



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu1.2016.3.6>

УДК 541.14: 544.522

ББК 24.5

СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТРИАДАХ¹

Татьяна Владимировна Михайлова

Студент физико-технического института,
Волгоградский государственный университет
mikhailovavolsu@gmail.com
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Дарья Андреевна Рощина

Студент физико-технического института,
Волгоградский государственный университет
suhorukovadaria@mail.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Елена Александровна Михайлова

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики
и волновых процессов физико-технического института,
Волгоградский государственный университет
mikhailova_ea@mail.ru, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Валентина Александровна Михайлова

Доктор физико-математических наук, заведующая кафедрой теоретической физики
и волновых процессов физико-технического института,
Волгоградский государственный университет
mikhailova.va@volsu.ru, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В рамках стохастического подхода проведено исследование сверхбыстрого разделения зарядов в фотозвужденных донорно-акцепторных триадах, находящихся в полярном растворителе. Получено аналитическое выражение для вероятности переноса заряда на вторичный акцептор, протекающего параллельно с релаксацией полярного растворителя. Сделаны количественные оценки влияния распада продуктов на вероятность данного процесса.

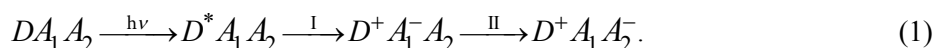
Ключевые слова: фотоиндуцированные реакции переноса заряда, внутримолекулярная колебательная релаксация, молекулярная донорно-акцепторная триада, электрон, молекулярные системы.

Введение

В последние несколько десятилетий все больше внимания уделяется исследованию детальных механизмов фотоиндуцированных реакций переноса электрона в супрамолекуляр-

ных системах [2; 5–10; 14–17]. Примерами таких систем являются фотосинтезирующий реакционный центр, в котором под воздействием света происходит последовательный перенос электрона по цепочке вторичных акцепторов от хлорофилла-донора до вторичного хинона [6; 8], а также искусственно синтезированные донорно-акцепторные триады, включающие в качестве донора молекулу цинк-порфирина и два акцептора, ковалентно связанных с ней и находящихся на противоположных сторонах порфиринового кольца [10; 17]. В таких системах можно управлять фотоиндуцированным переносом электрона между отдельными компонентами, варьируя, например, длину волны фотовозбуждения и заселяя либо первое, либо второе электронно-возбужденное состояние. На основе таких молекулярных систем в настоящее время разрабатываются оптоэлектронные молекулярные переключатели типа «on1-on2-off» [10; 17].

Детальное всестороннее исследование таких молекулярных систем имеет принципиальное значение для понимания механизма разделения зарядов на молекулярном уровне. Актуальным представляется исследование быстропротекающего неравновесного переноса заряда в донорно-акцепторных триадах, индуцируемого светом и протекающего по схеме:



В рамках данной работы, используя хорошо апробированный стохастический подход [1–5; 7–16], выполнен аналитический расчет вероятности горячего переноса электрона с первичного акцептора на вторичный. Сделаны количественные оценки влияния распада продуктов на вероятность данного процесса и показано, что распад конечных ($D^+A_1A_2^-$) и промежуточных ($D^+A_1^-A_2$) продуктов реакции может заметно повлиять на вероятность разделения зарядов в триаде на неравновесной стадии.

Модель

Для количественного описания динамики двухстадийного разделения зарядов (PЗ) в электронно-возбужденных донорно-акцепторных триадах ограничимся рассмотрением трех состояний: электронно-возбужденного состояния донорно-акцепторной триады $D^*A_1A_2$, образующегося вследствие фотовозбуждения донора (реагенты), и двух состояний продуктов, промежуточного и конечного, заселяемых вследствие первичного и вторичного разделения зарядов (стадии I и II и на рис. 1А). Далее для дебаевских растворителей будет исследована динамика переноса заряда на вторичной стадии $D^+A_1^-A_2 \xrightarrow{II} D^+A_1A_2^-$ с учетом их возможного распада.

Свободные энергии Гиббса $U_\alpha(Q)$ для рассматриваемых состояний триады выбираются в виде (рис. 1) [4; 5; 7]:

$$U_1 = (Q - Q_{\min}^{(1)})^2 / 2 + \Delta G_{12}, \quad U_2 = Q^2 / 2, \quad U_3 = (Q - Q_{\min}^{(3)})^2 / 2 + \Delta G_{23}. \quad (2)$$

Здесь $Q_{\min}^{(1)} = \sqrt{2E_r^{(1)}}$, $Q_{\min}^{(3)} = \sqrt{2E_r^{(II)}}$, $E_r^{(1)}$, $E_r^{(II)}$ – энергии реорганизации на первичной и вторичной стадиях разделения зарядов (см. рис. 1А). Параметры ΔG_{12} и ΔG_{23} определяют движущие силы реакции переноса электрона для этих стадий (рис. 1). Релаксационные свойства растворителя в рамках модели Дебая описываются автокорреляционной функцией $K(t)$ [18], которая может быть измерена экспериментально:

$$K(t) = \exp(-t / \tau_L), \quad (3)$$

где τ_L – время продольной релаксации среды.

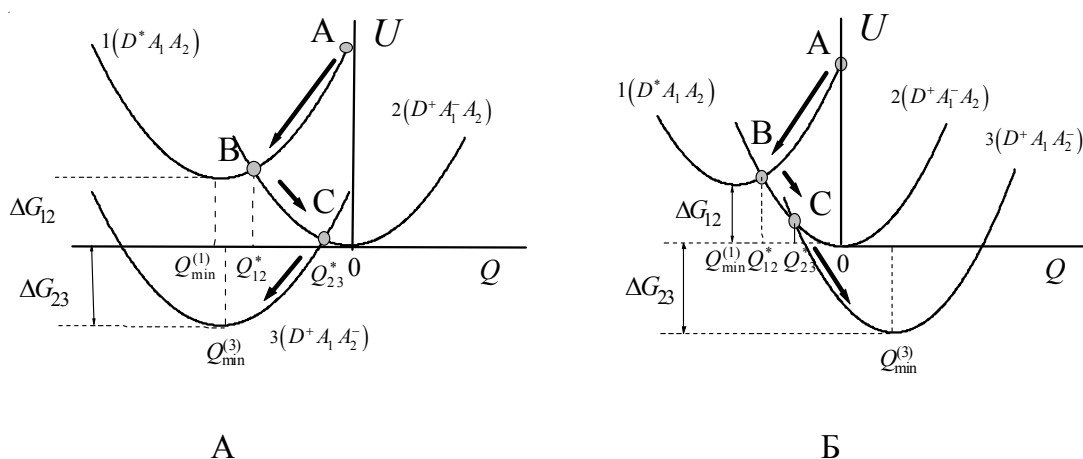


Рис. 1. Схематическое изображение профилей поверхностей свободной энергии вдоль координаты реакции Q для электронных состояний триады $(D^*A_1A_2)$, $(D^+A_1A_2)$ и $(D^+A_1A_2^-)$. Релаксация среды схематично показана стрелками. Вторичная стадия РЗ протекает в нормальной (панель А) и инвертированной (панель Б) областях Маркуса

Вероятность разделения зарядов в триаде на горячей стадии

В рамках стохастического подхода в квазистационарном случае с учетом распада промежуточного (τ_{V1}) и конечного (τ_{V2}) состояний продуктов в одноэкспоненциальном приближении релаксации среды (3) динамика электронных переходов в триаде описывается системой уравнений для функций распределения вероятностей электронно-колебательных состояний реагентов ($\alpha = 1$) и продуктов ($\alpha = 2, 3$) $\rho_\alpha(Q, t)$ [2–4; 11; 13]:

$$\begin{aligned}
 f\delta(Q-Q_0) + \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar}(\rho_2 - \rho_1)\delta(Q-Q_{12}^*) + L_1\rho_1 &= 0, \\
 -\frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar}(\rho_2 - \rho_1)\delta(Q-Q_{12}^*) - \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar}(\rho_2 - \rho_3)\delta(Q-Q_{23}^*) + L_2\rho_2 - \frac{\rho_2}{\tau_{V2}} &= 0, \\
 -\frac{2\pi V_{23}^2}{\hbar}(\rho_3 - \rho_2)\delta(Q-Q_{23}^*) + L_3\rho_3 - \frac{\rho_3}{\tau_{V3}} &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Здесь V_{12} , V_{23} – матричные элементы электронных переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$, локализованных в точках пересечения термов Q_{12}^* и Q_{23}^* (рис. 1) соответственно. Следует отметить, что в рамках этой модели процесс фотовозбуждения явно не рассматривается, а считается, что триада в результате фотовозбуждения уже перешла в возбужденное состояние $D^*A_1A_2$ (состояние 1). В уравнениях (3) это описывается δ -образным источником, локализованным в точке A с координатой Q_0 и имеющим мощность f .

Для расчета вероятности двухстадийного разделения зарядов будем использовать приближение, основанное на линеаризации термов в окрестности их пересечения. В этом случае операторы диффузии L_α ($\alpha = 1, 2, 3$) имеют вид: $L_\alpha = B\partial^2/\partial Q^2 + A_\alpha\partial/\partial Q$, где параметры A_α , определяющие наклоны касательных к термам в точках их пересечения Q_{12}^* и Q_{23}^* , равны средним значениям скорости движения частиц в окрестности этих точек. Параметр $B = k_B T \tau_L^{-1}$ связан с коэффициентом диффузии частиц по параболическим термам U_α ; T – температура; k_B – постоянная Больцмана; \hbar – постоянная Планка. Распад промежуточных и конечных продуктов на временах τ_{V1} и τ_{V2} может быть вызван, например, процессами релаксации высокочастотных внутримолекулярных колебательных мод триады [9; 10; 12; 13], активных на данных стадиях.

Применяя Фурье-преобразование

$$\rho_\alpha(Q) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_\alpha(k) e^{ikQ} dk, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (5)$$

систему дифференциальных уравнений (4) сводим к системе алгебраических:

$$\begin{aligned} \frac{f}{2\pi} e^{-ikQ_0} + \frac{V_{12}^2}{h} (\rho_2(Q^*) - \rho_1(Q^*)) e^{-i(k+i\varepsilon)Q^*} + ikA_1 R_1 - k^2 B R_1 &= 0, \\ -\frac{V_{12}^2}{h} (\rho_2(Q^*) - \rho_1(Q^*)) e^{-i(k+i\varepsilon)Q_{12}^*} + k^2 A_2 R_2 - k^2 B R_2 - \frac{R_2}{\tau_{V_2}} &= 0, \\ -\frac{V_{23}^2}{h} (\rho_3(Q^*) - \rho_2(Q^*)) e^{-i(k+i\varepsilon)Q_{23}^*} + k^2 A_3 R_3 - k^2 B R_3 - \frac{R_3}{\tau_{V_3}} &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

решая которую, получаем:

$$\begin{aligned} R_1(k) &= \frac{f}{2\pi} \frac{\exp\{-ikQ_0\}}{kB[k - i(A_1/B)]} + \frac{V_{12}^2}{h} \frac{\Delta\rho_{21}^* \exp\{-i(k+i\varepsilon)Q_{12}^*\}}{kB[k - i(A_1/B)]}, \\ R_2(k) &= -\frac{1}{h} \frac{V_{12}^2 \Delta\rho_{21}^* \exp\{-i(k+i\varepsilon)Q_{21}^*\} - V_{23}^2 \Delta\rho_{32}^* \exp\{-i(k+i\varepsilon)Q_{23}^*\}}{kB(k - iA_2/B) + 1/\tau_{V_2}}, \\ R_3(k) &= -\frac{V_{32}^2}{h} \frac{\Delta\rho_{32}^* \exp\{-i(k+i\varepsilon)Q_{23}^*\}}{kB(k - iA_3/B) + 1/\tau_{V_3}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь используются следующие обозначения: $\Delta\rho_{32}^* = \rho_3(Q_{23}^*) - \rho_2(Q_{23}^*)$, $\Delta\rho_{21}^* = \rho_2(Q_{12}^*) - \rho_1(Q_{12}^*)$.

Выполняя обратные преобразования Фурье, находим аналитические решения для функций распределения вероятностей всех рассматриваемых состояний

$$\begin{aligned} \rho_1(Q) &= \frac{f}{|A_1|} \left[\theta(Q - Q_0) \exp\left\{-\frac{|A_1|(Q - Q_0)}{B}\right\} + \theta(Q_0 - Q) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{W_{CS}}{W_{23}} \theta(Q - Q_{12}^*) \exp\left\{-\frac{|A_1|(Q - Q_{12}^*)}{B}\right\} - \frac{W_{CS}}{W_{23}} \theta(Q_{12}^* - Q) \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \rho_2(Q) &= \frac{fW_{CS}}{W_{23}|A_2|} \left[\theta(Q - Q_{12}^*) + \exp\left\{-\frac{|A_2|(Q_{12}^* - Q)}{B}\right\} \theta(Q_{12}^* - Q) \right] - \\ &\quad - \frac{fW_{CS}}{|A_2|} \left[\theta(Q - Q_{23}^*) + \exp\left\{-\frac{|A_2|(Q_{23}^* - Q)}{B}\right\} \theta(Q_{23}^* - Q) \right], \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \rho_3(Q) &= \frac{fW_{CS}}{|A_3|f_{V_3}} \left[\exp\left\{-\frac{|A_3|(f_{V_3} - 1)(Q - Q_{32}^*)}{2B}\right\} \theta(Q - Q_{32}^*) + \right. \\ &\quad \left. + \exp\left\{-\frac{|A_3|(1 + f_{V_3})(Q_{32}^* - Q)}{2B}\right\} \theta(Q_{32}^* - Q) \right], \end{aligned} \quad (10)$$

и аналитическое выражение для вероятности разделения зарядов в триаде, протекающего в неравновесном режиме [4]:

$$W_{CS} = \frac{W_{12}W_{23} \exp\left\{-\left(f_{V_2} - 1\right)\left|\Delta G_{12}^*\right|/k_B T\right\}}{1 - W_{12}W_{23} \exp\left\{-f_{V_2}\left|\Delta G_{12}^*\right|/k_B T\right\}\left(A_1/A_2\right)f_{V_2}}. \quad (11)$$

Параметр ΔG_{12}^* в формуле (11) определяет величину вертикального энергетического зазора между стоками В и С $\Delta G_{12}^* = U_1(Q_{12}^*) - U_3(Q_{23}^*)$ (см. рис. 1), а W_{12} и W_{23} – это вероятности переходов на каждом из стоков, рассчитываемые по формулам [1; 4; 11; 13]

$$W_{12} = 2\pi V_{12}^2 / [hA_1(1 + g_{12})], \quad W_{23} = 2\pi V_{23}^2 / [h|A_2|f_{V_2}(1 + g_{23})]. \quad (12)$$

Здесь g_{12} и g_{23} – параметры неадиабатичности переходов [1, с. 9; 3, с. 1503; 4, р. 124]

$$g_{12} = \frac{2\pi V_{12}^2}{h} \left[\frac{1}{|A_1|} + \frac{1}{|A_2|f_{V_2}} \right], \quad g_{23} = \frac{2\pi V_{23}^2}{h} \left[\frac{1}{|A_3|f_{V_3}} + \frac{1}{|A_2|f_{V_2}} \right], \quad (13)$$

зависящие не только от наклонов термов, но и от факторов, учитывающих распад продуктов $f_{V_\alpha} = \sqrt{1 + 4B/\tau_{V_\alpha}A_\alpha^2}$ ($\alpha = 2, 3$). Следует заметить, что полученные соотношения (12) справедливы только для реакций переноса заряда с большими значениями энергии активации прямого и обратного переходов на каждой стадии: $Q_{12}^{*2}/2 \gg k_B T$, $(Q_{12}^* + Q_{\min}^{(1)})^2/2 \gg k_B T$, $Q_{23}^{*2}/2 \gg k_B T$, $(Q_{23}^* - Q_{\min}^{(3)})^2/2 \gg k_B T$ [1; 11; 13], что накладывает ряд ограничений на параметры модели. Так, для реакции (1), протекающей в нетермическом (неравновесном) режиме, должно выполняться условие: $Q_{\min}^{(1)} < Q_{12}^* < Q_{23}^* < 0$. Нетрудно также показать, что формулы (12), (13) являются естественным обобщением результатов, полученных ранее [1; 11; 13], и преобразуются в хорошо известные выражения в пределах $\tau_{V_1} \rightarrow \infty, \tau_{V_2} \rightarrow \infty$ [11], когда распад продуктов отсутствует.

Аналитические выражения (11)–(13) позволяют количественно оценить масштаб влияния основных параметров модели (энергий реорганизации среды $E_r^{(I)}, E_r^{(II)}$, времени ее релаксации τ_L , параметров электронной связи V_{12}, V_{23} , времен распада продуктов τ_{V_1}, τ_{V_2} , движущих сил реакции ΔG_{12} и ΔG_{23}) на процесс двухстадийного РЗ в донорно-акцепторной триаде после ее фотовозбуждения.

Обсуждение результатов

Численное исследование W_{CS} проводилось в рамках Дебаевской модели среды с временем релаксации $\tau_L = 1$ пс при комнатных температурах $k_B T = 0,025$ эВ. Энергии реорганизации растворителя на каждой стадии во всех расчетах полагались фиксированными $E_r^{(I)} = E_r^{(II)} = 1$ эВ, что характерно для сильных полярных растворителей. Величина свободной энергии реакции для горячего перехода на первичной стадии ΔG_{12} варьировалась в диапазоне от 0 до 0,8 эВ, что гарантировало протекание этого процесса на неравновесной стадии ($0 < \Delta G_{12} < E_r^{(I)}$). При выборе параметра ΔG_{23} проверялось выполнение условия $Q_{12}^* < Q_{23}^* < 0$, что также соответствует неравновесному электронному переходу на вторичной стадии РЗ. При этом рассматривались конфигурации термов, соответствующие протеканию вторичной стадии РЗ как в нормальной области (рис. 1Б), так и в инвертированной (рис. 1Б). Параметры электронной связи V_{12}, V_{23} выбирались в диапазоне до 0,06 эВ.

Некоторые результаты численного исследования влияния свободной энергии реакции на 2-й стадии разделения зарядов (ΔG_{23}) на вероятность переноса электрона на вторичный акцептор (W_{CS}) показаны на рисунке 2. Как следует из этих результатов, распад конечного состояния молекулярной триады (на временах τ_{V_3} порядка 50 фс) увеличивает эту вероятность (из сравнения сплошных и пунктирных линий). Наиболее заметно влияние параметра τ_{V_3} на W_{CS} проявляется в нормальной ($|\Delta G_{23}| < E_r$) области Маркуса (достигает 30 %), а в инвертированной области ($E_r < |\Delta G_{23}| < 2E_r$) W_{CS} изменяется слабо при вариации τ_{V_3} . Механизм влияния τ_{V_3} достаточно прозрачен: распад конечного состояния сдерживает обратный реакционный поток, что приводит к увеличению скорости прямого процесса и, следовательно, к росту вероятности W_{CS} . При данном анализе не учитывался распад промежуточных состояний триады, но нетрудно показать, что

в пределе быстрого распада ($\tau_{V_2} \rightarrow 0$ фс) фактор $f_{V_2} \rightarrow \infty$, поэтому дальнейшее разделение зарядов блокируется $W_{CS} \xrightarrow{\tau_{V_2} \rightarrow 0} 0$.

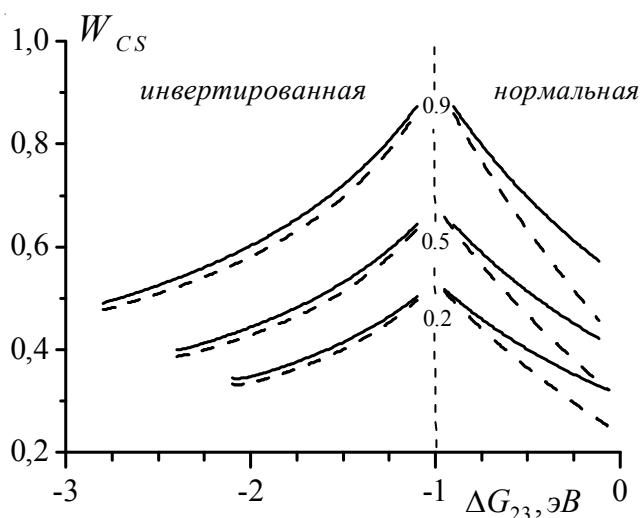


Рис. 2. Зависимость W_{CS} от параметра ΔG_{23} . Варьируется ΔG_{12} (значения указаны возле кривых в эВ).

Расчетные параметры: $V_{12} = 0,02$ эВ; $V_{23} = 0,02$ эВ;
 $\tau_{V_3} = 50$ фс (сплошные линии); $\tau_{V_3} = 10^3$ пс (пунктирные линии)

Для количественной оценки масштаба влияния распада конечного продукта τ_{V_3} на вероятность РЗ горячего перехода введем величину δW_{CS} , характеризующую относительное изменение данной вероятности при вариации времени распада продуктов в диапазоне от 50 фс до бесконечности:

$$\delta W_{CS} = (W_{CS}(\tau_{V_3}) - W_{CS}(\infty)) / W_{CS}(\infty). \quad (14)$$

Как показало исследование, δW_{CS} не зависит от движущей силы ΔG_{12} и параметра электронной связи V_{12} первичной стадии РЗ, поскольку вариация τ_{V_3} влияет только на вероятность переноса электрона на вторичный акцептор. Поэтому при анализе δW_{CS} варьировались только параметры ΔG_{23} и V_{23} . На рисунке 3 видно, что с ростом параметров электронной связи δW_{CS} выходит на насыщение. Это обусловлено тем, что вероятность переноса электрона на вторичный акцептор W_{CS} перестает зависеть от V_{12} , V_{23} , когда реакция выходит на раствороконтролируемый режим.

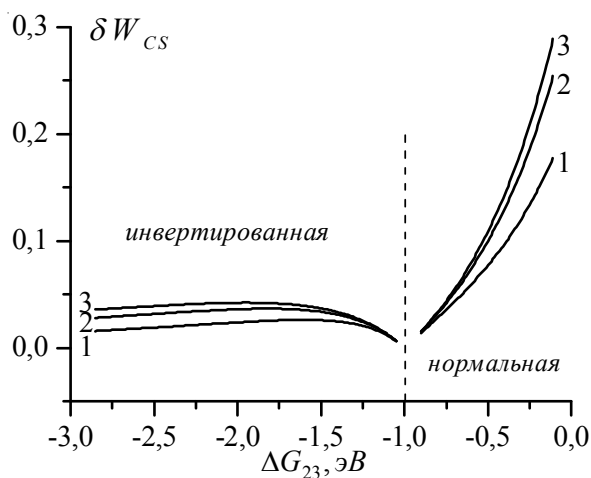


Рис. 3. Зависимость δW_{CS} от параметра ΔG_{23} . Варьируются параметры электронной связи:

1 - $V_{12} = V_{23} = 0,01$ эВ; 2 - $V_{12} = V_{23} = 0,02$ эВ; 3 - $V_{12} = V_{23} = 0,05$ эВ. Параметр ΔG_{12} фиксирован: $\Delta G_{12} = 0,9$ эВ

Рисунки 4 и 5 демонстрируют этот эффект насыщения при фиксированных значениях свободных энергий первичной и вторичной стадий разделения зарядов в триаде.

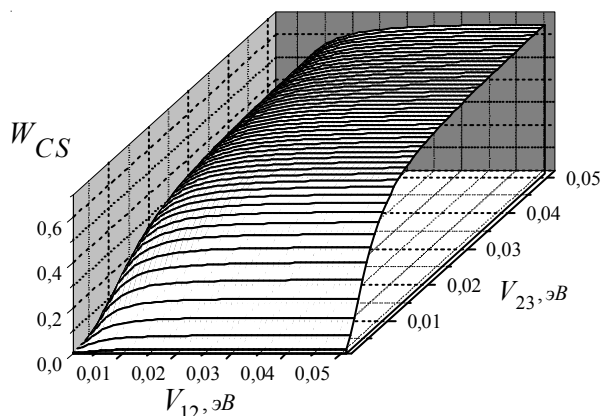


Рис. 4. Зависимость вероятности РЗ W_{CS} от параметров электронной связи V_{12} , V_{23} .
 Расчетные параметры: $\Delta G_{12} = 0,8$ эВ; $\Delta G_{23} = -1,5$ эВ; $\tau_{13} = 50$ фс

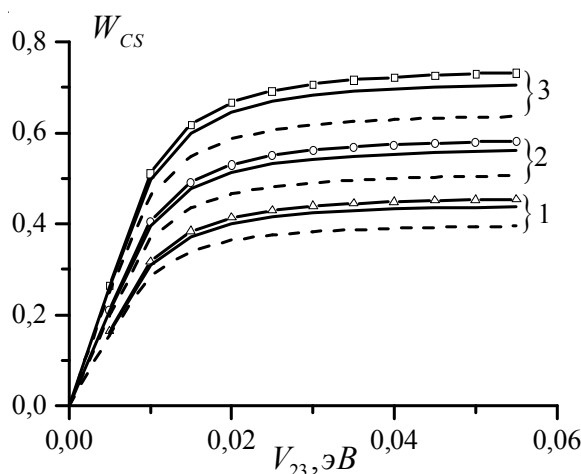


Рис. 5. Зависимость вероятности РЗ W_{CS} от параметра электронной связи V_{23} .
 Расчетные параметры: $V_{12} = 0,02$ эВ (серия 1); $\Delta G_{12} = 0,2$ эВ (серия 2); $\Delta G_{12} = 0,5$ эВ (серия 3);
 $\Delta G_{12} = 0,8$ эВ; $\Delta G_{23} = -1,5$ эВ; $\tau_{13} = 50$ фс (сплошные линии); $\Delta G_{23} = -0,5$ эВ; $\tau_{13} = 50$ фс (символьные);
 $\Delta G_{23} = -1,5$ эВ; $\tau_{13} = 10^3$ пс (пунктирные)

Таким образом, показано, что ускорение реакции разделения зарядов в триаде, протекающей на неравновесной стадии, обусловлено распадом конечных продуктов, а ее торможение распадом промежуточных продуктов. Следует также подчеркнуть, что полученные выражения для вероятности разделения зарядов (11)–(13) можно обобщить на случай неэкспоненциальной релаксации среды, описываемой несколькими временами. Это позволит проанализировать зависимость W_{CS} от угла между направлениями координат реакции, соответствующих переносу электрона на первичный акцептор и с первичного акцептора на вторичный [5; 7].

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 16-13-10122).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, А. И. Влияние распада продуктов на вероятность нетермических переходов в реакциях переноса заряда / А. И. Иванов, В. А. Михайлова // *Химическая физика*. – 2008. – Т. 27, № 9. – С. 5–12.
2. 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.
3. Иванов, А. И. Фотоиндуцированный перенос электрона на парамагнитный центр / А. И. Иванов, В. А. Михайлова, С. В. Феськов // *Журнал физической химии*. – 1997. – Т. 71. – С. 1500–1504.
4. Михайлова, Е. А. Вероятность горячего переноса заряда на вторичный акцептор / Е. А. Михайлова, В. А. Михайлова // *Фундаментальные и прикладные науки сегодня : материалы III Междунар. науч.-практ. конф.* – SC, USA : Научно-издательский центр «Академический». North Charleston, 2014. – Vol. 2. – P. 123–124.
5. Феськов, С. В. Эффективность внутримолекулярного переноса электрона из второго возбужденного состояния донора в молекулярных триадах D-A1-A2 / С. В. Феськов, А. И. Иванов // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т. 90, № 1. – С. 97–104.
6. Яковлев, А. Г. Разделение зарядов в реакционных центрах фотосинтеза при фемтосекундном возбуждении / А. Г. Яковлев, В. А. Шувалов // *Биохимия*. – 2001. – Т. 66 (2). – С. 261–72.
7. Feskov, S. V. Efficiency of Intramolecular Charge Separation from the Second Excited State: Suppression of the Hot Charge Recombination by Electron Transfer to the Secondary Acceptor / S. V. Feskov, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A*. – 2013. – Vol. 117. – P. 11479–11489.
8. Hammarström, L. Artificial Photosynthesis and Solar Fuels / L. Hammarström, S. Hammes-Schiffer // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 42. – P. 1859–1860.
9. Internal Conversion and Vibronic Relaxation from Higher Excited Electronic State of Porphyrins: Femtosecond Fluorescence Dynamics Studies / N. Mataga, Y. Shibata, H. Chosrowjan, N. Yoshida, A. Osuka // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol. 104. – P. 4001–4004.
10. Ionkin, V. N. Numerical Simulations of Ultrafast Charge Separation Dynamics from Second Excited State of Directly Linked Zinc – Porphyrin “Imide Dyads and Ensuing Hot Charge Recombination into the First Excited State / V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – Vol. 113. – P. 103–107.
11. Ivanov, A. I. Theory of non-thermal electron transfer / A. I. Ivanov, V. V. Potovoi // *Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 247. – P. 245–259.
12. Kovalenko, S. A. Cooling dynamics of an optically excited molecular probe in solution from femtosecond broadband transient absorption spectroscopy / S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N. P. Ernsting // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 115. – P. 3256–3273.
13. Mikhailova, V. A. Effect of relaxation of intramolecular high-frequency vibrational mode on nonthermal electron transfer probability. stochastic point-transition approach / V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – Vol. 111. – P. 4445–4451.
14. Photoinduced Electron Transfer Reactions in a Porphyrin-Viologen Complex: Observation of S_2 to S_1 Relaxation and Electron Transfer from the S_2 State / M. Andersson, J. Davidsson, L. Hammarström, J. Korppi-Tommola, T. Peltola // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – Vol. 103. – P. 3258–3262.
15. Rogozina, M. V. Dynamics of Charge Separation from Second Excited State and Following Charge Recombination in Zinc-Porphyrin-Acceptor Dyads / M. V. Rogozina, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. A*. – 2013. – Vol. 117. – P. 4564–4573.
16. Solvent Dynamics Regulated Electron Transfer in S_2 -Excited Sb and Ge Tetraphenylporphyrins with an Electron Donor Substituent at the Meso-Position / M. Fujitsuka, T. Shiragami, D. W. Cho, S. Tojo, M. Yasuda, T. Majima // *J. Phys. Chem. A*. – 2014. – Vol. 118 (22). – P. 3926–3933.
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. Monnereau, E. Blart, J.-R. Gankou, F. Odobel, L. Hammarström // *J. Phys. Chem. A*. – 2010. – Vol. 114. – P. 1709–1721.
18. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // *Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 49. – P. 295–304.

REFERENCES

1. Ivanov A.I., Mikhaylova V.A. Vliyanie raspada produktov na veroyatnost netermicheskikh perekhodov v reaktsiyakh perenosa zaryada [The Influence of Product Decomposition on the Probability of Nonthermal Transitions in Charge Transfer Reactions]. *Him. fizika*, 2008, vol. 27, no. 9, pp. 5-12.
2. Ivanov A.I., Mikhaylova V.A. Kinetika bystrykh fotokhimicheskikh reaktsiy razdeleniya i rekombinatsii zaryadov [Kinetics of Fast Photochemical Reactions of Separation and Charge Recombination]. *Uspekhi khimii*, 2010, vol. 79, pp. 1139-1163.
3. Ivanov A.I., Mikhaylova V.A., Feskov S.V. Fotoindutsirovanny perenos ehlektrona na paramagnitnyy tsentr [Photoinduced Electron Transfer to the Paramagnetic Center]. *Zhurn. fiz. himii*, 1997, vol. 71, pp. 1500-1504.
4. Mikhaylova E.A., Mikhaylova V.A. Veroyatnost goryachego perenosa zaryada na vtorichnyy akseptor [The Probability of Hot Charge Transfer to the Secondary Acceptor]. *Fundamentalnye i prikladnye nauki segodnya. Materialy III mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Nauchno-izdatelskiy tsentr "Akademicheskii"* [Fundamental and Applied Science Today: Proceedings of III International Scientific and Practical Conference. Research and Publishing Center "Academic"]. North Charleston, SC, USA, 2014, vol. 2, pp. 123-124.
5. Feskov S.V., Ivanov A.I. Effektivnost vnutrimolekulyarnogo perenosa elektrona iz vtorogo vzbuzhdenogo sostoyaniya donora v molekulyarnykh triadakh D-A1-A2 [Efficiency of Intramolecular Electron Transfer From the Second Excited State of the Donor in Molecular Triads D-A1-A2]. *Zhurn. Fiz. khimii*, 2016, vol. 90, no. 1, pp. 97-104.
6. Yakovlev A.G., Khuvalov V.A. Razdelenie zaryadov v reaktsionnykh tsentrakh fotosinteza pri femtosekundnom vzbuzhdenii [Charge Separation in Photosynthetic Reaction Centers Under Femtosecond Excitation]. *Biokhimiya*, 2001, vol. 66 (2), pp. 261-72.
7. Feskov S.V., Ivanov A.I. Efficiency of Intramolecular Charge Separation from the Second Excited State: Suppression of the Hot Charge Recombination by Electron Transfer to the Secondary Acceptor. *J. Phys. Chem. A.*, 2013, vol. 117, pp. 11479-11489.
8. Hammarström L., Hammes-Schiffer S. Artificial Photosynthesis and Solar Fuels. *Acc. Chem. Res.*, 2009, vol. 42, pp. 1859-1860.
9. Mataga N., Shibata Y., Chosrowjan H., Yoshida N., Osuka A. Internal Conversion and Vibronic Relaxation from Higher Excited Electronic State of Porphyrins: Femtosecond Fluorescence Dynamics Studies. *J. Phys. Chem. B.*, 2000, vol. 104, pp. 4001-4004.
10. Ionkin V.N., Ivanov A.I. Numerical Simulations of Ultrafast Charge Separation Dynamics from Second Excited State of Directly Linked Zinc – Porphyrin-Imide Dyads and Ensuing Hot Charge Recombination Into the First Excited State. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, pp. 103-107.
11. Ivanov A.I., Potovoy V.V. Theory of Non-Thermal Electron Transfer. *Chem. Phys.*, 1999, vol. 247, pp. 245-259.
12. Kovalenko S.A., Schanz R., Hennig H., Ernsting N.P. Cooling Dynamics of an Optically Excited Molecular Probe in Solution From Femtosecond Broadband Transient Absorption Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 2001, vol. 115, pp. 3256-3273.
13. Mikhaylova V.A., Ivanov A.I. Effect of Relaxation of Intramolecular High-Frequency Vibrational Mode on Nonthermal Electron Transfer Probability: Stochastic Point-Transition Approach. *J. Phys. Chem. C.*, 2007, vol. 111, pp. 4445-4451.
14. Andersson M.P., Davidsson J., Hammarström L., Korppi-Tommola J., Peltola T. Photoinduced Electron Transfer Reactions in a Porphyrin-Viologen Complex: Observation of S_2 to S_1 Relaxation and Electron Transfer from the S_2 State. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, vol. 103, pp. 3258-3262.
15. Rogozina M.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Dynamics of Charge Separation From Second Excited State and Following Charge Recombination in Zinc-Porphyrin-Acceptor Dyads. *J. Phys. Chem. A.*, 2013, vol. 117, pp. 4564-4573.
16. Fujitsuka M., Shiragami T., Cho D.W., Tojo S., Yasuda M., Majima T. Solvent Dynamics Regulated Electron Transfer in S_2 -Excited Sb and Ge Tetraphenylporphyrins with an Electron Donor Substituent at the Meso-Position. *J. Phys. Chem. A.*, 2014, vol. 118, pp. 3926-3933.
17. Wallin S., Monnereau C., Blart E., Gankou J.-R., Odobel F., Hammarström L. 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. *J. Phys. Chem. A.*, 2010, vol. 114, pp. 1709-1721.
18. Zusman L.D. Outer-Sphere Electron Transfer in Polar Solvents. *Chem. Phys.*, 1980, vol. 49, pp. 295-304.

STOCHASTIC MODEL OF CHARGE SEPARATION IN PHOTO EXCITED MOLECULAR TRIAD

Tatyana Vladimirovna Mikhaylova

Student, Physical and Technical Institute,
Volgograd State University
mixailovavolsu@gmail.com
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Darya Andreevna Roshchina

Student, Physical and Technical Institute,
Volgograd State University
suhorukovadaria@mail.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Elena Aleksandrovna Mikhaylova

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Department of Theoretical Physics and Wave Processes, Physical and Technical Institute,
Volgograd State University
mixailova_ea@mail.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Valentina Aleksandrovna Mikhaylova

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Head of Department of Theoretical Physics and Wave Processes, Physical and Technical Institute,
Volgograd State University
mikhailova.va@volsu.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. Within framework of the stationary stochastic model the dynamics of ultrafast photoinduced electron transfer reactions in the donor-acceptor triad are studied. The molecular triad DA_1A_2 contains a primary electron donor D that transfers an electron to consistently to the nearest neighbor acceptor A_1 and acceptor A_2 in accordance with the scheme $DA_1A_2 \xrightarrow{h\nu} D^*A_1A_2 \xrightarrow{I} D^+A_1^-A_2 \xrightarrow{II} D^+A_1A_2^-$. This separation of charges is of paramount importance for the efficient functioning of the photosynthetic reaction centers containing an ordered array of secondary electron acceptors. The model accounts for the solvent reorganization and decay of intermediate ($D^+A_1^-A_2$) and final products ($D^+A_1A_2^-$) of the reaction. An analytical expression for the probability of the charge transfer to secondary acceptor of flowing parallel to the relaxation of polar solvent is received. Quantitative estimation of the influence of the decay reaction products on the charge separation probability is made. It is shown that the decay of the molecular triad final state ($D^+A_1A_2^-$) increases charge separation probability W_{CS} . The most noticeable influence of the product decay time τ_{v3} on W_{CS} is seen in the Marcus normal region (up 30 %), and in the Marcus inverted region W_{CS} varies slightly with variation of the product decay time τ_{v3} . The mechanism of the effect is transparent enough. The final reaction state decay constrains reverse flow, which increases the direct charge transfer rate and therefore the probability of charge separation increases. Fast decay of the intermediate ($D^+A_1^-A_2$) products of reaction blocks up charge transfer to the secondary acceptor.

Key words: photoinduced reactions of charge transfer, intramolecular vibrational relaxation, molecular donor-acceptor triad, electron, molecular systems.