



УДК 544.22
ББК 24.5

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЫХОД ТЕРМАЛИЗОВАННЫХ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ ИЗ ВТОРОГО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОИЗВОДНЫХ ЦИНК-ПОРФИРИНОВ ¹

М.В. Рогозина, В.Н. Ионкин, А.И. Иванов

Для исследования влияния динамических характеристик растворителя на кинетику разделения зарядов из второго синглетного возбужденного состояния и последующей рекомбинации в первое синглетное возбужденное и основное состояния производных Zn(II)-порфирина был выполнен ряд численных исследований в рамках обобщенного стохастического подхода. В анализе использовались динамические параметры раствора диметилформамида (*DMF*). Использование реалистичной модели, включающей до 10 высокочастотных мод, позволило получить количественный фитинг кинетики населенности состояния с разделенными зарядами производных Zn(II)-порфирина, ковалентно связанных с нафталинимидом, в растворе *DMF*. Полученная кривая населенности состояния с разделенными зарядами воспроизводит все экспериментально наблюдаемые особенности. Установлены закономерности влияния динамических характеристик растворителя на выход термализованных продуктов реакции.

Ключевые слова: фотоиндуцированный перенос электрона, нетермические переходы, релаксация растворителя, многоканальная стохастическая модель, внутримолекулярная реорганизация.

Введение

Современная лазерная техника позволяет генерировать импульсы длительностью в несколько фемтосекунд в достаточно широком диапазоне частот, что позволяет исследовать динамику фотоиндуцированных превращений молекул в реальном времени. Недавно появились исследования переноса заряда с участием высших возбужденных электронных состояний (см.: [13–16; 19]). В этих экспериментах в качестве объектов исследования выступали производные цинк-порфиринов, что обусловлено двумя причинами: относительно большим временем жизни второго возбужденного состояния S_2 (1–3 пс) и большим дипольным моментом перехода между состояниями S_2 и S_0 (основное состояние). Эти исследования показали возможность создания молекулярных переключателей [19], которые могут быть использованы в качестве элементов молекулярной электроники. Были синтезированы триады, включающие молекулу цинк-порфирина и два акцептора, ковалентно связанные с ним и находящиеся на противоположных сторонах порфиринового кольца. Параметры акцепторов удалось подобрать так, что первое возбужденное состояние S_1 тушилось переносом электрона на один акцептор, а состояние S_2 – на другой [19]. В такой системе можно управлять направлением переноса заряда, варьируя длину волны возбуждающего импульса и заселяя состояние S_1 , либо S_2 .

Целью данной работы является исследование влияния динамических свойств растворителя на кинетику разделения зарядов из второго возбужденного состояния и последующей рекомбинации в первое возбужденное и основное состояния производных цинк-порфиринов в рамках обобщенной стохастической модели и выявление растворителей, в которых разделение зарядов происходит с максимальной эффективностью.

1. Модель

Для описания сверхбыстрого разделения зарядов из второго возбужденного состояния и последующей рекомбинации зарядов в первое возбужденное и основное состояния используется минимальная модель, включающая четыре электронных состояния: основное состояние $|S_0\rangle$, первое и второе синглетные возбужденные состояния, $|S_1\rangle$, $|S_2\rangle$, соответственно, и состояние с разделенными зарядами, $|CS\rangle$ (рис. 1). Эта модель, за исключением некоторых изменений, была ранее детально описана в работе [10]. Таким образом, мы только в общих чертах представим обозначения, используемые в дальнейшем.

Диабатические поверхности свободной энергии электронных состояний в терминах координат реакции Q_i (i -я координата соответствует i -й моде среды) могут быть записаны как [5; 10]:

$$U_{S_2} = e \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{4E_{ri}},$$

$$U_{CS}^{(n)} = e \sum_{i=1}^N \frac{(Q_i - 2E_{ri})^2}{4E_{ri}} + DG_{CS} + e \sum_a n_a \hbar W_a,$$

$$U_{S_1}^{(m)} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{4E_{ri}} + \Delta G_{S_1 S_2} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha},$$

$$U_{S_0}^{(l)} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{4E_{ri}} + \Delta G_{S_0 S_2} + \sum_{\alpha} l_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha},$$

где Ω_{α} ($\alpha = 0, 1, 2, \dots, M$) – частота α -й внутримолекулярной колебательной моды;
 $n_{\alpha}, m_{\alpha}, l_{\alpha}$ ($n_{\alpha}, m_{\alpha}, l_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots$) – квантовые числа α -й колебательной моды в состояниях $|CS\rangle$, $|S_1\rangle$ и $|S_0\rangle$, соответственно;
 ΔG_{CS} – свободная энергия реакции разделения зарядов из второго возбужденного состояния;
 $DG_{S_1 S_2}$ и $DG_{S_0 S_2}$ – разности свободных энергий между первым и вторым и между основным и вторым возбужденным состояниями, соответственно.

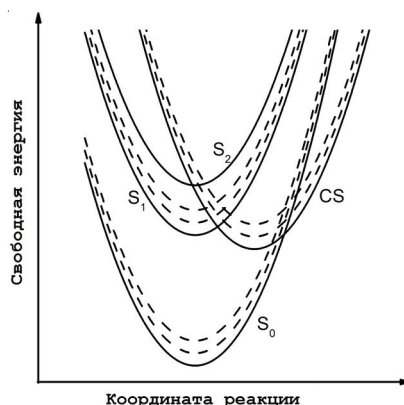


Рис. 1. Термы второго S_2 , первого S_1 возбужденных и основного S_0 электронных состояний и состояния с переносом заряда CS . Пунктиром изображены колебательные подуровни электронных состояний

Для описания временной эволюции системы применяется стохастический подход [3], обобщенный на случай многоуровневой системы [6; 20]. Этот подход применим для моделирования динамики разделения и последующей рекомбинации зарядов, когда вероятность горячего переноса электрона является значительной. Следует также отметить, что поскольку рекомбинация в S_0 протекает на временах десятков пикосекунд, а время колебательной релаксации лежит в фемтосекундной области [12], то считаем, что переход $CS \rightarrow S_0$ протекает только из основного колебательного состояния CS . В рамках этого подхода временная эволюция системы описывается системой дифференциальных уравнений для функций распределения по координатам реакции [3; 20]:

$$\frac{\partial r_{S_2}^{(n)}}{\partial t} = \hat{L}_S r_{S_2} - e_n k_n^{CS} (r_{S_2} - r_{CS}^{(n)}) - k_{IC} r_{S_2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial r_{CS}^{(n)}}{\partial t} = \hat{L}_{CS} r_{CS}^{(n)} + k_n^{CS} (r_{S_2} - r_{CS}^{(n)}) - e_m k_{nm}^{CR} (r_{CS}^{(n)} - r_{S_1}^{(m)}) - d_{n0} e_l k_l r_{CS}^{(0)} + e_a \frac{1}{\tau_{va}^{(n_a+1)}} r_{CS}^{(n_a)} - e_a \frac{1}{\tau_{va}^{(n_a)}} r_{CS}^{(n)}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_{S_1}^{(m)}}{\partial t} = \hat{L}_S \rho_{S_1}^{(m)} - \sum_m k_{nm}^{CR} (\rho_{S_1}^{(m)} - \rho_{CS}^{(n)}) + \delta_{mm^*} k_{IC} \rho_{S_2} + \sum_\alpha \frac{1}{\tau_{va}^{(m_\alpha+1)}} \rho_{S_1}^{(m_\alpha)} - \sum_\alpha \frac{1}{\tau_{va}^{(m_\alpha)}} \rho_{S_1}^{(m)}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial r_{S_0}^{(l)}}{\partial t} = \hat{L}_S r_{S_0}^{(l)} + e_l k_l r_{CS}^{(0)} + e_a \frac{1}{\tau_{va}^{(l_a+1)}} r_{S_0}^{(l_a)} - e_a \frac{1}{\tau_{va}^{(l_a)}} r_{S_0}^{(l)}, \quad (4)$$

где $r_{S_2}(Q, t)$ – функция распределения во втором возбужденном состоянии;

$r_{S_1}^{(m)}(Q, t)$ – на m -м подуровне первого возбужденного состояния;

$r_{S_0}^{(l)}(Q, t)$ – на l -м подуровне основного состояния;

$\rho_{CS}^{(n)}(Q, t)$ – на n -м подуровне состояния с разделенными зарядами;

m^* – изоэнергетический с U_{S_2} подуровень первого возбужденного состояния;

k_{IC} – скорость внутренней конверсии;

Q – обозначает вектор с компонентами Q_1, Q_2, \dots, Q_n ;

\hat{L}_{CS} и \hat{L}_S – операторы Смолуховского, описывающие диффузию по термам U_{CS} и $U_{S_2}, U_{S_1}, U_{S_0}$ соответственно:

$$\hat{L}_{CS} = e \sum_{i=1}^N \frac{1}{t_i} \left(\frac{\partial}{\partial Q_i} + (Q_i - 2E_{ri}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right)$$

$$\hat{L}_S = e \sum_{i=1}^N \frac{1}{t_i} \left(\frac{\partial}{\partial Q_i} + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right)$$

$\langle Q_i^2 \rangle = 2E_{ri} k_B T$ – дисперсия равновесного распределения по i -й координате; k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Здесь предположено, что инерционная компонента релаксации среды может быть заменена дебаевской. Обоснование такой замены дано в работах [1; 2].

Зусмановские скорости переходов $k_n^{CS} = k_n^{CS}(Q)$, $k_{nm}^{CR} = k_{nm}^{CR}(Q)$ и $k_l = k_l(Q)$ – между термами U_{S_2} и $U_{CS}^{(n)}$, между $U_{CS}^{(n)}$ и $U_{S_1}^{(m)}$ и между $U_{CS}^{(0)}$ и $U_{S_0}^{(l)}$ соответственно. В случае реакции разделения зарядов и рекомбинации в основное состояние Зусмановские скорости определяются выражениями:

$$k_n^{CS} = \frac{2pV_n^2}{h} d_{nS_2}^{\#} U_{S_2} - U_{CS}^{(n)} \quad V_n^2 = V_{CS}^2 F_n,$$

$$F_n = \sum_a \frac{(s_a^{(CS)})^{n_a} e^{-s_a^{(CS)}}}{n_a!}, \quad S_a^{(CS)} = \frac{E_{rva}^{(CS)}}{\hbar W_a},$$

$$k_l = \frac{2pV_l^2}{h} d_{lS_0}^{\#} U_{S_0}^{(l)} - U_{CS}^{(0)} \quad V_l^2 = V_{CR_0}^2 F_l,$$

$$F_l = \prod_a \frac{(S_a^{(CR_0)})^{l_a} e^{-S_a^{(CR_0)}}}{l_a!}, S_a^{(CR_0)} = \frac{E_{rv\alpha}^{(CR_0)}}{\hbar W_a}$$

Для электронных переходов между состояниями CS и S_1 выражения для скоростей принимают более общий вид

$$k_{nm}^{CR} = \frac{2pV_{nm}^2}{\hbar} d_{\frac{CS}{S_1}}^{(n)} U_{CS}^{(n)} - U_{S_1}^{(m)} \frac{V_{nm}^2}{\hbar}, V_{nm}^2 = V_{CR}^2 F_{nm},$$

$$F_{nm} = \prod_a \exp\{-S_a^{CR}\} n_a! m_a! \left[\sum_{r=0}^{\min(n_a, m_a)} \frac{(-1)^{n_a-r} (\sqrt{S^{(CR)}})^{n_a+m_a-2r}}{r!(n_a-r)!(m_a-r)!} \right]^2, S_a^{(CR)} = \frac{E_{rv\alpha}^{(CR)}}{\hbar \Omega_a},$$

где V_{CS} , V_{CR} , V_{CR_0} – электронные матричные элементы переходов $S_2 \rightarrow CS$ и $CS \rightarrow S_1$, $CS \rightarrow S_0$, F_{nm} , S_a и $E_{rv\alpha}$ – факторы Франка-Кондона, Хуанга-Рис и энергия реорганизации a -й высокочастотной колебательной моды, соответственно. Индексы (CS) и (CR) соответствуют процессам разделения и рекомбинации зарядов.

Здесь предполагается одноквантовый механизм релаксации высокочастотной моды, в котором рассматриваются только переходы между соседними колебательными состояниями $n_\alpha \rightarrow n_\alpha - 1$, протекающие с константой скорости $1/t_{va}^{(n_\alpha)}$. Зависимость времени релаксации от номера колебательного состояния имеет вид $t_{va}^{(n_\alpha)} = t_{va}^{(1)} / n_\alpha$ [11].

Для формулировки начальных условий учтем, что возбуждение $|S_0\rangle \rightarrow |S_2\rangle$ не сопровождается значительным перераспределением заряда. Поскольку длина волны возбуждающего импульса, используемого в экспериментах, близка к красной границе полосы поглощения $|S_0\rangle \rightarrow |S_2\rangle$, то естественно считать, что высокочастотная колебательная мода после перехода оказывается в основном состоянии. С учетом этого начальные условия имеют вид:

$$r_{S_2}^{(n)}(\mathbf{Q}, t=0) = \prod_i \frac{1}{\sqrt{2p \langle Q_i^2 \rangle}} \exp\left\{ \frac{Q_i}{\sqrt{2 \langle Q_i^2 \rangle}} \right\} \quad (5)$$

$$r_{CS}^{(n)}(\mathbf{Q}, t=0) = 0, r_{S_1}^{(m)}(\mathbf{Q}, t=0) = 0, r_{S_0}^{(l)}(\mathbf{Q}, t=0) = 0, n, m, l = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

Система дифференциальных уравнений (1)–(4) с начальными условиями (5), (6) решалась численно с использованием ранее разработанных методов броуновского моделирования [4; 6; 7].

2. Численное моделирование кинетики населенности состояния CS

В этом разделе выполнен количественный фитинг кинетики населенности состояния CS , измеренной в работе [19] для Zn(II)-порфирина, ковалентно связанного с нафталинимидом в DMF (см. рис. 2). Параметры: $\Delta G_{S_1 S_2} = -0,8$ эВ, $\Delta G_{S_2 S_0} = -2,9$ эВ, $\Delta G_{CS} = -1,025$ эВ были определены ранее в работе [19]. Динамические параметры растворителя DMF : $x_1 = 0,508$, $x_2 = 0,453$, $x_3 = 0,039$, $\tau_1 = 0,217$ пс, $\tau_2 = 1,70$ пс, $\tau_3 = 29,1$ пс были измерены в работе [8]. Время релаксации внутримолекулярной высокочастотной колебательной моды предполагается равным $\tau_v^{(1)} = 0,05$ пс [12].

Ранее было показано, что при условии $E_{rv} = \sum_\alpha E_{rv\alpha} = \text{const}$ и $M = \text{const}$ скорость переноса заряда слабо зависит от спектральной плотности [9]. Это означает, что в качестве хорошего приближения для любого донорно-акцепторного комплекса можно использовать универсальную спектральную плотность, включающую 5–10 высокочастотных колебательных мод. При переходе от одного комплекса к другому изменяется только значение полной энергии реорганизации E_{rv} . Значения $E_{rv\alpha}$ и $\hbar W_a$, используемые в расчетах, приведены в таблице 1. Наилучший фитинг, пред-

ставленный на рисунке 2, был получен при следующих значениях варьируемых параметров: $E_{rm} = 0,935$ эВ, $E_{rv} = 0,60$ эВ, $V_{CS} = 0,033$ эВ, $V_{CR} = 0,05$ эВ, $V_{CR0} = 0,0015$ эВ.

Таблица 1

Параметры высокочастотных колебательных мод для переноса заряда

α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\hbar\Omega_\alpha$	0,0558	0,0672	0,0744	0,1188	0,1602	0,1722	0,1782	0,1922	0,1947	0,2755
$E_{rv\alpha}$, эВ	0,0126	0,0017	0,0034	0,0162	0,0673	0,0284	0,0380	0,2553	0,0263	0,1509

Рассчитанная кинетика населенности состояния CS , показанная на рисунке 2, воспроизводит все особенности кинетики, наблюдаемой в эксперименте [19]: (I) два максимума на коротких временах (100 фс) и больших временах (несколько десятков пс); (II) значения населенностей на малых временах (первый максимум): $P_{\max}^{теор} = 0,152$ ($P_{\max}^{эксп} = 0,16$); на больших временах: $P_{long}^{теор}(t = 100 \text{ пс}) = 0,20$, $P_{long}^{эксп}(t = 100 \text{ пс}) = 0,19$; (III) глубина провала между максимумами.

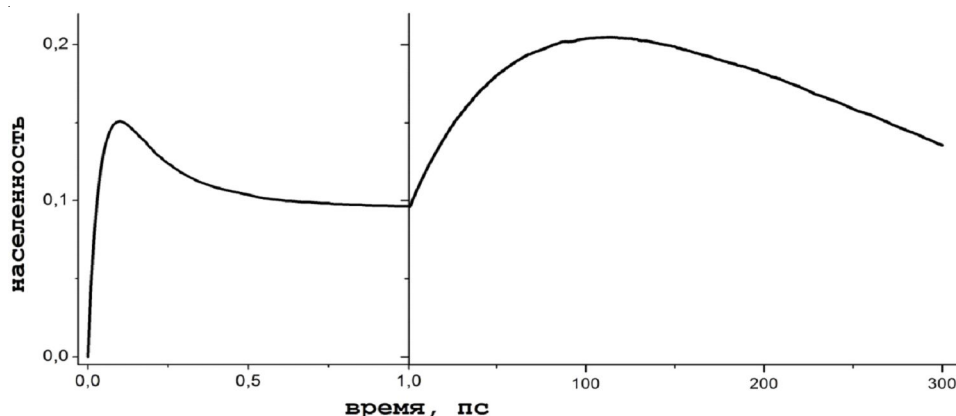


Рис. 2. Кинетика населенности состояния CS для $Zn(II)$ -порфирина-нафталинимида в DMF . Используются разные масштабы шкалы на интервалах до одной пикосекунды и для 1–300 пс

Следует отметить, что задачей исследования было получить кривую, которая бы не только воспроизводила особенности поведения кинетики состояния CS , описанной в [19], но и характеризующие ее константы времени были максимально близки к экспериментальным данным. Приведем значения экспериментально определенных времен [19] разделения $\tau_{ET1} = 170$ пс и рекомбинации $\tau_{CR1} = 38$ пс зарядов после возбуждения в состояние S_1 , а также времени распада состояния S_2 $\tau_{ET2} = 0,4$ пс.

Полученные в рамках данной модели времена $\tau_{ET1} = 261$ пс, $\tau_{CR1} = 85$ пс, $\tau_{ET2} = 0,303$ пс несколько отличаются от определенных экспериментально [19]. Это разногласие может быть связано как с неточностью определения экспериментальных данных, так и с не наилучшим подбором варьируемых параметров.

Одной из причин может являться неточность определения экспериментальных значений динамических характеристик растворителя. Следует отметить, что в настоящее время точность измерений времени релаксации растворителей остается достаточно низкой. По данным различных авторов, результаты могут отличаться в два и более раз. Например, в работе [17] для ацетонитрила даны значения инерционной и диффузионной компонент времени релаксации $\tau_1 = 190$ фс, $\tau_2 = 500$ фс, соответственно, тогда как в работе [8]: $\tau_1 = 89$ фс, $\tau_2 = 630$ фс.

Далее на рисунке 3 приведены результаты численного моделирования, демонстрирующие влияние τ_2 , определяемое вязкостью растворителя, и времени релаксации инерционной моды τ_1 на выход термализованных продуктов из S_2 .

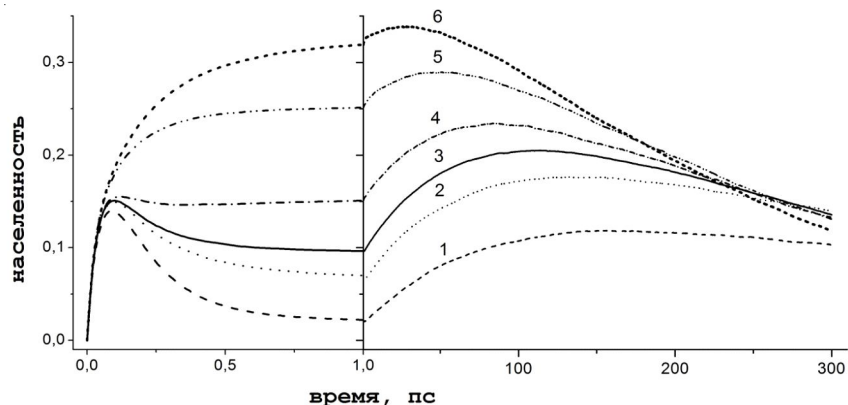


Рис. 3. Кинетики населенности состояния *CS* для Zn(II)-порфирина-нафталинимида в *DMF*. Параметры такие же, как и на рисунке 2, за исключением τ_1 и τ_2 . Значения τ_1 и τ_2 и соответствующие им значения времени

τ_{ET2} :

- (1) $\tau_1 = 1,085$ пс, $\tau_2 = 1,70$ пс: $\tau_{ET2} = 0,4$ пс;
- (2) $\tau_1 = 0,217$ пс, $\tau_2 = 8,5$ пс: $\tau_{ET2} = 0,318$ пс;
- (3) $\tau_1 = 0,217$ пс, $\tau_2 = 1,70$ пс: $\tau_{ET2} = 0,303$ пс;
- (4) $\tau_1 = 0,217$ пс, $\tau_2 = 0,57$ пс: $\tau_{ET2} = 0,277$ пс;
- (5) $\tau_1 = 0,072$ пс, $\tau_2 = 1,70$ пс: $\tau_{ET2} = 0,262$ пс;
- (6) $\tau_1 = 0,072$ пс, $\tau_2 = 0,57$ пс: $\tau_{ET2} = 0,244$ пс

Из рисунка 3 видно, что при увеличении значения τ_1 или τ_2 величины обоих максимумов уменьшаются. Кроме того, положение второго максимума смещается вправо по координатной оси, и первый максимум становится более выраженным. С уменьшением времени релаксации τ_1 или τ_2 выход продуктов при $t = 1$ пс возрастает. При одновременном уменьшении времени релаксации инерционной компоненты в 3 раза, а диффузионной в 5, первый максимум исчезает, величина же второго максимума возрастает и смещается по координатной оси влево (выход термализованного состояния увеличивается). Сильная зависимость кинетики от динамических характеристик растворителя указывает на то, что рассматриваемые реакции разделения и рекомбинации зарядов протекают в режиме, близком к раствору-контролируемому. При этом раствору-контролируемый предел еще не достигнут, поскольку сохраняется зависимость констант скоростей от электронных матричных элементов переходов (на рисунках не показана зависимость скоростей от электронных матричных элементов переходов).

Заключение

Полученный ранее полуколичественный фитинг кинетики населенности состояния с разделенными зарядами (*CS*) для Zn(II)-порфирина, ковалентно связанного с нафталинимидом в *DMF* [18], был улучшен благодаря использованию более реальной модели с десятью высокочастотными колебательными модами. Рассчитанная кинетика населенности состояния *CS* количественно воспроизводит все особенности кинетики, наблюдаемой в эксперименте.

Полученные результаты показывают, что уменьшение времен релаксации растворителя сопровождается ростом населенности состояния *CS*. Это означает, что наибольший выход термализованных продуктов реакции разделения зарядов из второго возбужденного состояния достигается в растворителях с наименьшей вязкостью.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.740.11.0374) и РФФИ (грант 11-03-00736).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кичигина, А. О. Влияние инерционной компоненты релаксации среды на кинетику «горячих» переходов / А. О. Кичигина, А. И. Иванов // *Химическая физика (РАН)*. – 2012. – Т. 31. – С. 3–8.
2. Кичигина, А. О. Проявление инерционной компоненты релаксации среды в кинетике горячих переходов / А. О. Кичигина, А. И. Иванов // *Вестн. ВолГУ. Сер. 1, Мат. Физ.* – 2011. – Вып. 15. – С. 102–109.
3. Bagchi, B. Interplay between ultrafast polar solvation and vibrational dynamics in electron transfer reactions: role of high-frequency vibrational modes / B. Bagchi, N. Gayathri // *Advances in Chemical Physics*. – 1999. – V. 107. – P. 1–80.
4. Fedunov, R. G. Effect of the excitation pulse carrier frequency on the ultrafast charge recombination dynamics of donor-acceptor complexes: stochastic simulations and experiments / R. G. Fedunov, S. V. Feskov, A. I. Ivanov, O. Nicolet, S. Pagès, E. Vauthey // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – P. 3643–3656.
5. Feskov S. V. Effect of high-frequency modes and hot transitions on free energy gap dependence of charge recombination / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A*. – 2006. – V. 110. – P. 11919–11925.
6. Feskov, S. V. Solvent and spectral effects in the ultrafast charge recombination dynamics of excited donor-acceptor complexes / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov, H. Hagemann, E. Vauthey // *J. Phys. Chem. A*. – 2008. – V. 112. – P. 594–601.
7. Gladkikh, V. Hot recombination of photogenerated ion pairs / V. Gladkikh, A. I. Burshtein, S. V. Feskov, A. I. Ivanov, E. Vauthey // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 244510–1–244510–11.
8. Horng, M. L. Subpicosecond measurements of polar solvation dynamics: coumarin 153 revisited / M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 17311–17337.
9. Ionkin, V. N. Independence of the rate of the hot charge recombination in excited donor-acceptor complexes from the spectral density of high-frequency vibrations / V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *Chem. Phys.* – 2009. – V. 360. – P. 137–140.
10. Ionkin, V. N. Numerical simulations of ultrafast charge separation dynamics from second excited state of directly linked Zn-porphyrin-imide dyads and ensuing hot charge recombination into first excited state / V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – V. 113. – P. 103–107.
11. Ivanov, A. I. Acceleration of the Recombination of Photoexcited Donor-Acceptor Complexes with a High-Frequency Vibrational Mode / A. I. Ivanov, V. N. Ionkin, S. V. Feskov // *Rus. J. Phys. Chem. A*. – 2008. – V. 82. – P. 374–381.
12. Kovalenko, S. A. Photoinduced electron transfer in bianthryl and cyanobianthryl in solution: the case for a high-frequency intramolecular reaction coordinate / S. A. Kovalenko, J. L. P. Lustres, N. P. Ernsting, W. Rettig // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – V. 107. – P. 10228–10232.
13. Mataga, N. First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy Gap Law in Intramolecular Charge Separation from S_2 Excited State of Directly Linked Porphyrin-Imide Dyads and Its Solvent-Polarity Dependencies / N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata, N. Yoshida, A. Osuka, T. Kikuzava, T. Okada // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 12422–12423.
14. 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.
15. Mataga, N. Ultrafast charge transfer and radiationless relaxation 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. 215–228.
16. Morandeira, A. Ultrafast Charge Recombination of Photogenerated Ion Pairs to an Electronic Excited State / A. Morandeira, L. Engeli, E. Vauthey // *J. Phys. Chem. A*. – 2002. – V. 106. – P. 4833–4837.
17. Passino, S. A. Three-Pulse Echo Peak Shift Studies of Polar Solvation Dynamics / S. A. Passino, Y. Nagasawa, G. R. Fleming // *J. Phys. Chem.* – 1997. – V. 101. – P. 725–731.
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.

**INFLUENCE OF SOLVENT VISCOSITY ON THERMAL PRODUCT
YIELD OF CHARGE SEPARATION FROM SECOND EXCITED STATE
IN ZINC-PORPHYRIN DERIVATIVES**

M.V. Rogozina, V.N. Ionkin, A.I. Ivanov

To investigate the effect of dynamic characteristics of a solvent on the kinetics of charge separation from the second singlet excited state and following charge recombination into the first singlet excited and ground states of Zn-porphyrin derivatives the set of numerical simulations in the framework of the generalized stochastic point-transition approach has been performed. In the analysis the dynamic parameters of dimethylformamide (*DMF*) solvent have been used. The usage of a realistic model considering up to 10 high-frequency modes have allowed us to get an quantitative fitting to the kinetics of the charge-separated state population of Zn(II)-porphyrine covalently linked to naphthaleneimide in *DMF* solvent. Calculated population kinetics of the charge-separated state reproduces all the experimentally observed features. Regularities of the effect of solvent dynamic characteristics on the yield of thermalized reaction products have been stated.

Key words: *photoinduced electron transfer, nonthermal transitions, solvent relaxation, multichannel stochastic model, intramolecular reorganization.*