

1. Відомості про теорему Паулі	4
2. Хімічний потенціал	5
3. Порівняння коливальних і обертальних спектрів молекул з їх електронними спектрами	5
4. Колиально - обертальні взаємодії	6
5. Поняття про ефекти Яна-Теллера	7
6. Уявлення про перенесення енергії збудження і його прояви в люмінесцентному процесі	9
7. Мультиполі	14
8. Наближення дворівневої системи	17
9. Дипольно-дипольна взаємодія	22

Відомості про теорему Паулі

Теорема Паулі (1940) встановлює зв'язок спина зі статистикою. Згідно з теоремою Паулі поля, що описують частку з **цілочисельним спіном**, квантуються за статистикою **Бозе-Ейнштейна**, а поля, що описують частинки з **напівцілочисельним спіном**, квантуються згідно зі **статистикою Фермі-Дірака**.

Ці статистики були отримані в наближенні виродженого газу. Якщо знижувати температуру газу, при постійній щільності, то починають проявлятися квантові ефекти, пов'язані з властивостями симетрії хвильових функцій тотожних частинок. Газ частинок вироджується. Це виродження настає при температурах, коли довжина хвилі де Бройля Λ були отримані в наближенні виродженого газу ($\Lambda = h/p$) для частинок, що рухаються з теплової швидкістю, стає порядку середньої відстані між ними. (Відзначимо, що для частинки масою 1г, яка рухається зі швидкістю 1 м/с, $\Lambda = 10^{-18} \text{Å}$). Тобто як що a – довжина розсіювання частинок ($\Lambda \gg |a|$), то отримуємо обмеження на температуру $T \sim 1\text{К}$.

Відомості про теорему Паулі

Нехай n_i це є середнє число часток в стані i , ε_i – енергія стану i , μ - хімічний потенціал, який дорівнює енергії Фермі E_F при низьких температурах, тоді для ідеального газу **ферміонів** (верхній знак “+”) і для ідеального газу **бозонів** (нижній знак “-”) отримуємо вираз (1):

$$n_i = \frac{g_i}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/kT] \pm 1} \quad (1)$$

Обидва ці розподілу стають розподілом Максвелла-Больцмана (2) при високих температурах і низьких концентраціях.

$$d\omega = \left[\exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\pi mkT)} \right] \left[\frac{\exp(-U/kT) dV}{\int \exp(-U/kT) dV} \right]$$

Хімічний потенціал

Поняття хімічного потенціалу ввів н Дж. У. Гібсом у 1875 р., коли він розглядав хімічні рівноваги в багатокомпонентних системах. Виражається в одиницях енергії на одиницю маси (Дж / кг), на одиницю кількості речовини (Дж / моль), або на 1 частку.

*

Хімічний потенціал

Хім. потенціал μ це є функція стану, яка визначає зміну термодинамічних потенціалів при зміні числа частинок в системі

Для i - компонента багатокомпонентної системи дорівнює похідної від будь-якого з термодинамічних потенціалів по числу частинок i - компонента при постійних значеннях інших термодинамічних змінних. наприклад,

$$\mu_i = \left(\partial F / \partial N \right)_{T, V, N}$$

де F - вільна енергія, T - температура, V - об'єм $j \neq i$. У системах зі змінним числом частинок в вираженні для диференціала слід додати $\sum_i \mu_i d N_i$.
Наприклад:

$$d F = -S d T - p d V + \sum_i \mu_i d N_i,$$

де p це тиск, S - ентропія. Найбільш простий зв'язок із потенціалом Гіббса

$G = \sum_i \mu_i N_i$ Для однокомпонентної системи $\mu = G/N$ разі ідеального газу μ залежить тільки від концентрації i - компоненту

$$\mu_i = \mu_i^* + k T \ln(N_i / N),$$

де μ_i^* - хімічний потенціал чистого компонента.

*

Хімічний потенціал

В системах, де може бути застосована статистика Бозе-Ейнштейна, або Больцмана $\mu < 0$. Для фермі-газу при $T = 0$ $\mu > 0$, що і визначає граничну фермі поверхню. Якщо повне число частинок в системі не фіксоване і визначається з умови термодинамічної рівноваги (фонони, фотони в твердому тілі), то для рівноваги $\mu = 0$.

Порівняння коливальних і обертальних спектрів молекул з їх електронними спектрами

$$E = E_{\text{адіабатична}} = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{обертальний}}$$

Електронне поглинання, зазвичай, простягається від 750нм до 120-110 нм і це відповідає відстані між рівнями від 1,7еВ (250ккал/моль, $\sim 80000\text{см}^{-1}$).

Коливальним рівням відповідають енергії 0,04 - 0,4еВ (1 - 10 ккал / моль, $350 - 35000\text{см}^{-1}$), а їх поглинання розташоване в інфрачервоній області (3 – 30мкм).

Обертальні рівні мають енергію $4 \cdot 10^{-3}\text{эВ}$ (0,1ккал/моль, $\sim 35\text{см}^{-1}$). Якщо обертальний спектр можливо виділити, то він буде лежати в інфрачервоній області більш далекій ніж 30мкм.

Відзначимо, що в спектрометрії хвильовим числом це не 2π радіан віднесене до довжини хвилі λ , а $1/\lambda$. Його вимірюють в см^{-1} .

Коливально - обертальні взаємодії

$$E = E_{\text{адіабатична}} = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{обертальний}}$$

Коливально - обертальні взаємодії молекул не є незалежними. При коливанні молекули змінюється її момент інерції. Тому обертальні рівні енергії молекули, яка коливається, відрізняються від рівнів молекули з нерухомими атомами.

Припустимо, що обертальні постійні A , B , C , а так само відцентрова постійна D залежать від коливальних станів. У такому разі для обертальної постійної, наприклад B , отримаємо:

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \quad \text{---}$$

де B_e це обертальна постійна в рівноважній конфігурації, α_i – малі у порівнянні з B_e величини, g_i це кратність виродження нормального коливання. У виродженому коливальному стані коливально - обертальна взаємодія викликає сильніші ефекти ніж це описує (21).

Поняття про ефекти Яна-Теллера

Якщо швидкість переходу з одного електронного рівня на інший порівнянна зі швидкістю коливальних процесів релаксації, то такі переходи підкоряються принципу Яна-Теллера. Переходи стають непрямими.

Ефект Яна-Теллера - сукупність ефектів, пов'язаних із взаємодією орбітальних станів електронів і спотворень поля кристалічної решітки. Отримав назву за іменами Г. Яна (H. Jahn) і Е. Теллера (E. Teller), які сформулювали в 1937 році теорему, згідно з якою будь-яка конфігурація атомів, що містить вироджені стани електронів в основному стані, нестійка по відношенню до знижувальним її симетрію деформацій .

Виродження електронних станів може бути пов'язано з наявністю високої симетрії в молекулі або кристалічній решітці, а спотворення її поля - з коливальними рухами атомних ядер або спотвореннями самої решітки. Взаємодія електронних станів із спотвореннями призводить до зняття виродження і пониження симетрії.

Розрізняють статичний і динамічний ефекти Яна - Теллера. Про перший кажуть, якщо взаємодія між електронами і коливаннями ядер призводить до утворення локальних деформацій і зміни симетрії кристала, а про другий - якщо утворюються так звані вібронні стани (специфічні стани, що пов'язані коливання ядер і електронів).

Поняття про ефекти Яна-Теллера

Експериментально структурні і спектральні прояви Яна-Теллера ефектів спостерігаються для деяких молекулярних кристалів і кристалів комплексів перехідних металів. З ним пов'язують, наприклад, рухливість координаційної сфери Cu (II) в кераміках, формування гвинтової структури в кристалах типу CsCuCl₃, структурні фазові переходи в кристалах, в тому числі виникнення спонтанної поляризації в сегнетоелектриках, особливості оптичних спектрів, активацію молекул при їх взаємодії з активними центрами каталізаторів і т.д. З Яна-Теллера ефектами пов'язують і ряд особливостей поведінки молекул в біологічних системах, зокрема стереоспецифічне оксигенування гемоглобіну.

Уявлення про перенесення енергії збудження і його прояви в люмінесцентному процесі

Перенесення енергії від збуджених атомів (молекул) до незбудженим - дуже поширене в природі явище. Воно часто має місце, коли концентрація взаємодіючих частинок і час життя збудженого стану досить великі. Найбільш простий приклад - гасіння люмінесценції, що виникає як результат взаємодії збуджених і не збудженому молекул, або протилежне по своєму ефекту явище сенсibiliзації люмінесценції тобто виникнення люмінесценції молекул раніше (в первинному акті порушення) не збудженому.

У конденсованих середовищах явища, обумовлені переносом енергії і дезактивації збуджених молекул, були виявлені вже на ранніх стадіях вивчення флуоресценції розчинів на барвниках. (С. І. Вавилов, Zs. Phys., 1928, Bd. 50, S.52; J. Perrin, 2-me Conceil de Chimie Solvay, Bruxlls, 1929). Так С.І. Вавилов вперше намагався пояснити гасіння флуоресценції рідких розчинів як результат зіткнення збуджених молекул із молекулами гасників. Такий підхід дозволив пояснити гасіння флуоресценції розчинів сторонніми безбарвними гасників, коли була залучена дифузійна теорія гасіння, заснована на теорії коагуляції Смолуховського.

Уявлення про перенесення енергії збудження і його прояви в люмінесцентному процесі

Спроби застосувати аналогічні уявлення до концентраційного гасіння і деполяризації, що виникають при взаємодії однакових молекул, виявилися невдалими. Слабка залежність цих явищ від в'язкості розчину показувала, що лише облік (в роботах С.І. Вавилова і Б.Я. Свешнікова) того, що взаємодії відбуваються на малих відстанях недостатній і необхідний інший підхід.

Вперше Ж. Перен (J. Perrin, 2-me Conceil de Chimie Solvay, Bruxlls, 1929), а потім і Ф. Перен (Ann. Phys., 10e serie, 1929, Bd. 12, S.169) висловили припущення про тому, що концентраційні явища в люмінесцуючих розчинах можуть бути пояснені "молекулярною індукцією", тобто дальнодіючою електромагнітною взаємодією збудженої і не збудженому молекул подібно до того як взаємодіють класичні електронні дипольні осцилятори.

В рамках цієї фізично правильної ідеї, на жаль, не були враховані ефекти релаксації. Це стало причиною розбіжності кількісних оцінок теорії і даних експерименту. С.І. Вавилов в роботах 1942 -1943 рр. висунув ідею про те, що концентраційні явище - гасіння і деполяризація обумовлені одним і тим же процесом перенесення енергії.

Уявлення про перенесення енергії збудження і його прояви в люмінесцентному процесі

Ця ідея стимулювала експериментальні дослідження. Було показано, що гасіння люмінесценції речовинами, які її поглинають, пов'язано з перекриттям їх спектрів (С. І. Вавилов і М.Д. Галанін ДАН СРСР, 1949, Т.67, с.811), було встановлено зв'язок із тривалістю збудженого стану (П.П. Феофілов і Б.Я. Свєшніков ЖЕІФ, 1940, Т.10, с.1372) і т. ін.

Перша серйозна теорія переносу енергії в конденсованій фазі для молекул із широкими спектрами була розроблена Т. Фьорстером (Th. Förster, Ann. Physik, 1948, Bd.2, S. 55; Zs.Naturf., 1949, Bd.4a, S. 321; Discussion Faraday Soc., 1959, Vol. 27, p.7). Ця теорія заснована на теорії збурень в адіабатичному наближенні. У ній передбачається, що перенесення відбувається завдяки слабкому диполь-дипольному взаємодії між молекулами. Взаємодія передбачалося настільки слабким, що воно не змінювало початкові оптичні спектри молекул. При цій умові Т. Фьорстером використовуючи квантово-механічний підхід вдалося показати, що ймовірність перенесення енергії дійсно може бути виражена через інтеграл перекриття спектрів люмінесценції молекул-донорів енергії збудження і спектрів поглинання молекул-акцепторів цієї енергії.

Уявлення про перенесення енергії збудження і його прояви в люмінесцентному процесі

Теорія Фьорстера добре описує експериментом, коли виконуються умови її застосування. На випадки мультипольних і обмінних взаємодій теорію Фьорстера узагальнив Декстер (D.L. Dexter, J.Chem. Phys., 1953, Vol.21, p. 836). Теорія Фьорстера є наближеною і тому прибудови її застосовності обговорювалися багатьма авторами в наступні роки.

М.Д. Галанін запропонував свою теорію переносу. На відміну від квантово-механічної теорії Т. Фьорстера, теорія М.Д. Галанина будувалися на використанні класичної моделі двох дипольних осциляторів із тертям. Була отримана формула аналогічна формулі Фьорстера, але лише в припущенні, що час життя в збудженому стані молекули-акцептора багато менше часу зворотного переносу (тобто назад на молекулу-донор).

Обговорення проводилося і самим Ферстером. Він провів класифікацію типів збудження, згідно з якою розглянутий їм випадок відноситься до "дуже слабкого зв'язку" (*Th. Förster*, in *Mod. Quantum Chem.*, p.93, L., N.Y.1965 111p).

Уявлення про перенесення енергії збудження і його прояви в люмінесцентному процесі

Таким чином, елементарний акт "індуктивно-резонансного" перенесення енергії в теорії переносу розглядається як результат слабкої взаємодії двох молекул: донора і акцептора енергії збудження. Спостерігаються експериментально сліdstва перенесення енергії такі як сенсibilізація і гасіння люмінесценції, можуть розглядатися як результат дії незалежних елементарних актів перенесення.

Таке уявлення справедливо для досить розбавлених розчинів в оптично інертному, прозорому розчиннику. Істотно більш складним може бути аналіз перенесення збудження по молекулам домішки. Як правило молекули домішки в розчині утворюють просторово невпорядкованих систему. Завдання стає спорідненій проблемі електропровідності просторово невпорядкованих середовищ.

Істотно інша картина перенесення в кристалах, де внаслідок існування трансляційної симетрії можливе збудження будь-якої з молекул, що складають кристал і знаходяться в різних елементарних комірках. Тут міграція енергії збудження описується через екситонні явища.

Мультиполі

Теорія переносу збудження виходить із різних мультипольних наближень. Введення мультипольного моменту засноване на простих міркуваннях. Розглянемо статистичне електричне поле, створюване системою точкових зарядів e_i . В системі координат з центром всередині системи зарядів положення цих зарядів можна охарактеризувати радіус-векторами. Наприклад для i -го заряду це буде радіус-вектор r_i . Потенціал ϕ такої системи зарядів в точці R визначається сумою потенціалів всіх частинок.

$$\phi(R) = \sum_i \frac{e_i}{|R - r_i|}. \quad (1)$$

Якщо розглянута точка R значно віддалена від системи зарядів тобто

$$|r_i| / |R| \ll 1, \quad (2)$$

то потенціал (1) можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями відношення (2)

$$\phi(R) = \phi^{(0)} + \phi^{(1)} + \dots + \phi^{(l)} + \dots$$

Таке розкладання називають розкладанням по мультиполю. У нульовому і першому наближенні отримаємо відповідно:

Мультиполі

$$\varphi(R) = \varphi^{(0)} = \sum_i e_i / R, \quad (4)$$

$$\varphi^{(1)} = \sum_i e_i r_i \frac{\vec{n}}{R^2}. \quad (5)$$

В (5) \vec{n} це одиничний вектор, що спрямований уздовж R . Величина:

$$\vec{d} = \sum_i e_i r_i \quad (6)$$

називається *дипольним моментом* і визначає потенціал в першому порядку.

Напруженість електричного поля, створювана такою системою із двох зарядів з рівним нулю сумарним зарядом на відстанях R більших ніж відстань між зарядами дорівнюватиме:

$$\vec{E} = \frac{3(\vec{n} \vec{d}) \vec{n} - \vec{d}}{R^3},$$

тобто *напруженість поля буде обернено пропорційна кубу відстані R , а потенціал поля (5) буде обернено пропорційний квадрату відстані R .*

Мультиполі

У зв'язку з цим відзначимо, що розкладанні (3) (розкладання потенціалу в ряд Тейлора), l -й член буде обернено пропорційний R в степені $l + 1$ ($l = 0, 1, 2, \dots$).

$$\varphi^{(l)} \approx 1/R^{l+1}.$$

Потенціал, який представляється третім членом розкладання (3) дорівнює:

$$\varphi^{(2)} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{D_{\alpha\beta} n_{\alpha} n_{\beta}}{2R^3}.$$

Тензор :

$$D_{\alpha\beta} = \sum e \left(3x_{\alpha} x_{\beta} - r^2 \delta_{\alpha\beta} \right)$$

називається *квадрупольним моментом* системи.

Наближення дворівневої системи

Перенесення енергії між двома нерухомими молекулами, що знаходяться на заданій відстані один від одного.

Класична модель коливань двох зв'язаних осциляторів

Для моделювання взаємодії між цими молекулами використовуємо класичну модель двох пов'язаних гармонійних осциляторів (наприклад, маятники) із однаковими власними частотами ω_0 . В результаті взаємодії відбувається розщеплення частоти, і власні частоти системи дорівнюють: $\omega + \Omega/2$ і $\omega - \Omega/2$, де $\Omega = \beta/\omega_0$ і β - коефіцієнт зв'язку. Якщо в початковий момент часу коливається тільки один осцилятор, то потім відбувається перекачування енергії в другій осцилятор. Осцилятори обмінюються енергією з частотою Ω до тих пір поки коливання не затухнуть.

Квантово-механічна модель дворівневої системи.

Припустимо, що є два атома a і b із двома рівнями енергії. Будемо вважати, що інші рівні розташовані досить далеко і їх впливом можна знехтувати. Припустимо, що стан атомів характеризуються хвильовими функціями ϕ_a та ϕ_b у нижньому і ϕ_a' і ϕ_b' верхньому енергетичному стані.

Наближення дворівневої системи

За відсутності взаємодії стан системи, в якому один з атом збуджений є виродженим.

$$\Psi_1 = \varphi'_a \varphi_b; \quad \Psi_2 = \varphi_a \varphi'_b.$$

Припустимо, що виникає взаємодія з гамільтонианом V , який не залежить від часу. Виродження знімається, а функції Ψ_1 і Ψ_2 вже не будуть стаціонарними станами системи. Припустимо також, що взаємодія існує, коли один з атомів знаходиться в збудженому стані, а інший в збудженому стані. Коли ж обидва атоми знаходяться в верхньому або в нижньому стані, то взаємодія відсутня. У такій ситуації користуючись теорією збурень, шукаємо хвильову функцію дворівневої системи у вигляді:

$$\Psi = a_1(t) \Psi_1 + a_2(t) \Psi_2.$$

Як відомо (Ландау і Ліфшиц. Квантова механіка §38, 40), коефіцієнти a_1 і a_2 можна знайти з рівнянь:

$$i\hbar \frac{d a_1}{d t} = V_{12} a_2, \quad i\hbar \frac{d a_2}{d t} = V_{21} a_1,$$

де V_{ij} це матричний елемент енергії взаємодії.

Наближення дворівневої системи

Виключаючи a_2 , отримуємо для $a_1(t)$ просте коливальний рівняння. Нас цікавлять ймовірності знайти систему в стані Ψ_1 або Ψ_2 , тобто $|a_1|^2$ і $|a_2|^2$. Якщо прийняти в якості початкових умов $|a_1|^2 = 1$ і $|a_2|^2 = 0$, то отримаємо:

$$|a_1(t)|^2 = \frac{1 + \cos \Omega t}{2}, \quad |a_2(t)|^2 = \frac{1 - \cos \Omega t}{2}, \quad \Omega = \frac{2|V_{12}|}{\hbar}.$$

Таким чином в квантово-механічній моделі відбувається обмін енергією з частотою Ω , яка пропорційна першому ступеню енергії взаємодії, аналогічно тому, як це описується в класичній моделі зв'язаних осциляторів.

Такий обмін енергією повністю зворотній що є наслідком нестационарності обраного початкового стану. **Надалі під "переносом енергії" будемо розуміти лише ті випадки, коли таке перенесення енергії є незворотнім.** Це можливо, коли існують процеси релаксації, або ж динамічна електронна система пов'язана з якоюсь дисипативною системою.

Наближення дворівневої системи

Це стає можливим, якщо опис квантовомеханічною дворівневої системи проводити не Ψ - функцією, а матрицею щільності. Матриця щільності дає можливість врахувати релаксаційні процеси, які обумовлені як спонтанними переходами, так і взаємодією даної системи з оточенням, що грає роль термостата, точне стан якого не відомо.

У разі дворівневої системи вводять два часу релаксації "*повздовжній*" (T_1) і "*поперечний*" (T_2).

"*Повздовжній*" час характеризує релаксацію діагональних елементів матриці щільності, що виникає внаслідок випромінювальних і безвипромінювальних переходів між рівнями. Нагадаємо, що діагональні елементи матриці щільності дають відносну населеність станів.

"*Поперечний*" час характеризує релаксацію недіагональних елементів, або ж час порушення фазових співвідношень між станами. Саме цей час ("час фазової пам'яті") важливий для перенесення енергії. У разі, коли τ_a і τ_b повздовжні часи релаксації, обумовлені спонтанними переходами між рівнями, а поперечний час T_2 характеризує швидкість порушення фазових співвідношень, і $T_2 \ll \tau_a, \tau_b$, то швидкість перенесення (ймовірність перенесення в одиницю часу) дорівнює:

Наближення дворівневої системи

$$W = \left\{ 2|V_{12}|^2 T_2 / \hbar^2 \right\} / \left\{ 1 + (T_2 \Delta E / \hbar)^2 \right\}.$$

Величина (11) пропорційна квадрату матричного елемента взаємодії. М.Д. Галаніним було показано, що вираз (11) можна отримати також із класичної моделі двох зв'язаних осциляторів. Відзначимо, що в класичній моделі відсутня відмінність між T_2 і τ_b , тому що класичний осцилятор характеризується лише одним часом загасання.

Різні наближення в розгляді теорії передачі енергії між двома дворівневими системами мають аналогію з різними випадками резонансного взаємодії випромінювання з дворівневою системою. Дія на дворівневу систему резонансного поля в певній мірі схоже на дію постійного в часі обурення. З точки зору цієї аналогії випадок сильного взаємодії ($\Omega = 2 |V_{12}| / \hbar \gg T_2^{-1}, \tau_a^{-1}, \tau_b^{-1}$) при великому значенні часу поперечної релаксації відповідає когерентній взаємодії, а випадок слабкої взаємодії, або малого часу T_2 , відповідає некогерентній взаємодії. Дійсно в разі когерентного взаємодії можна за допомогою резонансного випромінювання повністю перекинути населеність з нижнього рівня на верхній, або знову на нижній. У разі некогерентного взаємодії при досить великій інтенсивності резонансного випромінювання можна в межі лише вирівняти населеності обох рівнів.

Дипольно-дипольна взаємодія

Перенесення енергії збудження, зазвичай, відбувається на відстанях багато менше довжини хвилі збудження. Тому перенесення обумовлено кулонівською взаємодією між молекулами. Якщо перехід дозволений, то основну роль грає диполь-дипольна взаємодія. Якщо R -відстань між молекулами, a - розмір молекули, то параметром розкладання на мультиполя служить не a/λ (як у випадку взаємодії з випромінюванням), а a/R . Тому що $R \ll \lambda$, і $a/R \gg a/\lambda$. Коли дипольні переходи заборонені, а також на дуже малих відстанях, стає істотним прийняття до уваги взаємодії мультиполів і обмінної взаємодії.

Енергія диполь-дипольного взаємодії дорівнює:

(11)

$$M = \frac{1}{R^3} \left\{ (\vec{p}_a \cdot \vec{p}_b) - \frac{3}{R^2} (\vec{p}_a \cdot \vec{R})(\vec{p}_b \cdot \vec{R}) \right\}$$

де M це енергія диполь-дипольного взаємодії двох диполів \vec{p}_a і \vec{p}_b на відстані R . У цьому виразі не враховано діелектрична проникність ϵ . Якщо ввести систему координат, у якій полярна вісь збігається з вектором \vec{R} , ϑ_1 і ϑ_2 це кути диполів з цією віссю, і ϕ це різниця азимутальних кутів, то з (11) випливає, що енергія взаємодії M буде залежати від кутів, що визначають взаємну

Дипольно-дипольна взаємодія

орієнтацію диполів і:

$$\chi(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi) = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \varphi - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2. \quad (12)$$

Середнє значення (12) дорівнює:

$$\langle \chi^2 \rangle = s \frac{2}{3} \approx \frac{2}{3}, \quad (13)$$

де s відповідно дорівнює: 0,993, 0,780 і 0,845, коли дипольні моменти акцептора паралельні, перпендикулярні щодо дипольних моментів донорів і все взаємні орієнтації рівно вірогідні. Проведемо грубу оцінку швидкості перенесення енергії для диполь-дипольної взаємодії дворівневої системи, використовуючи оцінку (13). В результаті отримаємо:

$$M_{12}^2 = \frac{2}{3} \frac{|p_a|^2 |p_b|^2}{R^6}. \quad (14)$$

Дипольно-дипольна взаємодія

У квантовій механіці використовують уявлення, що описують ймовірність переходу, а в класичній фізиці використовують поняття сили осцилятора.

Сила осцилятора (15) - це безрозмірна величина, яка визначає ймовірність переходу між енергетичними рівнями в квантових (атомних, молекулярних, ядерних) системах. Вона представляється як відношення енергії випромінювача до енергії гармонічного осцилятора того ж масштабу. Так, наприклад для диполь-дипольних переходів між рівнями i і j :

$$f_{ij} = \frac{2m}{\hbar^2 e^2} (\omega_i - \omega_j) \left| \langle i | \hat{p} | j \rangle \right|^2.$$

Тому матричні елементи \hat{p}_a, \hat{p}_b можна замінити силами осцилятора f_a і f_b .

Наприклад,

$$p_a^2 = \frac{\hbar^2 e^2}{2m\omega} f_a. \quad (16)$$

Як відомо, час загасання класичного електронного осцилятора дорівнює:

$$\tau_{кл} = \frac{3}{2} \frac{m c^3}{e^2 \omega^2}. \quad (17)$$

Дипольно-дипольна взаємодія

Якщо безвипромінювальні переходи відсутні, то час життя τ_a на рівні a і сила осцилятора (16) пов'язані як:

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{3 e^2 \omega^2}{2 m c^3} f_a = \frac{f_a}{\tau_{кл}}. \quad (18)$$

Оцінимо величину безрозмірного параметра, що визначає швидкість перенесення:

$$W \tau_a = \frac{2 |M_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_a. \quad (19)$$

Підставляючи (14) і (18) в (19) отримуємо:

$$W \tau_a = \frac{3}{4} f_b \left(\frac{\hbar}{R} \right)^6 \frac{T_2}{\tau_{кл}}, \quad \text{где } \hbar = \lambda/2\pi = c/\omega. \quad (20)$$

Наприклад, якщо ширина лінії 100 см^{-1} , то $T_2 = 0,5 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Тому що у класичній моделі T_2 і $\tau_{кл}$ це одне й теж, то для $f_b = 1$ отримуємо, що **характеристична відстань** (для якої $W \tau_a = 1$) $R_0 \sim 0,02 \lambda$. Як впливає з виразу (20), $W \tau_a$ не залужить від f_a .

Дипольно-дипольна взаємодія

Оцінимо відстань на якому взаємодію можна вважати сильною, тобто коли:

$$\frac{2|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_b \approx 1.$$

Очевидно, що це буде справедливо для відстаней: $R \sim R_0 (\tau_b / \tau_a)^{1/6}$. Тому в дворівневій системі, якщо $\tau_b \sim \tau_a$, то такі відстані R мають бути порівнянні з R_0 . Перенесення часто відбувається на коливальні рівні і в цьому випадку τ_b – це час коливальної релаксації, або $\tau_b \sim T_2 \sim 10^{-12} - 10^{-13}$ с. У цьому випадку **відстань сильного взаємодії буде в 5 - 10 разів менше за R_0** . Зазвичай експериментальні значення R_0 досягають 50 А. Тому треба мати на увазі, що на відстанях порядку діаметра молекул в розчинах, або порядку постійної грати в кристалах наближення слабкої взаємодії може бути несправедливо.

