



УДК 535.71
ББК 24.5

ПРОЯВЛЕНИЕ ИНЕРЦИОННОЙ КОМПОНЕНТЫ РЕЛАКСАЦИИ СРЕДЫ В КИНЕТИКЕ ГОРЯЧИХ ПЕРЕХОДОВ¹

А.О. Кичигина, А.И. Иванов

В работе рассмотрена кинетика релаксации возбужденных состояний в жидких полярных средах. Рассчитаны вероятности горячих электронных переходов для инерционного (гауссова функция корреляций) и диффузионного (экспоненциальная функция корреляций) режимов релаксации полярного растворителя. Обсуждаются возможности и условия замены инерционной релаксации диффузионной при моделировании кинетики электронных переходов в реальных растворителях.

Ключевые слова: горячие электронные переходы, релаксация растворителя, сверхбыстрая рекомбинация зарядов, инерционная релаксация, диффузионная релаксация.

Введение

В переносе электрона важную роль играют флуктуации растворителя [13], динамика которых связана с его релаксационными свойствами флуктуационно-диссипативной теоремой [3]. Релаксационные характеристики растворителя могут быть измерены методами горячей спектроскопии [1; 2; 4; 17]. Обширные исследования горячей люминесценции показали, что функция релаксации полярной жидкой среды содержит инерционную и диффузионную стадии и может быть хорошо аппроксимирована выражением [10]:

$$X(t) = x_1 e^{-t^2/\tau_1^2} + \sum_{k>1}^M x_k e^{-t/\tau_k}, \quad (1)$$

где первое гауссово слагаемое описывает самую быструю релаксацию, сумма экспонент описывает более медленную диффузионную релаксацию; M – число релаксационных мод растворителя.

Отметим, что впервые гауссова компонента в релаксации полярных растворителей была обнаружена в компьютерном моделировании молекулярной динамики [15] и позже многократно ее существование подтверждалось экспериментально [10]. Гауссова компонента ассоциируется с инерционным движением полярных молекул растворителя.

Функция релаксации растворителя $X(t)$ связана с корреляционной функцией координаты реакции переноса электрона Q соотношением

$$X(t) = \frac{\langle Q(t)Q(0) \rangle}{\langle Q(0)Q(0) \rangle}. \quad (2)$$

Скобки обозначают усреднение по статистическому ансамблю.

Описание динамики электронных переходов в средах с экспоненциальной корреляционной функцией координаты реакции хорошо разработано и получено много аналитических и численных результатов [5; 8; 9; 19], тогда как для гауссовой функции расчеты встречаются с большими вычислительными трудностями и до сих пор имеется лишь небольшое число модельных расчетов [6; 14]. Именно поэтому при моделировании динамических свойств реальных растворителей гауссову компоненту часто заменяют экспоненциальной, хотя до сих пор нет оценок ошибки, вносимой такой заменой.

Сложившаяся ситуация обусловлена тем, что большая часть аналитических результатов для термической константы скорости получена в неадиабатическом пределе, в котором скорость вообще не зависит от динамических свойств среды. Вероятность электронного нетермического перехода, в отличие от термической скорости, зависит от динамических характеристик среды и в неадиабатическом пределе. Это открывает возможность аналитического исследования влияния динамических свойств растворителя на эффективность электронных переходов.

1. Вероятность горячих переходов

Рассмотрим донорно-акцепторный комплекс, находящийся в полярном растворителе. Фото-возбуждение этого комплекса приводит к формированию состояния с разделенными зарядами и может сопровождаться его последующей рекомбинацией. На рисунке 1 показан механизм влияния несущей частоты возбуждающего импульса на динамику сверхбыстрой рекомбинации. Чем меньше частота импульса накачки, тем ближе к точке пересечения термов будет расположен волновой пакет в начальный момент времени. Как видно из рисунка 1, время, необходимое для достижения точек пересечения, в которых происходит рекомбинация зарядов, увеличивается с ростом частоты возбуждающего импульса, что приводит к уменьшению эффективной константы скорости.

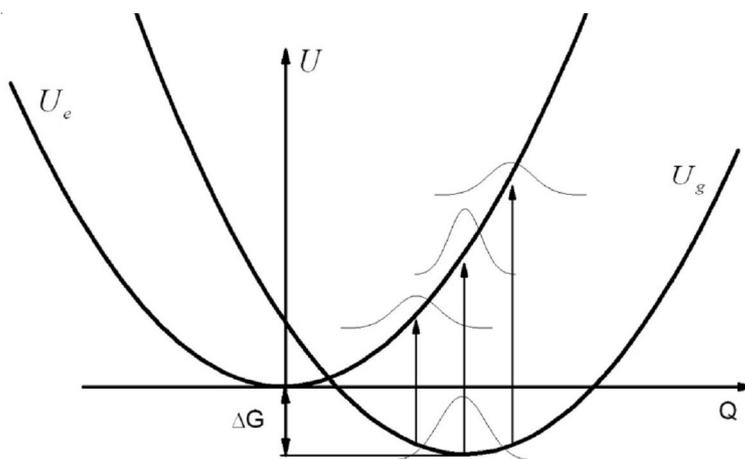


Рис. 1. Сечения поверхностей свободной энергии вдоль координаты реакции.

U_g и U_e – энергии основного и возбужденного состояний. Стрелками показаны оптические переходы, соответствующие трем различным значениям несущей частоты импульса возбуждения ω_e .

Длина стрелок пропорциональна ω_e . Показаны также волновые пакеты на терме возбужденного состояния, начальное положение которых определяется величиной ω_e .

Гамильтониан системы в двухуровневом приближении записывается в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} H_e & \tilde{V}(t) \\ \tilde{V}^*(t) & H_g \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где

$$H_e = \frac{1}{2} \sum (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2), \quad (4)$$

$$H_g = \frac{1}{2} \sum (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 (q_\alpha^2 - q_{\alpha 0}^2)) + \Delta G - \quad (5)$$

колебательные гамильтонианы возбужденного и основного электронных состояний, моделирующие динамический отклик среды на изменения электронного состояния реагирующей системы; ΔG – свободная энергия реакции; $E_r = \sum \omega_\alpha^2 q_{\alpha 0}^2 / 2$ – энергия реорганизации среды; $\tilde{V}(t) = V(t) + V_{el}$; $V(t) = -\langle e | \vec{d} \vec{E}(t) | g \rangle$ – матричный элемент оптического перехода; \vec{d} – оператор дипольного момента перехода; $\vec{E}(t)$ – напряженность электрического поля импульса накачки, $|g\rangle$ и $|e\rangle$ – вектора основного и возбужденного электронных состояний; V_{el} – электронный матричный элемент безызлучательного перехода. Временную зависимость матричного элемента оптического перехода представим в виде:

$$V(t) = V_0 \exp\{-i\omega_e t - t^2 / \tau_e^2\},$$

где ω_e и τ_e – несущая частота возбуждающего импульса и его длительность. Вся информация о динамических свойствах среды содержится в спектральной плотности осцилляторов [7; 18]

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum \frac{A_\alpha^2}{\omega_\alpha} \delta(\omega - \omega_\alpha), \quad A_\alpha = \omega_\alpha^2 q_{\alpha 0}, \quad (6)$$

$p_\alpha, \omega_\alpha, q_\alpha$ и A_α – импульс, частота, координата и константа электронного взаимодействия для α -й моды, соответственно.

Связь функции релаксации растворителя со спектральной плотностью можно выразить простым соотношением:

$$X(t) = \frac{1}{\pi E_r} \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega} \cos \omega t d\omega. \quad (7)$$

Временную эволюцию системы будем описывать квантовым уравнением Лиувилля для оператора плотности ρ :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho], \quad (8)$$

где \hbar – постоянная Планка.

Предположим, что система до воздействия импульса накачки находится в основном электронном состоянии с равновесной колебательной подсистемой. Тогда все элементы матрицы плот-

ности в диабатическом базисе будут равны нулю: $\rho_{ij}(t \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$, где $i, j = g, e$ за исключением элемента $\rho_{gg}(t \rightarrow -\infty) \rightarrow \rho_{gg}^{eq} = \exp\{-\beta H_g\} / \text{Tr} \exp\{-\beta H_g\}$, где $\beta = 1/k_B T$, T и k_B – температура и константа Больцмана, соответственно.

Если длительность импульса накачки много меньше времени релаксации среды ($\tau_e \ll \tau$), тогда выражение для вероятности горячих переходов можно записать в следующем виде [11]:

$$W = \int_0^t k(t') dt', \quad (9)$$

где $k(t)$ – константа скорости, равная

$$k(t) = V_{el}^2 \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma(t)\hbar} \exp\left\{-\frac{[Q^* - Q(t)]^2}{2\sigma^2(t)}\right\}, \quad (10)$$

$Q^* = \Delta G + E_r$ – координата точки пересечения термов; $Q_0 = 2E_r(1 + k_B T \delta\omega_e / \sigma_0^2)$ и $Q(t) = Q_0 X(t)$ – координаты максимума волнового пакета в начальный момент времени $t = 0$ и момент времени t ; $\sigma^2(t) = 2E_r k_B T (1 - 2E_r k_B T X^2(t) / \sigma_0^2)$ – дисперсия распределения точек на терме возбужденного состояния, $\delta\omega_e = \Delta G + \omega_e - E_r$, $\sigma_0^2 = 2E_r k_B T + \hbar^2 / \tau_e^2$.

2. Вероятность горячих переходов в средах с одним временем релаксации

Рассмотрим два представляющих интерес случая.

1) Пусть спектральная плотность определяется следующим выражением (модель Дебая):

$$J(\omega) = \frac{2E_r \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (11)$$

В этом случае функция релаксации растворителя приобретает вид:

$$X(t) = \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\}. \quad (12)$$

Подставляя функцию Дебая (12) в выражение (9), получаем приближенное значение для вероятности горячих переходов [12]:

$$W \approx \frac{2\pi V_{el}^2 \tau}{\hbar |E_r + \Delta G|}. \quad (13)$$

2) Если же выражение для спектральной плотности имеет вид:

$$J(\omega) = \sqrt{\pi} \omega E_r \tau \exp\left\{-\frac{\omega^2 \tau^2}{4}\right\}, \quad (14)$$

тогда $X(t)$ приобретает вид функции Гаусса:

$$X(t) = \exp\left\{-\frac{t^2}{\tau^2}\right\}. \quad (15)$$

Вероятность горячих переходов в этом случае будет равна:

$$W \approx \frac{\pi V_{el}^2 \tau_L}{|E_r + \Delta G| \sqrt{\left| \ln \left(\frac{E_r + \Delta G}{Q_0} \right) \right|}} \quad (16)$$

Сравнивая выражения (13) и (16), видим, что вероятность горячих переходов для гауссовой функции релаксации зависит от начального положения волнового пакета Q_0 , а для экспоненциальной функции релаксации такой зависимости нет. Это связано с тем, что среда с экспоненциальной функцией релаксации не обладает памятью (диффузионное движение), а средняя скорость прохождения системой области пересечения термов полностью определяется наклоном терма в этой области и временем релаксации среды τ .

Отметим, что формулы (13) и (16) получены в рамках теории возмущений и применимы, если выполняется условие $W \ll 1$.

3. Вероятность горячих переходов в средах с двумя временами релаксации

Реальные полярные растворители характеризуются не одним, а несколькими временами релаксации τ_i [10]. В простейших случаях выделяют две моды: гауссову и дебаевскую. Для того чтобы выяснить возможности и условия замены инерционной релаксации диффузионной при моделировании кинетики электронных переходов в таких растворителях рассмотрим две модели с функциями релаксации растворителя:

а) с гауссовой и дебаевской модами

$$X(t) = x_1 \exp(-t^2 / \tau_1^2) + x_2 \exp(-t / \tau_2); \quad (17)$$

б) с двумя дебаевскими модами

$$X(t) = x_1 \exp(-t / \tau_1) + x_2 \exp(-t / \tau_2). \quad (18)$$

Результаты численных расчетов зависимости вероятности горячих переходов от свободной энергии реакции представлены на рисунке 2. Для небольших значений веса быстрой моды $x_1 = 0,3$ вероятности горячих переходов для двух моделей практически совпадают в области отрицательных значений ΔG , а в области больших значений свободной энергии реакции расхождение может достигать 25 % (сплошная и пунктирная кривые 1). Это объясняется тем, что в области отрицательных значений пакет проходит линию пересечения термов, когда релаксация быстрой моды практически завершилась и разница в законах ее релаксации уже не может проявиться. При положительных значениях ΔG большая часть волнового пакета проходит через линию стоков, когда релаксирует быстрая мода, и разница в законе релаксации отчетливо проявляется. При $x_1 = 0,7$; $x_2 = 0,3$ вероятности горячих переходов для двух рассматриваемых моделей отличаются друг от друга от 7 до 34 % на всем рассматриваемом интервале значений свободной энергии реакции (сплошная и пунктирная кривые 2 на рисунке 2). В этом случае даже в области отрицательных значений ΔG релаксация быстрой моды оказывается незавершенной во время прохождения пакетом линии пересечения термов.

Однако в настоящее время точность измерений времени релаксации быстрой моды растворителей остается достаточно низкой. По данным различных авторов результаты могут отличаться в два и более раз. Например, в работе [10] для ацетонитрила дано значение времени релаксации инерционной компоненты $\tau_1 = 89$ фс, а в работе [16] $\tau_1 = 190$ фс. Таким образом, при одновременном уменьшении времени релаксации дебаевской моды τ_1 приблизительно в два раза, удастся с удовлетворительной точностью воспроизвести вероятность горячих переходов при замене гауссовой компоненты дебаевской на всем рассматриваемом интервале значений ΔG (кру-

жочки). То есть для реальных растворителей с низкой вязкостью возможна замена гауссовой компоненты экспоненциальной, но при соответствующей корректировке τ_1 .

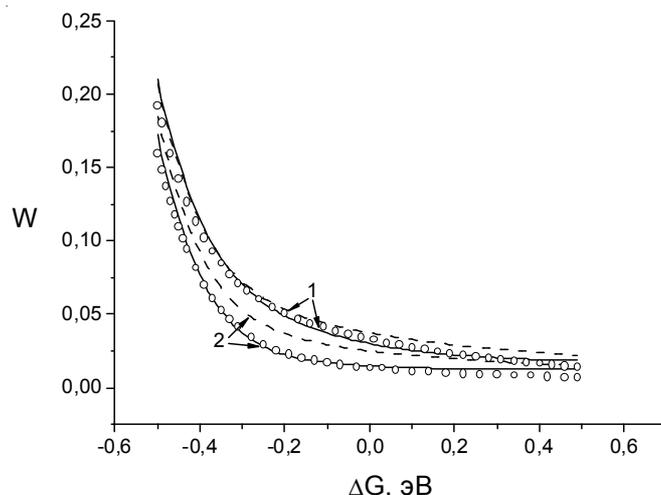


Рис. 2. Зависимость вероятности переноса электрона W от свободной энергии реакции ΔG : при $E_r = 1$ эВ; $V_{el} = 0,003$ эВ; $\tau_e = 30$ фс; $\tau_2 = 0,5$ пс. (1) $x_1 = 0,7$; $x_2 = 0,3$; (2) $x_1 = 0,3$; $x_2 = 0,7$ для сред с функцией релаксации уравнение (17) – сплошные линии ($\tau_1 = 0,19$ пс), уравнение (18) – пунктирные линии ($\tau_1 = 0,19$ пс) и кружочки ($\tau_1 = 0,10$ пс)

Для вязких растворителей разница во временах релаксации быстрой и медленной мод существенно больше. Результаты численных расчетов для такого случая представлены на рисунке 3. Следует отметить, что строгое неравенство $\tau_1 \ll \tau_2$ означает существование области времен, в которой релаксация быстрой моды уже завершилась, а медленной еще не началась. Условие прохождения волновым пакетом точки пересечения термов во время релаксации быстрой моды будет выглядеть следующим образом: $\Delta G > Q_0 x_2 - E_r$. В этой области следует ожидать заметных различий в вероятностях электронных переходов для двух рассматриваемых моделей. Из уравнения $\Delta G = E_r(2x_2 - 1)$ для кривых 1–3 находим: $\Delta G = -0,4$; $0,0$ и $0,4$ эВ, соответственно. Правее этих точек, где волновой пакет проходит область переходов на этапе релаксации быстрой моды, действительно, наблюдается более заметное различие.

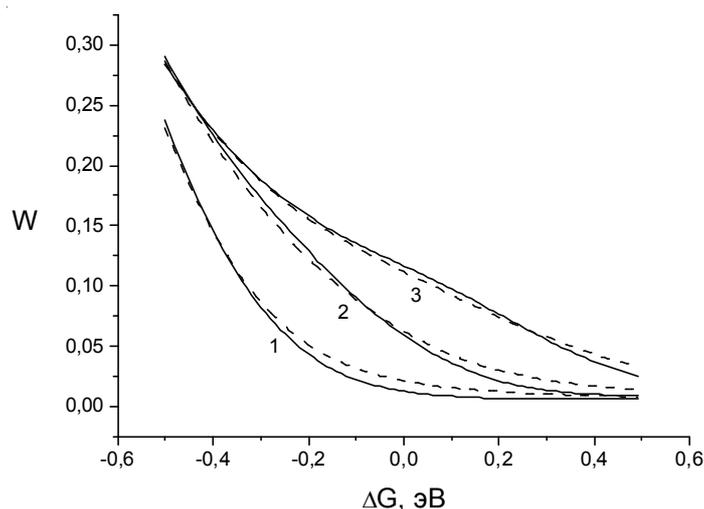


Рис. 3. Зависимость вероятности переноса электрона W от свободной энергии реакции ΔG : при $E_r = 1$ эВ; $V_{el} = 0,002$ эВ; $\tau_e = 30$ фс; $\tau_1 = 0,19$ пс; $\tau_2 = 3$ пс. (1) $x_1 = 0,7$; $x_2 = 0,3$; (2) $x_1 = 0,5$; $x_2 = 0,5$; (3) $x_1 = 0,3$; $x_2 = 0,7$ для сред с функцией релаксации уравнение (17) – сплошные линии; уравнение (18) – пунктирные линии

Небольшой сдвиг пересечений сплошных и пунктирных линий от этих точек обусловлен не очень большим отношением времен релаксации мод и конечной шириной волновых пакетов. В целом же разница в вероятностях горячих переходов для двух моделей релаксации среды невелика. По крайней мере, ошибка, вносимая неточностью современных измерений времени релаксации гауссовой компоненты, превышает ошибку, обусловленную заменой гауссовой моды дебаевской. Таким образом, при моделировании кинетики электронных переходов в медленных растворителях замена гауссовой компоненты экспоненциальной не приводит к значительным ошибкам.

Заключение

В работе рассмотрено влияние перехода от инерционного к диффузионному режиму релаксации полярного растворителя на кинетику горячих электронных переходов. Проведенное исследование показало, что разница в характере инерционного и диффузионного движения по координате реакции отражается в вероятностях горячих электронных переходов. Однако при моделировании кинетики электронных переходов инерционную компоненту релаксации растворителя можно заменять диффузионной. В невязких растворителях со сравнимыми временами релаксации мод при замене гауссовой компоненты экспоненциальной время ее релаксации должно быть уменьшено примерно вдвое. В медленных растворителях замена может быть сделана с сохранением времени релаксации.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 14.740.11.0374).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахшиев, Н. Г. Универсальные межмолекулярные взаимодействия и их влияние на положение электронных спектров молекул в двухкомпонентных растворах. VII теория (общий случай изотропного раствора) / Н. Г. Бахшиев // Оптика и спектр. – 1964. – Т. 16. – С. 821–832.
2. Зусман, Л. Д. К динамике спектров сольватирующих систем / Л. Д. Зусман, А. Б. Гельман // Оптика и спектр. – 1982. – Т. 53. – С. 421–428.
3. Ландау, Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2010. – 616 с.
4. Мазуренко, Ю. Т. Влияние ориентационной дипольной релаксации на спектральные, временные и поляризационные характеристики люминесценции растворов / Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев // Оптика и спектр. – 1970. – Т. 28. – С. 905–913.
5. Bagchi, B. Theory of the time development of the Stokes shift in polar media / B. Bagchi, D. W. Oxtoby, G. R. Fleming // Chem. Phys. – 1984. – V. 86. – P. 257–267.
6. Barzykin, A. V. Solvent Effects in nonadiabatic electron-transfer reactions: theoretical aspects / A. V. Barzykin, P. A. Frantsuzov, K. Seki, M. Tachiya // Advances in Chemical Physics. – 2002. – V. 123. – P. 511–616.
7. Caldeira, A. O. Quantum tunneling in the presence of an arbitrary linear dissipation mechanism / A. O. Caldeira, A. J. Leggett // Ann Phys. – 1983. – V. 149. – P. 374–456.
8. Feskov, S. V. Kinetics of Nonequilibrium Electron Transfer in Photoexcited metal Complexes / S. V. Feskov, A. O. Kichigina, A. I. Ivanov // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – P. 1462–1471.
9. Feskov, S. V. Solvent and spectral effects in the ultrafast charge recombination dynamics of excited donor-acceptor complexes / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov, H. Hagemann, E. Vauthey // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – P. 594–601.
10. Horng, M. L. Subpicosecond measurements of polar solvation dynamics: coumarin 153 revisited / M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 17311–17337.

11. Ivanov, A. I. 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. – V. 372. – P. 73–81.
12. Ivanov, A. I. Theory of non-thermal electron transfer / A. I. Ivanov, V. V. Potovoi // Chem. Phys. – 1999. – V. 247. – P. 245–259.
13. Kuznetsov, A. M. Charge transfer in physics, chemistry and biology / A. M. Kuznetsov / Gordon & Breach: Amsterdamm. – 1995. – 622 p.
14. Makarov, D. E. Tunneling through a fluctuating barrier in the presence of a periodically driving field / D. E. Makarov, M. Topaler // Phys. Rev. – 1996. – V. 54. – P. 2174.
15. Maroncelli, M. A simple interpretation of polar solvation dynamics / M. Maroncelli, V. P. Kumar, A. Papazyan // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 13–17.
16. Passino, S. A. Three-Pulse Echo Peak Shift Studies of Polar Solvation Dynamics / S. A. Passino, Y. Nagasawa, G. R. Fleming // J. Phys. Chem. – 1997. – V. 101. – P. 725–731.
17. Van der Zwan, G. Time-dependent fluorescence solvent shifts, dielectric friction, and nonequilibrium solvation in polar solvents / G. Van der Zwan, J. T. Hynes // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – P. 4181–4188.
18. Wolynes, P. G. Dissipation, tunnelling, and adiabaticity criteria for curve crossing problems in the condensed phase / P. G. Wolynes // J. Chem. Phys. – 1987. – V. 86. – P. 1957–1966.
19. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // Chem. Phys. – 1980. – V. 49. – P. 295–304.

MANIFESTATION OF INERTIAL COMPONENT OF MEDIUM RELAXATION IN HOT TRANSITION KINETICS

A.O. Kichigina, A.I. Ivanov

Kinetics of relaxation of excited states in liquid polar media has been considered in this paper. A probability of hot electronic transitions for inertial (Gaussian correlation function) and diffusional (exponential correlation function) regime of polar solvent relaxation has been calculated. Possibilities and conditions of replacement of inertial relaxation by diffusional one in modeling the electronic transition kinetics in real solvents have been discussed.

Key words: hot electron transitions, solvent relaxation, ultrafast charge recombination, inertial relaxation, diffusion relaxation.