



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu1.2016.2.8>

УДК 544.522

ББК 24.5

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ РЕОРГАНИЗАЦИИ СРЕДЫ И ЕЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В КИНЕТИКЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Вадим Юрьевич Барыков

Аспирант кафедры теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
gqubit@gmail.com, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Алена Витальевна Ткачева

Магистрант кафедры теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
alenska-93@inbox.ru, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Анатолий Иванович Иванов

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 исследована кинетика фотоиндуцированного переноса заряда в молекулярных донорно-акцепторных диадах. Расчеты выполнены в рамках многоканальной стохастической модели. Модель включает реорганизацию среды, характеризующуюся двумя временами релаксации, реорганизацию внутримолекулярной высокочастотной колебательной моды, а также ее релаксацию. Предполагается, что одна колебательная мода активна на стадии возбуждения молекулы и на стадии переноса заряда, и на обоих переходах характеризуется одинаковым значением параметра Хуанга-Рис. Исследовано влияние несущей частоты возбуждающего импульса, приводящей к заселению различных колебательных подуровней локально-возбужденного состояния, на скорость переноса заряда. Для количественного описания этого влияния используется понятие колебательного спектрального эффекта. Показано, что вариация динамических свойств растворителя может значительно менять величину спектрального эффекта, оставляя его знак неизменным. Рост энергии реорганизации растворителя ведет к сдвигу областей положительного и отрицательного эффекта в сторону большей экзергоничности реакции переноса заряда на величину изменения энергии реорганизации. При фиксированной экзергоничности реакции вариация энергии реорганизации

среды ведет к сильному изменению эффекта. При изменении энергии реорганизации растворителя на 0,4 эВ колебательный спектральный эффект может изменяться от своего минимального до максимального значения. Эта закономерность позволяет управлять скоростью переноса заряда путем вариации полярности растворителя, от которой сильно зависит величина его энергии реорганизации.

Ключевые слова: колебательная релаксация, донорно-акцепторные пары, возбужденные состояния высокочастотной колебательной моды, колебательный спектральный эффект, параметр Хуанга-Рис.

Введение

В донорно-акцепторных парах фотоиндуцированный перенос заряда включает по меньшей мере три стадии: фотовозбуждение, перенос заряда и рекомбинация зарядов. В типичных ситуациях перенос заряда протекает существенно медленнее релаксации растворителя и внутримолекулярных колебательных мод, что приводит к тому, что скорость не зависит от деталей начального состояния ядерной подсистемы в локально возбужденном состоянии, сформированном импульсом накачки. К таким молекулярным системам применимо правило Каша-Вавилова, постулирующее независимость спектра излучения и квантовых выходов фотохимических продуктов от длины волны возбуждающего излучения. Это правило нарушается, когда фотоиндуцированный перенос заряда протекает настолько быстро, что может эффективно конкурировать с ядерной релаксацией [5; 7; 8; 11; 17, 24; 27; 30].

В сверхбыстрых фотохимических процессах неравновесность ядерной подсистемы, созданная коротким импульсом накачки, сохраняется в течение фотохимической конверсии и, следовательно, может проявляться в динамике населенностей состояний реагентов и продуктов [4; 10; 16; 22]. Поскольку степень неравновесности ядерной подсистемы определяется спектральными характеристиками импульса накачки (несущая частота, длительность и т. п.), появляется возможность контролировать скорость фотохимических реакций и выход продуктов путем изменения характеристик импульса накачки [3]. В таких системах можно ожидать проявления спектрального эффекта – зависимости скорости переноса заряда от несущей частоты возбуждающего импульса. Он наблюдался в кинетике сверхбыстрой рекомбинации зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах в полярных растворителях, и достаточно хорошо описывается в рамках стохастической многоканальной модели [7; 8; 24].

Молекулы, представляющие интерес в изучении сверхбыстрого переноса заряда, имеют десятки, а часто и сотни колебательных степеней свободы. Очевидно, что только небольшая часть из них может быть возбуждена на стадии накачки, поскольку обычно акцептируемая ими энергия значительно меньше одного эВ, а энергия колебательного кванта порядка одной десятой эВ. Кроме того, на стадии переноса заряда также имеется небольшое количество колебательных мод, способных принять энергию. Действительно, энергия реорганизации высокочастотных мод лежит в диапазоне 0,2–0,4 эВ [6], и, следовательно, может возбуждаться одна-три колебательные моды. Для наблюдения колебательного спектрального эффекта по крайней мере одна колебательная мода должна быть активной одновременно на обоих этапах. Предполагая независимость возбуждения колебательных мод на этапах накачки и переноса заряда, из комбинаторных оценок получаем, что вероятность возбуждения одной и той же моды на обоих этапах очень мала. Поэтому следует ожидать, что колебательный спектральный эффект может наблюдаться далеко не во всех молекулярных структурах.

Известно, что в порфириин-хиноновой диаде колебательная мода порфиринового кольца с частотой 0,17 эВ активна на стадии возбуждения состояния S_1 и стадии переноса заряда [1; 5]. Это означает, что колебательный спектральный эффект должен наблюдаться в молекулярных системах, содержащих производные порфирина. Так как соединения на основе порфирина широко используются в связи с проблемами фотосинтеза, органических фотоэлектрических систем и

так далее, изучение колебательного спектрального эффекта в таких системах может представлять большой интерес. Этот эффект может оказаться полезным для дизайна фотоактивных молекул, участвующих в процессах переноса заряда.

Описанный спектральный эффект недавно наблюдался в экспериментальных исследованиях фотоиндуцированного переноса электрона в порфириин-виологеновых комплексах в водных растворах [21]. Величина эффекта оказалась сопоставимой с теоретическими оценками, полученными в работах [1; 5].

Целью данной работы является количественное исследование влияния величины энергии реорганизации и динамических свойств среды на колебательный спектральный эффект в порфириин содержащих молекулярных диадах.

Стохастическая модель фотоиндуцированного переноса заряда с участием возбужденных колебательных состояний

Модель фотоиндуцированного переноса заряда включает три электронных состояния: основное состояние, локально возбужденное состояние и состояние с разделенными зарядами. В кинетике переноса заряда важную роль играет взаимодействие переносимого заряда с полярным растворителем. Это взаимодействие влияет на энергетические параметры электронных переходов. Кроме того, существует динамический эффект растворителя, проявляющийся в зависимости кинетики переноса заряда от динамических свойств растворителя [13; 18; 24; 28–31]. В формировании колебательного спектрального эффекта центральное место занимает электронно-колебательное взаимодействие, так как именно оно характеризует активность высокочастотных колебательных мод на этапах возбуждения и переноса заряда.

На рисунке 1 представлено несколько возможных состояний, формируемых возбуждающим импульсом, и возможные пути их эволюции: (1) смещение волновых пакетов к минимуму соответствующего терма (релаксация среды); (2) перенос заряда из возбужденных колебательных состояний, протекающий параллельно с их релаксацией (вертикальные переходы); (3) перенос заряда из основного колебательного состояния.

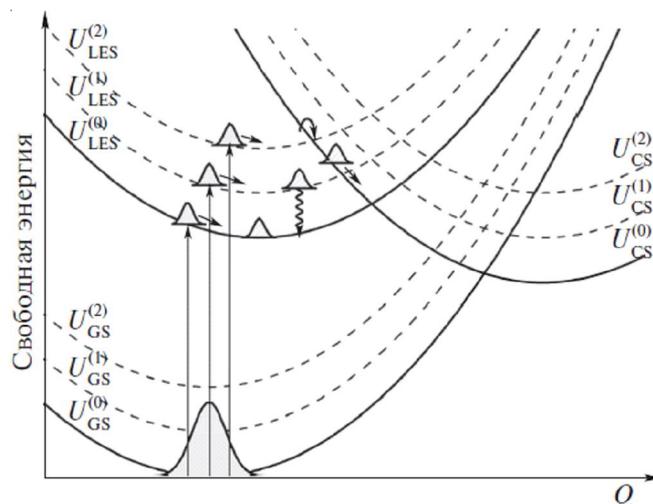


Рис. 1. Конфигурация термов состояний, вовлеченных в фотоиндуцированный перенос заряда *

Примечание. * – пунктиром отмечены колебательные повторения соответствующих электронных состояний. Вертикальные стрелки показывают возбуждения на различных длинах волн. Маленькими колокольчиками изображена часть населенности, перенесенная в возбужденное состояние импульсом накачки. Релаксация среды отражается в движении колокольчиков к минимуму терма (короткие стрелки), колебательная релаксация отражается вертикальными переходами (волнистая стрелка). Электронные переходы происходят во всех точках пересечения термов и их колебательных повторений. Показано также начальное термическое распределение частиц в основном состоянии.

Динамические свойства реальных полярных растворителей обычно характеризуются релаксационной функцией, включающей несколько времен релаксации [12; 14; 15; 20]. Функцию релаксации растворителя $X(t)$ можно представить в виде суммы нескольких (N) экспоненциальных слагаемых: [15; 20]

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

В таких растворителях перенос заряда, как правило, описывается как переходы между многомерными поверхностями свободной энергии, соответствующими различным электронным и колебательным состояниям, участвующим в реакции. Каждое слагаемое в выражении (1) связано с отдельной координатой растворителя (кооперативной релаксационной модой) $Q_i (i = 1, \dots, N)$, характеризующейся временем релаксации τ_i . Профили свободной энергии Гиббса вдоль координаты реакции Q изображены на рисунке 1. Диабатические поверхности свободной энергии для основного состояния U_{GS} , локально возбужденного состояния, включающего колебательно возбужденные подуровни, $U_{LES}^{(n)}$ и состояния с разделенными зарядами $U_{CS}^{(m)}$ можно записать в следующем виде [13]:

$$U_{GS} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (Q_i - \sqrt{2E_{ri}^{ex}})^2 + \Delta G_{GS}, \quad (2)$$

$$U_{LES}^{(n)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Q_i^2 + n\hbar\Omega, \quad (3)$$

$$U_{CS}^{(m)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (Q_i - \sqrt{2E_{ri}^{CS}})^2 + m\hbar\Omega + \Delta G_{CS}, \quad (4)$$

где ΔG_{GS} – изменение свободной энергии для электронного перехода из локально возбужденного в основное состояние; ΔG_{CS} – изменение свободной энергии фотоиндуцированного разделения заряда; n и m – квантовые числа внутримолекулярной высокочастотной колебательной моды с частотой Ω ; предполагается, что $\hbar\Omega \gg k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана и T – температура; E_{ri}^{ex} и E_{ri}^{CS} – энергии реорганизации i -й моды среды растворителя на стадиях накачки и разделения зарядов, соответственно.

Веса релаксационных мод в функции (1) связаны с энергиями реорганизации выражениями: $x_i = E_{ri}^{ex}/E_{rm}^{ex} = E_{ri}^{CS}/E_{rm}^{CS}$, где $E_{rm}^{ex} = \sum_i E_{ri}^{ex}$ и $E_{rm}^{CS} = \sum_i E_{ri}^{CS}$ – полные энергии реорганизации растворителя на стадиях фотовозбуждения и разделения зарядов, соответственно. Энергия реорганизации E_{rm}^{ex} обычно значительно меньше, чем E_{rm}^{CS} , и проявляется в основном в положении и форме волнового пакета на поверхности свободной энергии локально возбужденного состояния. В рамках стохастического подхода [11; 13; 24], временная эволюция системы описывается системой уравнений для функций распределения вероятностей в локально возбужденном состоянии $\rho_{LES}^{(n)}(\mathbf{Q}, t)$ и состоянии с разделенными зарядами $\rho_{CS}^{(m)}(\mathbf{Q}, t)$

$$\frac{\partial \rho_{LES}^{(n)}}{\partial t} = \hat{L}_{LES} \rho_{LES}^{(n)} - \sum_m k_{nm} (\rho_{LES}^{(n)} - \rho_{CS}^{(m)}) + \frac{\rho_{LES}^{(n+1)}}{\tau_v^{(n+1)}} - \frac{\rho_{LES}^{(n)}}{\tau_v^{(n)}}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho_{CS}^{(m)}}{\partial t} = \hat{L}_{CS} \rho_{CS}^{(m)} + \sum_n k_{nm} (\rho_{LES}^{(n)} - \rho_{CS}^{(m)}) + \frac{\rho_{CS}^{(m+1)}}{\tau_v^{(m+1)}} - \frac{\rho_{CS}^{(m)}}{\tau_v^{(m)}}, \quad (6)$$

где \mathbf{Q} – вектор с компонентами Q_1, Q_2, \dots, Q_N ; \hat{L}_{LES} , \hat{L}_{CS} – операторы Смолуховского, описывающие диффузию на поверхностях свободной энергии $U_{LES}^{(n)}$ и $U_{CS}^{(m)}$ соответственно

$$\hat{L}_{LES} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \left[1 + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + k_B T \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right], \quad (7)$$

$$\hat{L}_{CS} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \left[1 + \left(Q_i - \sqrt{2E_{ri}^{CS}} \right) \frac{\partial}{\partial Q_i} + k_B T \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right]. \quad (8)$$

Уравнения 5–6 включают одноквантовую необратимую колебательную релаксацию $n \rightarrow n - 1$ с константой скорости $1/\tau_v^{(n)}$, где $\tau_v^{(n)} = \tau_v^{(1)}/n$ [2]. Переходы между колебательными подуровнями локально-возбужденного электронного состояния $U_{LES}^{(n)}$ и состояния с разделенными зарядами $U_{CS}^{(m)}$, описываются параметрами Зусмана

$$k_{nm} = \frac{2\pi V^2 F_{nm}}{\hbar} \delta(U_{LES}^{(n)} - U_{CS}^{(m)}), \quad (9)$$

$$F_{nm} = \exp\{-S\} n! m! \left[\sum_{r=0}^{\min(n,m)} \frac{(-1)^{m-r} (\sqrt{S})^{n+m-2r}}{r!(n-r)!(m-r)!} \right]^2, \quad (10)$$

где V – электронный матричный элемент перехода из локально-возбужденного состояния в состояние с разделенными зарядами; $S = E_{rv} / \hbar \Omega$ и E_{rv} – фактор Хуанга-Рис и энергия реорганизации внутримолекулярной высокочастотной моды; F_{nm} – фактор Франка-Кондона для перехода между колебательными подуровнями n и m .

Населенности возбужденного электронного состояния и состояния с разделенными зарядами определяются уравнениями:

$$P_{LES}(t) = \sum_n \int \rho_{LES}^{(n)}(\mathbf{Q}, t) \prod_{i=1}^N dQ_i, \quad (11)$$

$$P_{CS}(t) = \sum_m \int \rho_{CS}^{(m)}(\mathbf{Q}, t) \prod_{i=1}^N dQ_i. \quad (12)$$

Колебательный спектральный эффект наблюдается при достаточно медленной колебательной релаксации, когда перенос заряда может с ней конкурировать. Длительность таких процессов составляет несколько сотен фемтосекунд. Для наблюдения этих процессов длительность импульса накачки должна быть порядка десятка фемтосекунд. В этом случае этапы накачки и переноса заряда практически не перекрываются. В результате можно сначала вычислить распределение населенности локально возбужденного состояния, образованного импульсом накачки, а затем использовать его в качестве начального состояния для фотоиндуцированного переноса заряда. В дальнейшем будет применяться этот подход.

Для расчета начальной функции распределения вероятностей в локально возбужденном состоянии предполагаем, что импульс накачки имеет гауссову огибающую

$$E(t) = E_0 \exp\left\{ i\omega_e t - \frac{t^2}{\tau_e^2} \right\}, \quad (13)$$

где ω_e и τ_e – несущая частота импульса накачки и его длительность соответственно.

Предполагая длительность импульса настолько короткой, что среда может считаться замороженной на этапе фотовозбуждения и все высокочастотные колебательные моды в начальный момент времени находятся в основном состоянии, получим следующее общее выражение для начальной функции распределения вероятностей в локально-возбужденном состоянии [7; 26]:

$$\rho_{LES}^{(n)}(\mathbf{Q}, t=0) = A P_n \exp\left\{ -\frac{\left[\hbar \delta \omega_e^{(n)} - \sum \frac{\partial_i \hbar \omega}{\sqrt{2E_{ri}^{ex}}} \right]^2 \tau_e^2}{2\hbar^2} - \sum \frac{\partial_i \hbar \omega}{2k_B T} \right\}, \quad (14)$$

$$P_n = \frac{S^n e^{-S}}{n!}, \tag{15}$$

где $\hbar\delta\omega_e^{(n)} = \hbar\omega_e - E_{\text{m}}^{\text{ex}} + \Delta G_{\text{CS}} - n\hbar\Omega$; $Q_i = Q_i - \sqrt{2E_{ri}^{\text{ex}}}$; $\sigma^2 = (2E_{rm}^{\text{ex}}k_B T) + \hbar^2\tau_e^{-2}$ и P_n представляет собой коэффициент, пропорциональный доле донорно-акцепторных пар в возбужденном колебательном состоянии с колебательным квантовым числом n .

Коэффициент A зависит от мощности и продолжительности импульса накачки и определяется по формуле (16)

$$W_n = \int \sum_n \rho_{LES}^{(n)}(Q, t=0) = \prod_i dQ_i = A(2\pi k_B T)^{N/2} \left(\frac{\hbar}{\sigma\tau_e} \right) Z = 1, \tag{16}$$

где $W_n = \frac{Z_n}{Z}$ – вероятность электронного возбуждения импульсом накачки; $Z = \sum_n Z_n$, $Z_n = P_n \exp \left\{ -\frac{[\hbar\delta\omega_e^{(n)}]^2}{2\sigma^2} \right\}$.

Начальные условия для функции распределения состояния с разделенными зарядами: $\rho_{CS}^{(m)}(\mathbf{Q}, t)$:

$$\rho_{CS}^{(m)}(\mathbf{Q}, t=0) = 0. \tag{17}$$

Система уравнений 5–6 с начальными условиями (14–17) решается численно методом броуновского моделирования [7].

В заключение этого раздела кратко рассмотрим физические процессы, включенные в модель. Возбуждение системы импульсом накачки ведет к появлению волнового пакета на одном колебательном подуровне локально возбужденного состояния, если выполнено неравенство $\hbar\Omega \gg \sqrt{2k_B T E_{\text{m}}^{\text{ex}}}$. В обратном пределе несколько волновых пакетов одновременно появляются на различных подуровнях возбужденного состояния (см. рис. 1). Далее протекают три конкурирующих процесса. Первый – это колебательная релаксация высокочастотной моды $n \rightarrow n - 1$ с временем $\tau_v^{(n)}$. Второй процесс – это движение волновых пакетов к минимуму поверхности свободной энергии $U_{LES}^{(n)}$, отражающее релаксацию среды, и третий процесс – разделение зарядов, происходящее в точках пересечения термов, в результате чего заполняются колебательные подуровни состояния с разделенными зарядами (пунктирные линии на рисунке 1). Это приводит к появлению волновых пакетов в состоянии с разделенными зарядами в окрестностях точек пересечения термов, которые затем движутся к минимуму соответствующего терма $U_{CS}^{(m)}$, и параллельно происходят квантовые переходы между соседними колебательными подуровнями $U_{CS}^{(m)} \rightarrow U_{CS}^{(m-1)}$. Все эти процессы приближают систему к ее тепловому равновесию – конечной точке ее эволюции. В данной работе рассматривается только сверхбыстрое разделение зарядов, протекающее в фемто- или пикосекундной области. Поскольку флуоресценция и внутренняя конверсия из локально возбужденного состояния протекают значительно медленнее, чем разделение зарядов, они в данной статье не рассматриваются.

Колебательный спектральный эффект

Для количественного описания влияния несущей частоты возбуждающего импульса на кинетику фотоиндуцированного переноса заряда определим колебательный спектральный эффект выражением:

$$\chi = \frac{k(\omega_{e2}) - k(\omega_{e1})}{k(\omega_{e1})}, \tag{18}$$

где константа скорости $k(\omega_e)$ задана выражением:

$$\frac{1}{k(\omega_e)} = \int_0^\infty dt P_{LES}(t). \tag{19}$$

Предполагается, что частоты ω_{e1} и ω_{e2} находятся внутри полосы поглощения, принадлежащей одному электронному переходу.

Чтобы продемонстрировать влияние возбуждения высокочастотных колебательных мод на кинетику сверхбыстрого фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса электрона, была выполнена серия численных расчетов, где варьировались различные значения энергий реорганизаций и релаксационной динамики. Учитывая, что эффект наблюдался в производных цинк-порфирина, были выбраны значения параметров, характерных для таких систем: частота высокочастотной внутримолекулярной колебательной моды $\Omega = 0.17$ эВ; энергия реорганизации внутримолекулярной высокочастотной моды $E_{rv} = 0.3$ эВ; время колебательной релаксации $\tau_v = 1$ пс; значение электронного матричного элемента $V = 0.05$ эВ; изменение свободной энергии для электронного перехода из основного состояния S_0 в первое возбужденное S_1 : $\Delta G_{S_0, S_1} = -2.02$ эВ. Эффект рассчитан для частот возбуждения с энергиями квантов: 2,07 и 2,24 эВ.

Зависимости констант скорости $k(\omega_{e1})$, $k(\omega_{e2})$ и колебательного спектрального эффекта χ от величины экзергоничности реакции фотоиндуцированного переноса заряда $-\Delta G_{CS}$ для четырех значений полной энергии реорганизации растворителя E_{rm} представлены на рисунке 2.

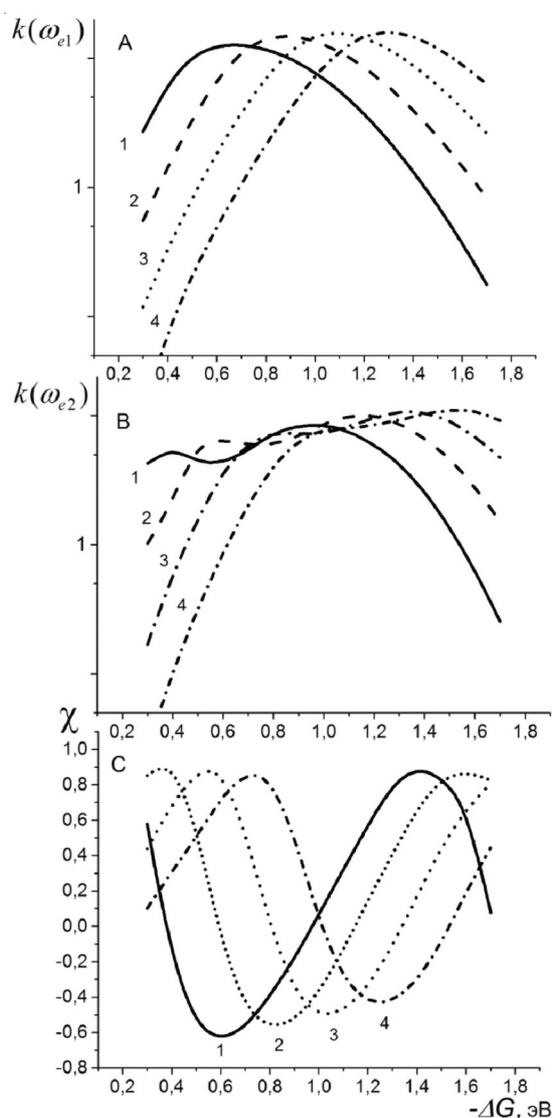


Рис. 2. Зависимости констант скорости $k(\omega_{e1})$, $k(\omega_{e2})$ и колебательного спектрального эффекта χ от величины экзергоничности реакции фотоиндуцированного переноса заряда $-\Delta G_{CS}$ для четырех значений полной энергии реорганизации растворителя E_{rm} . Кривая 1 получена при $E_{rm} = 0.4$ эВ; 2 – при $E_{rm} = 0.6$ эВ; 3 – при $E_{rm} = 0.8$ эВ; 4 – при $E_{rm} = 1$ эВ. Значения расчетных параметров соответствуют раствору ацетонитрила: $x_1 = 0.686$; $x_2 = 0.314$; $\tau_1 = 0.089$ пс; $\tau_2 = 0.63$ пс

Зависимость скорости переноса заряда из основного колебательного состояния $k(\omega_{el})$, представленная на рисунке 2А, имеет колоколообразную форму, известную как закон энергетической щели Маркуса. Рост энергии реорганизации приводит к смещению максимума кривой в область большей экзергоничности и небольшому его уширению. При возбуждении молекулы в первое колебательно возбужденное состояние закон энергетической щели значительно изменяется. Вместо одного появляются два максимума. Различие связано с отличиями в факторах Франка-Кондона F_{0n} и F_{1n} . Эти различия характеризуют спектральный эффект, представленный на рисунке 2С.

На рисунке 2С выделяются две области с положительным колебательным спектральным эффектом и с отрицательным эффектом. С ростом полной энергии реорганизации растворителя E_{rm} вся кривая смещается в область большей экзергоничности. При этом ее форма изменяется слабо.

Для всех значений энергии реорганизации среды отрицательные значения эффекта попадают в окрестность безбарьерной области, где перенос заряда протекает через стоки, расположенные вблизи минимума терма $U_{LES}^{(n)}$. Учитывая, что основной вклад в скорость переноса заряда при такой конфигурации термов дает сток, расположенный в минимуме соответствующего терма $U_{LES}^{(n)}$, отношение скоростей переноса заряда из колебательно возбужденного k_1 и из основного k_0 состояний определяется отношением соответствующих факторов Франка-Кондона

$$\frac{k_1}{k_0} \sim \frac{F_{1n^*}}{F_{0n^*-1}} = \frac{(n^* - S)^2}{n^*}, \quad (20)$$

где
$$n^* = \frac{-\Delta G_{CS} - E_{rm}^{CS} + \eta\Omega}{\eta\Omega} - \quad (21)$$

номер стока, расположенного в минимуме терма $U_{LES}^{(1)}$. Уравнение (20) позволяет легко найти область ΔG_{CS} , где спектральный эффект отрицательный. Для этого нужно найти область экзергоничности, где выполняется условие $k_1/k_0 < 1$. Эти оценки хорошо согласуются с результатами расчетов, представленными на рисунке 2С.

Следует подчеркнуть, что при фиксированной экзергоничности реакции вариация энергии реорганизации среды ведет к очень сильному изменению спектрального эффекта. При изменении энергии реорганизации растворителя на 0,4 эВ колебательный спектральный эффект, как видно из рисунка 2С, может изменяться от своего минимального до максимального значения. Эта закономерность открывает новые возможности управления скоростью переноса заряда путем вариации полярности растворителя, от которой сильно зависит величина его энергии реорганизации.

Как видно из рисунков 3А и 3В, увеличение времени релаксации среды τ_2 приводит к замедлению скорости переноса заряда из обоих колебательных состояний. Это есть прямое проявление динамического эффекта растворителя [31]. Однако имеется заметная разница в величине динамического эффекта растворителя для процессов переноса заряда из основного и возбужденного колебательных состояний, что и приводит к зависимости колебательного спектрального эффекта от времени релаксации τ_2 . Как видно из графика на рисунке 3С, увеличением времени релаксации τ_2 значительное изменение колебательного спектрального эффекта предсказывается только в области низкой экзергоничности. Подавление спектрального эффекта имеет простую интерпретацию. С ростом τ_2 скорость переноса заряда уменьшается, в результате колебательная релаксация, подавляющая эффект, становится более эффективной. Уменьшение скорости переноса заряда наибольшее в Маркусовой нормальной области [30], что объясняет результат, представленный на рисунке 3С.

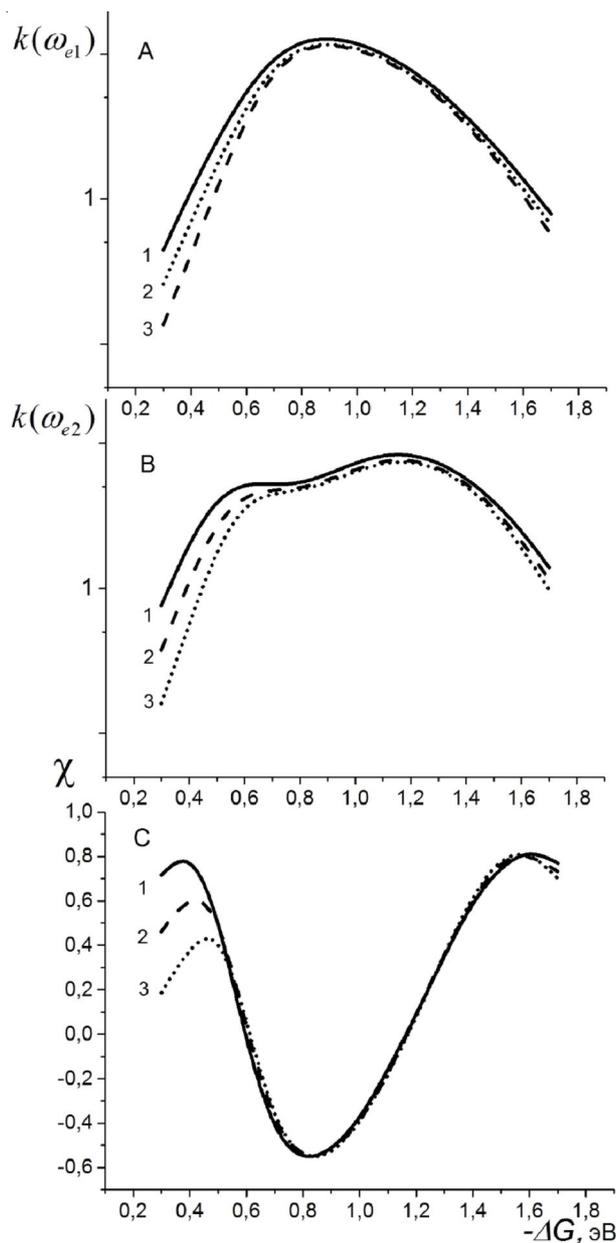


Рис. 3. Зависимости констант скорости $k(\omega_{e1})$, $k(\omega_{e2})$ и колебательного спектрального эффекта χ от величины экзергоничности реакции фотоиндуцированного переноса заряда $-\Delta G_{CS}$ для трех значений времени релаксации среды τ_2 . Кривая 1 получена при $\tau_2 = 0,5$ пс; 2 – при $\tau_2 = 2$ пс; 3 – при $\tau_2 = 10$ пс. Значения расчетных параметров: $E_{rm} = 0,6$ эВ; $x_1 = 0,5$; $x_2 = 0,5$; $\tau_1 = 0,1$ пс

Влияние веса медленной релаксационной моды растворителя x_2 на кинетику фотоиндуцированного переноса заряда представлено на рисунке 4. Увеличение веса x_2 означает переход к более медленному растворителю, что объясняет уменьшение скоростей на рисунках 4А и 4В. Отметим, что изменение весов x_1 и x_2 почти не влияет на минимальное значение эффекта, но значительно изменяет величину положительного эффекта.

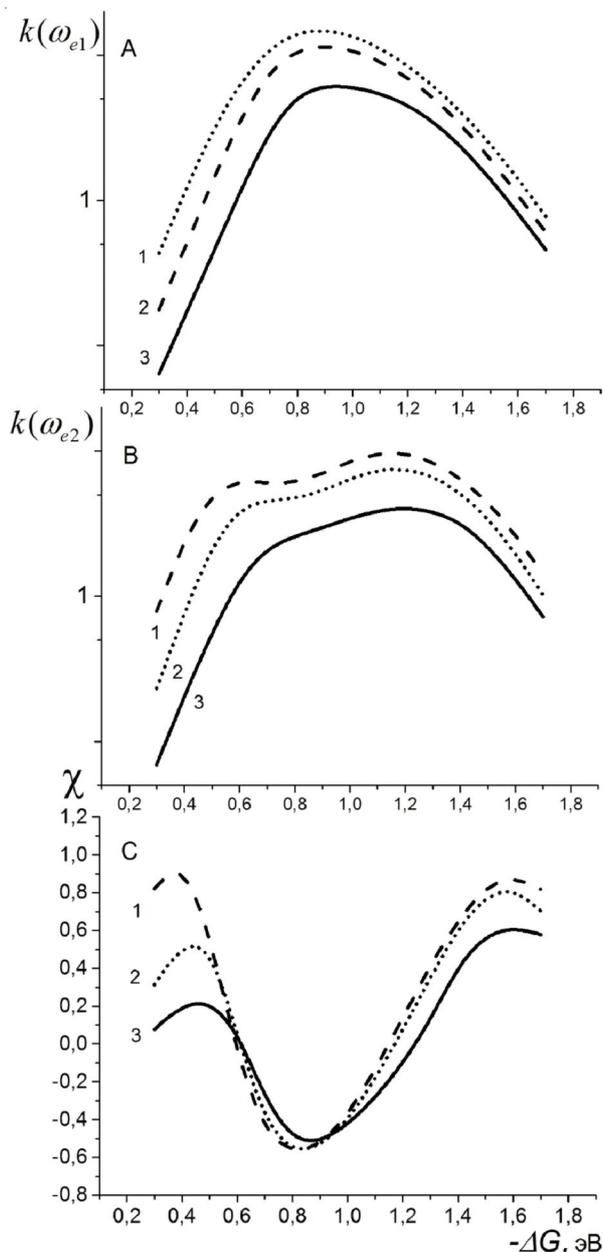


Рис. 4. Зависимости констант скорости $k(\omega_{e1})$, $k(\omega_{e2})$ и колебательного спектрального эффекта χ от величины экзергоничности реакции фотоиндуцированного переноса заряда $-\Delta G_{CS}$ для трех значений весов x_1 и x_2 . Кривая 1 получена при $x_1 = 0,8$, $x_2 = 0,2$; 2 – при $x_1 = 0,5$, $x_2 = 0,5$; 3 – при $x_1 = 0,2$, $x_2 = 0,8$. Значения расчетных параметров: $E_{rm} = 0,6$ эВ; $\tau_1 = 0,1$ пс, $\tau_2 = 5$ пс

Заключение

Проведенное в работе исследование влияния энергии реорганизации среды и ее динамических характеристик на величину колебательного спектрального эффекта показало, что направленное изменение характеристик растворителя может быть действенным инструментом управления спектральным эффектом. Детальное экспериментальное и теоретическое исследование этого эффекта позволит уточнить микроскопический механизм реакций фотоиндуцированного переноса заряда в конкретных молекулярных системах, а следовательно, представит новые способы управления такими процессами. Важность и актуальность исследования фотоиндуцированного переноса заряда обусловлена тем, что эти процессы занимают центральное место в разрабаты-

ваемых в настоящее время устройствах преобразования солнечной энергии в электрическую на основе органических красителей, элементах молекулярной электроники, фотосинтезе и других процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барыков, В. Ю. Возбужденные состояния высокочастотных колебательных мод и кинетика сверхбыстро фотоиндуцированного переноса электрона / В. Ю. Барыков, А. И. Иванов // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – С. 300–307.
2. Иванов, А. И. Ускорение рекомбинации фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексов высокочастотной колебательной модой / А. И. Иванов, В. Н. Ионкин, С. В. Феськов // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 2 (82). – С. 374.
3. Управление элементарными химическими реакциями с помощью фемтосекундных импульсов света / О. М. Саркисов, А. Н. Петрухин, Ф. Е. Гостев, А. А. Титов // Квантовая электроника. – 2001. – Т. 31. – С. 483.
4. Akesson, E. Dynamic Solvent Effects on Electron Transfer Rates in the Inverted Regime: Ultrafast Studies on the Betaines / E. Akesson, G. C. Walker, R. F. Barbara // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95. – P. 4188.
5. Barykov, V. Yu. Effect of Excitation Pulse Carrier Frequency on Ultrafast Photoinduced Charge Transfer Kinetics: Effect of Intramolecular High Frequency Vibrational Mode Excitation / V. Yu. Barykov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // J. Phys. Chem. – 2015. – Vol. 119. – P. 2989–2995.
6. Contact and Solvent-Separated Geminate Radical Ion Pairs in Electron-Transfer Photochemistry / I. R. Gould, R. H. Young, R. E. Moody, S. Farid // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95. – P. 2068.
7. 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 [et al.] // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 121. – P. 3643.
8. Effect of the Excitation Wavelength on the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Donor – Acceptor Complexes in Polar Solvents / O. Nicolet, N. Banerji, S. Pages, E. Vauthey // J. Phys. Chem. A. – 2005. – Vol. 109. – P. 8236.
9. Electron Transfer from the Singlet and Triplet Excited States of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ into Nanocrystalline TiO₂ / J. Kallioinen, G. Benko, V. Sundstrom, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 4396.
10. Energy Gap and Temperature Dependence of Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Quinone Cyclophanes / H. Heitele, F. Pollinger, T. Haberle [et al.] // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. – P. 7402.
11. Experimental Fingerprints of Vibrational Wave-Packet Motion during Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer / C. Zimmermann, F. Willig, S. Ramakrishna, B. Burfeindt, B. Pettinger, R. Eichberger, W. Storck // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol. 105. – P. 9245.
12. Femtosecond Solvation Dynamics in Acetonitrile: Observation of the Inertial Contribution to the Solvent Response / S. J. Rosenthal, X. Xie, M. Du, G. R. Fleming // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95. – P. 4715.
13. 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.
14. Gummy, J. C. Investigation of the Solvation Dynamics of an Organic Dye in Polar Solvents Using the Femtosecond Transient Grating Technique / J. C. Gummy, O. Nicolet, E. Vauthey // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 103. – P. 10737.
15. Jimenez, R. Femtosecond Solvation Dynamics of Water / R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, M. Maroncelli // Nature. – 1994. – Vol. 369. – P. 471.
16. Kandori, H. Subpicosecond Transient Absorption Study of Intermolecular Electron Transfer between Solute and Electron-Donating Solvents / H. Kandori, K. Kemnitz, K. Yoshihara // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 8042.
17. Kang, Y. K. Temperature-Dependent Mechanistic Transition for Photoinduced Electron Transfer Modulated by Excited-State Vibrational Relaxation Dynamics / Y. K. Kang, T. V. Duncan, M. J. Therien // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111. – P. 6829.
18. Kichigina, A. O. U-Shaped Temperature Dependence of Rate Constant of Intramolecular Photoinduced Charge Separation in Zinc Porphyrin Bridge Quinone Compounds / A. O. Kichigina, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // J. Phys. Chem. – 2013. – Vol. 117. – P. 7426.

19. Lenzmann, F. Surface Photovoltage Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells with TiO_2 , Nb_2O_5 , and SrTiO_3 Nanocrystalline Photoanodes: Indication for Electron Injection from Higher Excited Dye States / F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105. – P. 6347.
20. Maroncelli, M. Simple Interpretation of Polar Solvation Dynamics / M. Maroncelli, V. P. Kumar, A. A. Papazyan // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 13.
21. Petersson, J. Ultrafast Electron Transfer Dynamics in a Series of Porphyrin/Viologen Complexes: Involvement of Electronically Excited Radical Pair Products / J. Petersson, L. Hammarström // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol. 119. – P. 7531–7540.
22. Seel, M. Wavepacket Motion and Ultrafast Electron Transfer in the System Oxazine 1 in N,N-dimethylaniline / M. Seel, S. Engleitner, W. Zinth // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 275. – P. 363.
23. Shaw, L. E. The photochemistry of $\text{Mo}(\text{CNPh})_6$: Dissociative Photosubstitution and Evidence for Hot Electron Transfer / L. E. Shaw, C. H. Langford // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 230. – P. 165.
24. Solvent and Spectral Effects in the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Excited Donor-Acceptor Complexes / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112. – P. 594.
25. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics Coumarin 153 Revisited / M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P. 17311.
26. The Effect of Excitation Pulse Carrier Frequency on Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Excited Donor-Acceptor Complexes / A. I. Ivanov, F. N. Belikeev, R. G. Fedunov, E. Vauthey // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 372. – P. 73.
27. Ultrafast Unequilibrated Charge Transfer: A New Channel in the Quenching of Fluorescent Biological Probes / C. Wan, T. Xia, H. C. Becker, A. H. Zewail // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 412. – P. 158.
28. Yakobson, B. I. Relaxation Hindrance in Nonadiabatic Cage Reactions / B. I. Yakobson, A. I. Burshtein // *Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 49. – P. 385.
29. 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. 114. – P. 12998–13004.
30. 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.
31. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // *Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 49. – P. 295–304.

REFERENCES

1. Barykov V.Yu., Ivanov A.I. Vozbuzhdennye sostoyaniya vysokochastotnykh kolebatelnykh mod i kinetika sverkhbystrogo fotoindutsirovannogo perenosa elektrona [Excited States of the High-Frequency Vibrational Modes and Kinetics of Ultrafast Photo-Induced Electron Transfer]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2016, vol. 90, pp. 491-497.
2. Ivanov A.I., Ionkin V.N., Feskov S.V. Uskorenie rekombinatsii fotovozbuzhdennykh donorno-aktseptornykh kompleksov vysokochastotnoy kolebatelnoy modoy [Acceleration of the Recombination of Photo-excited Donor-Acceptor Complexes with a High-Frequency Vibrational Mode]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2008, vol. 2 (82), p. 374.
3. Sarkisov O.M., Petrukhin A.N., Gostev F.E., Titov A.A. Upravlenie elementarnymi khimicheskimi reaktsiyami s pomoshchyu femtosekundnykh impulsov sveta [Control of Elementary Chemical Reactions by Femtosecond Light Impulses]. *Kvantovaya elektronika*, 2001, vol. 31, p. 483.
4. Akesson E., Walker G.C., Barbara R.F. Dynamic Solvent Effects on Electron Transfer Rates in the Inverted Regime: Ultrafast Studies on the Betaines. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, p. 4188.
5. Barykov V.Yu., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Effect of Excitation Pulse Carrier Frequency on Ultrafast Photoinduced Charge Transfer Kinetics: Effect of Intramolecular High Frequency Vibrational Mode Excitation. *J. Phys. Chem.*, 2015, vol. 119, pp. 2989-2995.
6. Gould I.R., Young R.H., Moody R.E., Farid S. Contact and Solvent-Separated Geminate Radical Ion Pairs in Electron-Transfer Photochemistry. *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, p. 2068.
7. Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I., et al. 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, p. 3643.
8. Nicolet O., Banerji N., Pages S., Vauthey E. Effect of the Excitation Wavelength on the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Donor – Acceptor Complexes in Polar Solvents. *J. Phys. Chem. A.*, 2005, vol. 109, p. 8236.

9. Kallioinen J., Benko G., Sundstrom V., Korppi-Tommola J.E.I., Yartsev A.P. Electron Transfer from the Singlet and Triplet Excited States of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ into Nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B.*, 2002, vol. 106, p. 4396.
10. Heitele H., Pollinger F., Haberle T., et al. Energy Gap and Temperature Dependence of Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Quinone Cyclophanes. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 7402.
11. Zimmermann C., Willig F., Ramakrishna S., Burfeindt B., Pettinger B., Eichberger R., Storck W. Experimental Fingerprints of Vibrational Wave-Packet Motion during Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer. *J. Phys. Chem. B.*, 2001, vol. 105, p. 9245.
12. Rosenthal S.J., Xie X., Du M., Fleming G.R. Femtosecond Solvation Dynamics in Acetonitrile: Observation of the Inertial Contribution to the Solvent Response. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, p. 4715.
13. 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, p. 11919.
14. Gummy J.C., Nicolet O., Vauthey E. Investigation of the Solvation Dynamics of an Organic Dye in Polar Solvents Using the Femtosecond Transient Grating Technique. *J. Phys. Chem. A.*, 1999, vol. 103, p. 10737.
15. Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V., Maroncelli M. Femtosecond Solvation Dynamics of Water. *Nature*, 1994, vol. 369, p. 471.
16. Kandori H., Kemnitz K., Yoshihara K. Subpicosecond Transient Absorption Study of Intermolecular Electron Transfer between Solute and Electron-Donating Solvents. *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, p. 8042.
17. Kang Y.K., Duncan T.V., Therien M.J. Temperature-Dependent Mechanistic Transition for Photoinduced Electron Transfer Modulated by Excited-State Vibrational Relaxation Dynamics. *J. Phys. Chem. B.*, 2007, vol. 111, p. 6829.
18. Kichigina A.O., Ionkin V.N., Ivanov A.I. U-Shaped Temperature Dependence of Rate Constant of Intramolecular Photoinduced Charge Separation in Zinc Porphyrin Bridge Quinone Compounds. *J. Phys. Chem.*, 2013, vol. 117, p. 7426.
19. Lenzmann F., Krueger J., Burnside S., Brooks K., Gratzel M., Gal D., Rühle S., Cahen D. Surface Photovoltage Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells with TiO₂, Nb₂O₅, and SrTiO₃ Nanocrystalline Photoanodes: Indication for Electron Injection from Higher Excited Dye States. *J. Phys. Chem. B.*, 2001, vol. 105, p. 6347.
20. Maroncelli M., Kumar V. P., Papazyan A. A. Simple Interpretation of Polar Solvation Dynamics. *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 13.
21. Petersson J., Hammarsström L. Ultrafast Electron Transfer Dynamics in a Series of Porphyrin/Viologen Complexes: Involvement of Electronically Excited Radical Pair Products. *J. Phys. Chem. B.*, 2015, vol. 119, pp. 7531-7540.
22. Seel M., Engleitner S., Zinth W. Wavepacket Motion and Ultrafast Electron Transfer in the System Oxazine 1 in N,N-dimethylaniline. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 275, p. 363.
23. Shaw L.E., Langford C.H. The photochemistry of Mo(CNPh)₆: Dissociative Photosubstitution and Evidence for Hot Electron Transfer. *Coord. Chem. Rev.*, 2002, vol. 230, p. 165.
24. 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, p. 594.
25. Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A., Maroncelli M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 17311.
26. Ivanov A.I., Belikeev F. N., Fedunov R. G., Vauthey E. The Effect of Excitation Pulse Carrier Frequency on Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Excited Donor-Acceptor Complexes. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, vol. 372, p. 73.
27. Wan C., Xia T., Becker H.C., Zewail A.H. Ultrafast Unequilibrated Charge Transfer: A New Channel in the Quenching of Fluorescent Biological Probes. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 412, p. 158.
28. Yakobson B.I., Burshtein A.I. Relaxation Hindrance in Nonadiabatic Cage Reactions. *Chem. Phys.*, 1980, vol. 49, p. 385.
29. 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. 114, pp. 12998-13004.
30. 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.
31. Zusman L.D. Outer-Sphere Electron Transfer in Polar Solvents. *Chem. Phys.*, 1980, vol. 49, pp. 295-304.

**INFLUENCE OF ENVIRONMENT REORGANIZATION ENERGY
AND ITS DYNAMIC PROPERTIES
ON VIBRATIONAL SPECTRAL EFFECT IN THE KINETICS
OF PHOTO-INDUCED ELECTRON TRANSFER**

Vadim Yuryevich Barykov

Postgraduate Student, Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
gqubit@gmail.com, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Alena Vitalyevna Tkacheva

Master Student, Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
alena-93@inbox.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Anatoliy Ivanovich Ivanov

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. In this work the kinetics of photo-induced charge transfer in molecular donor-acceptor dyads is studied. The calculations are performed within the multichannel stochastic model. The model includes the reorganization of the environment, characterized by two relaxation times, the reorganization of high-frequency intramolecular vibrational mode and its relaxation as well. It is assumed that a single vibrational mode is active at the stage of molecule excitation and charge transfer stage and is characterized by the same value of the Huang-Rhys factor at both stages. The influence of the carrier frequency of the excitation pulse, leading to the population of different vibrational sublevels of locally-excited state on the charge transfer rate has been analyzed. For a quantitative description of this effect the concept of vibrational spectral effect is used. The effect is called positive if the charge transfer rate increases together with the carrier frequency of the excitation pulse, and negative in the opposite case. It is shown that the variation of dynamic properties of the solvent can change the value of the spectral effect significantly, leaving his sign unchanged. The growth of solvent reorganization energy leads to displacement of positive and negative effects' areas towards the region of larger charge transfer exergonicity by an amount of change of the reorganization energy. When the reaction exergonicity is fixed, the variation of the solvent reorganization energy leads to a strong change in the effect magnitude. When the solvent reorganization energy is changed by 0.4 eV, vibrational spectral effect can vary from its minimum to maximum point. This finding allows controlling the charge transfer rate by varying the solvent polarity, that determine the value of the reorganization energy.

Key words: vibrational relaxation, donor-acceptor pairs, excited state of high-frequency vibrational mode, vibrational spectral effect, Huang-Rhys factor.