



УДК 544.522
ББК 24.5

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД СОСТОЯНИЯ С РАЗДЕЛЕННЫМИ ЗАРЯДАМИ В ПРОИЗВОДНЫХ ЦИНК-ПОРФИРИНА, ВОЗБУЖДЕННЫХ В СОСТОЯНИЕ S_2 ¹

Рогозина Марина Викторовна

Кандидат физико-математических наук,
ассистент кафедры теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
marinkarogozina@yandex.ru, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Иванов Анатолий Иванович

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
Anatoly.Ivanov@volsu.ru, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В работе представлено теоретическое исследование кинетики сверхбыстрого фотоиндуцированного внутримолекулярного разделения зарядов из второго возбужденного синглетного состояния в супрамолекулярной диаде Zn-порфирин-амино нафталин диимид в растворе толуола. Используется многоканальная стохастическая модель, включающая четыре электронных состояний (первое и второе синглетные возбужденные состояния, основное состояние и состояние с разделенными зарядами), а также их колебательные подуровни. Перенос электрона из второго возбужденного состояния приводит к образованию состояния с разделенными зарядами, в котором растворитель и внутримолекулярные колебательные моды далеки от равновесия. Параллельно с релаксацией этого состояния протекает эффективная горячая рекомбинация зарядов в первое возбужденное состояние, которое в свою очередь распадается с повторным образованием состояния с разделенными зарядами. Эта последовательность переходов приводит к двугорбой кинетической кривой населенности состояния с разделенными зарядами, наблюдаемой экспериментально. Здесь эта кинетическая кривая воспроизведена теоретически и выявлена зависимость выхода ионного состояния от параметров внутримолекулярной низкочастотной моды.

Ключевые слова: фотоиндуцированный перенос электрона, высшие возбужденные состояния, внутримолекулярная релаксация, релаксация растворителя, многоканальная стохастическая модель.

Введение

Современная лазерная техника позволяет генерировать импульсы длительностью в несколько десятков фемтосекунд в достаточно широком диапазоне частот, что позволяет исследовать динамику фотоиндуцированных превращений молекул в реальном времени. Исследования переноса заряда с участием высших возбужденных электронных состояний выявили их характерную особенность: высокоэффективную рекомбинацию горячего состояния с разделенными зарядами в первое возбужденное состояние, которое в свою очередь может распадаться с повторным образованием состояния с разделенными зарядами [14; 16; 20]. Наиболее ярко эта последовательность переходов проявляется в характерной двугорбой кинетической кривой населенности состояния с разделенными зарядами, наблюдаемой экспериментально.

Такая последовательность переходов, включая горячие переходы, может быть количественно описана [12] в рамках многоканальной стохастической модели [7; 8; 15; 21; 23]. Эта модель позволила воспроизвести кинетику населенности состояний S_1 и S_2 для ряда ковалентно-связанных Zn-порфирин-имидных диад в растворе тетрагидрофурана, опубликованных в работе [14]. Позже модель была применена для моделирования кинетики населенности состояния с разделенными зарядами [3; 4; 18; 19]. Результаты такого моделирования [18] количественно воспроизводят характерные особенности экспериментальной двугорбой кинетической кривой состояния с разделенными зарядами для Zn (II)-порфирин-нафталин-имида в растворе диметилформамида, которая была ранее измерена в работе [20]. Эти исследования не ответили на вопрос, можно ли использовать стохастическую модель для моделирования кинетики в неполярной среде.

Целью данной работы является воспроизведение двугорбой кинетической кривой населенности состояния с разделенными зарядами, наблюдаемой экспериментально, исследование влияния динамических свойств медленной внутримолекулярной моды на выход ионного состояния для диады Zn-порфирин-аминонафталин-диимид в растворе толуола в рамках обобщенной стохастической модели.

1. Модель сверхбыстрого разделения зарядов из второго возбужденного состояния и последующей рекомбинации зарядов в первое возбужденное и основное состояния

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), первое и второе синглетные возбужденные состояния (S_1 , S_2) соответственно и состояние с разделенными зарядами (CS) (рис. 1).

Функция релаксации растворителя $X(t)$ имеет вид:

$$X(t) = \sum_{i=1}^N x_i e^{-t/\tau_i}, \quad (1)$$

где $x_i = E_{ri} / E_{rm}$; τ_i и E_{ri} – вес, время релаксации и энергия реорганизации i -й моды среды соответственно; $E_{rm} = \sum E_{ri}$; N – число мод растворителя.

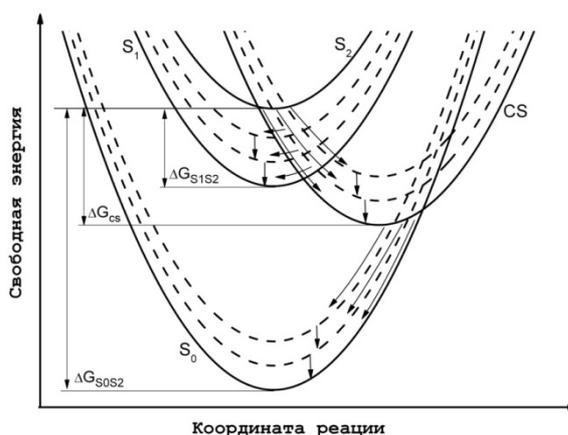


Рис. 1. Профили поверхностей свободной энергии основного S_0 , первого S_1 и второго S_2 возбужденных состояний, а также состояния с разделенными зарядами CS .

Пунктирные линии – колебательные подуровни CS , S_1 и S_0 состояний.

Электронные переходы происходят на перекрестках всех подуровней

Диабатические поверхности свободной энергии электронных состояний в терминах координат реакции Q_i (i -я координата соответствует i -й моде среды) могут быть записаны в виде [5; 7]:

$$U_{S2} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{4E_{ri}}, \quad (2)$$

$$U_{CS}^{\vec{n}} = \sum_{i=1}^N \frac{(Q_i - 2E_{ri})^2}{4E_{ri}} + \Delta G_{CS} + \sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha}, \quad (3)$$

$$U_{S1}^{\vec{m}} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{4E_{ri}} + \Delta G_{S1S2} + \sum_{\alpha=1}^M m_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha}, \quad (4)$$

$$U_{S0}^{\vec{l}} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{4E_{ri}} + \Delta G_{S0S2} + \sum_{\alpha=1}^M l_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha}, \quad (5)$$

где Ω_{α} и $n_{\alpha}, m_{\alpha}, l_{\alpha}$ ($n_{\alpha}, m_{\alpha}, l_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots$) – частота и квантовые числа α -й внутримолекулярной колебательной моды соответственно, M – количество внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод, индексы $\vec{n}, \vec{m}, \vec{l}$ обозначают набор квантовых чисел $\vec{n} = \{n_1, n_2, \dots, n_{\alpha}, \dots\}$, $\vec{m} = \{m_1, m_2, \dots, m_{\alpha}, \dots\}$, $\vec{l} = \{l_1, l_2, \dots, l_{\alpha}, \dots\}$, ΔG_{S0S2} – разность свободных энергий Гиббса между основным и вторым возбужденным состояниями.

В рамках стохастического подхода, обобщенного на случай многоуровневой системы, временная эволюция системы описывается системой дифференциальных уравнений (6)–(9). Этот подход применим для моделирования динамики разделения и последующей рекомбинации зарядов, когда вероятность горячего переноса электрона является значительной.

$$\frac{\partial \rho_{S_2}}{\partial t} = \hat{L}_S \rho_{S_2} - \sum_n k_{\rightarrow n}^{CS} \left(\rho_{S_2} - \rho_{CS}^{(\vec{n})} \right) - k_{IC} \rho_{S_2}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{CS}^{(\vec{n})}}{\partial t} = & \hat{L}_{CS} \rho_{CS}^{(\vec{n})} + k_{\rightarrow n}^{CS} \left(\rho_{S_2} - \rho_{CS}^{(\vec{n})} \right) - \sum_m k_{\rightarrow \rightarrow nm}^{CR} \left(\rho_{CS}^{(\vec{n})} - \rho_{S_1}^{(\vec{m})} \right) - \\ & - \delta_{\rightarrow n_0} \sum_l k_{\rightarrow l} \rho_{CS}^{(0)} + \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\nu\alpha}^{(n_{\alpha}+1)}} \rho_{CS}^{(\vec{n}_{\alpha})} - \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\nu\alpha}^{(n_{\alpha})}} \rho_{CS}^{(\vec{n})}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{S_1}^{(\vec{m})}}{\partial t} = & \hat{L}_S \rho_{S_1}^{(\vec{m})} - \sum_m k_{\rightarrow \rightarrow nm}^{CR} \left(\rho_{S_1}^{(\vec{m})} - \rho_{CS}^{(\vec{n})} \right) + \delta_{\rightarrow mm^*} k_{IC} \rho_{S_2} + \\ & + \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\nu\alpha}^{(m_{\alpha}+1)}} \rho_{S_1}^{(\vec{m}_{\alpha})} - \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\nu\alpha}^{(m_{\alpha})}} \rho_{S_1}^{(\vec{m})}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho_{S_0}^{(\vec{l})}}{\partial t} = \hat{L}_S \rho_{S_0}^{(\vec{l})} + k_{\rightarrow l} \rho_{CS}^{(0)} + \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\nu\alpha}^{(l_{\alpha}+1)}} \rho_{S_0}^{(\vec{l}_{\alpha})} - \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\nu\alpha}^{(l_{\alpha})}} \rho_{S_0}^{(\vec{l})}, \quad (9)$$

где $\rho_{S_2}(\mathbf{Q}, t)$ – функция распределения по координатам реакции во втором возбужденном состоянии; $\rho_{S_1}^{(\vec{m})}(\mathbf{Q}, t)$ – на \vec{m} -м подуровне первого возбужденного состояния; $\rho_{S_0}^{(\vec{l})}(\mathbf{Q}, t)$ – на \vec{l} -м подуровне основного состояния; $\rho_{CS}^{(\vec{n})}(\mathbf{Q}, t)$ – на \vec{n} -м подуровне состояния с разделенными зарядами; вектора \vec{n}_{α} , \vec{m}_{α} , \vec{l}_{α} обозначают набор квантовых чисел $\vec{n}_{\alpha} = \{n_1, n_2, \dots, n_{\alpha} + 1, \dots\}$, $\vec{m}_{\alpha} = \{m_1, m_2, \dots, m_{\alpha} + 1, \dots\}$, $\vec{l}_{\alpha} = \{l_1, l_2, \dots, l_{\alpha} + 1, \dots\}$, m^* – изоэнергетический с U_{S_2} подуровень первого возбужденного состояния; \hat{L}_S и \hat{L}_{CS} – операторы Смолуховского, описывающие диффузию по термам U_{S_2} , U_{S_1} , U_{S_0} и U_{CS} соответственно:

$$\hat{L}_S = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \left(1 + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right), \quad (10)$$

$$\hat{L}_{CS} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \left(1 + (Q_i - 2E_{ri}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right) \quad (11)$$

где $\langle Q_i^2 \rangle = 2E_{ri} k_B T$ – дисперсия равновесного распределения по i -й координате; k_{IC} – константа скорости внутренней конверсии перехода $S_2 \rightarrow S_1$. В этом случае инерционная компонента релаксации среды заменена дебаевской. Обоснование такой замены дано в работах [15; 16].

Зусмановские скорости переходов $k_{\rightarrow n}^{CS} = k_{\rightarrow n}^{CS}(\mathbf{Q})$, $k_{\rightarrow \rightarrow nm}^{CR} = k_{\rightarrow \rightarrow nm}^{CR}(\mathbf{Q})$ и $k_{\rightarrow l} = k_{\rightarrow l}(\mathbf{Q})$ – между термами U_{S_2} и $U_{CS}^{(\vec{n})}$, $U_{CS}^{(\vec{n})}$ и $U_{S_1}^{(\vec{m})}$, $U_{CS}^{(0)}$ и $U_{S_0}^{(\vec{l})}$ соответственно. Для реакций разделения зарядов и рекомбинации в основное состояние зусмановские скорости определяются выражениями:

$$\begin{aligned}
 k_{\vec{n}}^{CS} &= \frac{2\pi V_{\vec{n}}^2}{\hbar} \delta \left(U_{S_2} - U_{CS}^{(\vec{n})} \right), \quad V_{\vec{n}}^2 = V_{CS}^2 F_{\vec{n}}^{CS}, \\
 F_{\vec{n}}^{CS} &= \prod_{\alpha} \frac{(S_{\alpha}^{(CS)})^{n_{\alpha}} e^{-S_{\alpha}^{(CS)}}}{n_{\alpha}!}, \quad S_{\alpha}^{(CS)} = \frac{E_{r\nu\alpha}^{(CS)}}{\hbar\Omega_{\alpha}}, \\
 k_{\vec{l}}^{CR_0} &= \frac{2\pi V_{\vec{l}}^2}{\hbar} \delta \left(U_{S_0}^{(\vec{l})} - U_{CS}^{(0)} \right), \quad V_{\vec{l}}^2 = V_{CR_0}^2 F_{\vec{l}}^{CR_0}, \\
 F_{\vec{l}}^{CR_0} &= \prod_{\alpha} \frac{(S_{\alpha}^{(CR_0)})^{l_{\alpha}} e^{-S_{\alpha}^{(CR_0)}}}{l_{\alpha}!}, \quad S_{\alpha}^{(CR_0)} = \frac{E_{r\nu\alpha}^{(CR_0)}}{\hbar\Omega_{\alpha}},
 \end{aligned}$$

для переноса заряда между состояниями CS и S_1 выражения для зусмановских скоростей принимают более сложную форму:

$$\begin{aligned}
 k_{\vec{n}m}^{CR} &= \frac{2\pi V_{\vec{n}m}^2}{\hbar} \delta \left(U_{CS}^{(\vec{n})} - U_{S_1}^{(\vec{m})} \right), \quad V_{\vec{n}m}^2 = V_{CR}^2 F_{\vec{n}m}^{CR}, \\
 F_{\vec{n}m}^{CR} &= \prod_{\alpha} \exp\{-S_{\alpha}^{(CR)}\} n_{\alpha}! m_{\alpha}! \left[\sum_{r=0}^{\min(n_{\alpha}, m_{\alpha})} \frac{(-1)^{n_{\alpha}-r} \left(\sqrt{S_{\alpha}^{(CR)}} \right)^{n_{\alpha}+m_{\alpha}-2r}}{r!(n_{\alpha}-r)!(m_{\alpha}-r)!} \right]^2, \quad S_{\alpha}^{(CR)} = \frac{E_{r\nu\alpha}^{(CR)}}{\hbar\Omega_{\alpha}},
 \end{aligned}$$

где V_{CR_0} – электронные матричные элементы переходов $|CS\rangle \rightarrow |S_0\rangle$, $E_{r\nu\alpha}$ – энергия реорганизации α -й высокочастотной колебательной моды соответственно. Индексы (CS) и (CR) соответствуют процессам разделения и рекомбинации зарядов.

Здесь предполагается одноквантовый механизм релаксации высокочастотной моды, переходы $n_{\alpha} \rightarrow n_{\alpha} - 1$ протекают с константой скорости $1/\tau_{\nu\alpha}^{(n_{\alpha})}$. Зависимость времени релаксации от номера колебательного состояния имеет вид $\tau_{\nu\alpha}^{(n_{\alpha})} = \tau_{\nu\alpha}^{(1)}/n_{\alpha}$ [10].

Для формулировки начальных условий учтем, что возбуждение $S_0 \rightarrow S_2$ не сопровождается значительным перераспределением заряда. Это означает, что равновесное состояние полярной среды непосредственно после фотовозбуждения является хорошим приближением. Так как длина волны возбуждающего импульса, используемого в экспериментах, близка к красной границе полосы поглощения $S_0 \rightarrow S_2$, то высокочастотная колебательная мода после перехода оказывается в основном состоянии. С учетом этого начальные условия принимают вид:

$$\rho_{S_2}(\mathbf{Q}, t=0) = \prod_i \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle Q_i^2 \rangle}} \exp \left[-\frac{Q_i^2}{2\langle Q_i^2 \rangle} \right], \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
 \rho_{CS}^{(\vec{n})}(\mathbf{Q}, t=0) &= 0, \quad \rho_{S_1}^{(\vec{m})}(\mathbf{Q}, t=0) = 0, \\
 \rho_{S_0}^{(\vec{l})}(\mathbf{Q}, t=0) &= 0.
 \end{aligned} \quad (13)$$

Система дифференциальных уравнений (6)–(9) с начальными условиями (12), (13) решалась численно с использованием ранее разработанных методов броуновского моделирования [6; 8; 9].

Населенности электронных состояний вычислялись по формуле:

$$P_i(t) = \sum_n \int \rho_i^{(n)}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N, t) dQ_1 dQ_2 \dots dQ_N, \quad (14)$$

где индексы $i = S_2, S_1, S_0$ и CS .

В заключение схематично опишем физические процессы, которые учитывает модель. Возбуждение системы в состояние S_2 визуализируется как появление волнового пакета в окрестности минимума терма S_2 (см. рис. 1). После возбуждения системы в состояние S_2 (рис. 1) протекают два конкурирующих процесса. Это внутренняя конверсия $S_2 \rightarrow S_1$ с константой скорости k_{IC} и разделение зарядов, происходящие в точках пересечения термов $U_{S_2} = U_{CS}^{(n)}$, и заселяющие колебательные подуровни состояния CS (пунктирные линии на рис. 1). Системы, образовавшиеся в состоянии CS , движутся к минимуму терма $U_{CS}^{(n)}$ по мере релаксации среды. На этом этапе системы проходят точки пересечения термов $U_{S_1}^{(m)}$ и $U_{CS}^{(n)}$, что приводит к горячим переходам в первое возбужденное состояние S_1 . Кроме того, протекает внутримолекулярная колебательная релаксация, представляющаяся вертикальными переходами между соседними колебательными состояниями, $U_{CS}^{(n)} \rightarrow U_{CS}^{(n-1)}$. Внутримолекулярная колебательная релаксация в состоянии S_1 , $U_{S_1}^{(m)} \rightarrow U_{S_1}^{(m-1)}$, также играет важную роль, поскольку она может существенно увеличить эффективность горячей рекомбинации зарядов [15]. По завершении этих процессов населенности состояний S_1 и CS могут быть далеки от равновесия. Далее населенности приближаются к их равновесным значениям в термическом режиме.

2. Влияние динамических свойств медленной внутримолекулярной моды на кинетику населенности состояния с разделенными зарядами

В данном пункте представлены результаты фитинга двугорбой кинетической кривой населенности состояния CS , наблюдаемой экспериментально, исследование влияния динамических свойств медленной внутримолекулярной моды на выход ионного состояния для диады Zn-порфирина-аминонафталиндиимид в растворе толуола в рамках обобщенной стохастической модели.

Многоканальная стохастическая модель включает в себя много параметров. Часть из них достоверно определена для производных Zn-порфирина: разности свободных энергий между первым и вторым возбужденными состояниями $\Delta G_{S_1S_2} = -0.8$ эВ, между вторым возбужденным и основным состояниями $\Delta G_{S_0S_2} = -2.9$ эВ, свободная энергия разделения зарядов $\Delta G_{CS} = -1.025$ эВ. Скорость внутренней конверсии перехода $S_2 \rightarrow S_1$ составляет $k_{IC} = 0.5$ пс⁻¹ [3; 20]. Динамические параметры растворителя толуола: $x_1 = 0.59$, $x_2 = 0.19$, $x_3 = 0.22$, $\tau = 0.08$ пс, $\tau_2 = 0.65$ пс, $\tau_3 = 3.0$ пс были измерены в работе [13]. Время релаксации внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод предполагается равным $\tau_v^{(1)} = 0.1$ пс.

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 [12]. 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 $\hbar\Omega_{\alpha}$, используемые в расчетах, приведены в таблице 1.

Параметры высокочастотных колебательных мод для переноса заряда

α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\hbar\Omega_{\alpha},$ эВ	0.0558	0.0672	0.0744	0.1188	0.1602	0.1722	0.1782	0.1922	0.1947	0.2755
$E_{r\alpha},$ эВ	0.0126	0.0017	0.0034	0.0162	0.0673	0.0284	0.0380	0.2553	0.0263	0.1509

Варьируемыми параметрами при фитинге являлись энергия реорганизации среды E_{rm} , полная энергия реорганизации квантовых внутримолекулярных колебательных мод E_{rv} , матричные элементы для ионизации из второго возбужденного состояния V_{CS} , рекомбинации в первое возбужденное состояние V_{CR1} и рекомбинации в основное состояние V_{CR0} .

Все попытки получить фитинг при различных значениях перечисленных параметров были неудачными. Основная проблема заключалась в очень маленькой ширине первого максимума, что приводило к нетипично большим значениям константы скорости распада состояния S_2 k_{CS} .

Этот результат привел к необходимости предположить, что перенос заряда сопровождается реорганизацией медленной внутримолекулярной моды большой амплитуды. Такие моды являются релаксационными и могут быть описаны в рамках используемой здесь стохастической модели. Учет этой моды приводит к появлению дополнительного слагаемого в функции релаксации.

После попытки введения дополнительной моды в функцию релаксации (1), удалось получить достаточно качественный фитинг экспериментальной кривой CS . На рисунках 2 и 3 черными гладкими линиями представлен полученный фитинг, черными линиями с осцилляциями – экспериментальные кривые. Параметры фитинга: $E_{rm} = 0.90$ эВ, $E_{rv} = 0.50$ эВ, $V_{CS} = 0.025$ эВ, $V_{CR1} = 0.045$ эВ и $V_{CR0} = 0.0052$ эВ. Параметры релаксационных мод: $x_1 = 0.118$, $x_2 = 0.038$, $x_3 = 0.044$, $x_4 = 0.8$, $\tau_1 = 0.08$ пс, $\tau_2 = 0.65$ пс, $\tau_3 = 3.0$ пс, $\tau_4 = 3.0$ пс.

При таких параметрах были получены адекватные значения констант скорости: распада состояния S_2 $k_{CS} = 5.52$ пс⁻¹, разделения зарядов из S_1 $k_{CS} = 0.022$ пс⁻¹ и рекомбинации зарядов в основное состояние $k_{CR0} = 0.093$ пс⁻¹.

Далее были проведены исследования, демонстрирующие зависимость выхода ионного состояния от параметров внутримолекулярной низкочастотной моды. На рисунке 2 представлены кривые кинетики населенности состояния CS для Zn(II)-порфирина-нафталинимиды в растворе толуола, демонстрирующие влияние различных значений веса четвертой моды растворителя τ_4 .

Рисунок 2 показывает, что с ростом величины τ_4 квантовый выход ионного состояния падает. Данную особенность можно связать с ростом глубины провала на малых временах, что является прямым следствием роста эффективности горячей рекомбинации с ростом времени релаксации медленных мод [11].

В таблицах 2 и 3 представлены полученные константы скорости, характеризующие поведение полученных кривых.

На рисунке 3 представлены результаты моделирования, демонстрирующие влияние веса медленной моды растворителя x_4 на кинетику населенности состояния CS для того же соединения.

Этот рисунок показывает, что с ростом величины x_4 квантовый выход ионного состояния падает также как и с ростом τ_4 . Четвертая релаксационная мода является самой медленной, поэтому рост ее веса x_4 ведет к росту эффективного времени релаксации, вследствие чего и повышается эффективность горячей рекомбинации.

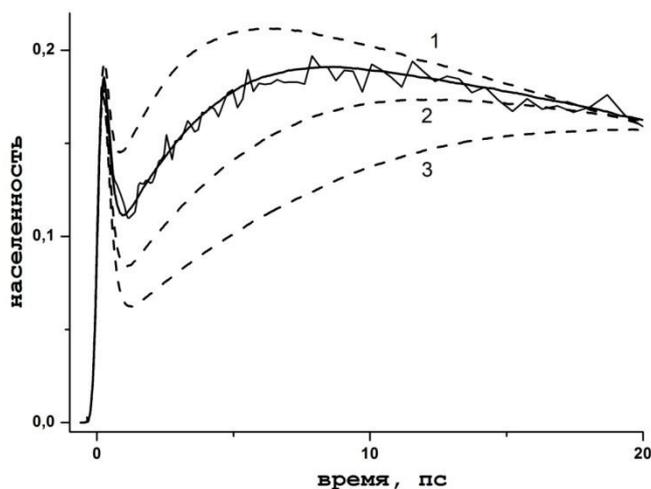


Рис. 2. Кинетика населенности состояния CS для $Zn(II)$ -порфирина-нафталинимиды в растворе толуола

Примечание. Черная линия с осцилляциями – экспериментальная кривая; черная гладкая линия – наилучший фитинг (параметры, при которых он был получен, указаны в тексте). Пунктирные линии соответствуют различным значениям τ_4 : кривая 1 получена при $\tau_4 = 2$ пс, 2 – при $\tau_4 = 5$ пс, 3 – при $\tau_4 = 10$ пс.

Таблица 2

Влияние времени релаксации медленной внутримолекулярной релаксационной моды τ_4 на кинетику электронных переходов

τ_4 , пс	2	3	5	10
k_{CS} , пс ⁻¹	5.55	5.52	5.52	5.42
k_{CS} , пс ⁻¹	0.029	0.022	0.016	0.01
k_{CR0} , пс ⁻¹	0.11	0.093	0.074	0.05

Таблица 3

Влияние веса медленной внутримолекулярной моды x_4 на кинетику электронных переходов

x_4	0.7	0.8	0.9
k_{CS} , пс ⁻¹	5.6	5.52	5.28
k_{CS} , пс ⁻¹	0.027	0.022	0.17
k_{CR0} , пс ⁻¹	0.095	0.093	0.09

Представленные в таблицах 2 и 3 результаты имеют следующую интерпретацию. Скорость самого быстрого процесса разделения зарядов из второго возбужденного состояния протекает в фемтосекундной области и слабо зависит от времени релаксации медленной релаксационной моды. Этот процесс протекает в инвертированной области и его скорость слабо зависит от релаксационных характеристик среды [22]. Более медленный процесс рекомбинации зарядов в основное состояние значительно больше зависит от динамических свойств медленной моды растворителя τ_4 . Скорость самого медленного процесса разделения зарядов из первого возбужденного состояния, протекающего в нормальной маркусовской области, в значительной степени определяется временем релаксации медленной моды τ_4 . Это является свидетельством того, что разделение зарядов протекает в раствороконтролируемом режиме [22].

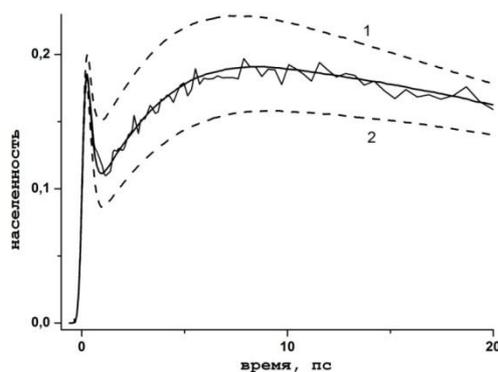


Рис. 3. Кинетика населенности состояния CS для Zn(II)-порфирин-нафталинимида в растворе толуола

Примечание. Черная линия с осцилляциями представляет измерение кинетики поглощения на частоте 650 нм, обусловленное поглощением радикал-катиона, черная гладкая линия – наилучший фитинг (параметры, при которых он был получен, указаны в тексте). Пунктирные линии соответствуют различным значениями веса четвертой моды растворителя x_4 : кривая 1 получена при $x_4 = 0.7$; 2 – при $x_4 = 0.9$.

Заключение. В работе исследовано влияние веса и динамических свойств классической внутримолекулярной моды на квантовый выход состояния с разделенными зарядами. Показано, что вариация параметров этой моды может значительно изменить квантовый выход состояния с разделенными зарядами, однако не настолько, чтобы получить 60 %, предсказываемые фитингом в рамках экспоненциальной модели [17].

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-97062).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кичигина, А. О. Влияние инерционной компоненты релаксации среды на кинетику горячих переходов / А. О. Кичигина, А. И. Иванов // Хим. физика. – 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 // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – 2011. – Вып. 15. – С. 102–109.
3. Рогозина, М. В. Влияние вязкости растворителя на выход термализованных продуктов разделения зарядов из второго возбужденного состояния в производных цинк-порфиринов / В. М. Рогозина, В. Н. Ионкин, А. И. Иванов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – 2012. – № 2 (17). – С. 83–90.
4. Рогозина, М. В. Моделирование кинетики сверхбыстрого разделения и рекомбинации зарядов в возбужденных цинк-порфиринах / В. М. Рогозина, В. Н. Ионкин, А. И. Иванов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – № 1 (16). – С. 90–97.
5. Bagchi, B. Interplay between ultrafast polar solvation and vibrational dynamics in electron transfer reactions: role of high-frequency vibrational modes / B. Bagchi, N. Gayathri // Adv. in Chem. Phys. – 1999. – Vol. 107. – P. 1–80.

6. 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 [et al.]. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 121. – P. 3643–3656.
7. 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. – Vol. 110. – P. 11919–11925.
8. Feskov, S. V. Solvent and spectral effects in the ultrafast charge recombination dynamics of excited donor-acceptor complexes / S. V. Feskov // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112. – P. 594–601.
9. Gladkikh, V. Hot recombination of photogenerated ion pairs / V. Gladkikh [et al.]. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123. – P. 244510-1–244510-11.
10. 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 // *J. Chem. Phys. A.* – 2008. – Vol. 82. – P. 303–309.
11. Ivanov, A. I. Theory of non-thermal electron transfer / A. I. Ivanov, V. V. Potovoi // *Chem. Phys.* – 1999 – Vol. 247 – P. 245–259.
12. 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. – Vol. 113. – P. 103–107.
13. Larsen, D. S. Three pulse photon echo studies of nondipolar solvation: Comparison with a viscoelastic model / D. S. Larsen, K. Ohta, G. R. Fleming // *J. Chem. Phys.* – 1999 – Vol. 111. – P. 8970–8979.
14. 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. – Vol. 295. – P. 215–228.
15. Mikhailova, V. A. Effect of relaxation of intramolecular high-frequency vibrational mode on nonthermal electron transfer probability. Stochastic point-transition approach / V. A. Mikhailov, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – Vol. 111. – P. 4445–4451.
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. – Vol. 106. – P. 4833–4837.
17. Robotham B. Ultrafast electron transfer in a porphyrin-amino naphthalene diimide dyad / B. Robotham, K. Lastman, S. J. Langford, K. P. Ghiggino // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2013. – Vol. 251 – P. 167–174.
18. Rogozina, M. V. Dynamics of charge separation from second excited state and following charge recombination in zinc-porphyrin-acceptor dyads / M. V. Rogozina, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol. 117. – P. 4564–4573.
19. 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. – Vol. 116. – P. 1159–1167.
20. Wallin, S. State-selective electron transfer in an unsymmetric acceptor–Zn-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 [et al.]. // *J. Phys. Chem. A* – 2010. – Vol. 114. – P. 1709–1721.
21. Yudanov, V. V. Nonequilibrium phenomena in charge recombination of excited donor-acceptor complexes and free energy gap law / V. V. Yudanov, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A* – 2010. – Vol. 14. – P. 12998–13004.
22. Yudanov, V. V. Reorganization of Intramolecular High Frequency Vibrational Modes and Dynamic Solvent Effect in Electron Transfer Reactions / V. V. Yudanov, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A* – 2012. – Vol. 116 – P. 4010–4019.
23. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // *Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 49. – P. 295–304.

REFERENCES

1. Kichigina A.O., Ivanov A.I. Vliyanie inertsionnoy komponenty relaksatsii sredy na kinetiku goryachikh perekhodov [The Influence of the Inertial Medium Relaxation Component on the Kinetics of "Hot" Transitions]. *Khimicheskaya fizika*, 2012, vol. 31, pp. 3-8.
2. Kichigina A.O., Ivanov A.I. Proyavlenie inertsionnoy komponenty relaksatsii sredy v kinetike goryachikh perekhodov [Manifestation of the Inertial Component of the Medium Relaxation in Kinetics of Hot Transitions]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika* [Science Journal of Volgograd State University. Mathematics. Physics], 2011, iss. 15, pp. 102-109.
3. Rogozina M.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Vliyanie vyazkosti rastvoritelya na vykhod termalizovannykh produktov razdeleniya zaryadov iz vtorogo vzbuzhdennoy sostoyaniya v proizvodnykh tsink-porfirinov [The Effect of the Solvent Viscosity on the Yield of Thermalized Charge Separated State From the Second Excited State in Zinc-Porphyrins]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika* [Science Journal of Volgograd State University. Mathematics. Physics], 2012, vol. 2 (17), pp. 83-90.
4. Rogozina M.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Modelirovanie kinetiki sverkhbystrogo razdeleniya i rekombinatsii zaryadov v vzbuzhdennykh tsink-porfirinakh [Modeling the Dynamics of Ultrafast Separation and Charge Recombination in Excited Zinc-Porphyrins]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika* [Science Journal of Volgograd State University. Mathematics. Physics], 2012, vol. 1 (16), pp. 90-97.
5. Bagchi B., Gayathri N. Interplay Between Ultrafast Polar Solvation and Vibrational Dynamics in Electron Transfer Reactions: Role of High-Frequency Vibrational Modes. *Adv. in Chem. Phys.*, 1999, vol. 107, pp. 1-80.
6. Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I., Nicolet O., Pages S., Vauthey E. Effect of the Excitation Pulse Carrier Frequency on the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Donor-Acceptor Complexes: Stochastic Simulations and Experiments. *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 121, pp. 3643-3656.
7. Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Effect of High-Frequency Modes and Hot Transitions on Free Energy Gap Dependence of Charge Recombination. *J. Phys. Chem. A*, 2006, vol. 110, pp. 11919-11925.
8. Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I., Hagemann H., Vauthey E. Solvent and Spectral Effects in the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Excited Donor-Acceptor Complexes. *J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 112, pp. 594-601.
9. Gladkikh V., Burshtein A.I., Feskov S.V., Ivanov A.I., Vauthey E. Hot Recombination of Photogenerated Ion Pairs. *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 123, pp. 244510-1-244510-11.
10. Ivanov A.I., Ionkin V.N., Feskov S.V. Acceleration of the Recombination of Photoexcited Donor-Acceptor Complexes With a High-Frequency Vibrational Mode. *J. Chem. Phys. A*, 2008, vol. 82, pp. 303-309.
11. Ivanov A.I., Potovoi V.V. Theory of Non-Thermal Electron Transfer. *Chem. Phys.*, 1999, vol. 247, pp. 245-259.
12. Ionkin V.N., Ivanov A.I. 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. *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, pp. 103-107.
13. Larsen D.S., Ohta K., Fleming G.R. Three Pulse Photon Echo Studies of Nondipolar Solvation: Comparison With a Viscoelastic Model. *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 111, pp. 8970-8979.
14. Mataga N., Taniguchi S., Chosrowjan H., Osuka A., Yoshida 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. *Chem. Phys.*, 2003, vol. 295, pp. 215-228.
15. Mikhailova V.A., Ivanov A.I. Effect of Relaxation of Intramolecular High-Frequency Vibrational Mode on Nonthermal Electron Transfer Probability. Stochastic Point-Transition Approach. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, pp. 4445-4451.
16. Morandeira A., Engeli L., Vauthey E. Ultrafast Charge Recombination of Photogenerated Ion Pairs to an Electronic Excited State. *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, pp. 4833-4837.
17. Robotham B., Lastman K., Langford S.J., Ghiggino K.P. Ultrafast Electron Transfer in a Porphyrin-Amino Naphthalene Diimide Dyad. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2013, vol. 251, pp. 167-174.

18. Rogozina M.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Dynamics of Charge Separation From Second Excited State and Following Charge Recombination in Zinc-Porphyrin-Acceptor Dyads. *J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 117, pp. 4564-4573.
19. 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? *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, pp. 1159-1167.
20. Wallin S., Monnereau C., Blart E., Gankou J.R., Odobel F., Hammarström L. State-Selective Electron Transfer in an Unsymmetric Acceptor – Zn-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. *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114, pp. 1709-1721.
21. Yudanov V.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. Nonequilibrium Phenomena in Charge Recombination of Excited Donor-Acceptor Complexes and Free Energy Gap Law. *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 14, pp. 12998-13004.
22. Yudanov V.V., Mikhailova, V.A., Ivanov A.I. Reorganization of Intramolecular High Frequency Vibrational Modes and Dynamic Solvent Effect in Electron Transfer Reactions. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, pp. 4010-4019.
23. Zusman L.D. Outer-Sphere Electron Transfer in Polar Solvents. *Chem. Phys.*, 1980, vol. 49, pp. 295-304.

QUANTUM YIELD OF THE CHARGE-SEPARATED STATE IN ZN-PORPHYRIN DERIVATIVES EXCITED INTO THE S_2 STATE

Rogozina Marina Viktorovna

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant,
Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
marinkarogozina@yandex.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Ivanov Anatoliy Ivanovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor, Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
anatoly.ivanov@volsu.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. 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-amino naphthalene diimide dyad in toluene the set of numerical simulations in the framework of the generalized stochastic point-transition approach has been performed. The model incorporates four electronic states (the first and the second singlet excited, the charge separated, and the ground states) as well as their vibrational sub-levels corresponding to the excitation of intramolecular high frequency vibrational modes. The solvent motion to its equilibrium is described in the terms of three relaxation modes. The model explicitly describes the hot transitions from the charge separated state into the first excited state occurring in the course of the nuclear relaxation. For description of the intramolecular reorganization a realistic model considering up to 10 high-frequency modes is used. The model has allowed us to get an quantitative fitting to the kinetics of the charge-separated state population of Zn-porphyrin-amino naphthalene diimide dyad in toluene solvent. Calculated population kinetics of the charge-

separated state reproduces the experimentally observed kinetics of the charge separated state population. The fitting predicts the quantum yield of the charge separated state to be as large as 20 %. Such a good fitting can be obtained only if the energy reorganization of intramolecular low frequency modes is extremely large. Although the model involves too many parameters and the set of the best fit parameters is not unique, we expect that the predicted value of the charge separated state yield is rather reliably estimated because a variation of these parameters does not strongly change this estimation.

Key words: photoinduced electron transfer, first excited states, intramolecular relaxation, solvent relaxation, multichannel stochastic model.