

УДК 544.526

ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ КВАДРУПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ: НАРУШЕНИЕ СИММЕТРИИ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА

© 2020 г. А. И. Иванов¹, *, В. Г. Ткачѳв¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: Anatoly.Ivanov@volsu.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Описаны неравновесные состояния возбужденных квадрупольных молекул в полярных растворителях. Определен профиль энергии молекулы и взаимодействующей с ней полярной среды вдоль коллективной координаты, характеризующей степень поляризации среды. Показано, что переход из начального состояния молекулы с симметричным распределением зарядов, сформированного оптическим импульсом накачки, в асимметричное состояние не требует активации, следовательно, он должен протекать на временах релаксации растворителя.

DOI: 10.31857/S0367676520050130

ВВЕДЕНИЕ

Оптические спектры квадрупольных молекул вида DAD (ADA), где А и D – электронно-акцепторная и электронно-донорная группы соответственно, часто демонстрируют слабую зависимость спектров поглощения и сильную зависимость спектров флуоресценции от полярности растворителя [1–4]. Для объяснения этой особенности было предположено, что в возбужденном состоянии нарушается симметрия молекул, приводящая к возникновению значительного дипольного момента [5, 6]. Позже идея нарушения симметрии в возбужденных квадрупольных молекулах была подтверждена в экспериментах методами инфракрасной спектроскопии с фемтосекундным временным разрешением, которые предоставили уникальную информацию о динамических характеристиках процесса нарушения симметрии и его величине [7–10]. Были синтезированы и исследованы молекулы А-π-D-π-А с CN-группами в обеих ветвях, для которых было установлено, что частоты валентных колебаний групп CN очень чувствительны к степени нарушения симметрии, что проявляется в расщеплении полосы CN-колебаний. Исходное франк-кондоновское состояние, формируемое возбуждением хромофора оптическим коротким лазерным импульсом, является симметричным (антисимметричным), и в ИК спектрах присутствует одна полоса, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям CN-групп [7–10]. В полярных растворителях

затем появляется вторая ИК-полоса, время формирования которой хорошо коррелирует с временем релаксации растворителя. Это указывает на важную роль поляризации растворителя в процессе нарушения симметрии.

Модель квадрупольной молекулы, включающая три электронных состояния: основное нейтральное состояние и два возбужденных вырожденных цвиттер-ионных состояния с локализацией заряда на разных плечах молекулы, позволила описать нарушение симметрии переносом электрона на один из акцепторов, а также одно- и двухфотонные электронные спектры [11]. Позднее модель была редуцирована путем уменьшения числа электронных состояний до двух (два возбужденных вырожденных цвиттер-ионных состояния) [12]. Эта упрощенная модель имеет аналитическое решение, связывающее степень нарушения симметрии с несколькими параметрами. Она хорошо описывает увеличение расщепления частот полос C≡N колебаний в молекуле А-π-D-π-А (ADA), состоящей из ядра пирролопиррола D и двух акцепторов цианофенила, с увеличением полярности растворителя [12, 13].

Квадрупольные молекулы обладают центром инверсии, поэтому их стационарные состояния описываются симметричными или антисимметричными волновыми функциями относительно преобразования инверсии $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Поскольку основное электронное состояние является симметричным, однофотонным поглощением засе-

ляются только антисимметричные состояния. Формируемое однофотонным поглощением франк-кондоновское антисимметричное состояние является равновесным, но может быть неустойчивым. Оно затем может самопроизвольно трансформироваться в асимметричное состояние, являющееся стационарным и устойчивым, на временах релаксации растворителя [8]. Параллельно с этой трансформацией нарастает поляризация среды до своего равновесного значения. Очевидно, что термические флуктуации растворителя должны играть центральную роль в таком процессе нарушения симметрии. Подчеркнем, что возможность формирования асимметричного состояния зависит от природы молекулы и растворителя.

Для количественного описания динамики формирования асимметричного состояния молекулы требуется знание характеристик неравновесных состояний в области между двумя стационарными состояниями (антисимметричным и асимметричным). Развитые ранее теории [11, 12, 14] объяснили механизм нарушения симметрии в возбужденных квадрупольных молекулах и представили аппарат для расчета только характеристик стационарных состояний с нарушенной симметрией. Формирование асимметричного состояния не рассматривалось. Цели данной статьи: (а) адаптировать модель двухуровневых электронных состояний к описанию неравновесных состояний растворителя, (б) рассчитать энергию неравновесных состояний растворителя, (в) рассчитать тепловые флуктуации параметра асимметрии молекулы, определяемого как разность зарядов на левом и правом плече молекулы в единицах заряда электрона.

МОДЕЛЬ НАРУШЕНИЯ СИММЕТРИИ В ВОЗБУЖДЕННЫХ КВАДРУПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Двухуровневая модель нарушения симметрии в квадрупольных молекулах $A_L DA_R$ с идентичным донором и электронно-акцепторными группами A_L и A_R была представлена в работе [12]. Далее мы кратко опишем эту модель. Модель включает два нижних возбужденных состояния, антисимметричное и симметричное, которые с учетом правил отбора могут быть заселены одно- и двухфотонным возбуждением соответственно. Начальное франк-кондоновское состояние является квадрупольным с одинаковыми зарядами на обоих акцепторах $\delta_L = \delta_R = \frac{e}{2}$, где e – заряд электрона. Нарушение симметрии приводит к разным зарядам на акцепторах $\delta_L \neq \delta_R$, но сохраняет их суммарный заряд $\delta_L + \delta_R = e$.

Модель включает два базисных состояния с электроном, локализованным на “правом” и “ле-

вом” акцепторах, описываемых волновыми функциями ϕ_L и ϕ_R . Гамильтониан молекулы имеет вид:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_L & V \\ V & E_R \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $E_L = E_R = 0$. Единственный параметр модели V определяет величину расщепления Давыдова между симметричным и антисимметричным возбужденными состояниями молекулы. Произвольное состояние молекулы

$$\Psi = a_L \phi_L + a_R \phi_R \quad (2)$$

задается амплитудами a_L и a_R , которые определяют заряды на акцепторах: $\delta_L = e|a_L|^2$ и $\delta_R = e|a_R|^2$. Амплитуды a_L и a_R можно выбрать вещественными, удовлетворяющими условию нормировки

$$a_L^2 + a_R^2 = 1. \quad (3)$$

Взаимодействие молекулы с полярной средой играет критическую роль в процессе нарушения симметрии. Предполагая, что полярная среда взаимодействует с дипольным моментом молекулы, можно использовать уравнение Онзагера для оценки энергии взаимодействия дипольной молекулы с полярным растворителем

$$W_0 = -\frac{D^2 \mu^2 \Delta f}{r_d^3}, \quad (4)$$

где D – параметр асимметрии, определяемый равенством

$$D = a_L^2 - a_R^2, \quad (5)$$

μ – величина дипольного момента молекулы в состоянии с локализацией электрона на одном акцепторе ($D = 1$), r_d – радиус молекулы, $\Delta f = f(\epsilon_s) - f(n^2)$. Здесь $f(x) = 2(x - 1)/(2x + 1)$, ϵ_s и n – статическая диэлектрическая проницаемость и показатель преломления соответственно.

Оператор энергии взаимодействия молекулы с растворителем определяется выражением

$$H_S = -\lambda D [\hat{P}_L - \hat{P}_R], \quad (6)$$

где \hat{P}_L и \hat{P}_R – операторы проецирования на состояния ϕ_L и ϕ_R ,

$$\lambda = \frac{\mu^2 \Delta f}{r_d^3} = \lambda_1 \Delta f. \quad (7)$$

Стационарные состояния молекулы, взаимодействующей с полярным растворителем, определяются уравнением Шрёдингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (8)$$

где $H = H_0 + H_S$. В явном виде это уравнение имеет вид [12]:

$$-\lambda(a_L^2 - a_R^2)a_L + Va_R = Ea_L, \quad (9)$$

$$\lambda(a_L^2 - a_R^2)a_R + Va_L = Ea_R. \quad (10)$$

Система нелинейных уравнений (9) и (10) имеет симметричное решение ($a_L = a_R$), антисимметричное ($a_L = -a_R$) и асимметричное решение с $D \neq 0$ и энергией

$$E_{as} = -\lambda. \quad (11)$$

В этом состоянии параметр асимметрии определяется выражением:

$$D = \sqrt{1 - \frac{V^2}{\lambda^2}}. \quad (12)$$

Асимметричное решение существует только при $V < \lambda$ [12].

ФОРМИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ С НАРУШЕННОЙ СИММЕТРИЕЙ

В рассматриваемой задаче существуют три характерных времени, удовлетворяющих неравенствам $\tau_e \gg \tau_m \gg \tau_r$, где τ_e – время жизни возбужденного состояния молекулы, которое составляет несколько наносекунд, τ_m – время релаксации поляризации растворителя, лежащее в пикосекундной области, и τ_r – время перестройки внутримолекулярной электронной подсистемы молекулы, лежащее в фемтосекундной области. Большая разница в этих временах гарантирует адиабатическое следование электронной подсистемы за изменениями поляризации растворителя.

Чтобы описать флуктуации растворителя и их влияние на нарушение симметрии, отметим, что в уравнении (4) энергия взаимодействия W_0 предполагает равновесное состояние молекулы и реакционного поля растворителя. Это поле может отклоняться от равновесного значения вследствие тепловых флуктуаций. В неравновесном состоянии энергию взаимодействия W_0 следует переписать в виде: $W_0^n = \lambda DD_m$, где μD – дипольный момент молекулы, а μD_m характеризует реакционное поле среды, с которым связана энергия поляризации растворителя

$$W_m = \lambda D_m^2 / 2. \quad (13)$$

Здесь величина D_m представляет кооперативную координату растворителя.

Как отмечалось ранее, в равновесии $D = D_m$ и определяется уравнением (12). Вследствие термических флуктуаций поляризация растворителя может отклоняться от равновесного значения

$D_m \rightarrow D_m + \delta D_m$. Предполагая флуктуации малы, вычислим отклик молекулы на флуктуацию среды δD_m . Вводя отклонения молекулярных параметров $a_L \rightarrow a_L + \delta a_L$, $a_R \rightarrow a_R + \delta a_R$, $E \rightarrow E + \delta E$ от их равновесных значений, из уравнений (9) и (10) получаем систему трех алгебраических уравнений с тремя неизвестными:

$$-\lambda(D\delta a_L + a_L\delta D_m) + V\delta a_R = a_L\delta E - \lambda\delta a_L, \quad (14)$$

$$\lambda(D\delta a_R + a_R\delta D_m) + V\delta a_L = a_R\delta E - \lambda\delta a_R, \quad (15)$$

$$a_L\delta a_L + a_R\delta a_R = 0, \quad (16)$$

где последнее уравнение следует из условия нормировки волновой функции (3). Эти уравнения имеют единственное решение:

$$\delta D = (1 - D^2)\delta D_m, \quad (17)$$

$$\delta E = -\lambda D\delta D_m. \quad (18)$$

Изменение энергии молекулы δE в точности компенсируется изменением энергии поляризации растворителя, что еще раз свидетельствует о равновесии системы молекула плюс растворитель в асимметричном состоянии.

Полная энергия системы в неравновесном состоянии определяется выражением:

$$E_T = \Psi|H|\Psi + W_m = -V\sqrt{1 - D^2} - \lambda DD_m + \frac{1}{2}\lambda D_m^2, \quad (19)$$

где D и D_m произвольные. Произвольное состояние молекулы определяется двумя переменными a_L и a_R , но с учетом условия нормировки имеется только одна независимая переменная, в качестве которой можно выбрать параметр асимметрии D . Согласно вариационному принципу, в стационарном состоянии функция E_T должна иметь экстремум. Для заданного значения D_m минимум достигается при

$$D = \frac{\lambda D_m}{\sqrt{V^2 + \lambda^2 D_m^2}}. \quad (20)$$

Подставляя (20) в уравнение (19), получаем полную энергию системы в неравновесном состоянии растворителя

$$E_T^0 = -\sqrt{V^2 + \lambda^2 D_m^2} + \frac{1}{2}\lambda D_m^2. \quad (21)$$

Графики этой функции для нескольких значений безразмерного параметра V/λ представлены на рис. 1.

В области $\lambda/V < 1$ имеется единственный минимум энергии E_T^0 , расположенный в точке $D_m = 0$, что означает невозможность нарушения симметрии, хотя тепловые флуктуации растворителя возбуждают молекулу и формируют наведенный ди-

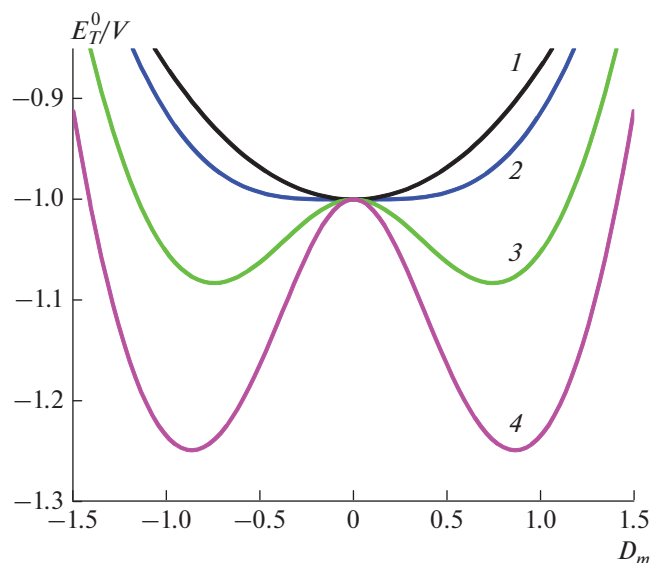


Рис. 1. Зависимость энергии системы от степени поляризации растворителя: 1 – величина безразмерного параметра $\lambda/V = 0.5$; 2 – $\lambda/V = 1.0$; 3 – 1.5; 4 – 2.0. Величина параметра D_m , в отличие от D , не ограничена интервалом от -1 до $+1$.

полный момент, среднее значение которого равно нулю. Для значений $\lambda/V > 1$ энергия E_T^0 имеет два минимума в точках $D = D_m = \pm\sqrt{1 - V^2/\lambda^2}$, также соответствующих равновесным устойчивым состояниям системы. В этих состояниях молекула приобретает дипольный момент с ненулевым средним значением. Подчеркнем, что эти два асимметричных состояния неразличимы.

Как отмечалось во Введении, в силу инверсионной симметрии стационарные состояния квадратных молекул описываются четными или нечетными функциями. Волновая функция основного состояния является четной. Согласно правилам отбора, однофотонное возбуждение таких молекул ведет к заселению возбужденного нечетного состояния, в котором дипольный момент молекулы, а следовательно, и параметр асимметрии, равны нулю. Далее флуктуация растворителя индуцирует дипольный момент молекулы, и это состояние с нарушенной симметрией стабилизируется параллельной релаксацией растворителя и ростом дипольного момента молекулы. Из этих результатов следует важный вывод: процесс перехода из симметричного состояния в стационарное асимметричное состояние не требует активации, что хорошо видно на рис. 1. Отсутствие активации означает, что характерное время формирования асимметричного состояния определяется временем релаксации растворителя. Это время определяется из экспериментов по данным об эволюции спектров флуоресценции молекул красителей

в растворителях [16]. Как было показано в работе [8], экспериментальные данные свидетельствуют о корреляции времен формирования асимметричного состояния и времени релаксации спектров флуоресценции.

Для расчета малых тепловых флуктуаций поляризации растворителя разложим функцию E_T^0 в окрестности ее минимума в ряд по степеням δD_m

$$E_T^0 \approx -\lambda + \frac{1}{2}\lambda D_m^2 (\delta D_m)^2. \quad (22)$$

Из уравнения (22) находим амплитуду термических флуктуаций поляризации растворителя

$$\delta D_m = \sqrt{\frac{k_B T}{\lambda D_m^2}}, \quad (23)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Выражение (23) показывает, что в момент зарождения асимметрии, $D_m \rightarrow 0$, флуктуации становятся большими и выражения (22) и (23) неприменимы. Это отражает неустойчивость системы в окрестности возникновения асимметрии. Из (17) и (18) следует, что в этой области флуктуации параметра асимметрии молекулы δD почти совпадают с флуктуациями поляризации растворителя, а флуктуации энергии слабо зависят от D_m

$$|\delta E| \cong \sqrt{\lambda k_B T}. \quad (24)$$

Здесь учтено, что в равновесном состоянии $D = D_m$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория неравновесных состояний возбужденных квадрупольных молекул в полярных растворителях. Для этого введена энергия молекулы и взаимодействующей с ней полярной среды E_T^0 , которая рассчитана для неравновесных состояний растворителя. Анализ этой функции показал, что переход из начального состояния молекулы с симметричным распределением зарядов в асимметричное состояние не требует активации, поэтому асимметричное состояние должно формироваться на временах релаксации растворителя. Данный подход открывает возможность описания спектральной динамики ИК-полос, сопровождающей процесс нарушения симметрии, недавно измеренной в экспериментах, методами времяразрешенной импульсной инфракрасной спектроскопии [16].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yao H., Okada T., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 7388.
2. Piet J.J., Schuddeboom W., Wegewijs B.R. et al. // JACS. 2001. V. 123. P. 5337.
3. Woo H.Y., Liu B., Kohler B. et al. // JACS. 2005. V. 127. P. 14721.
4. Strehmel B., Sarker A.M., Detert H. // Chem. Phys. Chem. 2003. V. 4. P. 249.
5. Katan C., Terenziani F., Mongin O. et al. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 3024.
6. Pawlicki M., Collins H.A., Denning R.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 3244.
7. Dereka B., Rosspeintner A., Li Z. et al. // JACS. 2016. V. 138. P. 4643.
8. Dereka B., Rosspeintner A., Krzeszewski M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 15624.
9. Dereka B., Rosspeintner A., Stezycki R. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 6029.
10. Dereka B., Vauthey E. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 3927.
11. Terenziani F., Painelli A., Katan C. et al. // JACS. 2006. V. 128. P. 15742.
12. Ivanov A.I., Dereka B., Vauthey E. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. Art. № 164306.
13. Ivanov A.I. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 29165.
14. Ivanov A.I., Tkachev V.G. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. Art. № 124309.
15. Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17311.
16. Soederberg M., Dereka B., Marrocchi A et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 2944.