



УДК 541.14: 544.522

ББК 24.5

ВЛИЯНИЕ РАСПАДА РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ НА КИНЕТИКУ ГОРЯЧЕГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА ¹

Михайлова Валентина Александровна

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов
Волгоградского государственного университета
mikhailova_va@mail.ru
Проспект Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Михайлова Елена Александровна

Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры теоретической физики и волновых процессов
Волгоградского государственного университета
mikhailova_ea@mail.ru
Проспект Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В рамках стохастического подхода приведено исследование влияния внутримолекулярной колебательной релаксации реагентов и продуктов на кинетику переноса электрона в возбужденных донорно-акцепторных комплексах. Получено аналитическое выражение для вероятности горячего электронного перехода, учитывающее распад и реагентов, и продуктов. Показано, что внутримолекулярная колебательная релаксация может не только ускорять, но и тормозить рекомбинацию зарядов на неравновесной стадии.

Ключевые слова: рекомбинация зарядов, фотоиндуцированная реакция переноса электрона, внутримолекулярная колебательная релаксация, донорно-акцепторный комплекс, многоканальная стохастическая модель.

Введение

В последние несколько десятилетий все больше внимания уделяется исследованию детальных механизмов фотоиндуцированных реакций переноса электрона с участием высших электронно-возбужденных состояний супрамолекулярных систем (см.: [4; 7; 9; 13; 15; 16; 19]). Примером таких систем могут служить донорно-акцепторные триады A_1 - D - A_2 , включающие в каче-

стве донора (D) молекулу цинк-порфирина и два акцептора (A_1 и A_2), ковалентно связанных с ней и находящихся на противоположных сторонах порфиринового кольца. Как было показано в работе [19], в таких системах можно управлять фотоиндуцированным переносом электрона между отдельными компонентами, варьируя длину волны фотовозбуждения и заселяя либо первое (S_1), либо второе (S_2) электронно-возбужденное состояние. После фотовозбуждения порфирина первое возбужденное состояние S_1 тушится переносом электрона на акцептор A_1 , а второе S_2 -переносом электрона на акцептор A_2 . На основе такой молекулярной системы предполагалось разработать оптоэлектронный молекулярный переключатель типа «on1-on2-off». Однако эффективность работы такой триады как переключателя оказалась низкой, потому что перенос электрона из состояния S_2 сопровождается сверхбыстрой горячей (протекает параллельно с релаксацией среды и внутримолекулярной колебательной релаксацией) рекомбинацией зарядов в состояние S_1 порфирина с квантовым выходом, близким к единице. На рисунке 1 переходы, соответствующие горячей рекомбинации и приводящие к заселению состояния S_1 , локализованы в точках пересечения колебательных повторов состояния с разделенными зарядами (CS) и состояния S_1 (пунктирные линии). Кинетика горячей рекомбинации в состояние S_1 , протекающей после переноса электрона из состояния S_2 в состояние CS , была численно исследована в рамках многоканальной стохастической модели в работах [5; 10; 18]. Авторам удалось количественно воспроизвести экспериментально наблюдаемую кинетику населенностей состояний S_2 , S_1 [10] и состояния CS [5; 18] для таких супрамолекулярных систем, как Zn(II)-порфирин-нафталинимидные диады.

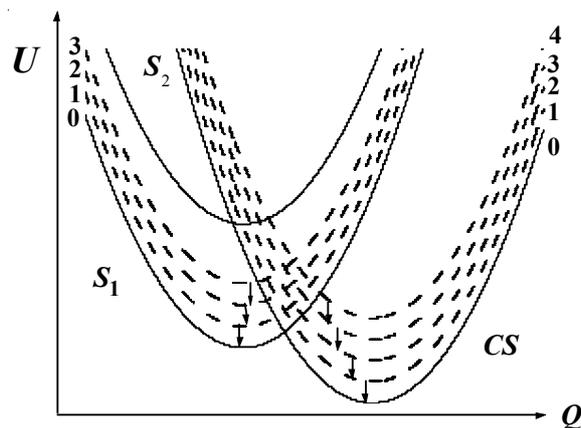


Рис. 1. Схематическое изображение профилей поверхностей свободной энергии вдоль координаты реакции Q для электронных состояний S_1 , S_2 и CS .

Пунктирные линии – колебательные подуровни состояний с разделением зарядов CS и первого возбужденного. Внутримолекулярная колебательная релаксация показана вертикальными стрелками

Было установлено, что основной причиной низкого выхода термализованного состояния с разделенными зарядами является именно эффективная горячая рекомбинация в первое возбужденное состояние цинк-порфиринов. Для управления выходом термализованного состояния с разделенными зарядами необходимы средства управления эффективностью горячей рекомбинации зарядов. Поэтому представляются актуальными дальнейшие теоретические исследования физических процессов, сопровождающих быстропротекающий неравновесный перенос заряда в донорно-акцепторных комплексах.

В рамках данной работы проведено теоретическое исследование влияния внутримолекулярной колебательной релаксации реагентов и продуктов на кинетику горячей рекомбинации зарядов. Ранее (см.: [2; 4; 10; 17]) уже было установлено, что колебательная релаксация продуктов может ускорить реакцию переноса заряда на нетермической стадии. В статье показано, что колебательная релаксация реагентов наоборот тормозит такие переходы. Используя стохастический подход, выполнен аналитический расчет вероятности горячей рекомбинации электрона и показано, что распад реагентов и продуктов может заметно уменьшить вероятность горячей рекомбинации.

1. Модель

Для количественного описания влияния релаксации колебательно возбужденных состояний реагентов и продуктов на кинетику переноса заряда в электронно-возбужденных донорно-акцепторных системах будем использовать двухуровневое приближение, рассматривая только два состояния: состояние донорно-акцепторного комплекса (ДАК) с разделенными зарядами $|1\rangle$, образующееся вследствие переноса электрона из второго электронно-возбужденного состояния (реагенты), и первое электронно-возбужденное состояние $|2\rangle$, заселяемое вследствие горячей рекомбинации (продукты). Далее будет исследована кинетика перехода между колебательными подуровнями этих состояний, а именно переход между состоянием $|1, n_1\rangle$ и состоянием $|2, n_2\rangle$. Профили поверхностей свободной энергии вдоль координаты реакции Q для рассматриваемых состояний выбираем в виде [2–5; 8; 10; 17; 18; 20]:

$$U_1^{(n_1)} = \frac{Q^2}{4E_{rm}} + n_1\hbar\Omega, \quad U_2^{(n_2)} = \frac{(Q - Q_{\min})^2}{4E_{rm}} + \Delta G_0 + n_2\hbar\Omega, \tag{1}$$

где E_{rm} – энергия реорганизации среды; $Q_{\min} = 2E_{rm}$ – координата минимума терма состояния 2; ΔG_0 – свободная энергия реакции; Ω – частота высокочастотного внутримолекулярного колебания ДАК. Здесь $n_i (i = 1, 2)$ – квантовые числа колебательных состояний реагентов и продуктов; \hbar – постоянная Планка. Здесь мы определяем координату реакции Q как разность между соответствующими уровнями свободной энергии $Q(t) = U_2^{(0)} - U_1^{(0)}$. Релаксационные свойства растворителя описываются автокорреляционной функцией $K(t) = \langle Q(t)Q(0) \rangle$ [20], которая может быть измерена экспериментально. В дальнейшем мы считаем, что $K(t) = 2E_{rm}k_B T e^{-t/\tau_L}$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура), хотя для реальных полярных растворителей, таких как ацетонитрил и валеронитрил, $K(t)$ аппроксимируется несколькими временами [14].

2. Вероятность горячей рекомбинации $|1, n_1\rangle \rightarrow |2, n_2\rangle$

Временная эволюция рассматриваемой двухуровневой системы в рамках стохастического подхода с учетом релаксации высокочастотного колебания в одноэкспоненциальном приближении описывается системой уравнений для функций распределения вероятностей $\rho_1(Q, t)$ и $\rho_2(Q, t)$, соответственно первого и второго электронно-колебательных состояний реагентов и продуктов (см.: [2–6; 8; 10; 17; 18; 20]):

$$\frac{\partial \rho_1(Q, t)}{\partial t} = -\frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} [\rho_1(Q, t) - \rho_2(Q, t)] \delta(Q - Q_{n_1 n_2}^*) + L_1 \rho_1(Q, t) - \frac{\rho_1(Q, t)}{\tau_{V1}}, \tag{2a}$$

$$\frac{\partial \rho_2(Q, t)}{\partial t} = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} [\rho_1(Q, t) - \rho_2(Q, t)] \delta(Q - Q_{n_1 n_2}^*) + L_2 \rho_2(Q, t) - \frac{\rho_2(Q, t)}{\tau_{V2}}. \tag{2b}$$

Здесь $\tau_{Vi} (i = 1, 2)$ – время жизни колебательного состояния, соответствующего i -му электронному состоянию. Это время отождествляется с временем релаксации высокочастотной колебательной моды [12], частота которой Ω удовлетворяет условию $\hbar\Omega > k_B T$. Параметр электронной связи V_{el} зависит от квантовых чисел колебательных подуровней n_1, n_2 [4]:

$$V_{el} = V_{el}^{(0)} e^{-S/2} \sqrt{n_1! n_2!} \sum_{r=0}^{\min(n_1, n_2)} \frac{(-1)^{n_1-r} S^{(n_1+n_2-2r)/2}}{r!(n_1-r)!(n_2-r)!}$$

$S = E_{rV} / \hbar\Omega$, E_{rV} – параметр Хуанга-Рис и энергия реорганизации высокочастотной моды соответственно. Переход из состояния $|1, n_1\rangle$ в состояние $|2, n_2\rangle$ локализован в точке пересечения термов $U_1^{(n_1)}$ и $U_2^{(n_2)}$, координата которой $Q_{n_1 n_2}^*$ находится из уравнения $U_1^{(n_1)} = U_2^{(n_2)}$. Предполагается, что в

этой точке расположен δ -образный сток, $\delta(Q)$ – дельта-функция. L_1 и L_2 – операторы Смолуховского, описывающие диффузионное движение на параболических термах $U_1^{(n_1)}$ и $U_2^{(n_2)}$:

$$L_\alpha = \frac{2E_{rm}}{\tau_L} \left(\frac{\partial^2 U_\alpha^{(n)}}{\partial Q^2} + \frac{\partial U_\alpha^{(n)}}{\partial Q} \frac{\partial}{\partial Q} + k_B T \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \right), \quad \alpha = 1, 2.$$

В дальнейшем система дифференциальных уравнений (2а), (2б) решается методом функции Грина с начальным условием

$$\rho_1(Q, t=0) = \varphi(Q, Q_0) = \frac{1}{(2\pi\sigma_0^2)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(Q-Q_0)^2}{2\sigma_0^2} \right], \quad (3)$$

$$\rho_2(Q, t=0) = 0,$$

где $\sigma_0^2 = 2E_{rm}k_B T$.

Решение системы уравнений (2а), (2б) с начальными условиями (3) можно записать в виде [3]

$$\rho_1(Q, t) = \varphi(Q, Q_0 e^{-t/\tau_L}) - \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \int_0^t dt' [\rho_1(Q_{n1n2}^*, t') - \rho_2(Q_{n1n2}^*, t')] G_1(Q, t-t' | Q_{n1n2}^*), \quad (4)$$

$$\rho_2(Q, t) = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \int_0^t dt' [\rho_1(Q_{n1n2}^*, t') - \rho_2(Q_{n1n2}^*, t')] G_2(Q, t-t' | Q_{n1n2}^*), \quad (5)$$

где введены функции Грина для уравнений (2а), (2б) без стока с начальными условиями $\rho_\alpha(Q, t=0) = \delta(Q - Q')$:

$$G_1(Q, t | Q') = e^{-t/\tau_{v1}} [2\pi\sigma^2(t)]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(Q-Q'e^{-t/\tau_L})^2}{2\sigma^2(t)} \right\}, \quad (6)$$

$$G_2(Q, t | Q') = e^{-t/\tau_{v2}} [2\pi\sigma^2(t)]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(Q-Q'e^{-t/\tau_L})^2}{2\sigma^2(t)} \right\}, \quad (7)$$

где $\sigma^2(t) = \sigma_0^2(1 - e^{-2t/\tau_L})$; τ_L – время продольной релаксации растворителя.

Применяя преобразования Лапласа к уравнениям (4), (5) $\tilde{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt$ и переходя к населенностям реагентов и продуктов $P_\alpha(t) = \int_{-\infty}^\infty \rho_\alpha(Q, t) dQ$, получаем выражения для их изображений:

$$\tilde{P}_1(s) = \frac{[1 + 2\pi V_{el}^2 (\tilde{G}_1(Q_{n1n2}^*, s | Q_{n1n2}^*) / \hbar + \tilde{G}_2(Q_n^*, s | Q_{n1n2}^*))] - 2\pi V_{el}^2 \tilde{\varphi}(s) / \hbar}{(s + 1/\tau_{v1}) [1 + 2\pi V_{el}^2 (\tilde{G}_1(Q_{n1n2}^*, s | Q_n^*) / \hbar + \tilde{G}_2(Q_{n1n2}^*, s | Q_{n1n2}^*))]}, \quad (8)$$

$$\tilde{P}_2(s) = \frac{2\pi V_{el}^2 \tilde{\varphi}(s) / \hbar}{(s + 1/\tau_{v2}) [1 + 2\pi V_{el}^2 (\tilde{G}_1(Q_{n1n2}^*, s | Q_{n1n2}^*) / \hbar + \tilde{G}_2(Q_{n1n2}^*, s | Q_n^*))]}, \quad (9)$$

где $\tilde{\varphi}(Q, s) = \int_0^\infty e^{-st} \varphi(Q_{n1n2}^*, Q_0 e^{-t/\tau_L}) dt$.

Рассмотрим асимптотику полученных решений. Для этого разложим образы Лапласа для функций Грина и функции $\tilde{\varphi}(s)$ по степеням s и пренебрежем всеми слагаемыми с положительными степенями s . В результате получим:

$$\tilde{G}_1(Q_n^*, s | Q_n^*) \approx \frac{\varphi(Q_n^*, 0)}{s + 1/\tau_{v1}} + \frac{1}{f_{v1} A_1}, \quad (10a)$$

$$\tilde{G}_2(Q_n^*, s | Q_n^*) \approx \frac{\varphi(Q_n^* - 2E_r, 0)}{s + 1/\tau_{V2}} + \frac{1}{f_{V2}|A_2|}, \quad (10б)$$

$$\tilde{\varphi}(s) \approx \frac{\varphi(Q_n^*, 0)}{s + 1/\tau_{V1}} + \frac{1}{f_{V1}A_1}, Q_0 > Q_n^*, \quad (11)$$

где параметры $A_1 = (\Delta G_0 + n\hbar\Omega + E_{rm})/\tau_L$ и $A_2 = (\Delta G_0 + n\hbar\Omega - E_{rm})/\tau_L$ определяют наклоны касательных к термам в точке их пересечения и равны средним значениям скорости движения частиц в окрестности этой точки. Здесь $n = (n_1 - n_2)$. Следует заметить, что соотношения (10)–(11) справедливы только для начального распределения, хорошо локализованного и достаточно удаленного от точки пересечения термов [3], то есть для реакций переноса электрона с большими значениями энергии активации прямой и обратной реакций: $Q_{n,n_2}^{*2}/4E_{rm} \gg k_B T$, $(Q_{n,n_2}^* - 2E_{rm})^2/4E_{rm} \gg k_B T$. Нетрудно показать, что в отсутствии распада реагентов для равновесного начального распределения вместо соотношения (11) получается соотношение $\tilde{p}(s) = \varphi(Q^*, 0)/s$ [3]. В этом случае в пределе $\tau_{V1} \rightarrow \infty, \tau_{V2} \rightarrow \infty$ получаем известный результат для термических скоростей [3; 20].

В окончательном виде получаем следующие выражения для населенностей реагентов и продуктов:

$$\tilde{P}_1(s) = \frac{(s + 1/\tau_{V2})[1 - W_n] + k_{21}^{(n)}}{[(s + 1/\tau_{V1})(s + 1/\tau_{V2}) + k_{12}^{(n)}(s + 1/\tau_{V2}) + k_{21}^{(n)}(s + 1/\tau_{V1})]}, \quad (12а)$$

$$\tilde{P}_2(s) = \frac{[k_{12}^{(n)} + W(s + 1/\tau_{V1})]}{(s + 1/\tau_{V1})(s + 1/\tau_{V2}) + k_{12}^{(n)}(s + 1/\tau_{V2}) + k_{21}^{(n)}(s + 1/\tau_{V1})}, \quad (12б)$$

где

$$k_{12}^{(n)} = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \cdot \frac{1}{1 + g_n} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi E_{rm} k_B T}} \exp\left[-\frac{(E_{rm} + \Delta G_0 + n\hbar\Omega)^2}{4E_{rm} k_B T}\right], \quad (13а)$$

$$k_{21}^{(n)} = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} \cdot \frac{1}{1 + g_n} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi E_{rm} k_B T}} \exp\left[-\frac{(-E_{rm} + \Delta G_0 + n\hbar\Omega)^2}{4E_{rm} k_B T}\right] - \quad (13б)$$

константы скорости прямой и обратной реакций термического переноса электрона, $g_n = (2\pi V_{el}^2 / \hbar) \left\{ (f_{V1} A_1)^{-1} + (f_{V2} |A_2|)^{-1} \right\}$ – параметр неадиабатичности реакции и

$$f_{V1} = \sqrt{1 + \frac{8E_{rm} k_B T}{\tau_L \tau_{V1} A_1^2}}, \quad f_{V2} = \sqrt{1 + \frac{8E_{rm} k_B T}{\tau_L \tau_{V2} A_2^2}} - \quad (14)$$

факторы учитывающих распад реагентов и продуктов соответственно,

$$W = \frac{2\pi V_{el}^2}{f_{V1} A_1 \hbar (1 + g_n)} - \quad (15)$$

вероятность горячего перехода. Нетрудно показать, что выражения (12)–(15) преобразуются в хорошо известные выражения в пределе $\tau_{V1} \rightarrow \infty, \tau_{V2} \rightarrow \infty$ [1; 3; 11; 20], когда распад реагентов и продуктов отсутствует.

Следует также подчеркнуть, что формула (15) для вероятности горячего перехода является естественным обобщением результатов, полученных ранее (см.: [3; 4; 11; 15]).

3. Обсуждение результатов

Численные расчеты проводились в рамках Дебаевской модели с одним временем релаксации $\tau_L = 1$ пс. Энергия реорганизации растворителя во всех расчетах полагалась равной $E_{rm} = 1$ эВ, что характерно для сильных полярных растворителей. Величина свободной энергии реакции для горячего перехода $\Delta G = \Delta G_0 + n\hbar\Omega$ задавалась на интервале от -0,8 до 0,8 эВ. Параметр электронной связи V_{el} варьировался в диапазоне от 0,01 до 0,02 эВ. Численные расчеты показали, что при комнатных температурах $k_B T = 0,025$ эВ реакция может не только ускориться на горячей стадии [2–4; 10; 17], но и тормозиться вследствие колебательной релаксации реагентов (см. рис. 2).

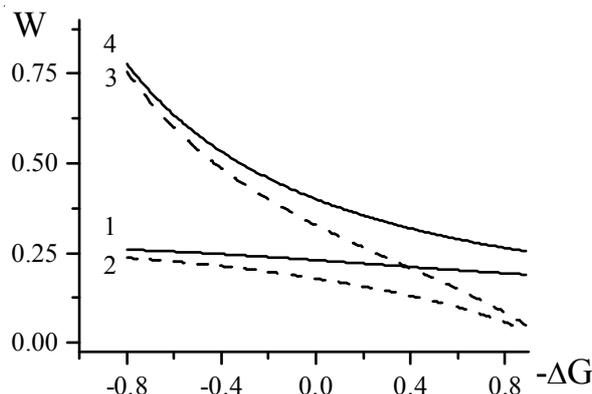


Рис. 2. Зависимость вероятности горячего перехода от свободной энергии реакции. Параметры: 1 – $\tau_{V1} = 50$ фс, $\tau_{V2} = 50$ фс; 2 – $\tau_{V1} = 50$ фс, $\tau_{V2} \rightarrow \infty$; 3 – $\tau_{V1} \rightarrow \infty$, $\tau_{V2} = 50$ фс; 4 – $\tau_{V1} \rightarrow \infty$, $\tau_{V2} \rightarrow \infty$

Аналитические выражения (13)–(15) позволяют количественно оценить масштаб влияния колебательной релаксации реагентов и продуктов на кинетику горячей рекомбинации ДАКа. Для количественной оценки масштаба влияния τ_{V1} и τ_{V2} на вероятность горячего перехода введем величину α (эффект колебательной релаксации)

$$\alpha = \frac{W(\tau_{V1}, \tau_{V2}) - W(\infty, \infty)}{W(\infty, \infty)}, \quad (16)$$

характеризующую относительное изменение вероятности горячего перехода при вариации времен колебательной релаксации и реагентов, и продуктов в диапазоне от 50 фс до бесконечности. Легко показать, что в неадиабатическом пределе ($g_n \ll 1$) эффект колебательной релаксации (16) зависит только от параметра f_{V1} : $\alpha = (1 - f_{V1})/f_{V1}$. Он может быть только отрицательным. Учитывая, что параметр f_{V1} изменяется в пределах $1 < f_{V1} < \infty$, если варьируется от ∞ до 0, абсолютное значение эффекта $|\alpha|$ не может превышать 1. Для раствороконтролируемых реакций ($g_n \gg 1$) эффект равен $\alpha = A_1(f_{V2} - f_{V1})/(f_{V1}A_1 + f_{V2}A_2)$ и может быть не только отрицательным, но и положительным.

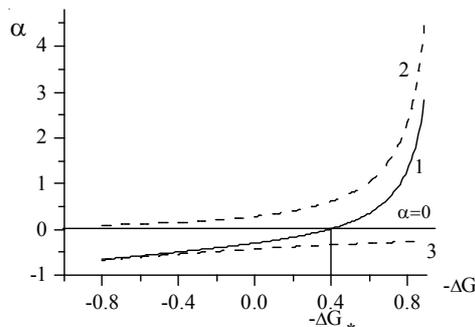


Рис. 3. Эффект колебательной релаксации α как функция свободной энергии реакции (линия 1); линия 2 – колебательный эффект α_1 ; линия 3 – колебательный эффект α_2 . Расчетные параметры: $V_{el} = 0,01$ эВ

На рисунке 3 сплошной линией 1 показана зависимость эффекта $\alpha(-\Delta G)$, рассчитанная по формуле (16). Видно, что колебательная релаксация может как увеличивать ($-\Delta G > -\Delta G_*$), так и уменьшать ($-\Delta G < -\Delta G_*$) вероятность горячей рекомбинации. Для того чтобы выделить влияние распада реагентов и продуктов по отдельности, на рисунке 3 показаны зависимости эффекта для случаев, когда не учитывается распад либо реагентов $\alpha_1 = [W(\tau_{V1}, \tau_{V2}) - W(\tau_{V1}, \infty)] / W(\tau_{V1}, \infty)$ (линия 2), либо продуктов $\alpha_2 = [W(\tau_{V1}, \tau_{V2}) - W(\infty, \tau_{V2})] / W(\infty, \tau_{V2})$ (линия 3).

Таким образом, на горячей стадии ускорение реакции обусловлено распадом продуктов, а ее торможение – распадом реагентов.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00736).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, А. И. Фотоиндуцированный перенос электрона на парамагнитный центр / А. И. Иванов, В. А. Михайлова, С. В. Феськов // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71. – С. 1500–1504.
2. Иванов, А. И. Ускорение рекомбинации фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексов высокочастотной колебательной модой / А. И. Иванов, В. Н. Ионкин, С. В. Феськов // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – С. 374–381.
3. Иванов, А. И. Влияние распада продуктов на вероятность нетермических переходов в реакциях переноса заряда / А. И. Иванов, В. А. Михайлова // Хим. физика. – 2008. – Т. 27. – С. 5–12.
4. Иванов, А. И. Кинетика быстрых фотохимических реакций разделения и рекомбинации зарядов / А. И. Иванов, В. А. Михайлова // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – Р. 1139–1163.
5. Рогозина, М. В. Моделирование кинетики сверхбыстрого разделения и рекомбинации зарядов в возбужденных цинк-порфиринах / М. В. Рогозина, В. Н. Ионкин, А. И. Иванов // Вестник ВолГУ. Сер. 1, Математика. Физика. – 2012. – № 2. – С. 83–90.
6. Юданов, В. В. Влияние диэлектрических и релаксационных характеристик растворителей на неравновесную рекомбинацию зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах / В. В. Юданов, В. А. Михайлова, А. И. Иванов // Вестник ВолГУ. Сер. 1, Математика. Физика. – 2012. – № 1. – С. 98–105.
7. Andersson, M. Photoinduced Electron Transfer Reactions in a Porphyrin-Viologen Complex: Observation of S_2 to S_1 Relaxation and Electron Transfer from the S_2 State / M. Andersson, J. Davidsson, L. Hammarström, J. Korppi-Tommola, T. Peltola // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – P. 3258–3262.
8. Feskov, S. V. Effect of high-frequency modes and hot transitions on free energy gap dependence of charge recombination rate / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – P. 11919–11925.
9. Fujitsuka, M. Electron Transfer from Axial Ligand to S_1 - and S_2 -Excited Phosphorus Tetraphenylporphyrin / M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, A. Inoue, T. Shiragami, M. Yasuda, T. J. Majima // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – P. 10574–10579.
10. Ionkin, V. N. Numerical simulations of ultrafast charge separation dynamics from second excited state of directly linked zinc-porphyrin-imide dyads and ensuing hot charge recombination into the first excited state / V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – P. 103–107.
11. Ivanov, A. I. Theory of non-thermal electron transfer / A. I. Ivanov, V. V. Potovoi // Chem. Phys. – 1999. – V. 247. – P. 245–259.
12. Kovalenko, S. A. Cooling dynamics of an optically excited molecular probe in solution from femtosecond broadband transient absorption spectroscopy / S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N. P. Ernsting // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 115. – P. 3256–3273.
13. LeGourrierec, D. Photoinduced electron transfer from a higher excited state of a porphyrin in a zinc porphyrin-ruthenium(II)-tris-bipyridine dyad / D. LeGourrierec, M. Andersson, J. Davidsson, E. Mukhtar, S. Sun, L. Hammarström // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 557–559.
14. Maroncelli, M. A simple interpretation of polar solvation dynamics / M. Maroncelli, V. P. Kumar, A. Papazyan // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 13–17.

15. Mataga, N. Internal conversion and vibronic relaxation from higher excited electronic state of porphyrins: femtosecond fluorescence dynamics studies / N. Mataga, Y. Shibata, H. Chosrowjan, N. Yoshida, A. Osuka // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 4001–4004.
16. Mataga, N. Ultrafast charge transfer and radiationless relaxations from higher excited state (S_2) of directly linked Zn-porphyrin (ZP)-acceptor dyads: investigations into fundamental problems of exciplex chemistry / N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, N. Yoshida // *Chem. Phys.* – 2003. – V. 295. – P. 215.
17. Mikhailova, V. A. Effect of relaxation of intramolecular high-frequency vibrational mode on nonthermal electron transfer probability. Stochastic point-transition approach / V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 4445–4451.
18. Rogozina, M. V. What factors control product yield in charge separation reaction from second excited state in zinc-porphyrin derivatives? / M. V. Rogozina, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 116. – P. 1159–1167.
19. Wallin, S. State-selective electron transfer in an unsymmetric acceptor-Zn(II) porphyrin-acceptor triad: toward a controlled directionality of electron transfer from the porphyrin S_2 and S_1 states as a basis for a molecular switch / S. Wallin, C. Monnereau, E. Blart, J.-R. Gankou, F. Odobel, L. Hammarström // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – P. 1709–1721.
20. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // *Chem. Phys.* – 1980. – V. 49. – P. 295–304.

REFERENCES

1. Ivanov A.I., Mihajlova V.A., Fes'kov S.V. Fotoinducirovannyj perenos elektrona na paramagnitnyj center [Photoinduced electron transfer to a paramagnetic center]. [*Russian Journal of Physical Chemistry A.*], 1997, vol. 71, pp. 1500–1504.
2. Ivanov A.I., Ionkin V.N., Fes'kov S.V. Uskorenie rekombinacii fotovozbuzhdennyh donorno-akceptornyh kompleksov vysokochastotnoi kolebatelnoi modoi [Acceleration of the recombination of photoexcited donor-acceptor complexes with a high-frequency vibrational mode]. [*Russian Journal of Physical Chemistry A.*], 2008, vol. 82, pp. 374–381.
3. Ivanov A.I., Mihajlova V.A. Vlijanie raspada produktov na verojatnost netermicheskikh perehodov v reakcijah perenosa zarjada [The influence of product decomposition on the probability of nonthermal transitions in charge transfer reactions]. [*Russian Journal of Physical Chemistry B.*], 2008, vol. 27, pp. 5–12.
4. Ivanov A.I., Mihajlova V.A. Kinetica bystryh fotohimicheskikh reakcij razdelenija i rekombinacii zarjadov [Kinetics of fast photochemical charge separation and charge recombination reactions]. [*Russian Chemical Reviews*], 2010, vol. 79, pp. 1139–1163.
5. Rogozina M.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Modelirovanie kinetiki sverhbystrogo razdelenija i rekombinacii zarjadov v vozbuzhdennyh cink-porfirinah [Modeling the kinetics of ultrafast charge separation and charge recombination in excited zinc-porphyrins derivatives]. *Vestnik VolGU. Ser. 1, Matematika. Fizika* [Journal of Volgograd State University, series 1, Mathematics. Physics], 2012, no 2, pp. 83–90.
6. Judanov V. V., Mihajlova V. A., Ivanov A. I. Vlijanie dielektricheskikh i relaksacionnyh harakteristic rastvoritelei na neravnovesnuju rekombinaciju zarjadov v vozbuzhdennyh donorno-akceptornyh kompleksah [The influence of dielectric and relaxation characteristics of solvents on the nonequilibrium charge recombination in excited donor-acceptor complexes]. *Vestnik VolGU. Ser. 1, Matematika. Fizika* [Journal of Volgograd State University, series 1, Mathematics. Physics], 2012, no. 1, pp. 98–105.
7. Andersson M., Davidsson J., Hammarstrom L., Korppi-Tommola J., Peltola T. Photoinduced Electron Transfer Reactions in a Porphyrin-Viologen Complex: Observation of S_2 to S_1 Relaxation and Electron Transfer from the S_2 State. *The Journal of Physical Chemistry B.*, 1999, vol. 103, pp. 3258–3262.
8. Fes'kov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Effect of high-frequency modes and hot transitions on free energy gap dependence of charge recombination rate. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 2006, vol. 110, pp. 11919–11925.
9. Fujitsuka M., Cho D.W., Tojo S., Inoue A., Shiragami T., Yasuda M., Majima T.J. Electron Transfer from Axial Ligand to S_1 - and S_2 -Excited Phosphorus Tetraphenylporphyrin. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 2007, vol. 111, pp. 10574–10579.

10. Ionkin V.N., Ivanov A.I. Numerical simulations of ultrafast charge separation dynamics from second excited state of directly linked zinc-porphyrin-imide dyads and ensuing hot charge recombination into the first excited state. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 2009, vol. 113, pp. 103–107.

11. Ivanov A.I., Potovoi V.V. Theory of non-thermal electron transfer. *Chemical Physics*, 1999, vol. 247, pp. 245–259.

12. Kovalenko S.A., Schanz R., Hennig H., Ernsting N.P. Cooling dynamics of an optically excited molecular probe in solution from femtosecond broadband transient absorption spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, pp. 3256–3273.

13. LeGourrierec D., Andersson M., Davidsson J., Mukhtar E., Sun S., Hammarström L. Photoinduced electron transfer from a higher excited state of a porphyrin in a zinc porphyrin-ruthenium(II)-tris-bipyridine dyad. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 1999, vol. 103, pp. 557–559.

14. Maroncelli M., Kumar V.P., Papazyan A. A simple interpretation of polar solvation dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, pp. 13–17.

15. Mataga N., Shibata Y., Chosrowjan H., Yoshida N., Osuka A. Internal conversion and vibronic relaxation from higher excited electronic state of porphyrins: femtosecond fluorescence dynamics studies. *The Journal of Physical Chemistry B.*, 2000, vol. 104, pp. 4001–4004.

16. Mataga N., Taniguchi S., Chosrowjan H., Osuka A., Yoshida N. Ultrafast charge transfer and radiationless relaxations from higher excited state (S_2) of directly linked Zn-porphyrin (ZP)-acceptor dyads: investigations into fundamental problems of exciplex chemistry. *Chemical Physics*, 2003, vol. 295, p. 215–218.

17. Mihajlova V.A., Ivanov A.I. Effect of relaxation of intramolecular high-frequency vibrational mode on nonthermal electron transfer probability. Stochastic point-transition approach. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 2007, vol. 111, pp. 4445–4451.

18. Rogozina M.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. What factors control product yield in charge separation reaction from second excited state in zinc-porphyrin derivatives? *The Journal of Physical Chemistry A.*, 2012, vol. 116, pp. 1159–1167.

19. Wallin S., Monnereau C., Blart E., Gankou J.-R., Odobel F., Hammarström L. State-selective electron transfer in an unsymmetric acceptor-Zn(II) porphyrin-acceptor triad: toward a controlled directionality of electron transfer from the porphyrin S_2 and S_1 states as a basis for a molecular switch. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 2010, vol. 114, pp. 1709–1721.

20. Zusman L.D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents. *Chemical Physics*, 1980, vol. 49, pp. 295–304.

INFLUENCE OF REACTANT AND PRODUCT DECAYS ON HOT VELECTRON TRANSFER KINETICS

Mikhailova Valentina Alexandrovna

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor, Department of Theoretical Physics and Wave Phenomena,
Volgograd State University
mixailova_va@mail.ru
Prospect Universitetskij, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Mikhailova Elena Alexandrovna

Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor, Department of Theoretical Physics and Wave Phenomena,
Volgograd State University
mixailova_ea@mail.ru
Prospect Universitetskij, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. The effect of intramolecular vibrational relaxation of the reactants and products on the hot charge recombination kinetics of excited donor-acceptor complexes in polar solvents has been investigated within the framework of the stochastic approach.

The model considered involves the excited electron-vibrational state formation by the pump pulse and accounts for the reorganization of an intramolecular high-frequency vibrational mode. This leads to a manifold of the product (reactant) states divided by a gap equal to the high-frequency vibrational quantum instead of the single product (reactant) state. For a quantitative description of the influence of vibrational relaxation of reactant and product states on the charge transfer kinetics we use the two-level approximation, considering only two states: the state of the donor-acceptor complex with separate charges produced by the electron transfer from second electronically excited state (reactant), and the first electronically excited state (product), populated due hot transition.

An analytical expression for the hot electronic transition probability, considering both the reactant and products decays is received. To find this expression we apply method based on the term linearization in the vicinity of their crossing. The hot electronic transition probability depends on factors that take into account the decay of reactants and products. It is converted to the well-known expression in the limit, when the decay of the reactants and products available. Numerical calculations have shown that at the hot stage the electron transfer reaction can be accelerated and slowed down because of the vibrational relaxation of the reactants and products.

Key words: charge recombination, photoinduced reaction electron transfer, intramolecular vibrational relaxation, donor-acceptor complex.