



УДК 544.22
ББК 24.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СВЕРХБЫСТРОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И РЕКОМБИНАЦИИ ЗАРЯДОВ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЦИНК-ПОРФИРИНАХ ¹

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

В работе исследовано внутримолекулярное разделение зарядов из второго синглетного возбужденного состояния в производных Zn-порфиринах и последующая рекомбинация зарядов в первое синглетное возбужденное состояние. В рамках рассматриваемой модели изучено влияние энергии реорганизации среды и динамических свойств растворителя на выход продуктов. Моделирование кинетики населенности состояния с разделенными зарядами позволяет воспроизвести экспериментально наблюдаемые особенности кинетики в производных Zn-порфиринах.

Ключевые слова: второе возбужденное состояние, фотоиндуцированный перенос электрона, горячие переходы, релаксация растворителя, молекулярный переключатель.

Введение

В последние несколько десятилетий все больше внимания уделяется исследованию детальных механизмов сверхбыстрого переноса электрона [1; 5; 13; 14]. Это обусловлено тем, что фотоиндуцированный перенос электрона является одним из наиболее распространенных и простейших химических процессов. Перенос электрона лежит в основе огромного числа явлений, происходящих в живой и неживой природе. Интерес к рассматриваемой проблеме значительно возрастает благодаря все более широкому использованию возможностей современной спектроскопии сверхвысокого временного разрешения. В подавляющем большинстве экспериментальных работ исследовался перенос заряда из первого синглетного или первого триплетного возбужденных состояний. Только относительно недавно появились исследования переноса заряда из второго синглетного возбужденного состояния S_2 и последующей рекомбинации зарядов в первое синглетное возбужденное состояние S_1 [9; 11; 15; 17; 19]. В этих экспериментах в качестве объектов исследования выступали производные цинк-порфиринов. В работе [17] были синтезированы и исследованы молекулярные переключатели, которые представляют собой триады, включающие цинк-порфирин и ковалентно связанные с ним два акцептора, расположенные на противоположенных сторонах порфиринового кольца. Параметры триады были выбраны так, что состояния S_1 и S_2 тушились переносом электрона на разные акцепторы [17]. Это открывает возможность управления направлением переноса электрона путем изменения длины волны возбуждающего импульса.

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

Для описания сверхбыстрого разделения зарядов (CS) из состояния S_2 и последующей рекомбинации зарядов (CR) в состояние S_1 используется минимальная модель, включающая три

электронных состояния: первое и второе синглетные возбужденные состояния $|S_1\rangle$, $|S_2\rangle$ соответственно, и состояние с разделенными зарядами $|CS\rangle$ (рис. 1). Эта модель была предложена ранее и описана в работе [12].

Диабатические поверхности свободной энергии электронных состояний в терминах координат реакции Q_i (i -я координата соответствует i -й моде растворителя) могут быть записаны в следующем виде [12]:

$$U_{S_2} = \sum \frac{Q_i^2}{4E_{ri}},$$

$$U_{CS}^{(n)} = \sum \frac{(Q_i - 2E_{ri})^2}{4E_{ri}} + n\hbar\Omega + \Delta G_{cs},$$

$$U_{S_1}^{(m)} = \sum \frac{Q_i^2}{4E_{ri}} + m\hbar\Omega + \Delta G_{12},$$

где Ω и n, m ($n, m = 0, 1, 2, \dots$) – частота и квантовые числа эффективной внутримолекулярной колебательной моды соответственно;

ΔG_{cs} – свободная энергия реакции разделения зарядов из второго возбужденного состояния;

ΔG_{12} – разность свободных энергий между первым и вторым возбужденными состояниями.

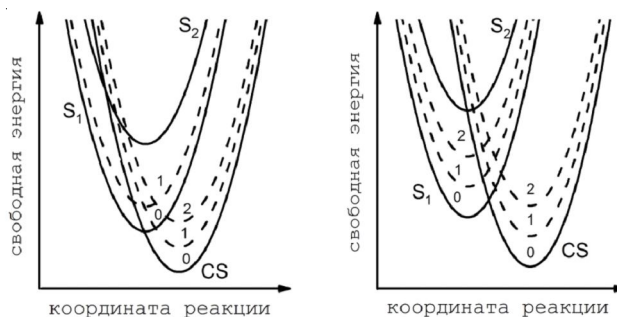


Рис. 1. Схематическое изображение диабатических термов электронных состояний S_2 , CS и S_1 . Пунктирные линии – колебательные подуровни электронных состояний CS и S_1 .

Для описания временной эволюции системы применяется стохастический подход, обобщенный на случай многоуровневой системы [20]. В рамках этого подхода временная эволюция системы описывается системой дифференциальных уравнений [2; 7; 8; 12] для функций распределения плотности вероятности:

$$\frac{\partial \rho_{S_2}}{\partial t} = \hat{L}_s \rho_{S_2} - \sum_n k_n^{CS} (\rho_{S_2} - \rho_{CS}^{(n)}), \tag{1}$$

$$\frac{\partial \rho_{CS}^{(n)}}{\partial t} = \hat{L}_{CS} \rho_{CS}^{(n)} - k_n (\rho_{CS}^{(n)} - \rho_{S_2}) - \sum_m k_{nm}^{CR} (\rho_{CS}^{(n)} - \rho_{S_1}^{(m)}) + \frac{1}{\tau_v^{(n+1)}} \rho_{CS}^{(n+1)} - \frac{1}{\tau_v^{(n)}} \rho_{CS}^{(n)}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \rho_{S_1}^{(m)}}{\partial t} = \hat{L}_s \rho_{S_1}^{(m)} - \sum_m k_{nm}^{CR} (\rho_{S_1}^{(m)} - \rho_{CS}^{(n)}) + \frac{1}{\tau_v^{(m+1)}} \rho_{S_1}^{(m+1)} - \frac{1}{\tau_v^{(m)}} \rho_{S_1}^{(m)}, \tag{3}$$

где $\rho_{S_2}(Q, t)$ – функция распределения во втором возбужденном состоянии;
 $\rho_{S_1}^{(m)}(Q, t)$ – на m -м подуровне первого возбужденного состояния;
 $\rho_{CS}^{(n)}(Q, t)$ – на n -м подуровне состояния с разделенными зарядами;
 Q – вектор с компонентами Q_1, Q_2, \dots, Q_N ;
 $\hat{L}_{CS}, \hat{L}_{S_2}$ и \hat{L}_{S_1} – операторы Смолуховского, описывающие диффузию по термам U_{CS}, U_{S_2} и U_{S_1} соответственно.

$$\hat{L}_{CS} = \sum_{i=1}^N (1 + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}),$$

$$\hat{L}_{S_1} = \hat{L}_{S_2} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} (1 + (Q_i - 2E_{ri}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}),$$

где $\langle Q_i^2 \rangle = 2E_{ri} k_B T$ – дисперсия равновесного распределения по i -й координате;
 k_B – постоянная Больцмана;
 T – температура.

Здесь предположено, что инерционная компонента релаксации среды может быть заменена дебаевской. Обоснование такой замены дано в работе [3].

Скорости переходов $k_n^{(CS)} = k_n^{(CS)}(Q)$ и $k_{nm}^{(CR)} = k_{nm}^{(CR)}(Q)$ – между термами U_{S_2} и $U_{CS}^{(n)}$, а также $U_{CS}^{(n)}$ и $U_{S_1}^{(m)}$ определяются выражениями (4) и (5), соответственно [2; 7]:

$$k_n^{CS}(Q) = \frac{2\pi V_n^2}{\hbar} \delta(U_{S_2} - U_{CS}^{(n)}), \quad V_n^2 = V_{CS}^2 F_n, \quad F_n = \frac{S^n e^{-S}}{n!}, \quad (4)$$

$$k_{nm}^{(CR)}(Q) = \frac{2\pi V_{nm}^2}{\hbar} \delta(U_{S_1}^{(m)} - U_{CS}^{(n)}), \quad V_{nm}^2 = V_{CR}^2 F_{nm}, \quad F_{nm} = e^{-S} n! m! \left[\sum_{r=0}^{\min(n,m)} \frac{(-1)^{n-r} (\sqrt{S})^{n+m-2r}}{r!(n-r)!(m-r)!} \right], \quad S = \frac{E_{rv}}{\hbar\Omega}, \quad (5)$$

где V_{CS} и V_{CR} – электронные матричные элементы переходов $S_2 \rightarrow CS$ и $CS \rightarrow S_1$;
 F_{nm} – фактор Франка-Кондона;
 S – фактор Хуанга-Риса;
 E_{rv} – энергия реорганизации эффективной ВЧ колебательной моды.

Параметры S и E_{rv} предполагаются одинаковыми для процессов разделения и рекомбинации зарядов [12].

Здесь предполагается одноквантовый механизм релаксации высокочастотной моды, в котором рассматриваются только переходы между соседними колебательными состояниями $n \rightarrow n - 1$, протекающие с константой скорости $1/\tau_v^{(n)}$. Зависимость времени релаксации от номера колебательного состояния имеет вид $\tau_v^{(n)} = \tau_v^{(1)}/n$ [12].

Для формулировки начальных условий учтем, что возбуждение $|S_0\rangle \rightarrow |S_2\rangle$ не сопровождается значительным перераспределением зарядов. Это означает, что равновесное состояние полярной среды непосредственно после фотовозбуждения является хорошим приближением. Более того, поскольку длина волны возбуждающего импульса, используемого в экспериментах [4], близка к красной границе полосы поглощения $|S_0\rangle \rightarrow |S_2\rangle$, то естественно считать, что высокочастотная колебательная мода после перехода оказывается в основном состоянии. С учетом этого начальные условия имеют вид:

$$\rho_{S_2}(Q, t=0) = \prod_i \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle Q_i^2 \rangle}} \exp\left[-\frac{Q_i^2}{2\langle Q_i^2 \rangle}\right], \quad (6)$$

$$\rho_{CS}^{(n)}(Q, t=0) = 0, \quad \rho_{S_1}^{(m)}(Q, t=0) = 0, \quad (7)$$

Система дифференциальных уравнений (1)–(3) с начальными условиями (6), (7) решалась численно с использованием ранее разработанных методов броуновского моделирования [6].

2. Обсуждение результатов моделирования

Влияние энергии реорганизации среды на выход продуктов

В этом разделе представлены результаты численного моделирования динамики разделения зарядов из второго возбужденного состояния S_2 и последующей рекомбинации в состояние S_1 в рамках рассмотренной модели. Расчеты проводились при комнатной температуре: $k_B T = 0,025$ эВ. Поскольку разница энергий между состояниями S_2 и S_1 во всех производных Zn-порфиринов практически неизменна, то она принималась фиксированной и равной $\Delta G_{12} = -0,7$ эВ [18]. Значения электронных матричных элементов для рекомбинации и ионизации $V_{CR} = V_{CS} = 0,02$ эВ. Значение свободной энергии разделения зарядов $\Delta G_{CS} = -1,025$ эВ, энергия реорганизации и частота эффективной внутримолекулярной колебательной моды $E_{rv} = 0,4$ эВ и $\Omega_v = 0,1$ эВ, соответственно, время колебательной релаксации $\tau_v^{(1)} = 0,1$ пс.

На рисунке 2 представлены результаты численного моделирования кинетики CS и CR в растворе ацетонитрила (ACN) при различных значениях энергии реорганизации среды E_{rm} . Функция релаксации растворителя $X(t)$, соответствующая ACN , включает две моды с равными весами $x_1 = x_2 = 0,5$ и временами релаксации $\tau_1 = 0,19$ пс и $\tau_2 = 0,5$ пс [16].

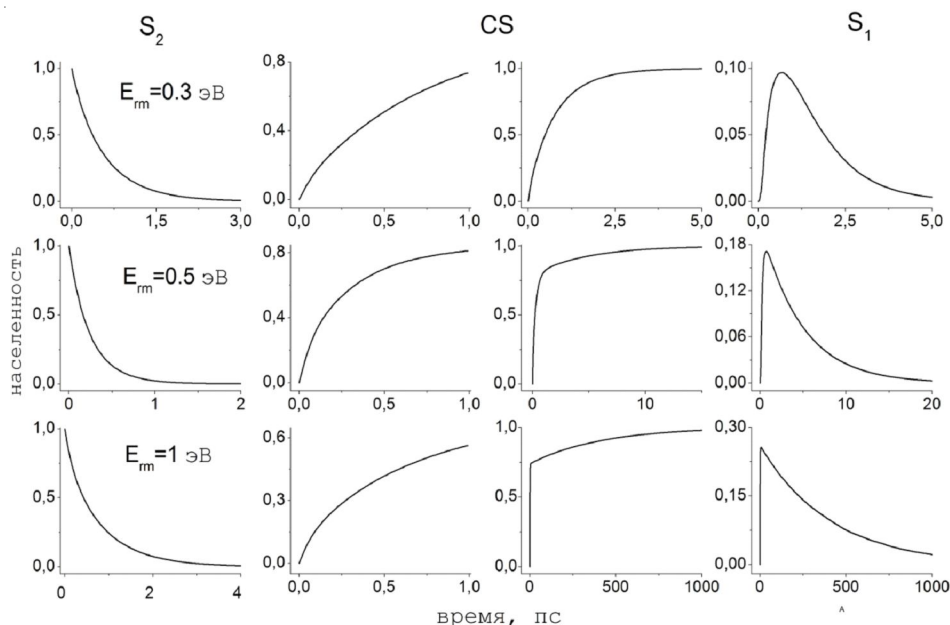


Рис. 2. Кинетика населенностей второго (левый столбец), первого (правый столбец) возбужденных состояний и состояния с переносом заряда (второй и третий столбцы). Используются параметры, соответствующие ацетонитрилу. Значения E_{rm} одинаковые в строках и приведены в первой колонке

Анализ результатов, приведенных на рисунке 2, выявил следующие особенности: (I) заселение первого возбужденного состояния происходит в горячем режиме, поскольку терм состояния S_1 во всех случаях лежит выше терма CS ; (II) распад состояния S_2 быстрее протекает при $E_{rm} = 0,5$ эВ по сравнению с остальными случаями; (III) значение максимальной населенности состояния S_1 увеличивается с ростом E_{rm} .

Эти особенности имеют простой физический смысл. Следует сказать, что горячая рекомбинация зарядов является единственным каналом заселения первого возбужденного состояния S_1 . Вторая является следствием того, что при $E_{rm} = 0,5$ эВ наиболее мощный сток проходит через минимум терма S_2 , где в соответствии с начальным условием (4) наблюдается наибольшая

населенность второго возбужденного состояния. Третья закономерность обусловлена тем, что наклон терма CS в точке его пересечения с термом S_1 равен $E_{rm} + \Delta G_{CS}$. Скорость волнового пакета в окрестности этой точки пропорциональна наклону терма, который растет с ростом E_{rm} и вероятность нетермической CR уменьшается.

Влияние динамических свойств растворителя на выход продуктов

Для демонстрации влияния функции релаксации растворителя на временную динамику населенностей состояний S_2 , S_1 и CS было выполнено численное моделирование при использовании динамических параметров, соответствующих раствору тетрагидрофурана (*THF*) [10]: $x_1 = 0,443$; $x_2 = 0,557$; $\tau_1 = 0,226$ пс и $\tau_2 = 1,520$ пс. Все остальные модельные параметры такие же, как на рисунке 2. Результаты моделирования представлены на рисунке 3.

Детальное сравнение результатов численного моделирования, представленных на рисунках 2 и 3 для растворителей ACN и THF, соответственно, позволяет выявить следующие закономерности перехода к более медленному растворителю: (I) во всех случаях наблюдается увеличение максимальной населенности состояния S_1 ; (II) наблюдается небольшое замедление распада состояния S_2 .

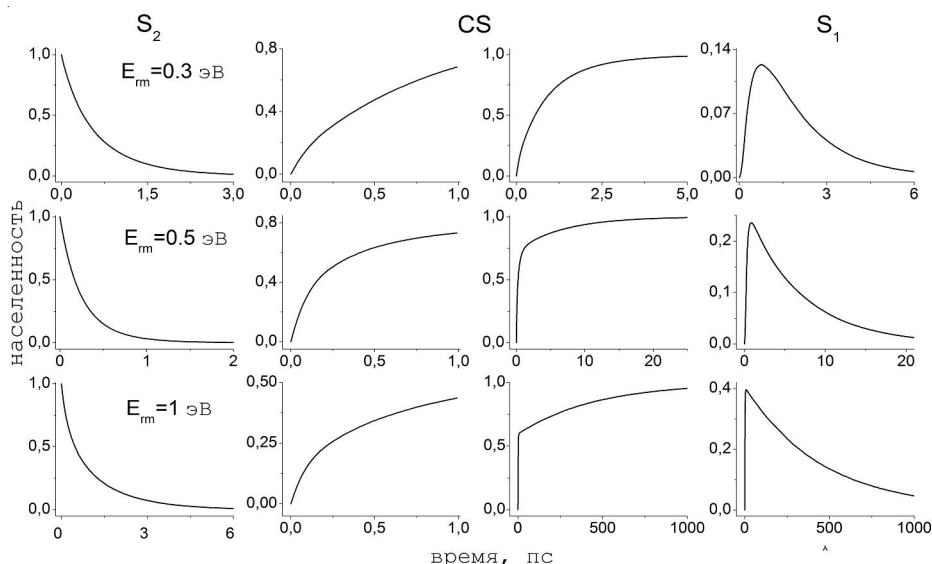


Рис. 3. Кинетика населенностей второго (левый столбец), первого (правый столбец) возбужденных состояний и состояния с переносом заряда (второй и третий столбцы) в растворителе с динамическими параметрами *THF*. Значения E_{rm} одинаковые в строках и приведены в первой колонке

Фитинг кинетики населенности состояния CS

В этом пункте выполнен полуколичественный фитинг кинетики населенности состояния CS , которая была получена в работе [17] для Zn(II)-порфирина, ковалентно связанного с нафталинимидом в растворе диметилформаида (*DMF*) (см. рис. 4). Частота и время релаксации внутримолекулярной высокочастотной колебательной моды фиксированы и полагались равными $\Omega = 0,1$ эВ, $\tau_v^{(1)} = 0,05$ пс. Наилучший фитинг, изображенный сплошной линией на рисунке 3, был получен при следующих модельных параметрах: $E_{rm} = 0,80$ эВ; $E_{rv} = 0,60$ эВ; $V_{CS} = 0,10$ эВ; $V_{CR} = 0,05$ эВ.

Модель, рассмотренная в этой работе, не включает в себя переход в основное состояние S_0 . CR в состоянии S_0 протекает в термическом режиме и является достаточно медленной, следовательно, распад состояния CS в состояние S_0 является экспоненциальным. Такой распад с константой скорости, k_0 , изменяет кинетику населенности состояния CS $P_{CS}(t)$ следующим образом:

$$P'_{CS}(t) = e^{-k_0 t} \int_0^t e^{k_0 t'} \frac{dP_{CS}(t')}{dt'} dt',$$

где $P'_{CS}(t)$ является населенностью состояния CS с учетом распада в S_0 .

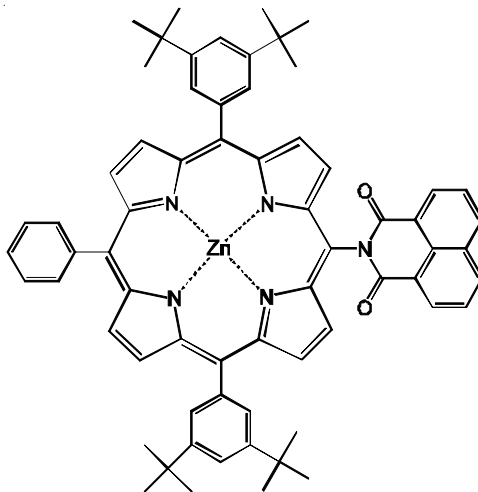


Рис. 4. Схема химической структуры диады, состоящей из Zn(II)-порфирина и нафталинимида

Рассчитанная кинетика населенности состояния CS , учитывающая переходы в состояние S_0 (пунктирная линия), воспроизводит все особенности кинетики, наблюдаемой в эксперименте [17]: (I) два максимума на коротких временах (сто фс) и больших временах (несколько десятков пс); (II) величины обоих максимумов; (III) глубину провала между максимумами.

Из рисунка 5 видно, что переход к растворителю с одним временем релаксации не сильно изменил поведение кривой населенности состояния CS .

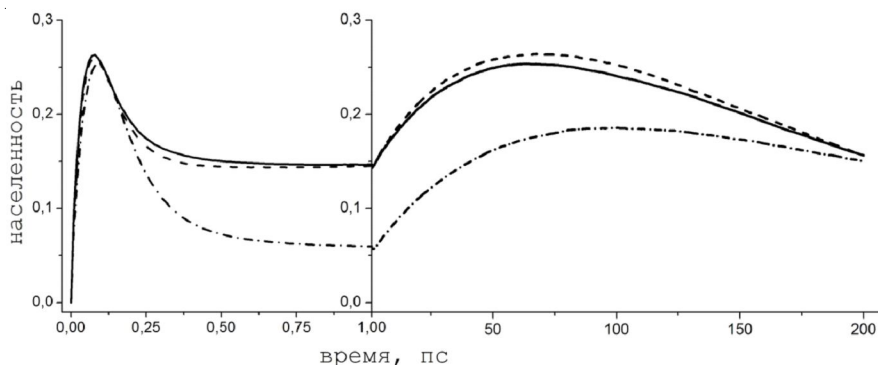


Рис. 5. Кинетики населенности состояния CS для Zn(II)-порфирина, ковалентно связанного с нафталинимидом в DMF . На левой части рисунка представлены данные до одной пикосекунды, а в правой части приведены данные для 1–200 пс. Сплошная линия является результатом моделирования при следующих динамических параметрах, соответствующих DMF [18]: $x_1 = 0,508$; $x_2 = 0,443$; $x_3 = 0,039$; $\tau_1 = 0,217$ пс; $\tau_2 = 1,70$ пс; $\tau_3 = 29,1$ пс. Пунктирная линия получена для растворителя с одним временем релаксации $\tau_1 = 0,5$ пс. Штрихпунктирная линия соответствует более медленному растворителю с $x_1 = 0,5$; $x_2 = 0,5$; $\tau_1 = 0,5$ пс; $\tau_2 = 5$ пс. Константа скорости рекомбинации S_0 во всех случаях равна $k_0 = 0,015$ пс

Использование более медленного растворителя с двумя временами релаксации практически не влияет на высоту первого максимума, но приводит к значительному уменьшению величины второго максимума.

ПРИМЕЧАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, А. И. Кинетика быстрых фотохимических реакций разделения и рекомбинации зарядов / А. И. Иванов, В. А. Михайлова // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – Р. 1139–1163.
2. Иванов, А. И. Ускорение рекомбинации фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексов высокочастотной колебательной модой / А. И. Иванов, В. Н. Ионкин, С. В. Феськов // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – С. 374–381.
3. Кичигина, А. О. Проявление инерционной компоненты релаксации среды в кинетике горячих переходов / А. О. Кичигина, А. И. Иванов // Вестн. ВолГУ. Сер. 1, Мат. Физ. – 2011. – № 2 (15). – С. 102–109.
4. 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.
5. Burshtein, A. I. Unified theory of photochemical charge separation / A. I. Burshtein // Advances in Chemical Physics. – 2000. – V. 114. – P. 419–587.
6. 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. – V. 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. – V. 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, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – P. 594–601.
9. First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy Gap Law in Intramolecular Charge Separation from S_2 Excited State of Directly Linked Porphyrin «Imide Dyads and Its Solvent-Polarity Dependencies» / N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – P. 12422–12423.
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. Internal Conversion and Vibronic Relaxation from Higher Excited Electronic State of Porphyrins: Femtosecond Fluorescence Dynamics Studies / N. Mataga, Y. Shibata, H. Chosrowjan [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104. – P. 4001–4004.
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. – V. 113. – P. 103–107.
13. Jortner, J. Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules / J. Jortner, M. Bixon // Advances in Chemical Physics / ed. by J. Jortner, M. Bixon. – N. Y. : Wiley, 1999. – V. 106–107.
14. Kuznetsov, A. M. Charge transfer in physics, chemistry and biology / A. M. Kuznetsov. – Amsterdam : Gordon & Breach, 1995. – 622 p.
15. Morandeira, A. Ultrafast Charge Recombination of Photogenerated Ion Pairs to an Electronic Excited State / A. Morandeira, L. Engeli, E. Vauthey // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – P. 4833–4837.
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. State-Selective Electron Transfer in an Unsymmetric Acceptor – «Zn(II)porphyrin» – Acceptor Triad: Toward a Controlled Directionality of Electron Transfer from the Porphyrin S_2 and S_1 States as a Basis for a Molecular Switch / S. Wallin, C. Monnerneau, E. Blart [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 114. – P. 1709–1721.
18. Ultrafast Charge Separation from the S_2 Excited State of Directly Linked Porphyrin-Imide Dyads: First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy-Gap Law and Its Solvent Dependencies / N. Mataga, H. Chosrowjan, S. Taniguchi [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – P. 12191–12201.
19. 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 [et al.] // Chem. Phys. – 2003. – V. 295. – P. 215–228.
20. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // Chem. Phys. – 1980. – V. 49. – P. 295–304.

**MODELING THE KINETICS OF ULTRAFAST
CHARGE SEPARATION AND CHARGE RECOMBINATION
IN EXCITED ZINC-PORPHYRINS DERIVETES**

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

The intramolecular charge separation from the second singlet excited state of Zn-porphyrin derivatives and subsequent charge recombination into the first singlet excited state have been explored. In the framework of the model considered the influence of the medium reorganization energy and dynamic properties of the solvent on the yield of products are investigated. Simulations of the charge-separated state population dynamics allow reproducing the experimentally observed features of the kinetics in Zn-porphyrin derivatives.

Key words: *second excited state, photoinduced electron transfer, nonthermal transitions, solvent relaxation, molecular switch.*