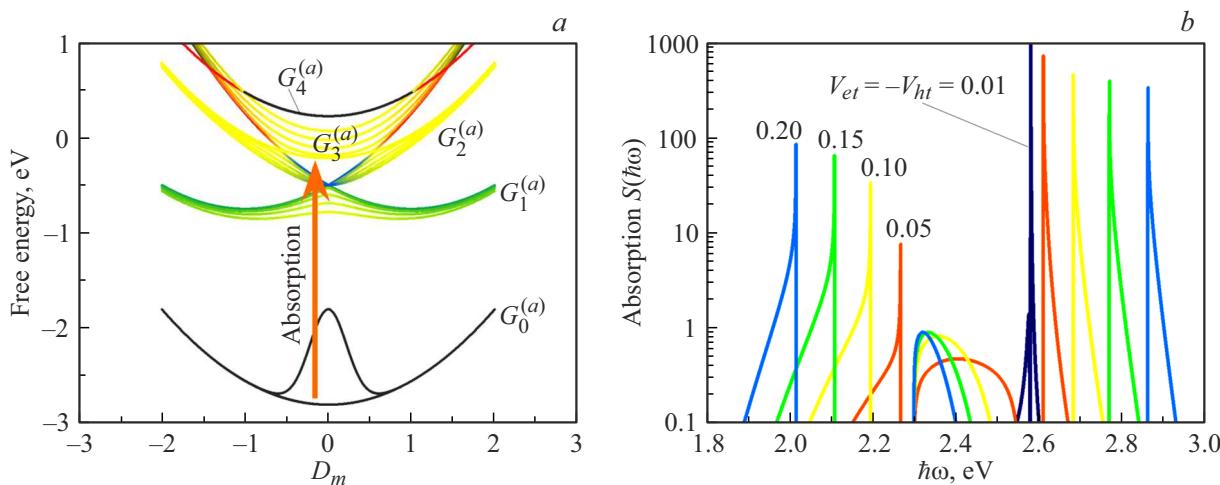
Здесь  $|\Psi_k^{(a)}\rangle$  — собственный вектор, соответствующий собственному значению  $G_k^{(a)}$ , а поляризационная координата  $D_m$  выступает в качестве независимого параметра. Получаемая в результате система профилей  $G_k^{(a)}(D_m)$  определяет энергетическую структуру возбужденных состояний. 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 фотопрекращений в компактных димерах с сильными межхромофорными связями. В таких агрегатах низшие возбужденные состояния отделены друг от друга значительными энергетическими зазорами ( $\Delta E \gtrsim k_B T$ ), 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  $|\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi_1\rangle$  в рамках разработанной модели вычисляется по формуле

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

где  $\mu_0$  — модуль дипольного момента оптического перехода для одиночного хромофора, а  $\theta$  — угол между векторами дипольных моментов Ch<sub>1</sub> и Ch<sub>2</sub>. Величина  $\mu_{opt}^2$  определяет интенсивность поглощения на резонансной частоте, поэтому зависимость  $\mu_{opt}^2(\theta)$  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  $V_{et} = -V_{ht}$  (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  $|\Psi_k^{(a)}\rangle$ :

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

Здесь  $\mu_{0k} = \mu_{0k}(D_m)$  — модуль дипольного момента перехода  $|\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi_k^{(a)}\rangle$ ,  $\Delta G_{0k} \equiv G_k^{(a)} - G_0$  — 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  $V_{et} = -V_{ht}$  от 0.01 до 0.2 еВ. Расчеты показывают, что рост величины  $V_{et} - V_{ht}$  ведет к усилению интенсивности дополнительных полос в 0-0-спектре, т.е. вызывает его эффективное уширение.

Учитем мультифонную структуру спектра, возникающую как результат взаимодействия бихромофора с внутримолекулярными колебаниями в ходе оптического возбуждения. Пусть  $\lambda_{ex}^{(low)}$  и  $\lambda_{ex}^{(high)}$  — энергии реорганизации низкочастотных ( $\hbar\omega_v \ll k_B T$ ) и высокочастотных ( $\hbar\Omega_v \gg k_B T$ ) колебательных мод. С учетом этих взаимодействий спектр поглощения бихромофора  $S(\hbar\omega)$  рассчитывается по формуле

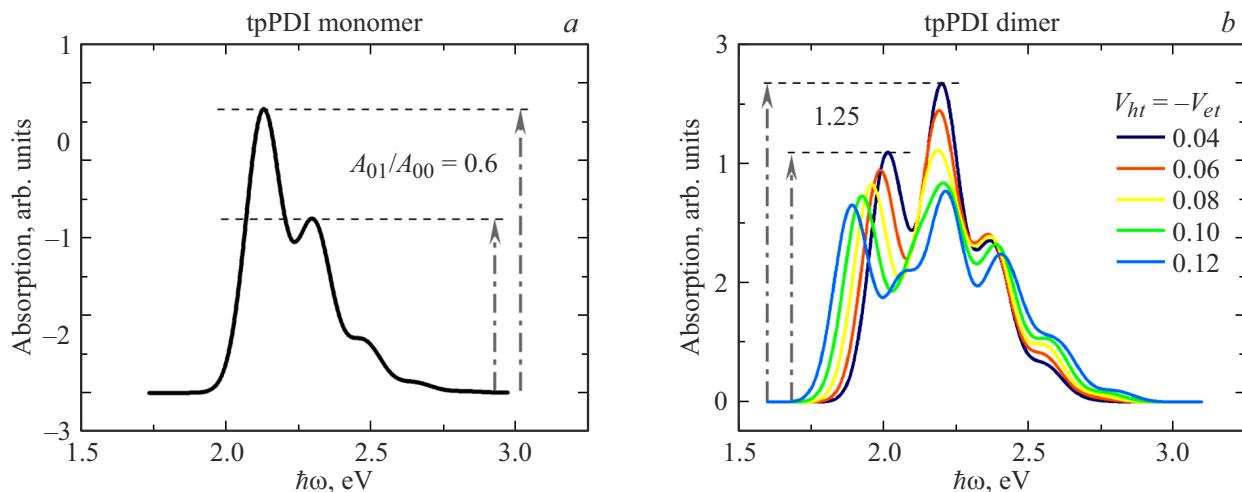
$$S(\hbar\omega) = \sum_n F_n S_1(\hbar\omega - n\hbar\Omega_v),$$

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

где  $F(E)$  — функция Гаусса с центром  $E = 2\lambda_{ex}^{(low)}$  и дисперсией  $\langle E^2 \rangle = 2\lambda_{ex}^{(low)} k_B T$ , 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  $\lambda_{ex}^{(high)}$ , 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:  $\lambda_{ex}^{(low)} = 0.073$  еВ,  $\lambda_{ex}^{(high)} = 0.104$  еВ,  $\hbar\Omega_v = 0.174$  еВ. 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:  $V_{ht} = -V_{et} = 0.04$  eV,  $V_{ext} = 0.087$  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 фотопреакции, 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. Yocom, 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. Tcyrunikov, 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. Chambrion, 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. Tcyrunikov, R.M. Young, M.R. Wasielewski. *J. Phys. Chem. B*, **129** (13), 3454 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpcb.5c00617