



УДК 541.14:544.522
ББК 24.5

ВЛИЯНИЕ ТОРСИАЛЬНОГО ОСЦИЛЛЯТОРА НА ВЕРОЯТНОСТЬ НЕТЕРМИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА¹

Е.В. Щербакова, М.В. Казянова, В.А. Михайлова

Проведено исследование влияния торсиальной моды на динамику нетермического переноса электрона с учетом отклонения от приближения Кондона. В рамках второго порядка нестационарной теории возмущений по параметру электронной связи получено аналитическое выражение для скорости нетермического переноса электрона в возбужденных донорно-акцепторных системах.

Ключевые слова: фотоиндуцированные реакции переноса электрона, приближение Кондона, донорно-акцепторный комплекс.

Введение

В последнее десятилетие с помощью современных экспериментальных зондов и компьютерных расчетов для целого ряда донорно-акцепторных (ДА) систем были выявлены новые детали сложной динамики фотоиндуцированных процессов переноса зарядов [2; 14; 15; 18]. Это побудило исследователей вновь обратить внимание на ранее нерешенные теоретические вопросы [2; 4; 7; 9; 14], один из которых – отклонение от приближения Кондона (далее будем использовать термин «некондоновские» эффекты). Важность решения этого вопроса была осознана с первых дней разработки теории переноса электрона (ПЭ) в конденсированных средах [1; 6; 16]. В последние годы интерес к этой проблеме возрос, поскольку было показано, что для структурированных макромолекул с определенной гибкостью некоторых связей конфигурационные искажения могут привести к существенным изменениям параметра электронной связи [5; 12; 13, 17; 19–23].

В работе [17], используя квантово-химические методы, было проведено численное моделирование механизма фотоиндуцированного ПЭ с π -электронной группы тетрацена (донор) на π -электронно-акцепторную группу пиромеллитимида, отделенную мостиком увеличивающегося размера (p -фенилен-виниленовый радикал олигомеров). В рамках теории Маркуса-Джортнера-Левича для мостиковой ДА-системы были рассчитаны основные параметры [10], влияющие на скорость

термического ПЭ: параметр электронной связи между начальным и конечным состояниями V_{el} ; энергия реорганизации среды E_{rm} и параметр экзотермичности реакции ΔG . Было показано, что в таких системах параметр электронной связи V_{el} зависит от ориентации и размера мостика. Кроме того, в рамках полностью квантово-механического подхода [11] было получено общее выражение для скорости неадиабатического термического ПЭ в ДА-мостиковых системах с учетом «некондоновских» поправок. Для двух конкретных моделей модуляции (экспоненциальной и линейной) было показано, что «некондоновские» эффекты могут привести к существенно-му росту скорости термического ПЭ в инвертированной области и к качественно новым зависимостям скорости от расстояния. Для ДА систем, в которой донор связан с акцептором мостиком, «некондоновские» эффекты связаны с скручивающим движением донорного и акцепторного фрагментов. Как показали экспериментальные и численные исследования [3; 24; 25], в гибких или полугибких ДА-мостиковых макромолекулах скручивающие эффекты могут быть значительными.

В рамках данной работы проведено теоретическое исследование влияния торсиальной моды, моделирующей скручивание ДА-системы, на сверхбыструю динамику фотоиндуцированного ПЭ с учетом отклонения от приближения Кондона. Используя нестационарную теорию возмущений, выполнен аналитический расчет вероятности нетермического ПЭ с учетом отклонения от приближения Кондона. Дана количественная оценка влияния «некондоновских» поправок для торсиального осциллятора на динамику распада возбужденного состояния ДА-комплекса.

Расчет «некондоновских» поправок в реакциях нетермического переноса электрона

В дальнейшем будет рассмотрена модель ПЭ в ДА-системе в рамках двухуровневого приближения. Предполагается, что можно ограничиться рассмотрением только двух электронных состояний ДА-пары: состояние с переносом электрона $|1\rangle$ и основное нейтральное состояние $|2\rangle$.

Гамильтониан рассматриваемой двухуровневой системы в рамках данной модели имеет вид:

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & V_{12} \\ V_{21} & H_2 \end{pmatrix},$$

где

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} [P_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 X_{\alpha}^2] + \frac{1}{2} [P_{\phi}^2 + \Omega_{\phi}^2 \phi^2], \quad (1)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} [P_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 (X_{\alpha} - X_{\alpha 0})^2] + \frac{1}{2} [P_{\phi}^2 + \Omega_{\phi}^2 (\phi - \phi_e)^2] + \Delta G \quad (2)$$

– гамильтонианы колебательной подсистемы в состоянии с ПЭ (1) и в основном нейтральном состоянии (2). Здесь ΔG и $E_{rm} = \sum A_{\alpha}^2 / 2\omega_{\alpha}^2$ – свободная энергия и энергия реорганизации среды. Параметры X_{α} , P_{α} , ω_{α} и $A_{\alpha} = \omega_{\alpha}^2 X_{\alpha 0}$ – координаты, импульсы, частоты и константы электрон-колебательной связи для нормального колебания термостата с индексом α , соответственно. Второе слагаемое в (1), (2) описывает торсиальное вращательное движение в гармоническом приближении, вызванное скручиванием донорного и акцепторного фрагментов относительно мостика. Параметры торсиального осциллятора соответственно равны P_{ϕ} , ϕ , Ω_{ϕ} , $A_{\phi} = \Omega_{\phi}^2 \phi_0$. Здесь и далее используется система единиц, в которой постоянная Планка $\hbar = 1$. Кроме того, считается, что матричный элемент перехода между состояниями 1 и 2 рассматриваемой системы $V_{12} = V_{21} = V_{el}$ является действительным и зависит только от координаты торсиального осциллятора ϕ [9]:

$$V_{el} = V_0 + V_1 \exp(-\lambda\phi).$$

Эволюция рассматриваемой системы описывается уравнением Лиувилля для статистического оператора ρ

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho_{kl} = [H, \rho]_{kl}, \quad k, l = 1, 2.$$

В дальнейшем процесс фотовозбуждения явно не рассматривается, а считается, что система в результате вертикального перехода из основного состояния с равновесной колебательной подсистемой уже перешла на возбужденный терм [8]. Предполагая длительность импульса малой по сравнению с характерными временами ядерной подсистемы, мы можем рассматривать ядерную подсистему (все колебательные моды, включая торсионную) замороженной на протяжении действия импульса и записать начальное условие для диагональных элементов матрицы плотности в виде [8]

$$\begin{aligned} c_{11}(0) &= \rho_\phi \cdot \prod_\alpha \sqrt{\frac{\omega_\alpha}{\pi}} \operatorname{th}(\beta\omega_\alpha/2) \\ &\exp\left\{\frac{-\omega_\alpha}{4} \left[\coth(\beta\omega_\alpha/2)(X_\alpha - X'_\alpha)^2 \operatorname{th}(\beta\Omega_\phi/2)(X_\alpha + X'_\alpha - 2A_\alpha/\omega_\alpha^2)^2 \right]\right\} \\ \rho_\phi &= \sqrt{\frac{\Omega_\phi}{\pi}} \operatorname{th}(\beta\Omega_\phi/2) \exp\left\{-\frac{\Omega_\phi}{4} \left[\coth(\beta\Omega_\phi/2)(\phi - \phi')^2 + \operatorname{th}(\beta\Omega_\phi/2)(\phi + \phi' - 2A_\phi/\Omega_\phi^2)^2 \right]\right\}, \end{aligned}$$

где $\beta = 1/k_B T$;

k_B – постоянная Больцмана;

T – температура.

Во втором порядке теории возмущений по параметру электронной связи вероятность быстрого обратного переноса электрона из состояния 1 в состояние 2, протекающего до установления термодинамического равновесия растворителя (нетермический ПЭ), определяется выражением [8]

$$\begin{aligned} W_{12}(t) &= Sp[\rho_{11}(t)] = Sp[\rho_{22}(t)] = \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 Sp \left[V_{21}(t_1) e^{-iH(t_1-t_2)} \rho_{11}(t_2) V_{12}(t_2) e^{iH_2(t_1-t_2)} \right] \\ &+ \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 Sp \left[e^{-iH_2(t_1-t_2)} V_{21}(t_2) \rho_{11}(t_2) e^{iH_1(t_1-t_2)} V_{12}(t_1) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Вычисляя след операторов в формулах (3), для вероятности нетермического ПЭ с учетом «некондоновских» поправок получаем:

$$W_{12} = Sp[\rho_{11}^{(2)}(t)] = V_0^2 \operatorname{Re} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \exp\{i\Delta G(t_1 - t_2)\} F_{bath}(t_1, t_2) F_\phi(t_1, t_2), \quad (4)$$

где вклад термостата описывает функция [8]

$$\begin{aligned} F_{bath}(t_1, t_2) &= \exp\left\{i \sum_\alpha \frac{A_\alpha^2}{2\omega_\alpha^3} \left[-\sin \omega_\alpha(t_1 - t_2) + 2(\sin \omega_\alpha t_1 - \sin \omega_\alpha t_2) \right]\right\} \\ &\times \exp\left\{-\sum_\alpha \frac{A_\alpha^2}{2\omega_\alpha^3} \coth(\beta\omega_\alpha/2) [1 - \cos \omega_\alpha(t_1 - t_2)]\right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

а вклад торсионного осциллятора с учетом отклонения от приближения Кондона – функция F_ϕ . Функцию F_ϕ удобно факторизовать, выделив вклад «некондоновских» поправок

$$F_\phi(t_1, t_2) = \exp \left\{ +i \frac{E_{r\phi}}{\Omega_\phi} \left[-\sin \Omega_\phi (t_1 - t_2) + 2(\sin \Omega_\phi t_1 - \sin \Omega_\phi t_2) \right] \right\} \exp \left\{ -\frac{E_{r\phi}}{\Omega_\phi} \coth(\beta \Omega_\phi / 2) (1 - \cos \Omega_\phi (t_1 - t_2)) \right\} \left[1 + \Delta_1 f_\phi(\lambda; 0) + \Delta_1 f_\phi(0; \lambda) + \Delta_1^2 f_\phi(\lambda; \lambda) \right], \quad (6)$$

где $E_{r\phi} = A_\phi^2 / 2\Omega_\phi^2$, $\Delta_1 = V_1 / V_0$, $b_\phi(t_1, t_2) = -(A_\phi / \Omega_\phi^2) (\cos \Omega_\phi t_1 - \cos \Omega_\phi t_2)$,

$$a_\phi(t_1, t_2) = (A_\phi / \Omega_\phi) (\sin \Omega_\phi t_1 - \sin \Omega_\phi t_2),$$

$$f_\phi(\eta, \xi) = \exp \left\{ \xi^2 \sin(2\Omega_\phi (t_1 - t_2)) / 4\Omega_\phi - (A_\phi / \Omega_\phi^2) [\eta + \xi \cos \Omega_\phi (t_1 - t_2)] \right\}$$

$$\exp \left\{ \xi \cos \Omega_\phi (t_1 - t_2) b_\phi(t_1, t_2) / 2 - \xi a_\phi(t_1, t_2) \sin(\Omega_\phi (t_1 - t_2)) / 2\Omega_\phi - b_\phi(t_1, t_2) \eta / 2 \right\}$$

$$\exp \left\{ \coth(\beta \Omega_\phi / 2) [\eta^2 + \xi^2 + 2\eta + \xi \cos \Omega_\phi (t_1 - t_2)] / 4\Omega_\phi \right\}$$

$$\exp \left\{ -i \coth(\beta \Omega_\phi / 2) \left[\frac{\xi}{2} b_\phi(t_1, t_2) \sin \Omega_\phi (t_1 - t_2) + a_\phi(t_1, t_2) [\eta + \xi \cos \Omega_\phi (t_1 - t_2)] / 2\Omega_\phi \right] \right\}$$

Для идеального полярного растворителя, описываемого моделью Дебая

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{\alpha} \frac{A_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) = \frac{2E_{rm} \omega \tau_L}{1 + \omega^2 \tau_L^2},$$

для расчета вероятности нетермического ПЭ с учетом «некондоновских» поправок (4)–(6) можно воспользоваться приближением высоких температур $\coth(\beta\omega/2) \approx 2/\beta\omega$, $k_B T \tau_L \gg 1$. В пределе $E_r k_B T \tau_L^2 \gg 1$ все косинусы и синусы в формулах (5)–(6) можно разложить в ряд по аргументу $(t_1 - t_2)$ до второго порядка включительно. В результате для вероятности нетермического ПЭ получим

$$W_{12} = V_0^2 (W_{12}^{FC} + \Delta_1 W_{12}^{(1)} + \Delta_1^2 W_{12}^{(2)}), \quad (7)$$

где

$$W_{12}^{FC}(t) = \sqrt{\frac{\pi}{E_r k_B T}} \int_0^t \exp \left\{ -\frac{Q^2(\tau)}{4E_r k_B T} \right\} d\tau \quad (8)$$

– вероятность нетермического ПЭ в приближении Кондона [8], а «некондоновские» поправки имеют вид

$$\Delta W_{12}^{(1)} = \exp \left\{ -\lambda A_\phi / \Omega_\phi^2 + (k_B T \lambda^2 / 2\Omega_\phi^2) \right\} * \sqrt{\frac{\pi}{E_r k_B T}} \operatorname{Re} \int_0^t \exp \left\{ -\frac{[Q(t_1) + \Delta Q(t_1) + (i\lambda A_\phi / 2\Omega_\phi) \sin \Omega_\phi t_1]^2}{4E_r k_B T} \right\} dt_1, \quad (9)$$

$$\Delta W_{12}^{(3)} = \exp \left\{ -\lambda 2A_\phi / \Omega_\phi^2 + (2k_B T \lambda^2 / \Omega_\phi^2) \right\} \sqrt{\frac{\pi}{E_r k_B T}} \int_0^t \exp \left\{ -\frac{[Q(t_1) + \Delta Q(t_1)]^2}{4E_r k_B T [1 - \lambda A_\phi [1 - \cos \Omega t_1] / (8k_B T E_r) - \lambda^2 / 8E_r]} \right\} dt_1. \quad (10)$$

Здесь введены обозначения $Q(t) = -\Delta G - E_r + 2E_{rm} \exp \{-t/\tau_L\} + 2E_{r\phi} \cos \Omega_\phi t$, $E_r = E_{rm} + E_{r\phi}$, $\Delta Q(t_1) = \lambda (A_\phi k_B T / \Omega_\phi^2) \cos \Omega t_1 - \lambda^2 / 2$.

Приближенные аналитические выражения (9)–(10) позволяют количественно оценить масштаб влияния «некондоновских» поправок на вероятность нетермического ПЭ и на динамику

распада возбужденного состояния ДА-комплекса, сформированного вследствие фотовозбуждения комплекса коротким лазерным импульсом на частоте полосы с переносом заряда. Численные расчеты проводились в рамках Дебаевской модели с одним временем релаксации $\tau_L = 1$ пс. Энергия реорганизации во всех расчетах полагалась равной $E_r = E_{rm} + E_{r\phi} = 1$ эВ, что характерно для сильных полярных растворителей. Параметр электронной связи V_0 варьировался в диапазоне от 0,01 до 0,02 эВ. Величина свободной энергии реакции при этом задавалась на интервале от -0,5 до 0,5 эВ. Численные расчеты поправок по формулам (9)–(10) показали, что при комнатных температурах вероятность нетермического ПЭ может увеличиться приблизительно на 10 %, что ускоряет распад возбужденного состояния ДА-комплекса. Для определения области всех параметров, где «некондоновские» поправки могут существенно повлиять на динамику обратного ПЭ, требуется более детальный численный анализ не только приближенных формул (9)–(10), но и формул (4)–(6), что планируется сделать в дальнейшем.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № П1145).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams, D. M. / D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 6668–6697.
2. Barzykin, A. V. / A. V. Barzykin, P. A. Frantsuzov, M. Tachiya // *Adv. Chem. Phys.* – 2002. – V. 123. – P. 511–616.
3. Bruinsma, R. / R. Bruinsma, G. Gruner, M. R. D'Orsogna, J. Rudnick // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – P. 4393–4396.
4. Chen, P. / P. Chen, T. J. Meyer // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 1439–1478.
5. Daizadeh, I. / I. Daizadeh, E. S. Medvedev, A. A. Stuchebrukhov // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1997. – V. 94. – P. 3703–3711.
6. Davis, W. B. / W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski // *JACS.* – 2001. – V. 123. – P. 7877–7886.
7. Electron transfer from isolated molecules to biomolecules // *Adv. Chem. Phys.* / ed. by J. Jortner, M. Bixon. – N. Y. : Wiley, 1999. – V. 106. – P. 12–760.
8. Ivanov, A. I. / A. I. Ivanov, V. V. Potovoi // *Chem. Phys.* – 1999. – V. 247. – P. 245–259.
9. Jang S. / S. Jang, M. D. Newton // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – P. 024501(1)–024501(15).
10. Medvedev, E. S. / E. S. Medvedev, A. A. Stuchebrukhov // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 3821–3831.
11. Medvedev, E. S. / E. S. Medvedev, A. A. Stuchebrukhov // *Chem. Phys.* – 2004. – V. 296. – P. 181–192.
12. Nadeau, J. M. / J. M. Nadeau, M. Liu, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt // *JACS.* – 2003. – V. 125. – P. 15964–15973.
13. Newton, M. D. // *Int. J. Quantum Chem.* – 2000. – V. 77. – P. 255–263.
14. Newton, M. D. // *Theor. Chem. Acc.* – 2003. – V. 110. – P. 307–321.
15. Nitzan, A. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2001. – V. 52. – P. 681–750.
16. Onuchic, J. N. / J. N. Onuchic, D. N. Beratan // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 6771–6778.
17. Pourtois, G. / G. Pourtois, D. Beljonne, J. Cornil [et al.] // *JACS.* – 2002. – V. 124. – P. 4436–4447.
18. Small, D. W. / D. W. Small, D. V. Matyushov, G. A. Voth // *JACS.* – 2003. – V. 125. – P. 7470–7478.
19. Toutounji, M. M. / M. M. Toutounji, M. A. Ratner // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 8566–8569.
20. Troisi, A. / A. Troisi, G. Orlandi // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 344. – P. 509–518.
21. Troisi, A. / A. Troisi, M. A. Ratner, M. B. Zimmt // *JACS.* – 2004. – V. 126. – P. 2215–2224.
22. Voityuk, A. A. / A. A. Voityuk, K. Siriwong, N. Rutsch // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 5421–5425.
23. Voityuk, A. A. / A. A. Voityuk, N. Rutsch // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 3013–3018.
24. Yu, Z. G. / Z. G. Yu, X. Song // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P. 6018–6021.
25. Zhang, W. / W. Zhang, A. O. Govorov, S. E. Ulloa // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 060303(1)–060303(4).

**TORSIAL OSCILLATOR EFFECT ON THE PROBABILITY
OF NONTHERMAL ELECTRON TRANSFER**

E.V. Shcherbakova, M.V. Kazyanova, V.A. Mikhailova

Taking into account the deviation from the Condon approximation the influence of torsial mode on the nonthermal electron transfer dynamics is studied. Within the framework of the second-order time-dependent perturbation on the electronic coupling an analytical expression for probability of the nonthermal electron transfer from excited donor-acceptor systems is derived.

Key words: *photoinduced electron transfer reaction, Condon approximation, donor-acceptor complex.*