

Кинетика быстрых фотохимических реакций разделения и рекомбинации зарядов

А.И.Иванов, В.А.Михайлова

Волгоградский государственный университет

400062 Волгоград, Университетский просп., 100, факс (844) 246–0279

Обзор посвящен исследованиям кинетики быстрых фотохимических процессов в жидких растворах. На большом объеме экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования показана ключевая роль неравновесности ядерной подсистемы в сверхбыстрых процессах переноса заряда. Проведено сопоставление различных подходов и теорий, разработанных в последние годы, для количественного описания быстрых химических процессов, проанализировано влияние спектральных характеристик возбуждающего импульса, а также динамических свойств растворителя на кинетику таких процессов. Систематизированы методы управления эффективностью фотохимических реакций переноса заряда, протекающих в неравновесном режиме.

Библиография — 187 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1139
II. Механизмы быстрых фотоиндуцированных реакций переноса заряда	1140
III. Закон энергетической щели	1141
IV. Неравновесные эффекты в сверхбыстрых реакциях переноса заряда	1144
V. Спектральный эффект	1154
VI. Заключение	1160

I. Введение

Несмотря на то что перенос электрона (ПЭ) считается простейшим процессом, интерес к его исследованию в последние несколько десятилетий возрастает. Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, ПЭ лежит в основе огромного числа процессов, происходящих в живой и неживой природе. Окислительно-восстановительные реакции, ферментативные превращения (в первую очередь связанные с энергетикой живой клетки), электрохимические и, конечно, физические процессы^{1–9} включают ПЭ как ключевую элементарную стадию. Следует подчеркнуть, что выявляются новые процессы с перспективными практическими приложениями,^{10, 11} составной частью которых также является ПЭ. Поэтому очевидно, что в ближайшие годы следует ожидать дальней-

шего развития и расширения данной области исследований. Например, на протяжении последних десяти лет изучается ПЭ в различных донорно-акцепторных (ДА) системах с целью их использования в виде тонких пленок для преобразования солнечной энергии в электрическую. Перспективно применение таких ДА-структур для создания фотовольтаических устройств, а также химических и биохимических сенсоров.¹²

Во-вторых, вопреки кажущейся простоте реакции ПЭ ее механизмы оказались чрезвычайно многообразными. На это указывает, например, то, что скорости ПЭ варьируются в очень широком диапазоне (от микро- до фемтосекунд). Очевидно, что в предельных случаях сверхмедленных и сверхбыстрых процессов механизмы ПЭ должны радикально различаться. Если для медленных реакций хорошим приближением может быть условие термодинамического равновесия ядерной подсистемы, то для сверхбыстрых на первый план выступают именно неравновесные эффекты. Следовательно, для реакций ПЭ, протекающих на временах короче времени релаксации среды, неравновесность ядерной подсистемы должна играть ключевую роль.

В-третьих, сравнительно недавно появились исследования динамики ПЭ с фемтосекундным временным разрешением, позволившие «фактически рассмотреть» элементарный акт. Очевидно, что для правильной интерпретации результатов этих исследований требуются новые физические представления и понятия. Изучение сверхбыстрых процессов, протекающих в условиях сильной неравновесности ядерной подсистемы, выходит за рамки химической кинетики. Вместо

А.И.Иванов. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики и волновых процессов ВолГУ. Телефон: (844)246–0812, e-mail: Anatoly.Ivanov@volsu.ru

В.А.Михайлова. Доктор физико-математических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (844)246–0812, e-mail: mixailova_va@mail.ru

Область научных интересов авторов: химическая динамика, электронно-возбужденные системы, фотохимия, квантовая химия, математические методы в химии.

Дата поступления 21 июня 2010 г.

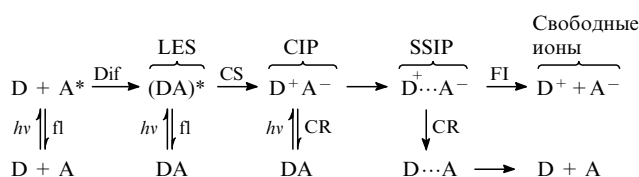
нее необходимо использовать методы химической динамики, основанные на квантовой статистической теории.

В-четвертых, исследования реакции ПЭ относятся к области химии, для которой взаимодействие эксперимента и теории особенно плодотворно, и это является мощным стимулом ее развития. Несмотря на возрастающие возможности экспериментального подхода и прогресс в развитии квантово-химических теорий, центральная проблема сверхбыстрых фотохимических реакций ПЭ — управление их скоростью и квантовым выходом продуктов — остается актуальной.^{13–15} Систематизация накопленных экспериментальных фактов и разработанных теоретических подходов позволит выявить наиболее важные тенденции в развитии теории сверхбыстрых фотохимических процессов и прогнозировать наиболее вероятные достижения в ближайшие годы.

II. Механизмы быстрых фотоиндуцированных реакций переноса заряда

С позиций классической кинетики ПЭ является элементарным химическим актом, и нет смысла говорить о его механизме. Однако изучение ПЭ выявило множество деталей, анализ которых привел к необходимости выделения в этом акте ряда процессов или стадий. Совокупность таких процессов естественно назвать механизмом элементарного акта ПЭ. Достаточно общая схема фотоиндуцированных реакций ПЭ в полярных средах, включающая большинство обсуждаемых в современной литературе стадий, может быть представлена в следующем виде:

Схема 1



Здесь индексом $h\nu$ обозначена стадия фотовозбуждения реагентов, приводящая к локально возбужденному состоянию DA -пары либо к прямому формированию состояния с переносом заряда комплекса D^+A^- ; fl — флуоресценция. На схеме 1 показано большинство из возможных процессов, промежуточных состояний и переходов между ними: диффузия (Dif), рекомбинация зарядов (Charge Recombination (CR)), разделение зарядов (Charge Separation (CS)), локально возбужденное состояние $(DA)^*$ (Locally Excited State (LES)); контактная ионная пара D^+A^- (Contact Ion Pair (CIP)), или «плотная» («близкая») ионная пара (Tight (intimate) Ion Pair (TIP)); раствороразделенная ионная пара $D^+ \cdots A^-$ (Solvent-Separated Ion Pair (SSIP)), или несвязанная ионная пара (Loose Ion Pair (LIP)); свободные ионы $D^+ + A^-$ (Free Ions (FI)), на которые распадается раствороразделенная пара. Следует отметить, что детальную информацию о структуре промежуточных образований, таких как контактная и раствороразделенная ионные пары, получают из косвенных данных. По этой причине структура таких пар плохо изучена, однако достоверно известно, что она во многом зависит от способа их образования.

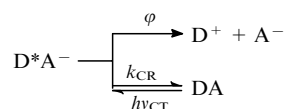
В контактной ионной паре ионы плотно прилегают друг к другу, так что между ними нет ни молекул растворителя, ни других нейтральных молекул. Это их главное отличие от SSIP или LIP, в которых ионы разделены одной или несколь-

кими молекулами растворителя либо другими нейтральными молекулами. Поэтому в литературе контактные ионные пары также называют TIP. В настоящее время, используя метод оптической спектроскопии сверхвысокого временного разрешения, можно фиксировать некоторые характеристики данных ионных пар, например характерные времена их существования, однако сильное уширение полос электронных переходов, характерное для спектров жидких сред, скрывает структурные различия между контактными и несвязанными ионными парами. По этой причине точная микроскопическая геометрия промежуточных ионных пар до сих пор не известна. Зачастую лишь предполагают, что контактные ионные пары, образованные из ароматических ионов, имеют структуру «сэндвича» с характерным межионным расстоянием порядка $3.5 \text{ \AA}$.¹⁶ В отдельных случаях контактные ионные пары способны флуоресцировать, что свидетельствует об образовании эксиплексов,^{17–19} т.е. контактных ионных пар с неполным ПЭ. Такие состояния представляются суперпозицией локально возбужденных состояний D^*A и DA^* , а также состояния с переносом заряда D^+A^- и характеризуются степенью разделения зарядов $\delta < 1$.^{17–21} Относительно устойчивые эксиплексы $D^{\delta+}A^{\delta-}$ образуются только в слабополярных и неполярных средах.²⁰ В полярных средах они, как правило, быстро диссоциируют на ион-радикалы. Кроме того, квантовый выход флуоресценции контактных ионных пар в полярных растворителях в подавляющем большинстве случаев очень низок, что свидетельствует о малых значениях константы скорости излучения по сравнению с константами скорости диссоциации ионов или их рекомбинации. Ниже рассмотрены процессы, в которых эксиплексы не играют существенной роли, поэтому на схеме 1 они не показаны.

Еще меньше известно о структуре несвязанных ионных пар. Среди них часто выделяют раствороразделенные ионные пары, которые рассматриваются либо как образования с определенной геометрией^{16, 22, 23} и, как следствие, с определенными константами скорости диссоциации и рекомбинации, либо как пары диффундирующих ионов, находящихся на расстоянии, где рекомбинация все еще эффективна. В раствороразделенных парах межионные расстояния составляют от 7 до $12 \text{ \AA}$ (и более).^{16, 24–28}

В простейшем случае, когда исключены все промежуточные состояния, фотовозбуждение DA -комплексов в полярных растворителях на частоте полосы поглощения с переносом заряда сразу ведет к формированию контактных ион-радикальных пар. Дальнейшая судьба таких пар определяется конкуренцией двух процессов — их рекомбинацией в основное состояние (CR-стадия) и образованием свободных ионов (FI-стадия). Сценарий такого переноса заряда можно представить в виде более простой схемы

Схема 2



где ν_{CT} — частота максимума полосы поглощения с переносом заряда, k_{CR} — константа скорости рекомбинации зарядов (CR-стадия), ϕ — квантовый выход свободных ионов (FI-стадия).

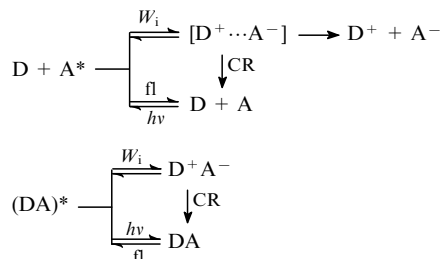
Как следует из экспериментальных данных,^{29–37} рекомбинация зарядов в возбужденных DA -комплексах, как правило, сверхбыстрый процесс, а квантовый выход свободных ионов пренебрежимо мал. Поэтому схема 2 соответствует

простейшему процессу разделения зарядов, при описании которого можно ограничиться всего двумя электронными состояниями. Это основное состояние ДА-комплекса $|1\rangle$ и конечное состояние с переносом заряда $|2\rangle$. Согласно простейшим представлениям, сформулированным еще Малликом,³⁸ основное состояние обладает некоторой степенью ионности δ , конечное состояние также характеризуется неполным разделением зарядов со степенью ионности $1 - \delta$.

Систематические исследования кинетики комплексов, фотовозбужденных на частоте полосы поглощения с переносом заряда, показали, что быстрая рекомбинация зарядов протекает в условиях неравновесной ядерной подсистемы и ее закономерности кардинально отличаются от закономерностей равновесной рекомбинации.^{37, 39–42} Такие реакции принято называть сверхбыстрыми, подчеркивая, что их характерные скорости больше скорости релаксации растворителя.

Фотоиндуцированные реакции межмолекулярного и внутримолекулярного ПЭ обычно представляют следующим образом:

Схема 3



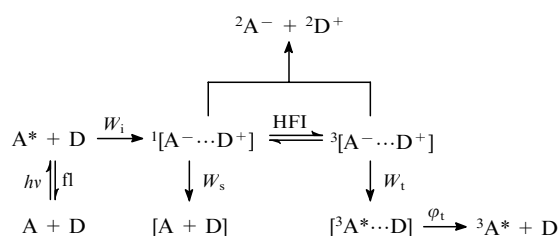
Здесь W_i — скорость ионизации.

В этом случае непосредственно после фотовозбуждения формируется состояние без значительного разделения зарядов (локально возбужденное электронное состояние), поэтому схема должна включать, по крайней мере, три электронных состояния:

- [1] — основное;
- [2] — локально возбужденное;
- [3] — состояние с разделенными зарядами.

Если учесть спиновые состояния ион-радикалов и возможность мультиплетных переходов, то схема реакций с ПЭ может усложниться. Например, для описания влияния внешнего магнитного поля на выход свободных ионов и акцепторов в триплетном состоянии можно использовать следующую схему:^{43, 44}

Схема 4



Здесь учтена возможность индуцированного сверхтонким взаимодействием (Hyperfine Interaction (HFI)) перехода геминальной ионной пары ${}^1[\text{A}^- \cdots \text{D}^+]$ в триплетное состояние ${}^3[\text{A}^- \cdots \text{D}^+]$ с последующей рекомбинацией в триплетное состояние акцептора ${}^3\text{A}^*$ с квантовым выходом ϕ_t (W_i , W_s , W_t — скорости соответствующих переходов).

III. Закон энергетической щели

Чтобы понять процессы, обусловленные ПЭ, были предприняты масштабные экспериментальные и теоретические исследования.^{1, 2, 4, 6} Экспериментальный факт, послуживший толчком к созданию теории ПЭ в полярных средах, заключался в следующем. В ходе изучения реакции ПЭ между ионами, находящимися в полярном растворителе, выяснилось, что энергия ее активации (E_a) растет с уменьшением радиуса иона (R_a). Однако интуитивно представлялась обратная зависимость. Таким образом, главная задача разрабатываемой теории ПЭ состояла в объяснении зависимости высоты энергетического барьера реакции от размера (R_a) и природы иона. Идея о том, что значительная часть потенциального барьера, разделяющего начальное и конечное состояния в процессе ПЭ, обусловлена именно поляризацией растворителя, впервые высказана Либби,⁴⁵ а позднее ее успешно реализовал Маркус.^{46–48}

Так как в бимолекулярных реакциях ПЭ хотя бы один из участников заряжен, а следовательно, в полярных средах сольватирован (окружен соответствующим образом ориентированными молекулами растворителя), то при описании ПЭ (либо процессов разделения и/или рекомбинации зарядов) требуется учитывать изменения ориентации окружающих молекул и реорганизацию среды вокруг заряженной частицы. Используя классическое макроскопическое описание растворителя (континуальную модель с макроскопической удельной ориентационной поляризацией), Маркус⁴⁶ смог рассчитать энергию активации реакции ПЭ в полярном растворителе, связав ее с энергией реорганизации растворителя. Позже был выполнен полностью квантово-механический расчет константы скорости не только реакции ПЭ в полярном растворителе,^{49–51} но и электрохимических реакций ПЭ в металлах, полупроводниках и тонких полупроводниковых пленках, а также реакции переноса протона.¹ Кроме того, дальнейшие теоретические исследования позволили найти универсальную связь константы скорости неадиабатических реакций ПЭ с экспериментально измеряемой величиной — комплексной диэлектрической проницаемостью среды $\varepsilon(\omega)$ (см.⁵²) и тем самым установить роль, которую играют динамические свойства растворителя в кинетике ПЭ.

Дальнейшие исследования показали, что реорганизация полярного растворителя всегда вносит очень важный (а во многих случаях основной) вклад в энергию активации реакций с переносом заряда, однако этот фактор не единственный. Важную роль играет также внутримолекулярная реорганизация донора и акцептора электронов. Квантово-механический расчет вероятности ПЭ с учетом изменения внутримолекулярного состояния реагентов, а также анализ экспериментальной информации о кинетике фотоиндуцированного ПЭ, полученной в течение последних 20 лет,^{1, 4, 39, 53–56} позволили выявить масштаб влияния внутримолекулярных (классических низкочастотных и высокочастотных (ВЧ) квантовых) колебаний донора и акцептора на динамику элементарного акта ПЭ. Сначала важность реорганизации ВЧ-мод была осознана для сильноэкзотермических реакций.^{39, 56} В частности, было показано, что для такого класса реакций главная роль квантовых ВЧ-мод состоит в эффективном снижении энергии активации, что автоматически приводит к увеличению скорости реакции.^{1, 4, 55, 56} Позже было установлено, что и для слабоэкзотермических реакций ПЭ реорганизация внутримолекулярных ВЧ-колебаний может многократно ускорять ПЭ, если процесс является неравновесным.^{56, 57}

В 1970-х годах теория термических реакций ПЭ и перераспределения заряда была также обобщена на фотоиндуцированные процессы.⁵⁸ Согласно принятой терминологии, реакции ПЭ называются фотоиндуцированными, если хотя бы один из реагентов находится в электронно-возбужденном состоянии.

Возвращаясь к теории ПЭ Маркуса, следует подчеркнуть, что при расчете энергии активации Маркус смог адекватно учесть неравновесную ориентационную поляризацию растворителя и показал, что в кинетике реакции проявляется только одна характеристика растворителя — его энергия реорганизации (E_{rm}), связанная с энергией активации реакции простым соотношением

$$E_a = \frac{(\Delta G + E_{rm})^2}{4 E_{rm}}, \quad (1)$$

где ΔG — свободная энергия реакции. Энергия реорганизации растворителя в случае неперекрывающихся сфер приближенно может быть рассчитана по формуле⁴⁶

$$E_{rm} = \frac{c_P e^2}{2} \left(\frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_d} - \frac{2}{R_{ad}} \right). \quad (2)$$

Здесь

$$c_P = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}$$

— пекаровский множитель, определяемый оптической (ε_∞) и статической (ε_0) диэлектрическими проницаемостями среды; e — величина переносимого в реакции заряда; R_a и R_d — радиусы акцептора и донора; R_{ad} — расстояние между их центрами.

В рамках микроскопической квантово-механической теории^{1,4,55} константа скорости элементарного химического акта ПЭ (k_{et}) зависит не только от расстояния между донором и акцептором ($r = R_{ad}$), но и от ряда других параметров, определяемых особенностями энергетической схемы элементарного акта ПЭ. Среди этих параметров в первую очередь следует выделить электронный матричный элемент безызлучательного перехода (V_{el}), энергии реорганизации растворителя (E_{rm}) и внутримолекулярных мод (E_{rv}), а также величину экзотермичности реакции ($-\Delta G$). В простейшем двухуровневом приближении (рассматриваются только начальное нейтральное состояние и конечное состояние с ПЭ) без учета реорганизации внутримолекулярных мод скорость ПЭ определяется выражением

$$k_{et} = k_0(r, V_{el}) \exp \left[-\frac{(\Delta G + E_{rm})^2}{4 E_{rm} k_B T} \right], \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура. В литературе эту широко известную формулу Маркуса⁴⁶ называют законом энергетической щели, поскольку она определяет достаточно узкую область значений параметра экзотермичности реакции, в которой фактически реализуется реакция ПЭ. На рис. 1 этому закону соответствует парабола на плоскости ($\ln k_{et}$, $-\Delta G$) (штриховая линия).

На больших расстояниях между донором и акцептором множитель $k_0(r, V_{el})$ может быть рассчитан в рамках теории возмущений по V_{el} .¹ Таким образом, как следует из соотношения (3), закон энергетической щели предсказывает квадратичную зависимость $\ln k_{et}$ от свободной энергии реакции. В свою очередь, это приводит к выводу о необычном поведе-

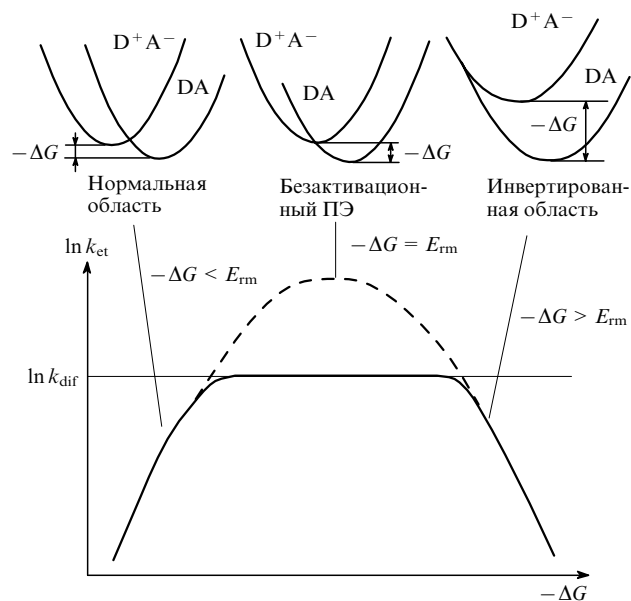
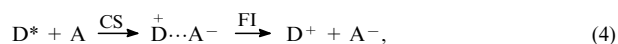


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая закон энергетической щели и его интерпретацию.

нии скорости реакции ПЭ с ростом параметра $-\Delta G$. Согласно классификации Маркуса,^{46,47} реакция ПЭ может рассматриваться как «нормальная», но только до тех пор, пока $-\Delta G < E_{rm}$. В этой области скорость ПЭ увеличивается с ростом $-\Delta G$ (см. рис. 1) и достигает максимального значения для безактивационного ПЭ. Однако существует и другая, так называемая инвертированная область, в которой в соответствии с законом Маркуса должны наблюдаться парадоксальное увеличение энергии активации и, соответственно, уменьшение скорости реакции ПЭ при переходе к энергетически более выгодным процессам. Отметим, что термины «нормальная» и «инвертированная» маркусовские области используют для обозначения прямой (нормальная область — скорость растет) и обратной (инвертированная область — скорость падает) зависимостей скорости ПЭ от параметра экзотермичности, а также интервалов значений параметра экзотермичности ($-\Delta G < E_{rm}$) и ($-\Delta G > E_{rm}$) соответственно.

Ко времени установления закона энергетической щели в химической кинетике господствовал принцип линейной зависимости свободных энергий, сформулированный в 1924 г. Бренстедом на основе анализа большого эмпирического материала.⁵⁹ Закон энергетической щели Маркуса противоречил представлениям о монотонном изменении скорости реакции с ростом ее экзотермичности, и поэтому с самого начала воспринимался со скептицизмом, так как все предшествующие экспериментальные данные свидетельствовали о существовании только нормальной области (что соответствовало интуитивным представлениям). Этот скептицизм был значительно подкреплён многочисленными результатами исследований Веллера с соавт.^{60–63} Изучая кинетику процессов тушения флуоресценции вследствие переноса заряда, протекающих по схеме



они установили, что константа скорости тушения непрерывно увеличивается с ростом параметра экзотермичности

реакции вплоть до значений, характерных для режима диффузионного контроля. Она остается практически на неизменном уровне даже в области самой высокой экзотермичности (рем-веллеровское плато). Полученный результат явно противоречил закону энергетической щели Маркуса.

Первое объяснение существования рем-веллеровского плато было предложено Маркусом и Сайдерсом.⁶⁴ Они отметили, что ПЭ происходит в момент диффузионного сближения реагентов, поэтому наблюдаемая константа скорости ПЭ определяется выражением

$$k_i = \frac{k_c k_{\text{dif}}}{k_c + k_{\text{dif}}},$$

где k_c — кинетическая константа скорости,

$$k_{\text{dif}} = 4\pi\sigma D$$

— диффузионная константа скорости, σ — сумма контактных радиусов реагентов, D — коэффициент диффузии. Если в нормальной области $k_c \ll k_{\text{dif}}$, то ПЭ протекает в кинетическом режиме и $k_i \approx k_c$ воспроизводит восходящую ветвь k_c , как и предсказывает закон энергетической щели. В окрестности же максимума может выполняться неравенство $k_c \gg k_{\text{dif}}$, и тогда $k_i \approx k_{\text{dif}}$ не зависит от ΔG , что и объясняет наблюдаемое плато. Согласно этой интерпретации, рем-веллеровское плато ассоциируется с диффузионной константой скорости (см. нижнюю часть рис. 1). Это объяснение, однако, не позволяет понять, почему отсутствует инвертированная область вплоть до значений $\Delta G \approx -3$ эВ.

Следующим экспериментальным фактом, противоречащим закону энергетической щели, было обнаружение монотонного убывания скорости рекомбинации зарядов с ростом экзотермичности реакции в ДА-комплексах, возбужденных на частоте полосы поглощения с переносом заряда.^{37, 65} В этих экспериментах не наблюдалась нормальная область, а во всем доступном интервале значений свободной энергии реакции (от -0.5 до -3.0 эВ) константа скорости рекомбинации зарядов монотонно убывала с ростом пара-

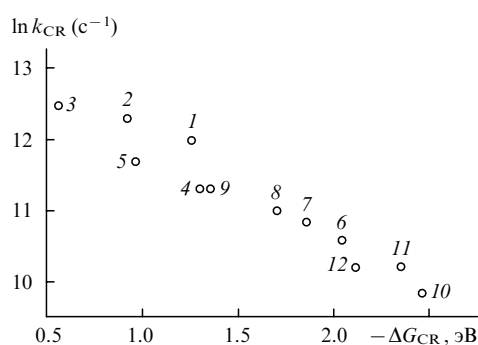


Рис. 2. Зависимость скорости рекомбинации зарядов в ДА-комплексах от параметра экзотермичности реакции.³⁰ 1 — Naph-TCNE, 2 — Pyr-TCNE, 3 — Per-TCNE, 4 — Naph-TCNQ, 5 — Pyr-TCNQ, 6 — Naph-PMDA, 7 — Chr-PMDA, 8 — Pyr-PMDA, 9 — Per-PMDA, 10 — Pyr-PA, 11 — An-PA, 12 — Per-PA. Приняты следующие обозначения: Naph — нафталин, TCNE — тетрацианоэтилен, Pyr — пирен, Per — перилен, TCNQ — тетрацианохинодиметан, PMDA — пиромеллитовый диангидрид, Chr — хризен, PA — фталиевый ангидрид, An — антрацен.

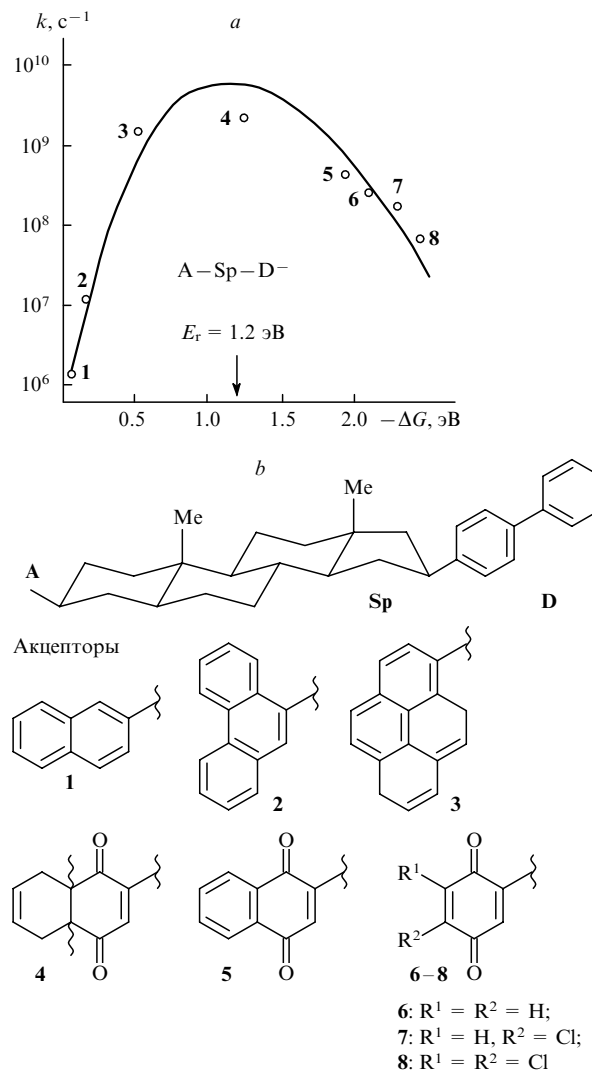


Рис. 3. Колоколообразная зависимость скорости внутримолекулярного ПЭ между донором (фенилбензолом) и акцептором электронной плотности, связанными мостиком, от параметра экзотермичности реакции (a) и молекулярное строение мостика (Sp) и акцепторов (b).⁶⁷

метра экзотермичности.^{29, 66} Характерная зависимость $\ln k_{\text{CR}}(-\Delta G_{\text{CR}})$ представлена на рис. 2.

Только в 1980-х годах параболический закон энергетической щели был подтвержден в серии экспериментов, относящихся в основном к исследованию процессов внутримолекулярного ПЭ.^{29, 67–70} Результаты первых систематических измерений скорости внутримолекулярного фотоиндуцированного ПЭ представлены на рис. 3.⁶⁷ Экспериментальные результаты хорошо описываются в рамках маркусовской теории, учитывающей реорганизацию ВЧ-колебаний (сплошная линия).

В настоящее время экспериментально доказано, что закон энергетической щели Маркуса выполняется не только в случае внутримолекулярного ПЭ в жидких средах, но и в случае межмолекулярного ПЭ в твердых телах, а также в жестких системах, где реагенты неподвижны.^{71–74} Относительно недавно характерная колоколообразная зависимость скорости ПЭ от параметра экзотермичности экспериментально зафиксирована и для межмолекулярного ПЭ между

ароматическими аминами (донорами) и кумаринами (акцепторами) в мицеллярном растворе.⁷⁵ Все предыдущие измерения для данной серии ДА-пар в полярных растворителях демонстрировали характерное рем-веллеровское плато. Инвертированная зависимость скорости от свободной энергии реакции наблюдалась и для переноса протона.⁷⁶

Многочисленные экспериментальные подтверждения закона энергетической щели, конечно, не сняли все возражения относительно его универсальности. До сих пор не существует однозначного критерия, позволяющего прогнозировать существование только инвертированной или только нормальной области. Однако в настоящее время теорию Маркуса можно успешно применять для описания процессов ПЭ в различных системах. В то же время не следует забывать и иные достаточно важные аспекты. Так, при описании межмолекулярных процессов ПЭ необходимо учитывать взаимную диффузию реагентов, а также возможность ПЭ на значительные расстояния.

Рассмотрим другие часто используемые механизмы, влияющие на кинетику ПЭ и приводящие к отклонению от закона энергетической щели Маркуса. Например, в работе⁶² высказана гипотеза, что в тушении флуоресценции могут играть важную роль электронно-возбужденные состояния ион-радикальной пары. Действительно, для сильноэкзотермических процессов энергия электронно-возбужденных состояний ионов пары может быть ниже энергии реагентов, и переход в такие состояния мог бы подавлять переход в основное состояние ионной пары. Формально это означает, что сильноэкзотермические реакции, находящиеся на дальнем крыле рем-веллеровского плато, на самом деле характеризуются невысокой экзотермичностью. Детальные исследования кинетики одной из наиболее экзотермичных реакций — тушения возбужденного перилена молекулами тетрацианоэтилена в растворе ацетонитрила (ACN) — показали, что возбужденные состояния, действительно, участвуют в тушении, благодаря чему кинетическая скорость оказывается существенно больше диффузионной.⁷⁷ В дальнейшем процессы тушения флуоресценции вследствие переноса электрона, требующие обязательного учета взаимной диффузии реагентов, не рассматриваются. Экспериментальные и теоретические исследования таких процессов систематизированы и детально изложены в обзорах^{6,8}.

Причиной отсутствия инвертированной области может также быть зависимость радиуса тушения от экзотермичности реакции.^{24, 26, 28, 78} Действительно, в области низкой экзотермичности тушение наиболее эффективно при малой энергии реорганизации (см. уравнение (1)), тогда как в области сильной экзотермичности наибольшая скорость достигается при больших энергиях реорганизации. В соответствии с выражением (2), энергия реорганизации с увеличением расстояния между донором и акцептором должна возрастать, поэтому следует ожидать, что с повышением экзотермичности тушение смещается от контактных пар к удаленным. В свою очередь, это означает, что с ростом экзотермичности увеличивается эффективная энергия реорганизации, что может привести к сдвигу инвертированной области за пределы достижимых в экспериментах значений экзотермичности.

Отсутствие нормальной области в процессах рекомбинации зарядов в ДА-комплексах, протекающих после возбуждения полосы поглощения с переносом заряда,^{29–33, 36, 37, 66, 79, 80} также указывает на необходимость уточнения механизма этих реакций. В частности, следует учитывать, что после оптического возбуждения системы корот-

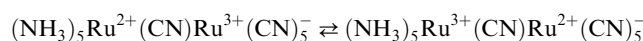
ким лазерным импульсом ядерная подсистема оказывается в неравновесном состоянии. Это может существенно влиять на кинетику последующего процесса рекомбинации зарядов, особенно если он протекает на временах, сравнимых с временем ядерной релаксации.

IV. Неравновесные эффекты в сверхбыстрых реакциях переноса заряда

Развитие лазерной техники существенно расширило возможности экспериментальных методов исследования реакций ПЭ. В конце 1980-х годов, когда был предложен способ сжатия лазерных световых импульсов до длительности порядка нескольких десятков фемтосекунд, появилась возможность осуществлять эксперименты с фемто- и пикосекундным разрешением и изучать детали элементарного акта химических превращений в конденсированных фазах. С появлением техники с таким разрешением стали возможными исследования нестационарных спектрально-кинетических явлений, отражающих релаксацию ядерной подсистемы и фотоиндуцированные химические превращения.

Первые исследования проявлений неравновесности ядерной подсистемы в возбужденных молекулах были связаны с горячей люминесценцией.^{81–87} Экспериментально зафиксированная временная зависимость смещения спектра флуоресценции свидетельствовала о неравновесности ядерной колебательной подсистемы. Следующим шагом, как и следовало ожидать, стало изучение влияния неравновесности на кинетику переноса заряда.^{3, 88–95}

В последние годы наблюдается заметный рост числа экспериментальных и теоретических работ, в которых исследуются сверхбыстрые реакции ПЭ, протекающие за десятки фемтосекунд,^{3, 36, 88, 93, 96–110} как правило, в неравновесном режиме. Среди них можно выделить, например, экспериментально наблюдаемый ПЭ от молекулы анилина на фото-возбужденный акцептор с характерным временем, лежащим в фемтосекундной области.¹¹¹ Другим примером может быть обратимый фотоиндуцированный переход в комплексах рутения



в водном растворе, протекающий менее чем за 100 фс.¹¹² Наиболее быстрые процессы ПЭ зафиксированы в синтетических супрамолекулярных системах (константы скорости составляли от 30 до 10 пс⁻¹),¹¹³ а также в реакциях рекомбинации зарядов в ДА-комплексах, протекающих после их фотовозбуждения коротким лазерным импульсом на частоте полосы поглощения с переносом заряда (константы скорости достигали 100 пс⁻¹).

Еще одним примером систем, в которых начальная стадия разделения зарядов протекает в сверхбыстром режиме, являются фотосинтезирующие реакционные центры бактерий и растений. Для этих систем динамика фотопереноса электрона проявляется в спектрах поглощения и вынужденного излучения с фемтосекундным разрешением.^{114, 115}

Исследования сверхбыстрых процессов рекомбинации зарядов выявили существенную роль в них неравновесности ядерной подсистемы.^{37, 39–42, 103} Действительно, в случае сверхбыстрой реакции релаксация неравновесного начального состояния ядерной подсистемы, сформированного возбуждающим импульсом, идет параллельно с рекомбинацией зарядов, поэтому процесс протекает в неравновесном режиме.

В систематических исследованиях сверхбыстрых реакций ПЭ установлены следующие особенности, свойственные только этому классу процессов:

— существуют системы, в которых ПЭ происходит на временах, существенно более коротких, чем время продольной релаксации растворителя (τ_L) — время диффузионной сольватации^{97, 102} (известно, что в теории термических реакций ПЭ время продольной релаксации растворителя определяет нижнюю границу времени ПЭ);¹¹⁶

— сверхбыстрые реакции ПЭ очень чувствительны к деталям начального неравновесного состояния ядерной подсистемы реагентов и растворителя,^{117–119} поэтому использование стандартных теоретических подходов (например, теории переходного комплекса, теории термических квантовых переходов) для расчета основных характеристик процесса ПЭ некорректно;

— при исследовании сверхбыстрых реакций были обнаружены когерентные колебательные эффекты, проявляющиеся в периодической модуляции временной динамики ПЭ;^{95, 102, 120–122}

— экспериментально обнаружена и теоретически объяснена зависимость эффективной константы скорости ПЭ от несущей частоты возбуждающего импульса (спектральный эффект),^{93, 94, 106, 109, 123} свидетельствующая о существенной роли неравновесности ядерной подсистемы в сверхбыстрых реакциях.

Накопленные экспериментальные данные составили базис для построения новых теоретических моделей, способных адекватно описывать основные закономерности сверхбыстрых реакций, и выявления их микроскопических механизмов. Первые попытки учесть горячие переходы в сверхбыстрых реакциях были предприняты авторами работ^{39, 42, 124, 125}, которые исследовали кинетику сверхбыстрого обратного ПЭ в комплексах металлов со смешанной валентностью. Разработанная микроскопическая модель, базирующаяся на стохастическом подходе, позволила дать количественное описание экспериментальных данных по квантовому выходу окисленного состояния комплекса. Эксперименты показали, что в таких комплексах значение вероятности обратного сверхбыстрого ПЭ может достигать 0.8, что невозможно объяснить, например, в рамках широко известной модели Ландау–Зинера, однако это можно сделать в рамках стохастической модели.¹¹⁶ Количественное совпадение результатов теоретических и экспериментальных исследований свидетельствует об адекватности предложенных в публикациях^{42, 124–126} разработок. Следует заметить, что ранее стохастическая модель была применена к исследованию горячих переходов, индуцированных внешним магнитным полем, в процессах фотоиндуцированного ПЭ,¹²⁷ а также в ПЭ из синглетного состояния донора на парамагнитный акцептор в полярных средах.¹²⁸

Недостаточность традиционных подходов к описанию процессов фотоиндуцированного ПЭ и рекомбинации зарядов в ДА-комплексах после их фотовозбуждения на частоте полосы поглощения с переносом заряда обоснована в работах^{42, 89, 91, 93, 129}. В частности, было показано, что фаза оптического возбуждения системы сверхкоротким лазерным импульсом в общем случае ведет к образованию неравновесного начального состояния ядерной подсистемы, что может существенно сказаться на кинетике последующей химической реакции. Описание формирования неравновесного колебательного состояния на поверхности свободной энергии возбужденного электронного состояния должно быть составной частью теории сверхбыстрого переноса заряда.

1. Сверхбыстрые реакции рекомбинации зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах

Систематические исследования реакций рекомбинации зарядов в ДА-комплексах, протекающих после их возбуждения коротким импульсом на частоте полосы поглощения с переносом заряда (см. схему 2) показали, что, во-первых, константы скорости рекомбинации k_{CR} достигают значений 10^{14} с^{-1} , т.е. исследуемые процессы протекают на временах порядка (или даже быстрее) времени ядерной релаксации растворителя. Во-вторых, константа скорости k_{CR} монотонно убывает с ростом экзотермичности реакции^{29–33, 36, 37} и не подчиняется закону энергетической щели Маркуса. Такое поведение зависимости $k_{CR}(-\Delta G)$ указывает на то, что механизм этих реакций существенно отличается от стандартного механизма термических реакций ПЭ.

Для объяснения данного явления было предложено несколько подходов.^{40, 57, 88, 104, 130–132} Наиболее плодотворными оказались подходы, учитывающие неравновесность ядерной подсистемы растворителя, окружающей молекулы реагентов.^{40, 57, 88, 130–132} В рамках разработанных моделей предполагалось, что под действием короткого накачивающего импульса ДА-комплекс переходит в возбужденное состояние с переносом заряда с сильно неравновесной ядерной подсистемой растворителя. Наглядно это состояние можно представить волновым пакетом, расположенным на возбужденном терме над минимумом терма основного состояния (точка *B* на рис. 4). Релаксация растворителя соответствует движению пакета к минимуму терма возбужденного состояния (точка *C*). Для слабоэкзотермических реакций ($-\Delta G < E_{rn}$) в ходе релаксации пакет обязательно проходит через точку пересечения термов, где скорости электронных переходов резко возрастают. Такие переходы называют нетермическими или горячими. Причем возможны ситуации, когда рекомбинация возбужденных ДА-комплексов завершается на горячей стадии, т.е. протекает быстрее релаксации растворителя.

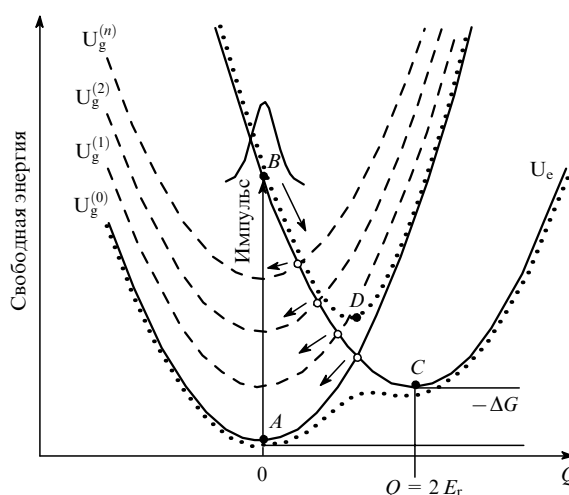


Рис. 4. Термы возбужденного (U_e) и основного (U_g) состояний ДА-комплекса.

Сплошные линии — диабатические термы, пунктир — адиабатические термы, штриховые линии — колебательные подуровни основного электронного состояния; стрелками указаны направления релаксации системы до и после горячих переходов.

Расчет эффективной константы скорости в рамках стохастической модели, предложенной в работе⁴⁰, с учетом горячих переходов достаточно хорошо воспроизводит экспериментально наблюдаемую зависимость $k_{CR}(-\Delta G)$. Тем не менее данную модель нельзя считать вполне удовлетворительной,¹⁰⁴ поскольку, во-первых, хорошее согласие с экспериментом удастся получить только при больших значениях V_{el} , лежащих далеко за пределами применимости стохастического подхода; во-вторых, модель предсказывает сильно неэкспоненциальную кинетику распада ионного состояния, тогда как в экспериментах она близка к экспоненциальной.^{29, 30, 37} Большие значения величины V_{el} ($V_{el} \gg k_B T$), полученные в работе⁴⁰, указывают на то, что в рамках предложенной модели рекомбинация зарядов в возбужденных ДА-комплексах должна рассматриваться как переход между соответствующими адиабатическими состояниями, индуцируемый оператором неадиабатичности (см. рис. 4). Квазиклассическая стохастическая теория переходов между адиабатическими термами, индуцируемых оператором неадиабатичности, была развита Шушиным.¹³³ Квантовый вариант этой теории предложен Французовым и Тачией.¹⁰⁴ Авторам удалось достаточно точно воспроизвести экспериментально наблюдаемую зависимость константы скорости от величины экзотермичности реакции и объяснить отсутствие нормальной маркусовской области при протекании сверхбыстрых реакций в системах с сильной электронной связью.

Однако эта теория также столкнулась со значительными трудностями. Главная из них заключается в том, что предсказываемые скорости рекомбинации зарядов превышают скорость релаксации среды, поэтому модель обязательно должна учитывать неравновесность ядерной подсистемы растворителя. С учетом указанной неравновесности, в рамках адиабатической модели авторы работ^{88, 130} вновь получили сильно неэкспоненциальную кинетику рекомбинации зарядов. Кроме того, эта модель предсказала дополнительный эффект — уменьшение степени разделения зарядов в ходе релаксации растворителя. Действительно, после оптического возбуждения система оказывается вдалеке от точки пересечения диабатических термов, и степень ионности возбужденного состояния близка к единице. В процессе релаксации состояние системы приближается к состоянию, соответствующему точке минимума верхнего адиабатического терма (точка *D* на рис. 4), для которого ионность близка к 0.5. Анализ же экспериментальных данных показал, что ионность возбужденных ДА-комплексов со временем скорее возрастает, чем снижается.¹³⁴

Указанные особенности кинетики рекомбинации зарядов в ДА-комплексах, противоречащие предсказаниям моделей с сильной электронной связью, дали основание вернуться к неадиабатическим моделям и несколько их модифицировать. Один из вариантов такой модификации, связанный с учетом реорганизации внутримолекулярных ВЧ-колебаний в ДА-комплексах предложен и исследован в работах^{37, 39} в рамках нестационарной теории возмущений, а также в работе⁵⁷ в рамках стохастического подхода. Участие в процессах фотоионизации/рекомбинации квантовой моды приводит к появлению колебательных подуровней основного и возбужденного термов, которые разделены энергетическим интервалом, равным колебательному кванту ($\hbar\Omega$, $\hbar$ — постоянная Планка, Ω — частота внутримолекулярного колебания). В результате процесс ПЭ становится многоканальным (см. рис. 4). Начальный волновой пакет при релаксации последовательно проходит через ряд пересечений термов, испытывая

горячие переходы на каждом из них. Как показало исследование¹³², уже при умеренных значениях энергии реорганизации внутримолекулярной моды (0.2–0.3 эВ), типичных для ДА-комплексов,³³ вероятность рекомбинации зарядов на горячей стадии приближается к единице. Благодаря тому что переход осуществляется не на отдельном пересечении, а в достаточно широкой области, кинетика перехода приближается к экспоненциальной. В то же время ВЧ-мода многократно усиливает эффективность горячих переходов и согласие с экспериментом достигается при существенно меньших значениях V_{el} , лежащих в пределах применимости стохастического подхода.

Следует отметить еще один достаточно важный аспект, который необходимо принимать во внимание. Колебательно возбужденные состояния, как правило, экстремально быстро релаксируют,^{135, 136} поэтому теория обязательно должна учитывать распад таких состояний. На рекомбинацию зарядов в ДА-системах, протекающую в раствороконтролируемом режиме (режим, при котором скорость процесса определяется скоростью релаксации растворителя), может сильно влиять распад конечного состояния, обусловленный внутримолекулярной колебательной релаксацией.

В работе¹³⁷ получено аналитическое выражение вероятности горячего перехода с учетом распада конечного состояния. Для растворителей с одним временем релаксации вероятность перехода из основного колебательного состояния реагентов в возбужденное состояние продуктов с колебательным квантовым числом n имеет простой вид

$$W_n = \frac{2\pi V_{el}^2}{A_r} \left[1 + 2\pi V_{el}^2 \left(\frac{1}{A_r} + \frac{1}{|A_p|f_v} \right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь использованы обозначения

$$\begin{aligned} A_r &= \frac{E_{rm} + \Delta G + n\hbar\Omega}{\tau_L}, \\ A_p &= -\frac{E_{rm} - \Delta G - n\hbar\Omega}{\tau_L}, \\ f_v &= \left(1 + \frac{4B}{\tau_v A_p^2} \right)^{1/2}, \\ B &= \frac{2E_{rm} k_B T}{\tau_L}, \end{aligned} \quad (6)$$

τ_v — время колебательной релаксации. Нетрудно заметить, что колебательная релаксация продуктов ($f_v > 1$) ускоряет их распад на горячей стадии. Величина f_v изменяется в пределах от 1 до ∞ , с учетом этого можно показать, что наиболее ярко ускорение будет проявляться в области $|A_p| < A_r$. Величины A_r и A_p имеют смысл наклонов термов реагентов и продуктов в точке их пересечения. Анализ полученных решений показал, что в раствороконтролируемом режиме распад колебательно-возбужденного состояния может привести к значительному увеличению вероятности горячего перехода в широкой области параметров, за исключением областей, где вероятность этого перехода уже близка к единице.^{137, 138}

Интерпретация полученного результата достаточно ясная. Известно, что раствороконтролируемые реакции ПЭ лимитируются диффузионной доставкой частиц в реакционную область и их отводом из нее. Как результат, населенности реагентов и продуктов в окрестности пересечения термов практически равны. Это означает, что прямые и

обратные реакционные потоки приблизительно компенсируют друг друга. В таком случае при распаде конечного состояния, подавляющего обратный реакционный поток, может значительно увеличиться вероятность горячего перепада.^{57, 131, 137, 138}

Исследования показали, что многоканальная стохастическая модель^{56, 57, 131, 132, 137, 138} полностью подтверждает все экспериментальные данные о сверхбыстрой кинетике рекомбинации зарядов в ДА-комплексах. Модель базируется на двухуровневом приближении, включающем возбужденное электронное состояние с переносом заряда $|e\rangle$ и основное состояние $|g\rangle$, в соответствии с ранее приведенной схемой 2. Для учета реорганизации колебательных ВЧ-мод вместо одного состояния U_g вводится множество колебательно-возбужденных состояний $U_g^{(n)}$, отстоящих друг от друга на величину, равную энергии высокочастотного колебательного кванта.^{139, 140} Это приводит к задаче с множеством каналов электронных переходов (см. рис. 4). В общем случае имеет место взаимное влияние каналов друг на друга, т.е. переходы взаимосвязаны. Однако, если выполняется условие $\hbar\Omega \gg k_B T$, то таким влиянием можно пренебречь.¹⁴¹

Далее можно считать, что на комплекс, первоначально находящийся в основном состоянии с равновесной колебательной подсистемой (окрестность точки *A* на рис. 4), действует короткий лазерный импульс длительностью τ_e , гораздо меньшей времени релаксации растворителя, что ведет к вертикальному переносу части населенности на возбужденный терм (окрестность точки *B*) и формированию неравновесного волнового пакета. Последующее движение пакета к минимуму терма U_e отражает реорганизацию классических внутренних степеней свободы комплекса и окружающего растворителя, вызванную изменением зарядов донора и акцептора, и соответствует переходу системы в новое положение равновесия (окрестность точки *C* на рис. 4). Релаксация системы характеризуется автокорреляционной функцией

$$K(t) = \langle \Delta E(t) \Delta E(0) \rangle,$$

где величина

$$\Delta E(t) = U_g - U_e$$

представляет собой обобщенную координату реакции.¹¹⁶ Автокорреляционная функция связана с функцией релаксации растворителя простым соотношением

$$K(t) = 2E_{rm} k_B T X(t).$$

Функция $X(t)$ непосредственно связана с зависящим от времени стоковым сдвигом, измеряемым экспериментально. Для идеального полярного растворителя, описываемого моделью Дебая, функция релаксации имеет простой вид¹¹⁶

$$X(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_L}\right). \quad (7)$$

Реальные полярные растворители, как правило, характеризуются не одним, а несколькими временами релаксации τ_i .^{142–144} Эти времена обычно ассоциируются с различными релаксационными модами, а $X(t)$ записывают в виде

$$X(t) = \sum_{i=1}^m x_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad \sum_{i=1}^m x_i = 1, \quad (8)$$

где m — число релаксационных мод. Известно, что случайный процесс с функцией автокорреляции вида (8) может быть

представлен многомерным гауссовым случайным процессом с одноэкспоненциальными функциями автокорреляции $\exp(-t/\tau_i)$ в каждом измерении.¹⁴⁵ Каждому из них можно сопоставить независимую координату реакции Q_i . Это дает возможность описывать стохастическую динамику системы многомерными уравнениями диффузионного типа.

Диабатические поверхности свободной энергии основного, возбужденного состояний и их колебательных повторений в координатах Q_i ($i = 1, \dots, m$) представим в виде

$$U_g^{(n)} = \sum_{i=1}^m \frac{Q_i^2}{4E_{ri}} + \sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha} + \Delta G, \quad (9)$$

$$U_e = \sum_{i=1}^m \frac{(Q_i - 2E_{ri})^2}{4E_{ri}}.$$

В этих уравнениях E_{ri} — энергия реорганизации i -ой моды растворителя, которая связана с ее весом x_i в функции релаксации (8) соотношением

$$x_i = \frac{E_{ri}}{E_{rm}},$$

$$E_{rm} = \sum E_{ri};$$

Ω_{α} — частота внутримолекулярной колебательной ВЧ-моды с номером α ; $n_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots$ — номер колебательного подуровня α -моды; M — число ВЧ-мод.

Временная эволюция системы может быть описана стохастическими уравнениями Лиувилля^{116, 146} для функции распределения вероятности обнаружить частицу в окрестности точки $(Q_1, \dots, Q_m)$ в момент времени t на терме возбужденного состояния $\rho_e(Q_1, \dots, Q_m, t)$ и на множестве колебательных подуровней терма основного состояния $\rho_g^{(n)}(Q_1, \dots, Q_m, t)$

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = \hat{L}_e \rho_e - \sum_n k_n(Q_1, \dots, Q_m) (\rho_e - \rho_g^{(n)}), \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_g^{(n)}}{\partial t} = & \hat{L}_g \rho_g^{(n)} - k_n(Q_1, \dots, Q_m) (\rho_g^{(n)} - \rho_e) + \\ & + \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{\tau_v^{(n_{\alpha}+1)}} \rho_g^{(n_{\alpha})} - \frac{1}{\tau_v^{(n)}} \rho_g^{(n)}. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь $\hat{L}_e$ и $\hat{L}_g$ — операторы Смолуховского, описывающие диффузионное движение на параболических термах U_e и $U_g^{(n)}$

$$\hat{L}_e = \sum_{i=1}^m \frac{1}{\tau_i} \left(1 + (Q_i - 2E_{ri}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right), \quad (12)$$

$$\hat{L}_g = \sum_{i=1}^m \frac{1}{\tau_i} \left(1 + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right), \quad (13)$$

$\langle Q_i^2 \rangle = 2E_{ri} k_B T$ — дисперсия равновесного распределения вдоль i -ой координаты.

Электронные переходы между возбужденным состоянием $|e\rangle$ и n -ым колебательным подуровнем основного состояния $|g\rangle$ описываются параметрами $k_n(Q_1, \dots, Q_m)$, имеющими вид^{116, 146}

$$k_n = \frac{2\pi V_n^2}{\hbar} \delta(U_e - U_g^{(n)}) = \frac{2\pi V_n^2}{\hbar} \delta(z - z_n^\dagger), \quad (14)$$

$$V_n^2 = V_{el}^2 F_n,$$

$$F_n = \prod_x \frac{S_x^{n_x} \exp(-S_x)}{n_x!}.$$

Здесь $z = \sum Q_i$ — коллективная энергетическая координата реакции,

$$z_n^\dagger = E_{rm} - \Delta G - \sum_x n_x \hbar \Omega_x$$

— точки пересечения термов U_e и $U_g^{(n)}$. Положения этих пересечений определяются набором квантовых чисел $\{n_x\}$, однако точки пересечений можно пронумеровать (индекс n). Это означает, что $\{n_x\}$ однозначно отображается на множество целых чисел n . Соответствие фиксируется неравенством $z_n^\dagger < z_{n+1}^\dagger$. Величины F_n — факторы Франка–Кондона, $S_x = E_{rvx}/\hbar\Omega_x$ — фактор Хуанга–Рис, E_{rvx} — энергия реорганизации внутримолекулярной α -моды; n'_x соответствует набору квантовых чисел $n'_x = \{n_1, n_2, \dots, n_x + 1, \dots\}$.

Вначале рассмотрим случай, когда реорганизации подвергается только одна внутримолекулярная мода. В соответствии с используемой моделью (10), (11), предполагается, что в ДА-комплексах реализуется одноквантовый механизм релаксации ВЧ-колебаний, при котором возможны только переходы с изменением колебательного квантового числа на единицу $n_1 \rightarrow n_1 - 1$, протекающие со скоростью $1/\tau_v^{(n_1)}$. Известно, что колебательная релаксация многоатомных молекул включает две стадии. На первой происходит перераспределение энергии между внутримолекулярными колебательными степенями свободы. Количественная информация о временах этих процессов до сих пор ограничена, достоверно известно лишь, что они могут быть меньше 100 фс.¹³⁵ Основной причиной перераспределения энергии в сложных молекулах является ангармонизм колебаний. Предполагая, что кубический ангармонизм доминирует, можно получить следующую оценку:

$$\tau_v^{(n)} = \frac{\tau_v^{(1)}}{n} \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (15)$$

т.е. скорости релаксационных переходов $n \rightarrow n - 1$ быстро растут с увеличением номера колебательного подуровня. Импульс накачки в простейшем случае может быть описан функцией

$$E(t) = E_0 \exp\left(i\omega_e t - \frac{t^2}{\tau_e^2}\right), \quad (16)$$

с двумя параметрами: длительностью τ_e и несущей частотой ω_e . В предположении малой длительности накачивающего лазерного импульса средой в процессе фотовозбуждения можно считать замороженной. В этом случае фотовозбуждение с хорошей точностью представляется как вертикальный перенос части равновесного распределения с основного на возбужденный терм. Тогда начальные условия для системы (10), (11) имеют вид⁹⁴

$$\rho_e(Q_1, \dots, Q_m, t=0) = Z^{-1} \sum_{n_x} \left[\prod_x \frac{S_x^{n_x} \exp(-S_x)}{n_x!} \right] \cdot \exp\left[-\frac{(\hbar\delta\omega_e^{(n)} - \sum \tilde{Q}_i)^2 \tau_e^2}{2\hbar^2} - \sum \frac{\tilde{Q}_i^2}{4E_{ri}k_B T}\right], \quad (17)$$

где Z — нормирующий множитель,

$$\hbar\delta\omega_e^{(n)} = \hbar\omega_e + \Delta G - E_{rm} - \sum_x n_x \hbar\Omega_x,$$

$$\tilde{Q}_i = Q_i - 2E_{ri}.$$

Система дифференциальных уравнений (10), (11) совместно с начальными условиями (17) определяет математическую модель для расчета кинетики рекомбинации фотовозбужденных ДА-комплексов. В частности, населенность ионного состояния $(P(t))$ может быть вычислена как m -мерный интеграл от соответствующей функции распределения

$$P(t) = \int \rho_e(Q_1, \dots, Q_m, t) dQ_1 \dots dQ_m. \quad (18)$$

В работах^{57, 131, 132} система дифференциальных уравнений вместе с начальным условием решалась численно с использованием метода броуновского моделирования (см.^{94, 147}). Значения некоторых модельных параметров определяли из анализа спектров КР и полос поглощения с переносом заряда. Весьма близкая модель рекомбинации зарядов в ДА-комплексах была также исследована в работе⁵⁶. Необходимо отметить, что имеется весьма существенное различие между подходом, развитым в работах^{57, 131, 132}, и подходом, предложенным Багчи и Гайатри (см.⁵⁶). Различие связано с учетом в уравнениях (10), (11) локальной обратимости реакции; используемый в работе⁵⁶ подход полностью ее исключает. Вместе с тем локальная обратимость рекомбинации может играть значительную роль именно в контактных ионных парах, каковыми и являются возбужденные ДА-комплексы, для которых величина V_{el} достаточно велика, и реакция ПЭ, как правило, протекает в раствороконтролируемом режиме.

Для иллюстрации эффективности многоканальной стохастической модели^{57, 131, 132, 137, 138} и выяснения того, реализуется ли рассматриваемый механизм в экспериментально наблюдаемых реакциях, разработанный подход был применен к анализу данных, полученных для комплекса Per–TCNE в растворе в АСН.²⁹ Длительность импульсов, используемых в работе²⁹, составляла $\tau_e = 0.57$ пс. Наблюдаемый в экспериментах сигнал $\Delta A(t)$ предполагался равным свертке населенности ионных пар и возбуждающего импульса

$$\Delta A(t) = (\pi\tau_e^2)^{-1/2} \int_{-\infty}^t P(t-\tau) \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_e^2}\right) d\tau. \quad (19)$$

Результаты моделирования представлены на рис. 5. Отметим, что найденные значения параметров характерны для множества ДА-комплексов.³³ Хорошее количественное согласие результатов также может считаться свидетельством того, что рассмотренные механизмы сверхбыстрой рекомбинации реализуются в указанной системе.

Значение параметра Хуанга–Рис, равное трем, свидетельствует о существенно многоканальном характере рекомбинации в комплексе Per–TCNE, протекающей с участием высоковозбужденных колебательных состояний. Это также наглядно иллюстрирует рис. 6, на котором показано распределение продуктов рекомбинации по колебательным подуровням основного состояния. Как видно, наиболее эффективными являются переходы с рождением 3–5 колебательных квантов, на которые приходится ~60% от общего числа горячих переходов.

Таким образом, предложенная в работах^{57, 131, 132, 137, 138} многоканальная стохастическая модель, учитывающая возбуждение внутримолекулярных колебаний в комплексе, а

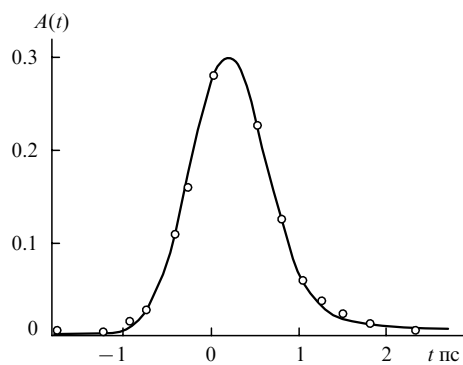


Рис. 5. Результаты численного расчета кинетики сигнала для комплекса Per–TCNE в растворе в ACN (сплошная линия) и экспериментальные данные¹³⁰ (точки).

Параметры ACN: три моды с весами $x_1 = 0.5$, $x_2 = 0.4$, $x_3 = 0.1$ и соответствующими временами $\tau_1 = 0.19$, $\tau_2 = 0.5$, $\tau_3 = 5$ пс. Параметры: $T = 300$ К, $\hbar\Omega_1 = 0.1$ эВ, $\Delta G = -0.5$ эВ, $E_{\text{rm}} = 0.7$ эВ, $V_{\text{el}} = 0.025$ эВ, $E_{\text{rv1}} = 0.3$ эВ, $\tau_v = 0.07$ пс.

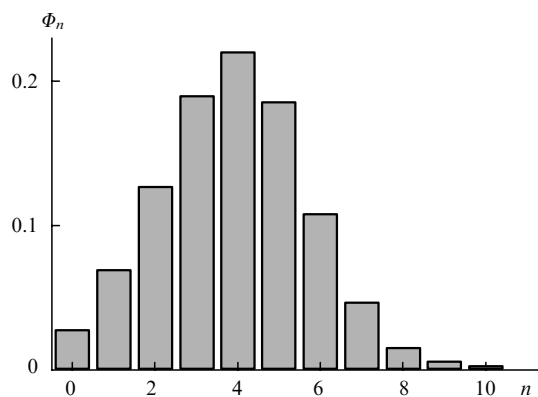


Рис. 6. Распределение продуктов горячей рекомбинации по колебательным подуровням $U_g^{(n)}$ основного состояния. Значения параметров см. подпись к рис. 5. Φ_n — вероятность образования продукта рекомбинации в состоянии с n колебательными квантами.

также их быструю релаксацию, позволяет при определенных условиях воспроизвести экспериментальные данные по сверхбыстрой рекомбинации зарядов в ДА-комплексах.

2. Модели, включающие реорганизацию нескольких внутримолекулярных квантовых мод

Наиболее серьезная проверка адекватности разработанной многоканальной стохастической модели^{57, 131} предпринята авторами работы¹³², в которой для ряда ДА-комплексов и растворителей были поэтапно исследованы

- полоса поглощения с переносом заряда,
- кинетика рекомбинации зарядов при возбуждении импульсом заданной несущей частоты,
- зависимость скорости рекомбинации зарядов от несущей частоты возбуждающего импульса,
- влияние полярности и динамических характеристик растворителей.

При этом использовались экспериментальные данные¹⁴⁸ по кинетике сверхбыстрой реакции рекомбинации зарядов в ДА-комплексах, состоящих из гексаметилбензола (HMB), пентаметилбензола (PMB), изодурена (IDU) и триметоксибензола (TMB) в качестве доноров электронов и TCNE — в качестве акцептора электронов в ряде полярных растворителей (ACN, валеронитриле (VaCN) и октанонитриле (OcCN)), времена диффузионной релаксации которых различаются более чем на порядок.

Основные параметры модели однозначно определяли на двух первых этапах на основе фитинга полосы поглощения с переносом заряда и кинетики реакции рекомбинации зарядов в отдельном растворителе при возбуждении импульсом заданной длины волны ($\lambda = 530$ нм). При анализе спектров КР и полос поглощения с переносом заряда были определены значения следующих параметров: ΔG , E_{rm} , Ω_α и E_{rvz} ($\alpha = 1, \dots, 10$). Параметры электронной связи V_{el} найдены с помощью временных зависимостей населенностей ионного состояния в растворе в ACN. Два заключительных этапа — расчет спектрального эффекта и исследование влияния растворителя — были выполнены без подгоночных коэффициентов. Определив таким образом все параметры теории, можно было сравнить ее предсказания с экспериментальными данными по влиянию динамических характеристик растворителя и несущей частоты возбуждающего импульса на рекомбинацию зарядов.

Исследования показали¹⁴⁸ следующее:

— сверхбыстрая кинетика реакции рекомбинации зарядов в рассматриваемых комплексах заметно отклоняется от экспоненциальной и может быть аппроксимирована функцией вида

$$P(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^s \right]$$

с показателем s , лежащим в интервале от 1.14 до 1.57;

— эффективное время рекомбинации зарядов для всех рассматриваемых ДА-комплексов сильно сокращается вместе с уменьшением времени диффузионной релаксации растворителя;

— для ряда ДА-комплексов в медленно релаксирующих растворителях эффективная константа скорости зависит от несущей частоты возбуждающего импульса, т.е. наблюдается спектральный эффект (влияние частоты импульса накачки на скорость фотохимической реакции);

— влияние растворителя на реакцию рекомбинации зарядов для ДА-комплексов IDU–TCNE, PMB–TCNE и HMB–TCNE однотипно, тогда как спектральный эффект проявляется по-разному или не проявляется вовсе. В растворе в VaCN спектральный эффект, измеряемый при воздействии импульсов накачки с длинами волн 480 и 620 нм, для комплекса IDU–TCNE оказался отрицательным (уменьшение скорости рекомбинации с увеличением частоты импульса накачки), для HMB–TCNE он был положительным (увеличение скорости рекомбинации с увеличением частоты импульса накачки), для PMB–TCNE он вообще не наблюдался.

Численное исследование показало, что рассмотренная выше модель^{57, 131, 132, 137, 138} дает хорошее количественное согласие с экспериментальными данными во всех рассматриваемых растворителях только для комплекса IDU–TCNE (рис. 7). Для комплексов PMB–TCNE и HMB–TCNE модель корректно описывает изменение эффективной константы времени в растворах в ACN и VaCN, но заметно переоценивает в растворе в OcCN. Стохастическая модель

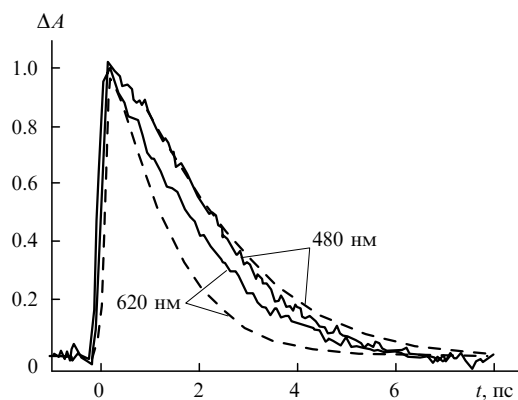


Рис. 7. Экспериментальные данные (сплошные линии)¹⁴⁸ и результаты численного моделирования (штриховые линии)¹³² кинетики рекомбинации зарядов комплекса IDU–TCNE в VaCN. Длина волны возбуждающего импульса указана рядом с линиями. ΔA — разность поглощения с импульсом и без импульса накачки.

хорошо воспроизводит неэкспоненциальность сверхбыстрой кинетики реакции рекомбинации зарядов, но несколько переоценивает значение параметра λ .

В исследовании¹³² подтверждено заключение работы³⁴ о недостаточности одномодового приближения для описания внутримолекулярной реорганизации ДА-комплексов. Кинетика рекомбинации зарядов в возбужденных ДА-комплексах в моделях с реальным спектром квантовых мод предсказывается существенно более быстрой, чем в моделях с одной эффективной модой. Это означает, что для количественного описания сверхбыстрых реакций необходимо использовать реальный спектр, который по данным для нескольких комплексов (метилзамещенных бензолов и TCNE),^{34, 132} включает до десяти активных мод. Реальный спектр для реакций рекомбинации зарядов известен лишь для небольшого числа ДА-комплексов, а для реакций фотоиндуцированного ПЭ вообще не существует методов его определения, поэтому при моделировании таких процессов возникают серьезные проблемы. Выход из создавшейся ситуации предложен в работе¹⁴⁹, в которой было установлено, что:

- при фиксированной энергии реорганизации квантовых колебательных мод скорость рекомбинации зарядов увеличивается с ростом числа активных мод (M);
- эта зависимость приближается к насыщению в области $M = 5$;
- при фиксированном M скорость реакции рекомбинации зарядов зависит преимущественно от полной энергии реорганизации ВЧ-мод и слабо зависит от их спектра;
- универсальный спектр, включающий 5–10 мод, может быть использован в качестве хорошей аппроксимации для любого ДА-комплекса.

Последнее заключение особенно важно, поскольку позволяет моделировать кинетику сверхбыстрых процессов, используя один из известных спектров в качестве универсального.

3. Сверхбыстрые реакции фотоиндуцированного переноса электрона. Две координаты реакции

Как показали исследования, для реакций сверхбыстрого фотоиндуцированного ПЭ (см. схему 3) характерен ряд осо-

бенностей. Одна из них связана с тем, что возникшее под действием импульса накачки локально возбужденное состояние не успевает завершить релаксацию до момента разделения зарядов. Это означает, что в системе сохраняется память об исходном состоянии молекулы (т.е. до ее возбуждения). В результате на кинетику сверхбыстрого фотоиндуцированного ПЭ будет влиять не только взаимное расположение термов возбужденного электронного состояния и состояния с переносом заряда, но и расположение терма основного состояния системы относительно этих двух термов. Адекватная интерпретация таких процессов возможна только в рамках трехуровневых моделей (состояния $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$) и должна включать явное описание как процесса фотовозбуждения, так и последующего переноса заряда.^{89, 129}

Другая важная особенность также связана с двухстадийностью фотоиндуцированного процесса переноса заряда. Учитывая, что основная часть реорганизации полярной среды связана с ее диэлектрическим откликом на пространственное перераспределение электронной плотности в ДА-паре, а также что электронная плотность изменяется на обеих стадиях, необходимо ввести две координаты реакции, соответствующие каждой из стадий. Координату реакции в рамках теории линейного отклика среды можно представить как линейную комбинацию координат ядерных степеней свободы среды. В многомерном конфигурационном пространстве ядерных степеней свободы среды каждой координате реакции соответствует некоторое направление. Дополнительной характеристикой кинетики сверхбыстрого фотоиндуцированного ПЭ будет угол (θ) между координатами, соответствующими стадиям фотовозбуждения и переноса заряда (рис. 8).

В работах^{89, 129} показано, что угол θ существенно влияет на кинетику сверхбыстрого фотоиндуцированного ПЭ, но вопрос, от каких физических параметров он зависит, не обсуждался. Ответ на этот вопрос был дан в работах^{150–154}, в которых построены двух- и трехцентровые модели пространственного перераспределения электронной плотности,

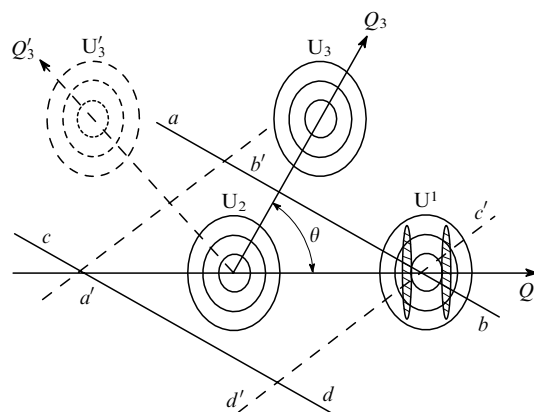


Рис. 8. Поверхности свободной энергии.

Сплошные кривые — изолинии, соответствующие основному (U_1), локально возбужденному (U_2) и состоянию с переносом заряда (U_3); штрих — изолинии U'_3 для конфигурации $\theta > 90^\circ$; линии пересечения поверхностей U_2 и U_3 (U'_3): ab ($a'b'$) — для нормальной области и cd ($c'd'$) — для инвертированной; Q_1 и Q_3 — координаты реакции, соответствующие оптическому переходу и ПЭ; заштрихованные эллипсы на поверхности возбужденного состояния — волновые пакеты, порождаемые импульсом возбуждения с несущей частотой $\omega_e^\pm$.

позволившие рассчитать значения угла θ в конкретных молекулярных системах. Создание трех(и более)центровых молекулярных систем, в которых ПЭ осуществляется поэтапно между несколькими центрами, было инициировано исследованием процессов первичного разделения зарядов в фотосинтезирующих центрах растений и бактерий (см., например, публикации^{155–159}).

На стадии фотовозбуждения в первом приближении пространственное перераспределение электронной плотности в ДА-паре связывают с изменением дипольного момента одного из реагентов. Примерами органических молекул, в которых на стадии фотовозбуждения происходят значительные изменения дипольного момента, могут служить молекулы лазерных красителей: ДСМ (4-дицианометилиден-2-метил-6-*н*-диметиламиностирил-4Н-пирен), нильский красный, синий фенол, кумарины С153, С343, С503, С500. В молекулах ДСМ, нильского красного и синего фенола процесс внутримолекулярного переноса заряда происходит между электронодонорными amino-, диалкиламино- и пиперидиновой группами и электроноакцепторными нитро-, циано- и тиофеновой группами, соединенными π -сопряженным мостиком.¹⁶⁰ Спектры поглощения и флуоресценции этих молекул проявляют заметный сольватохромизм, который выражается в батохромном (красном) смещении спектров ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) при возрастании диэлектрической проницаемости растворителей. В молекулах кумаринов С102, С153, С343, С503 батохромные сдвиги флуоресценции достигают еще больших значений ($\sim 5000 \text{ см}^{-1}$), что соответствует изменениям дипольного момента порядка 5–10 Д при переходе из локально возбужденного электронного состояния в основное.^{160–162}

Если в качестве донора выступают протяженные органические молекулы (такие как ДСМ), то внутримолекулярное перераспределение заряда в ДА-паре можно моделировать в рамках трехцентровой модели.^{151,152} В этом случае протяженный донор моделируется двумя сферами, а акцептор одной. Процесс фотоиндуцированного ПЭ представляется как поэтапный перенос эффективного заряда между тремя центрами. На первой стадии перенос эффективного заряда δ (доля переносимого заряда в единицах заряда электрона), моделирующий перераспределение заряда на стадии фотовозбуждения, которое приводит к изменению дипольного момента молекулы-донора

$$\Delta \vec{\mu} = \vec{\mu}_c - \vec{\mu}_g.$$

Величина $\Delta \vec{\mu}$ связана с параметром δ линейным соотношением

$$|\Delta \vec{\mu}| = e\delta R_{ab}.$$

На следующей стадии происходит перенос эффективных зарядов с первого на третий центр (переносится заряд $1 - \delta$) и со второго на третий (переносится заряд δ) (рис. 9). Основными параметрами данной модели являются: R_{ab} , R_{bc} и R_{ac} — расстояния, на которые переносятся заряды, а также R_a , R_b и R_c — радиусы сфер, моделирующих протяженный донор (сферы *a* и *b*) и акцептор (сфера *c*); α_0 — угол между двумя направлениями переноса эффективного заряда; δ — доля переносимого заряда на стадии фотовозбуждения.

Энергии реорганизации среды на каждой из стадий (E_{rm1} и E_{rm3}), а также угол между координатами реакции рассчиты-

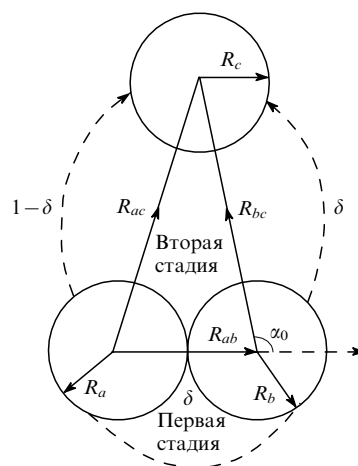


Рис. 9. Схема перераспределения зарядов в процессе фотоиндуцированного ПЭ в трехцентровой системе.

вают с учетом выбранной геометрии в рамках модели неперекрывающихся сфер, находящихся в непрерывной диэлектрической среде,^{151,152}

$$E_{\text{rm1}} = \frac{c_p e^2 \delta^2}{2} \left(\frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_b} - \frac{2}{R_{ab}} \right), \quad (20)$$

$$E_{\text{rm3}} = \frac{c_p e^2}{2} \left[\frac{(1-\delta)^2}{R_a} + \frac{1}{R_c} - \frac{2(1-\delta)}{R_{ac}(\alpha_0)} + \frac{\delta^2}{R_b} + \frac{2\delta(1-\delta)}{R_{ab}} - \frac{2\delta}{R_{bc}} \right], \quad (21)$$

$$R_{ac}(\alpha_0) = \sqrt{R_{ab}^2 + R_{bc}^2 + 2 R_{ab} R_{bc} \cos \alpha_0}, \quad (22)$$

$$\cos \theta = \frac{c_p e^2 \delta}{2}. \quad (23)$$

$$\frac{[(1-2\delta)R_{ab}^{-1} + (\delta-1)R_a^{-1} + \delta R_b^{-1} + R_{ac}^{-1}(\alpha_0) - R_{bc}^{-1}]}{\sqrt{E_{\text{rm1}} E_{\text{rm3}}}}.$$

В работе¹⁵⁰ рассмотрен частный случай $\delta = 1$ и показано, что угол θ для модели неперекрывающихся сфер лежит в интервале $40^\circ < \theta < 90^\circ$. В общем случае интервал значений угла θ зависит также от δ и α_0 . При малых значениях δ угол $\theta > 90^\circ$. Зависимости θ от параметров трехцентровой системы приведены на рис. 10,а. Оказывается, что значение θ монотонно уменьшается с увеличением α_0 и δ , причем $\theta > 90^\circ$ только в области $\delta \leq \delta_0$. Зависимость параметра δ_0 от угла α_0 представлена на рис. 10,б.

Следует отметить, что в более ранних работах^{163,164} для описания конкурирующих процессов термического ПЭ с донора на два различных акцептора также были введены две координаты реакции. Каждая координата связывалась с ПЭ на один из акцепторов молекулярной триады $A^1 - D - A^2$. Основным параметром разработанной теории конкурирующих процессов ПЭ был коэффициент корреляции между этими двумя координатами. Этот коэффициент совпадает с косинусом угла θ между двумя координатами процесса, полученным в работе¹⁵⁰.

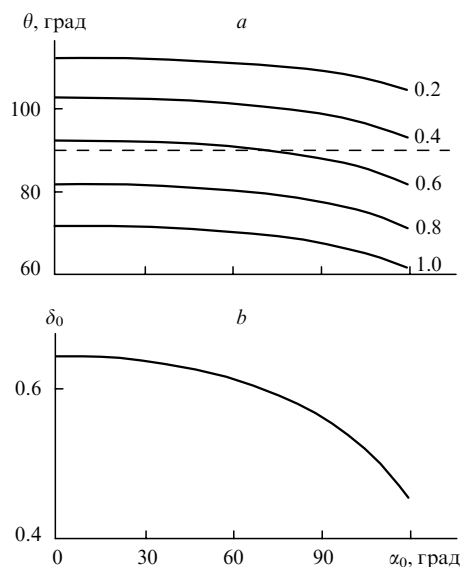


Рис. 10. Зависимости угла θ (a) и параметра δ_0 (b) от угла α_0 . Числа у кривых — значения параметра δ_0 . Параметр δ_0 — решение уравнения (23) при $\theta = 90^\circ$. Расчетные параметры: $R_a = R_b = R_c = 3.5 \text{ \AA}$, $R_{ab} = 7 \text{ \AA}$, $R_{bc} = 10 \text{ \AA}$, $\varepsilon_\infty = 1.81$ и $\varepsilon_0 = 37.5$ для АСН.

Для реагентов типа кумаринов и нильского красного изменение дипольного момента на стадии фотовозбуждения относительно невелико. Поэтому для описания внутримолекулярного перераспределения электронной плотности в таких системах можно использовать модель Липперта–Матаги.^{165, 166} В рамках этой модели донор в основном состоянии рассматривается как сферическая вакуумная полость, в центре которой расположен точечный диполь $\vec{\mu}_g$. Для двухцентровой модели схема пространственного перераспределения заряда представлена на рис. 11. В предлагаемой модели угол θ между направлениями координат реакции, соответствующих каждой стадии, зависит от ориентации дипольного момента до ($\vec{\mu}_g$) и после ($\vec{\mu}_e$) оптического возбуждения, а также от направления последующего ПЭ, задаваемого углом α , и рассчитывается по формуле^{153, 154}

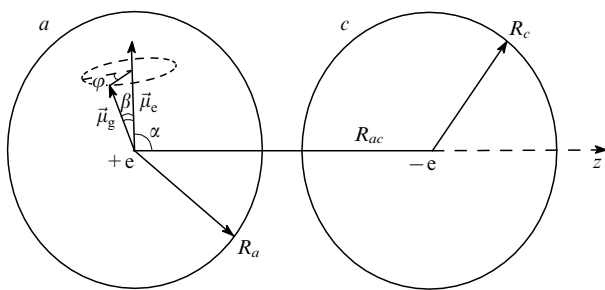


Рис. 11. Двухцентровая схема перераспределения электронной плотности в процессе фотоиндуцированного ПЭ. R_a и R_c — радиусы сферических полостей, моделирующих донор и акцептор соответственно; R_{ac} — расстояния между центрами сфер; α — угол между дипольным моментом возбужденного донора и направлением переноса заряда. Угол ϕ определяет ориентацию дипольного момента $\vec{\mu}_g$ относительно оси z и $\vec{\mu}_e$.

$$\cos \theta = \left[f \frac{\mu_g^2 - \Delta \mu^2}{R_a^3} - e \left(\frac{c_p}{3} + f \right) \frac{\mu_e \cos \alpha - \mu_g \cos \gamma}{R_{ac}^2} \right] / \sqrt{E_{rm1} E_{rm3}}, \quad (24)$$

где

$$f = \frac{\varepsilon_0 - 1}{2\varepsilon_0 + 1} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{2\varepsilon_\infty + 1},$$

$\gamma = \arccos(\cos \beta \cdot \cos \alpha - \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos \phi)$ — угол между вектором дипольного момента основного состояния и направлением ПЭ (ось z); ϕ — угол между плоскостью, задаваемой вектором $\vec{\mu}_g$ и направлением ПЭ, и плоскостью, содержащей векторы $\vec{\mu}_g$ и $\vec{\mu}_e$ (см. рис. 11).

На каждой стадии энергии реорганизации среды рассчитываются в рамках приближения двух неперекрывающихся сфер, находящихся в непрерывной диэлектрической среде. Энергия реорганизации на стадии фотовозбуждения с учетом изменения дипольного момента ($\Delta \vec{\mu}$) вычисляется в рамках модели Онзагера¹⁶⁷ по формуле^{165, 166, 168}

$$E_{rm1} = f \frac{\Delta \vec{\mu}^2}{R_a^3}. \quad (25)$$

Выражение для энергии реорганизации E_{rm3} , связанной с ПЭ на второй стадии, выводится по аналогии с выражением (25) и имеет вид¹⁵⁴

$$E_{rm3} = \frac{c_p e^2}{2} \left(\frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_a} - \frac{2}{R_{ac}} \right) + \frac{f \mu_e^2}{R_a^3} + \left(\frac{1}{3} c_p + f \right) \frac{e \mu_e \cos \alpha}{R_{ac}^2}. \quad (26)$$

Зависимости $\theta(\alpha)$ для различных молекулярных систем представлены на рис. 12. Видно, что пространственная ориентация дипольного момента $\vec{\mu}_g$ относительно $\vec{\mu}_e$ и z , задаваемая углом ϕ , значительно влияет на величину угла θ . В частности, при $\phi = 180^\circ$ (штриховые линии на рис. 12) его величина существенно меньше, чем при $\phi = 0^\circ$ (сплошные линии). Кроме того, для параметров, характерных для кумаринов С102 и С343 (кривые 4 и 5), при любых направлениях ПЭ угол θ не превосходит 90° , однако существуют доноры (кривые 1–3), для которых $\theta > 90^\circ$ в области $0 < \alpha \leq \alpha^*$ (здесь α^* —

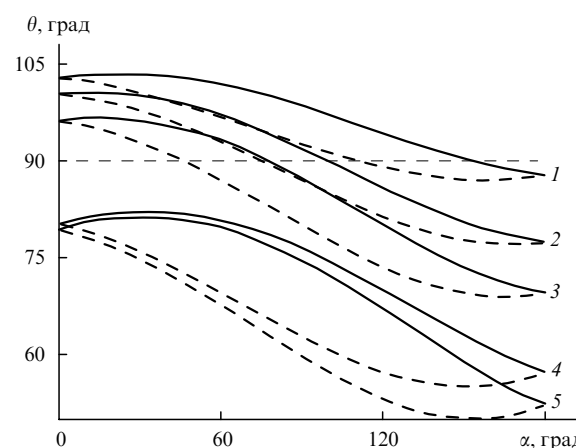


Рис. 12. Зависимости угла θ от направления ПЭ (α) в растворе в АСН.

1 — нильский красный, 2 — С153, 3 — С503, 4 — С102, 5 — С343. Сплошные линии — $\phi = 0^\circ$; штриховые — $\phi = 180^\circ$; другие параметры: $R_c = 3 \text{ \AA}$, $R_{ac} = R_a + R_c + \Delta R$, $\Delta R = 3.62 \text{ \AA}$.

решение уравнения (24) при $\theta = 90^\circ$). С ростом φ значение критического угла α^* уменьшается и достигает наименьшего значения при $\varphi = 180^\circ$. Как показало исследование, при переходе от ACN к VCN значения θ и α^* мало меняются.

В простейшем случае для расчета скорости фотоиндуцированного ПЭ в работах^{150–154} использовали нестационарную теорию возмущений по матричным элементам оптического (V_0) и безызлучательного (V_{el}) переходов.⁹³ Аналитическое выражение для константы скорости фотоиндуцированного ПЭ (k_0) записано в форме, позволяющей учитывать не только произвольный характер диэлектрической проницаемости полярной среды, но и влияние на перенос заряда как классических, так и квантовых внутримолекулярных колебаний. При этом в процессе фотоиндуцированного ПЭ происходит пространственное перераспределение заряда на обеих стадиях (фотовозбуждения и последующего ПЭ), поэтому кинетика данного процесса явно зависит от угла между направлениями координат этих процессов, а также от спектральных характеристик возбуждающего импульса (несущей частоты ω_e и длительности τ_e).

Приближенное выражение для константы скорости фотоиндуцированного ПЭ в пределе короткого лазерного импульса (k_0), сильной связи со средой и высоких температур ($k_B T \gg \hbar\omega_m$, где ω_m — характерная частота классических мод) имеет достаточно простой вид

$$k_0(t) = \frac{V_{el}^2}{\hbar P} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma_h(t, \theta)} \sum P_n \frac{\exp(-S_3) S_3^m}{m!} \cdot \exp \left\{ -\frac{[Q_m^* - Q_n(t, \theta, \omega_e)]^2}{2\sigma_h^2(t, \theta)} \right\}, \quad (27)$$

$P = \sum P_n$ — населенность локально возбужденного электронного состояния,

$$P_n = \frac{\pi V_0^2 \tau_e}{\hbar \sigma_0} \frac{\exp(-S_1) S_1^n}{n!} \exp \left[-\frac{(\hbar \delta \omega_{en})^2}{2\sigma_0^2} \right]$$

— вероятность оптического перехода с поглощением n высокочастотных колебательных квантов; S_1 — фактор Хуанга–Рис для перехода из первого электронного состояния во второе; S_3 — фактор Хуанга–Рис для перехода из третьего электронного состояния во второе. Величина

$$Q_m^* = E_{r3} + \Delta G_3 + m\hbar\Omega_3$$

определяет линию пересечения поверхностей потенциальной энергии и соответствующих локально возбужденному состоянию и состоянию с переносом заряда;

$$Q_n(t, \theta, \omega_e) = 2E_{rm13}(\theta) \left(1 + \frac{\hbar \delta \omega_{en} k_B T}{\sigma_0^2} \right) X(t) \quad (28)$$

описывает движение максимума волнового пакета, созданного импульсом накачки;

$$\hbar \delta \omega_{en} = \hbar \omega_e - E_{r1} + \Delta G_1 - n\hbar\Omega_1,$$

$$\sigma_h^2(t, \theta) = 2E_{r3} k_B T - \left[\frac{2E_{rm13}(\theta) k_B T X(t)}{\sigma_0} \right]^2,$$

$$\sigma_0^2 = 2E_{r1} k_B T + \hbar^2 \tau_e^{-2},$$

$$E_{rm13}(\theta) = \sqrt{E_{rm1} E_{rm3}} \cos \theta,$$

$$E_{ri} = E_{rlfi} + E_{rmi}$$

— полная энергия реорганизации, соответствующая переходу между локально возбужденным и состоянием i ; E_{rlfi} — энергия реорганизации низкочастотной колебательной моды; $-\Delta G_1$ и $-\Delta G_3$ — параметры экзотермичности первой и второй стадий.

Некоторые временные зависимости $k_0(t)$ для двухцентровой модели приведены на рис. 13. В качестве параметров данной модели использованы характеристики реальных молекул кумаринов C503 (вариант 1) и C102 (вариант 2), оценочные значения которых были получены с помощью полумпирического метода ZINDO/S. Отметим, что дипольные моменты основного и локально возбужденного состояний кумаринов, рассчитанные с помощью этого метода, хорошо согласуются с экспериментальными данными работы¹⁶⁰.

Как видно из рис. 13, в кинетике фотоиндуцированного ПЭ можно выделить два характерных режима: нетермический (k_0 меняется с течением времени) и термический (стационарный). Частота фотовозбуждения влияет на характер временной зависимости скорости только в нетермическом режиме. Сплошные и штриховые линии на рис. 13 соответствуют возбуждению на частотах ω_e^+ и ω_e^- , которые относятся к возбуждению на полувысоте полосы поглощения соответственно справа (ω_e^+) и слева (ω_e^-) от ее максимума. Линии серии 1 характеризуют ПЭ, протекающий в нормальной маркусовской области ($-\Delta G_3 < E_{rm3}$), а серии 2 — в инвертированной ($-\Delta G_3 > E_{rm3}$). Конфигурации поверхностей U_i ($i = 1, 2, 3$) соответствуют $\theta > 90^\circ$ (см. рис. 13,а) и

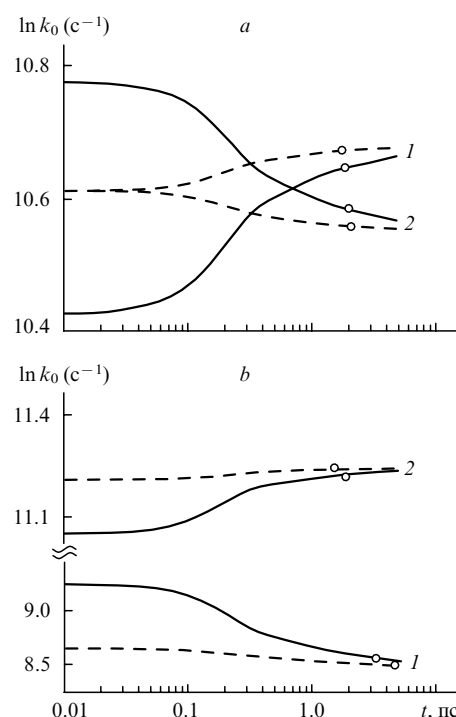


Рис. 13. Временные зависимости логарифма константы скорости $k_0(t)$ в ACN.

а: $\alpha = 30^\circ$, $R_{ac} = 12.1 \text{ \AA}$, вариант 1, $\Delta G_3 = -1.2$ (1), -2.25 эВ (2); б: $\alpha = 120^\circ$, $R_{ac} = 11.4 \text{ \AA}$, вариант 2, $\Delta G_3 = -0.75$ (1), -2.0 эВ (2). Другие параметры: $\varphi = 0$, $\tau_e = 50$ фс, $T = 300$ К, $V_{el} = 0.004$ эВ, $R_e = 3 \text{ \AA}$. Двухцентровая модель. Точками отмечены времена, на которых населенность возбужденного состояния уменьшается до 1%.

$\theta < 90^\circ$ (см. рис. 13,б). Кривые 1 описывают ситуацию, когда «красный» (ω_c^-) и «синий» (ω_c^+) волновые пакеты рождаются далеко от линии пересечения термов (линия a' на рис. 8), а кривые 2 соответствуют ситуации, когда волновые пакеты расположены по разные стороны от нее (линия b на рис. 8). В первом случае скорость ($k_0(t)$) возрастает, а во втором — убывает. Если угол $\alpha > \alpha^*$, для вариантов 1 и 2 кинетика ПЭ будет качественно совпадать, как показано на рис. 13,б. В нормальной маркусовской области скорость ($k_0(t)$) только убывает, а в инвертированной — с течением времени растет. Таким образом, геометрия ДА-пары и характер внутримолекулярного перераспределения на стадии фотовозбуждения могут существенно влиять на кинетику фотоиндуцированного ПЭ.^{152, 153} Как видно, при изменении угла θ скорость может изменяться на два порядка в нормальной и на порядок в инвертированной маркусовской области.

Расчеты показали, что химический процесс может закончиться до установления стационарного (термического) режима, что говорит о значимости корректного описания именно нетермической стадии фотоиндуцированного ПЭ. Если фотоиндуцированный ПЭ протекает в существенно нестационарном режиме, то его кинетика может сильно зависеть от частоты возбуждающего импульса и от угла между направлениями фотовозбуждения и последующего ПЭ.

V. Спектральный эффект

Возможности современной лазерной спектроскопии позволяют проводить исследования фотоиндуцированных реакций переноса и разделения зарядов, протекающих на временах порядка десятка фемтосекунд. В настоящее время известен ряд систем, для которых характерное время реакции сравнимо со временем колебательной релаксации. В таких системах наблюдается зависимость скорости рекомбинации зарядов от частоты импульса возбуждения. Это одна из характерных особенностей процессов данного класса, свидетельствующая о существенной роли неравновесности ядерной подсистемы. Поэтому при изучении сверхбыстрого ПЭ обязательно должны учитываться спектральные характеристики импульса возбуждения (несущая частота и длительность).

Следует отметить, что подход, в котором управление реакцией осуществляется путем вариации спектральных характеристик возбуждающих фемтосекундных импульсов, представляется весьма перспективным. Наиболее часто используют различные варианты chirpирования (зависимости несущей частоты импульса накачки от времени),^{15, 169, 170} а также варьирования длительности и несущей частоты фемтосекундного лазерного импульса.^{94, 171} В литературе обсуждается также возможность управления электронным и ядерным движением посредством изменения электронной связи между двумя электронно-возбужденными состояниями, одно из которых является излучательным, а второе нет.¹⁷² Такая манипуляция может быть эффективной в случае сильных импульсов, когда происходит усиление квантовых биений. Период биений определяется исключительно динамикой системы и не зависит от интенсивности и длительности возбуждающего импульса, поэтому возбуждение сильным импульсом можно рассматривать как привлекаемый инструмент для создания молекулярных систем с сильной электронной связью, который дополнит широкополосную абсорбционную спектроскопию переходного процесса.¹⁷³ Ниже рассмотрены основные результаты теоретического и экспериментального исследования влияния

спектральных характеристик возбуждающего импульса, в частности несущей частоты импульса накачки, на скорость сверхбыстрой реакции рекомбинации в ДА-комплексах, а также фотоиндуцированного переноса заряда.^{93, 94, 106, 109, 148}

Наиболее удобными для таких исследований являются ДА-комплексы в полярных растворителях. У многих комплексов ширина полосы поглощения с переносом заряда многократно превышает спектральную ширину импульса возбуждения, что позволяет варьировать несущую частоту возбуждающего импульса в довольно широком диапазоне. Зависимость эффективной константы скорости ПЭ от несущей частоты возбуждающего импульса (спектральный эффект) была зарегистрирована экспериментально Вотэ с сотр.^{94, 106, 109} и исследована теоретически.^{93, 94} К сожалению, к настоящему времени опубликовано лишь несколько работ, в которых приведены данные об измерении спектрального эффекта (см.^{94, 106, 109, 148}). Впервые спектральный эффект в рекомбинации зарядов наблюдался в ДА-комплексе, состоящем из 1,2,4-триметоксibenзола (донор) и пиромеллитового дианигида (акцептор), в растворе в VaCN .¹⁰⁶ Измерения показали, что с увеличением длины волны возбуждающего импульса от 400 до 550 нм время жизни возбужденного состояния уменьшается от 1 пс до 680 фс. Так как свободная энергия для данной реакции $\Delta G = -1.7$ эВ, реакция рекомбинации зарядов, несомненно, убывает в инвертированную маркусовскую область, для которой теория предсказывает⁹³ отрицательный спектральный эффект (эффективная скорость убывает с ростом ω_c), близкий по величине к найденному в данных экспериментах. Заметный спектральный эффект наблюдался также в реакции рекомбинации возбужденных комплексов HMB и IDU с TCNE в полярных растворителях.^{94, 148}

Еще раньше экспериментально была обнаружена¹⁷¹ зависимость квантового выхода свободных ионов от длины волны возбуждающего импульса для ДА-комплексов, содержащих алкилбензол и TCNE в дихлорметане. Например, в ДА-комплексах пентаметилбензол (PMB)–TCNE при изменении длины волны возбуждения от 530 до 400 нм наблюдалось более чем 100-кратное увеличение квантового выхода свободных ионов. Этот эффект был приписан возбуждению так называемых «случайных» ДА-пар, характеризующихся переносом заряда на большие расстояния (1 нм и более) и поглощением на «синем» крае полосы с переносом заряда, хотя и очень слабым. Эти экспериментальные данные дополняют результаты работы¹⁴⁸, в которой исследовалась кинетика возбужденных состояний, а выход свободных ионов был чрезвычайно низким (порядка $10^{-6} - 10^{-4}$).

Первоначально теория спектрального эффекта разрабатывалась для процесса рекомбинации зарядов в возбужденных ДА-комплексах, характеризующихся одной полосой поглощения с переносом заряда.^{88, 93, 94, 109, 150, 174} Она основывалась на двухуровневом приближении (основное состояние и состояние с переносом заряда), включала явное описание процесса фотовозбуждения, использовала реалистичные модели среды и учитывала реорганизацию классических и квантовых внутримолекулярных колебаний ДА-комплекса.

Количественно оценить эффективность влияния несущей частоты возбуждающего импульса на кинетику переноса заряда можно, если сравнить эффективные скорости процесса (k_{ef}) на двух разных частотах, например, на $\omega_c^\pm$ (см.^{93, 94}),

$$\phi = \frac{k_{\text{ef}}(\omega_c^+) - k_{\text{ef}}(\omega_c^-)}{k_{\text{ef}}(\omega_c^-)}, \quad (29)$$

где частоты

$$\hbar\omega_{\epsilon}^{\pm} = E_{\tau} - \Delta G \pm 2(E_{\tau}k_{\text{B}}T \ln 2)^{1/2} \quad (30)$$

соответствуют полувысоте полосы поглощения справа (ω_{ϵ}^{+}) и слева (ω_{ϵ}^{-}) от ее максимума. Величина ϕ , отражающая неравновесность ядерной подсистемы, может служить количественной характеристикой масштаба неравновесности. Определяющую роль неравновесной стадии демонстрируют также данные, представленные на рис. 13. Видно, что константа скорости не достигает равновесного значения даже при степенях превращения 99%.

1. Спектральный эффект в рекомбинации зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах

Исследование зависимости кинетики сверхбыстрой реакции рекомбинации зарядов от спектральных характеристик возбуждающего импульса проведено в работе⁹³ в рамках нестационарного «золотого правила» Ферми, обоснование которого дано в публикациях^{89,91}. Преимущество этого метода заключается в том, что можно получить аналитическое выражение для скорости рекомбинации зарядов, в котором учитывается динамика как фотовозбуждения, так и самой рекомбинации зарядов. Кроме того, данный метод позволяет последовательно описывать реакции в системах с произвольными динамическими свойствами растворителя и любым спектром внутримолекулярных колебаний, включая высокочастотные квантовые моды. Основным недостатком этого подхода — он, строго говоря, применим только в случаях, когда спектральный эффект мал. Однако, как показали исследования двухуровневых моделей рекомбинации зарядов, данный подход дает качественно правильное описание спектрального эффекта и в областях параметров, выходящих за пределы его применимости.⁹⁴ Поэтому использование этого метода на первом этапе исследования спектрального эффекта вполне оправдано.

Для выхода за рамки нестационарного «золотого правила» Ферми был использован стохастический подход,¹¹⁶ имеющий более широкую область применимости по величине электронного матричного элемента перехода.⁶ Стохастический подход в случае сред с несколькими временами релаксации приводит к задаче о многомерной диффузии по поверхностям свободной энергии с переходами, локализованными в областях их пересечения. Разработанные численные методы и алгоритм решения этой задачи для двухуровневой модели успешно применены при анализе влияния несущей частоты импульса накачки на кинетику рекомбинации зарядов в возбужденных ДА-комплексах.^{94, 174}

В ходе исследования было показано, что спектральный эффект сильно зависит от динамических свойств среды. Например, для двухуровневых моделей установлено, что в полярных средах, характеризующихся одним временем релаксации, может наблюдаться только небольшой по величине отрицательный спектральный эффект (уменьшение эффективной константы скорости с ростом несущей частоты возбуждающего импульса), в то время как для сред с двумя временами релаксации в нормальной области предсказывается большой положительный спектральный эффект.^{93, 94, 174}

В случае сильной электронной связи между адиабатическими состояниями влияние несущей частоты возбуждающего импульса на кинетику сверхбыстрой реакции рекомбинации зарядов в ДА-комплексах исследовалось

также в рамках нестационарного «золотого правила» Ферми в предположении, что переходы между адиабатическими состояниями индуцируются оператором неадиабатичности.^{88, 130} Показано, что увеличение несущей частоты возбуждающего импульса всегда приводит к уменьшению эффективной константы скорости независимо от динамических свойств среды, т.е. в этом случае предсказывается только отрицательный спектральный эффект.

Таким образом, используя различные подходы удалось количественно описать влияние спектральных характеристик возбуждающего импульса на кинетику сверхбыстрой реакции рекомбинации зарядов в широкой области параметров: от предельно слабой связи (подходы, основанные на нестационарном «золотом правиле» Ферми) до предельно сильной связи (адиабатическая теория возмущений). При этом существенная область промежуточных между предельными случаями значений параметров была исследована с использованием стохастического подхода.

Многоканальная стохастическая модель^{57, 132} применялась для исследования спектрального эффекта в ДА-комплексах, состоящих из акцепторов (HMB, PMB либо IDU) и донора (TCNE) в различных полярных растворителях. Сравнение с экспериментальными данными (см. рис. 7) показало следующее:

- модель немного переоценивает величину спектрального эффекта в комплексах IDU–TCNE и PMB–TCNE;

- двухуровневые модели не могут описать положительный спектральный эффект, обнаруженный в комплексе HMB–TCNE.

Наиболее вероятной причиной расхождений является влияние на измеряемый сигнал эволюции волновых пакетов на термах основного и возбужденного состояний, что может приводить к заметному различию кинетики населенности возбужденного состояния и измеряемого сигнала.

2. Спектральный эффект в рекомбинации зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах с двумя полосами поглощения

Выше рассматривался спектральный эффект при вариации несущей частоты возбуждения в пределах одной полосы поглощения. При возбуждении ДА-комплексов в различные электронные состояния, соответствующие разным полосам поглощения, спектральный эффект приобретает принципиально новые черты.

В работе Вотэ с сотр.¹⁴⁸ выполнено исследование кинетики рекомбинации зарядов в комплексе, состоящем из 1,2,4-триметоксibenзола (TMB) и TCNE, в ряде полярных растворителей. Этот комплекс характеризуется двумя полосами поглощения с переносом заряда (CT1 и CT2), максимумы которых расположены на длинах волн 655 и 434 нм соответственно (рис. 14). Исследование кинетики рекомбинации фотовозбужденного комплекса в ACN выявило ее двухстадийный характер — первая стадия очень быстрая, а вторая медленная. В более вязких растворителях реакция полностью заканчивается на быстрой стадии и не зависит от длины волны возбуждающего импульса. Распад состояния с переносом заряда в растворе в ACN после возбуждения на длине волны 620 нм характеризуется эффективным временем 30–80 фс, причем сигнал на временах ~ 0.5 пс затухает практически до нуля. При возбуждении комплекса TMB–TCNE импульсом с длиной волны 480 нм двухстадийность кинетики распада выражена наиболее ярко: первая стадия характеризуется столь же коротким временем, как и в предыдущем

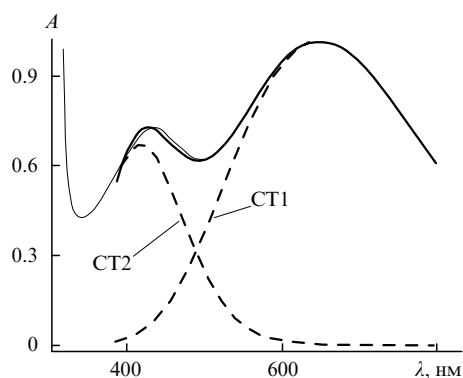


Рис. 14. Стационарный оптический спектр поглощения TMB–TCNE в ACN (тонкая линия) и его аппроксимация суммой двух полос (утолщенная линия). Штриховыми линиями изображены полосы CT1 и CT2.

случае, тогда как вторая стадия является медленной с характерным временем, существенно большим 100 пс.

Естественно предположить, что вторая полоса поглощения (см. рис. 14) соответствует переходу во второе возбужденное состояние ДА-комплекса. Рекомбинация из второго возбужденного состояния возможна, но из-за высокой экзотермичности она гораздо менее вероятна, чем внутренняя конверсия в первое возбужденное состояние. Таким образом, ожидается, что рекомбинация зарядов всегда протекает из первого возбужденного состояния независимо от длины волны импульса накачки.¹⁴⁸ В соответствии с этим в работе¹⁷⁵ была построена модель данного процесса в комплексах, имеющих две полосы поглощения с переносом заряда. Модель включает три электронных состояния — основное, а также первое и второе возбужденные состояния. Выбранная модель реакции является адаптацией ранее разработанной модели¹³² к комплексам с двумя возбужденными состояниями.

Временная эволюция системы описывается в рамках стохастического подхода, обобщенного на случай многоуровневой системы. Большинство энергетических параметров модели определены путем аппроксимации стационарного оптического спектра поглощения рассматриваемого комплекса (см. рис. 14). Аппроксимация оптического спектра комплекса TMB–TCNE выполнена аналогично тому, как это сделано в работе¹³².

Модель количественно воспроизводит экспериментальные данные на рассмотренном временном интервале (рис. 15). Отметим, что на временах > 0.5 пс появляется плато, которое в рамках предлагаемой модели интерпретируется как термическая стадия рекомбинации зарядов. Высота плато определяется относительным числом комплексов, избежавших горячей рекомбинации. Эффективное время термической стадии рекомбинации значительно больше (50 пс), чем время горячей стадии. Эксперимент же показывает, что населенность ионного состояния на временах от 0.5 до 100 пс практически не меняется,¹⁴⁸ т.е. характерное время реакции много больше полученной оценки 50 пс. Различие, по-видимому, обусловлено сольватацией ионов, неучтенной в данной теории. В результате сольватации, протекающей в пикосекундной области, увеличивается межмолекулярное расстояние, а следовательно, уменьшается параметр электронной связи основного и возбужденного состояний и замедляется термическая рекомбинация. На рис. 15 отражена кинетика

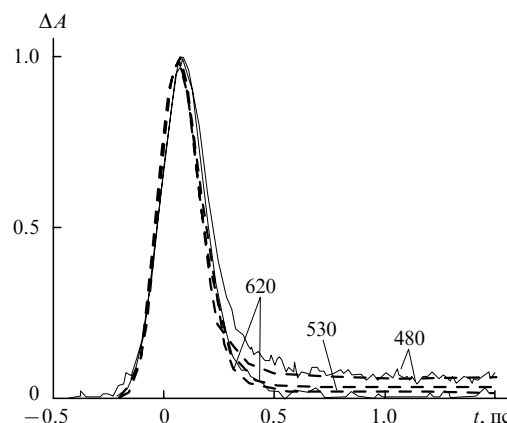


Рис. 15. Временная зависимость населенности возбужденного состояния комплекса TMB–TCNE в ACN.

Тонкие сплошные линии — эксперимент, штриховые линии — результаты численного моделирования, числа — длины волн импульсов накачки в нм.

рекомбинации комплексов, возбуждаемых импульсами с длиной волны 530 нм. Результаты этого расчета также соответствуют экспериментальным данным.

Расчеты кинетики рекомбинации зарядов в комплексе TMB–TCNE в более «медленных» растворителях (VaCN и OcCN) показали, что эффективность горячей стадии возрастает, и термическая стадия становится ненаблюдаемой, что соответствует экспериментальным данным.¹⁴⁸ Такое изменение ожидаемо, поскольку с увеличением времени релаксации растворителя возрастает вероятность нетермических переходов на каждом пересечении термов.⁴² Это подтверждает предположение, что экспериментально наблюдаемая двухступенчатая кинетика рекомбинации зарядов в возбужденных комплексах TMB–TCNE в растворе в ACN¹⁴⁸ является отражением двух стадий — горячей и термической. Таким образом, результаты эксперимента свидетельствуют в пользу нетермического механизма данного процесса в возбужденных ДА-комплексах.

По-видимому, причина того, что двухступенчатая кинетика рекомбинации наблюдается только в комплексах с двумя полосами поглощения с переносом заряда, заключается в следующем.¹⁷⁵ Донорно-акцепторные комплексы — достаточно лабильные системы, которые могут существовать в нескольких квазиравновесных конфигурациях. Комплексы с одной полосой с переносом заряда поглощают излучение в основном в конфигурациях с наибольшим электронным матричным элементом перехода в ионное состояние. Это естественное предположение, поскольку вероятность поглощения пропорциональна квадрату такого матричного элемента. При большом значении матричного элемента происходит сверхбыстрая рекомбинация зарядов, заканчивающаяся уже на горячей стадии. Комплексы с двумя полосами поглощения имеют различные оптимальные геометрии, соответствующие максимальному значению электронного матричного элемента для переходов в первое и второе возбужденные состояния. В результате ДА-комплекс, перешедший во второе возбужденное состояние, после сверхбыстрого безызлучательного перехода в первое возбужденное состояние имеет геометрию, не оптимальную для последующей рекомбинации зарядов. Меньшее значение матричного элемента перехода приводит к неполной рекомбинации зарядов

на нетермической стадии, вследствие этого становится наблюдаемой вторая термическая стадия рекомбинации.

3. Сверхбыстрые процессы переноса заряда из высших возбужденных состояний. Порфирины

В соответствии с правилами Вавилова (о независимости квантового выхода излучения от длины волны возбуждающего света) и Каша (о возможности излучения молекулами только из низших возбужденных состояний данной мультиплетности), фотохимические процессы должны протекать с участием только низших электронных возбужденных состояний. Это следствие сверхбыстрой внутренней конверсии высших возбужденных состояний в низшие. Для сверхбыстрых фотохимических процессов, способных конкурировать с внутренней конверсией, следует ожидать нарушения обоих правил. Вопрос заключается лишь в масштабе этих нарушений в реальных системах.

В рассмотренном в предыдущем разделе примере эти правила нарушаются лишь частично, поскольку независимо от длины волны возбуждающего импульса рекомбинация зарядов идет из первого возбужденного состояния, хотя и с разной скоростью. Нарушения обоих правил наблюдаются в фотохимических процессах, идущих с участием высших возбужденных состояний. Все известные нам процессы такого типа исследовали в производных порфиринов. Молекулы этих веществ оказались наиболее привлекательными, потому что в них второе возбужденное состояние (S_2) характеризуется сравнительно большим временем жизни (1–3 пс) и большим дипольным моментом перехода, так что удается регистрировать не только флуоресценцию, но и ее тушение различными акцепторами электронов.^{176–180} Более того, на основе таких молекул созданы системы, способные работать как молекулярные переключатели.¹⁸¹ Для этого были синтезированы триады, включающие молекулу цинк-порфирина и два акцептора, ковалентно связанные с ним и находящиеся на противоположных сторонах порфиринового кольца. Параметры акцепторов удалось подобрать такими, что состояние S_1 тушилось вследствие переноса электрона на один акцептор, а состояние S_2 — на другой.¹⁸¹ В такой системе можно управлять направлением ПЭ, варьируя длину волны возбуждающего импульса и заселяя либо состояние S_1 , либо состояние S_2 .

Во всех исследованных процессах тушения состояния S_2 путем межмолекулярного¹⁸⁰ и внутримолекулярного ПЭ^{181, 182} имела место сверхбыстрая рекомбинация в состояние S_1 . Вероятнее всего, рекомбинация является горячей, поскольку наблюдалась цепочка процессов⁸¹



Здесь переход $CS \rightarrow S_1$ может протекать только в горячем режиме, так как он наблюдается и в случае, когда энергия состояния S_1 больше энергии состояния CS .¹⁸¹ Горячие переходы $CS \rightarrow S_1$ оказываются столь эффективными, что термализуется только 10–20% образованных ионных состояний. Горячая рекомбинация уменьшает селективность процессов, идущих из состояний S_2 и S_1 , поэтому для оптимизации работы переключателей желательно ее подавление. Для решения этой задачи необходимы детальные исследования механизмов горячей рекомбинации.

В данном разделе описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований рекомбинации зарядов из второго возбужденного состояния и последующей рекомбинации в первое возбужденное состояние для серии супра-

молекулярных систем.^{177–179, 182–184} Серия состояла из производных цинк-порфиринов, ковалентно связанных с электроноакцепторными группами (имидными). В этих исследованиях были выявлены следующие наиболее важные закономерности кинетики разделения и рекомбинации зарядов.

Во-первых, скорость затухания флуоресценции состояния S_2 лишь незначительно больше скорости разгорания флуоресценции состояния S_1 .¹⁸² Это убедительно свидетельствует о том, что распад состояния S_2 сопровождается заселением состояния S_1 еще на стадии релаксации среды и внутримолекулярных колебаний.¹⁸² Горячая рекомбинация зарядов ярко проявляется в супрамолекулярных системах с положительной свободной энергией рекомбинации в первое возбужденное состояние (состояние S_1 расположено выше состояния с разделенными зарядами). В таких молекулах сверхбыстрый подъем населенности состояния S_1 сопровождается ее более медленным спадом. Подъем следует интерпретировать как результат горячих переходов, а следующую стадию — как термический распад.

Во-вторых, внутренняя конверсия $S_2 \rightarrow S_1$ достаточно медленная по сравнению с рекомбинацией зарядов, так что лишь несколько процентов молекул подвергаются внутренней конверсии.¹⁸² С учетом этого в первом приближении можно пренебречь внутренней конверсией $S_2 \rightarrow S_1$.

Экспериментальные данные удалось количественно описать в рамках разработанных моделей нетермических переходов.¹⁸⁴ Модель включала следующие физические процессы. Возбуждение системы в состояние S_2 представляется как появление волнового пакета в окрестности минимума поверхности S_2 (рис. 16). Далее начинаются переходы в точках пересечения термов

$$U_{S_2} = U_{CS}^{(n)},$$

приводящие к заселению ряда колебательных повторений состояния с разделенными зарядами (обозначены тонкими штриховыми линиями на рис. 16). Образованное неравновесное состояние подвержено ряду релаксационных процессов. Во-первых, происходит внутримолекулярная колебательная релаксация, приводящая к вертикальным переходам между соседними состояниями

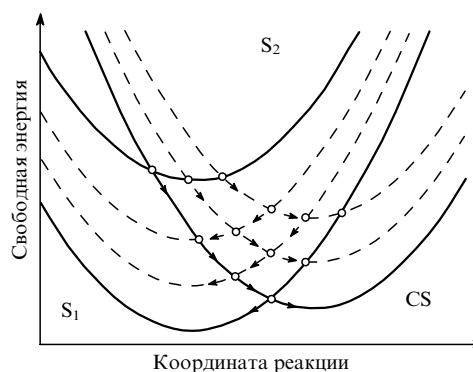


Рис. 16. Схематическое представление кривых свободной энергии разделения заряда из второго возбужденного состояния, сопровождающегося рекомбинацией в первое возбужденное состояние. Штриховые линии — колебательные повторения соответствующих электронных состояний; стрелками указаны направления релаксации среды и горячих переходов.

$$U_{CS}^{(n)} \rightarrow U_{CS}^{(n-1)}$$

(не показаны на рис. 16). Во-вторых, имеется релаксация среды, моделируемая движением волновых пакетов к минимуму термов $U_{CS}^{(n)}$. В процессе релаксации волновые пакеты проходят через точки пересечения термов, определяемых равенством

$$U_{S_1}^{(m)} = U_{CS}^{(n)},$$

в которых происходят горячие переходы в первое возбужденное состояние S_1 . Следует также отметить, что внутримолекулярная колебательная релаксация в состоянии S_1 , моделируемая переходами

$$U_{S_1}^{(m)} \rightarrow U_{S_1}^{(m-1)},$$

также играет важную роль, поскольку может значительно увеличивать эффективность горячей рекомбинации.¹³⁷ Естественно, равновесные населенности состояний S_1 и CS определяются разностью их энергий. Однако, если состояние CS расположено ниже состояния S_1 , то горячая рекомбинация может приводить к населенностям состояния S_1 , значительно большим их равновесных значений. В этом случае населенность состояния S_1 растет на малых временах и падает на больших.

Временная эволюция системы описывалась системой уравнений для функций распределения вероятностей второго возбужденного состояния $\rho_{S_2}(\mathbf{Q}, t)$ ($\mathbf{Q}$ — вектор с компонентами $Q_1, Q_2, \dots, Q_N$), для m -го подуровня первого возбужденного состояния $\rho_{S_1}^{(m)}(\mathbf{Q}, t)$ и для n -го подуровня состояния CS с разделенными зарядами $\rho_{CS}^{(n)}(\mathbf{Q}, t)$

$$\frac{\partial \rho_{S_2}}{\partial t} = \hat{L}_S \rho_{S_2} - \sum_n k_n^{CS} \rho_{S_2}, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{CS}^{(n)}}{\partial t} = & \hat{L}_{CS} \rho_{CS}^{(n)} + k_n^{CS} \rho_{S_2} - \sum_m k_{nm}^{CR} (\rho_{CS}^{(n)} - \rho_{S_1}^{(m)}) + \\ & + \frac{1}{\tau_v^{(n+1)}} \rho_{CS}^{(n+1)} - \frac{1}{\tau_v^{(n)}} \rho_{CS}^{(n)}, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{S_1}^{(m)}}{\partial t} = & \hat{L}_S \rho_{S_1}^{(m)} - \sum_n k_{nm}^{CR} (\rho_{S_1}^{(m)} - \rho_{CS}^{(n)}) + \\ & + \frac{1}{\tau_v^{(m+1)}} \rho_{S_1}^{(m+1)} - \frac{1}{\tau_v^{(m)}} \rho_{S_1}^{(m)}, \end{aligned} \quad (33)$$

где $\hat{L}_{CS}$ и $\hat{L}_S$ — операторы Смолуховского, описывающие диффузию по термам U_{CS} , U_{S_2} и U_{S_1} соответственно. Параметры $k_n^{CS} = k_n^{CS}(\mathbf{Q})$ и $k_{nm}^{CR} = k_{nm}^{CR}(\mathbf{Q})$, характеризующие скорости переходов между состояниями U_{S_2} и $U_{CS}^{(n)}$, а также между $U_{CS}^{(n)}$ и $U_{S_1}^{(m)}$, определяются выражениями

$$k_n^{CS} = \frac{2\pi V_n^2}{\hbar} \delta(U_{S_2} - U_{CS}^{(n)}),$$

$$V_n^2 = V_{CS}^2 F_n,$$

$$F_n = \frac{(S^{(CS)})^n e^{-S^{(CS)}}}{n!},$$

$$S^{(CS)} = \frac{E_{rv}^{(CS)}}{\hbar\Omega}.$$

Для переходов между состояниями CS и S_1 они имеют более общую форму

$$k_{nm}^{CR} = \frac{2\pi V_{nm}^2}{\hbar} \delta(U_{CS}^{(n)} - U_{S_1}^{(m)}),$$

$$V_{nm}^2 = V_{CR}^2 F_{nm},$$

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

$$S^{(CR)} = \frac{E_{rv}^{(CR)}}{\hbar\Omega},$$

где F_{nm} , $S^{(CR)}$ и E_{rv} — факторы Франка–Кондона, факторы Хуанга–Рис и энергия реорганизации эффективной высокочастотной колебательной моды соответственно.

Здесь принят одноквантовый механизм релаксации ВЧ-моды; переходы $n \rightarrow n-1$ протекают со скоростями $1/\tau_v^{(n)}$. Естественно, основное колебательное состояние является стабильным. Зависимость времени релаксации от номера колебательного состояния n имеет вид $\tau_v^{(n)} = \tau_v^1/n$ (см.¹³¹).

Далее предполагается, что система, находящаяся в основном состоянии, под действием короткого лазерного импульса переводится во второе возбужденное состояние ($S_0 \rightarrow S_2$). Так как это возбуждение не сопровождается значительным перераспределением заряда, то равновесное состояние полярной среды непосредственно после возбуждения представляется хорошим приближением. Поскольку длина волны, используемая в экспериментах,¹⁸² близка к красной границе полосы поглощения $S_0 \rightarrow S_2$, то естественно считать, что ВЧ-мода после перехода оказывается в основном состоянии. Это приводит к следующим начальным условиям:

$$\rho_{S_2}(\mathbf{Q}, t=0) = \prod_i \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle Q_i^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{Q_i^2}{2\langle Q_i^2 \rangle}\right), \quad (34)$$

$$\rho_{CS}^{(n)}(\mathbf{Q}, t=0) = 0, \quad (35)$$

$$\rho_{S_1}^{(m)}(\mathbf{Q}, t=0) = 0.$$

Система уравнений (31), (32) с начальными условиями (34), (35) решалась численно.

Расчеты кинетики CS и CR выполнялись для раствора тетрагидрофурана (ТНФ) при комнатной температуре. Использовались следующие значения динамических параметров ТНФ:¹⁸⁵ $x_1 = 0.443$, $x_2 = 0.557$, $\tau_1 = 0.226$ пс, $\tau_2 = 1.520$ пс. Время релаксации ВЧ-моды полагалось равным^{135, 136} $\tau_v = 0.030$ пс. Использовались также параметры $E_{rm} = 0.5$ эВ, $E_{rv} = 0.4$ эВ, $\hbar\Omega = 0.17$ эВ, найденные в работе¹⁷⁹. Значения свободных энергий и электронных матричных элементов, полученных в процессе фитинга, приведены в работе¹³².

Для сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей учитывалось конечное время инструментального отклика $\tau_0 = 110$ фс.¹⁷⁹ Предполагается, что измеряемая интенсивность флуоресценции $\Delta A(t)$ является сверткой населенности соответствующего состояния с функцией инструментального отклика (19). Рассчитанные таким образом сигналы представлены на рис. 17.

В рамках единой модели удалось количественно воспроизвести кинетику населенностей обоих возбужденных состояний S_2 и S_1 , что служит весомым аргументом в пользу адекватности предложенной модели. Подчеркнем, что ее отличительной чертой является эффективная горячая реком-

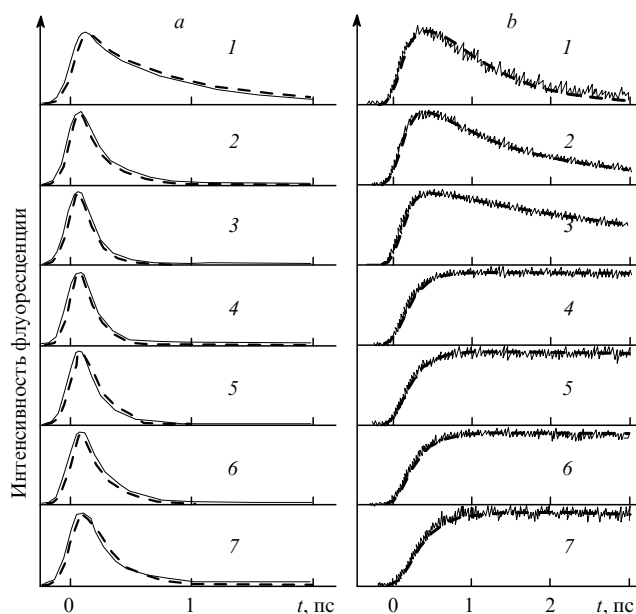


Рис. 17. Кинетика населенности состояний S_2 (a) и S_1 (b). Сплошные линии — эксперимент,¹⁸² штриховые — расчет.¹⁸⁴ Параметры: $E_{\text{m}} = 0.5$ эВ, $E_{\text{rv}} = 0.4$ эВ, $\hbar\Omega = 0.17$ эВ, $\tau_v = 0.03$ пс, $\tau_e = 0.110$ пс. Комплексы цинк-порфирина с нафталинтетракарбоксимидом (1), пиромеллитимидом (2), 4,5-дихлорфтальимидом (3), тетрахлорфтальимидом (4) хлорфтальимидом (5), фтальимидом (6), металлфтальимидом (7).

бинация в первое возбужденное состояние. Это означает, что разделение зарядов, последующая рекомбинация и колебательная релаксация протекают параллельно. Хотя кинетика заселения состояния S_1 и предопределяется временем распада состояния S_2 , тем не менее она зависит и от времен релаксации среды и внутримолекулярных колебаний. Следовательно, описание кинетики рекомбинации в первое возбужденное состояние требует решения полной динамической задачи, включающей множество колебательных подуровней трех электронных состояний, задействованных в процессе.

В заключение перечислим способы подавления горячей рекомбинации в состоянии S_1 : уменьшение величины V_{CR} , снижение энергии реорганизации колебательной ВЧ-моды и скорости ее релаксации, увеличение скорости релаксации среды.

4. Спектральный эффект в реакциях фотоиндуцированного переноса электрона

В экспериментальных исследованиях изучалось влияние несущей частоты возбуждающего импульса только на кинетику рекомбинации зарядов в возбужденных ДА-комплексах. В реакциях фотоиндуцированного ПЭ спектральный эффект до сих пор не обнаружен. Однако результаты теоретических расчетов^{150–154} свидетельствуют о том, что этот класс сверхбыстрых процессов ПЭ может быть подходящим объектом для экспериментального исследования спектрального эффекта. Его величина предсказывается достаточно большой, поэтому спектральный эффект может быть надежно зарегистрирован в эксперименте. Сильная зависимость спектрального эффекта от геометрических параметров ДА-пары и перераспределения электронной плотности в ней на стадиях фотовозбуждения и переноса заряда позволяет полу-

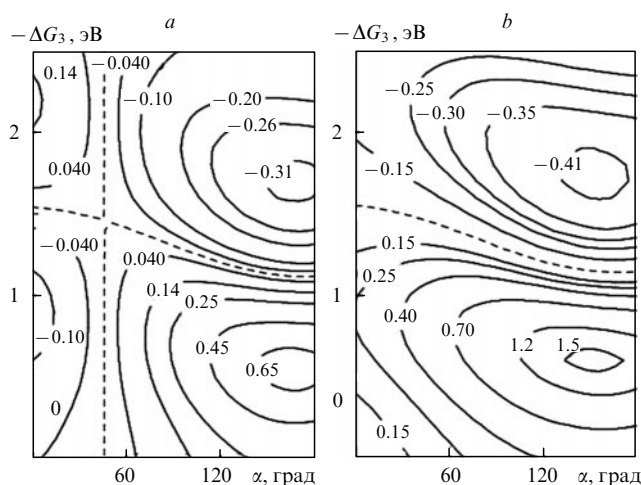


Рис. 18. Изолинии спектрального эффекта $\phi(\Delta G_3, \alpha)$ для пространственной геометрии C503 (a) и C102 (b) в VaCN. $\varphi = 0$ (a, c) и 180° (b, d); штриховая линия — изолиния нулевого спектрального эффекта. Значения других параметров: $\tau_e = 50$ фс, $T = 300$ К, $V_{\text{el}} = 0.004$ эВ, $R_c = 3$ Å, $R_{ac} = R_a + R_c + \Delta R$, $\Delta R = 3.62$ Å.

чить отсутствующую до сих пор информацию о строении таких пар.

Для иллюстрации этой зависимости на рис. 18 представлены изолинии спектрального эффекта $\phi(\Delta G_3, \alpha)$. Величину ϕ рассчитывали в рамках двухцентровой модели для двух различных наборов параметров, которые характеризуют геометрию и перераспределение заряда для ДА-пар, включающих в качестве донора молекулы лазерных красителей (кумарин C503, см. рис. 18,a; кумарин C102, см. рис. 18,b). Эти молекулы характеризуются относительно большими изменениями дипольных моментов при фотовозбуждении. Их параметры, рассчитанные с помощью полуэмпирического метода ZINDO/S в приближении геометрии основного состояния (метод ZINDO/1), приведены в работах^{153,154}. В двухцентровой модели геометрические параметры внутримолекулярного перераспределения заряда (углы φ , β и α) определяют величину угла θ между направлениями координат реакции, соответствующих фотовозбуждению и последующему переносу заряда. Так, для ДА-пар, содержащих в качестве донора C102, угол θ всегда меньше 90° . В этом случае для большой экзотермичности ($-\Delta G_3 > 1.5$ эВ) реакции фотоиндуцированного ПЭ спектральный эффект может быть только положительным, а для малой экзотермичности ($-\Delta G_3 < 1.5$ эВ) — только отрицательным. Величина $|\phi|$ растет с увеличением угла α между направлением переноса заряда и вектором $\vec{\mu}_e$. Наибольший спектральный эффект ожидается для углов $\alpha > 150^\circ$: ϕ может достигать значения 1.5 в случае малой и -0.4 в случае большой экзотермичности реакции.

Если угол между координатами реакции, соответствующими фотовозбуждению и переносу заряда, превышает 90° , что характерно для ДА-пар, включающих C503, то угол α определяет не только величину спектрального эффекта, но и его знак. В области значений $\alpha < 30^\circ$ (перенос заряда в направлении ориентации $\vec{\mu}_e$) эффект ожидается положительным для сильноэкзотермических реакций и отрицательным для слабоэкзотермических.¹⁵⁴

Таким образом, спектральный эффект чрезвычайно чувствителен к геометрии ДА-системы, а именно, он зависит от углов α и φ , определяющих направление переноса заряда и изменение ориентации дипольного момента донора при возбуждении. Поэтому появляется возможность извлекать информацию о строении ДА-пар и характере перераспределения электронной плотности на стадиях фотовозбуждения и переноса заряда из спектрального эффекта (его знака и величины).

VI. Заключение

Влияние вариации несущей частоты возбуждающего импульса в пределах одной полосы поглощения на кинетику фотоиндуцированных химических превращений невелико, тем не менее оно надежно регистрируется в экспериментах. Изучение этого влияния открывает новые возможности в исследованиях детальных микроскопических механизмов сверхбыстрых фотохимических процессов. Дело в том, что современные модели химических реакций содержат достаточно много параметров и воспроизвести константу скорости отдельного элементарного акта можно в рамках различных моделей, иногда принципиально разных, и при различных наборах параметров. Это не позволяет выявить наиболее адекватную модель. Более жесткой проверке подвергаются теории сверхбыстрых процессов, поскольку теория должна воспроизводить неэкспоненциальную кинетику, характеризующуюся уже несколькими параметрами. Дальнейшее уточнение модели может быть проведено на основе сравнения предсказаний теории с данными по кинетике фотоиндуцированных процессов в растворителях различной вязкости с различными временами релаксации. Еще одним испытанием теории может быть проверка ее способности правильно описывать зависимость кинетики химического превращения от частоты возбуждающего импульса. Очевидно, что модель, способная воспроизвести все эти зависимости, будет наиболее полно отражать микроскопический механизм реакции.

В то же время, как показывают имеющиеся к настоящему времени данные, управление скоростью фотохимического превращения путем изменения частоты возбуждающего импульса в пределах одной полосы поглощения не эффективно. Лучше управлять скоростью фотохимической реакции путем изменения частоты возбуждения так, чтобы возбуждать переходы в различные электронные состояния. Как показали исследования производных порфиринов, в этом случае селективность реакции разделения зарядов может приближаться к 100%.¹⁸¹

Одной из наиболее характерных черт разделения зарядов из второго возбужденного состояния является горячая рекомбинация в первое возбужденное состояние, блокирующая термализацию состояния с разделенными зарядами. Подчеркнем, что это явление наблюдалось во всех проведенных исследованиях, хотя таких примеров и немного. Кроме того, эффективность горячей рекомбинации в этих системах подтверждается и теоретическими расчетами,¹⁸⁴ что также свидетельствует об универсальности данного явления. В связи с этим возникает вопрос: почему горячая рекомбинация в основное состояние не играет определяющей роли в процессах разделения зарядов из первого возбужденного состояния? Причина заключается в том, что энергетическая щель между состояниями S_1 и S_0 много больше щели между состояниями S_2 и S_1 . В результате рекомбинация в основное состояние протекает, как правило, в инвертированной об-

ласти, когда скорость рекомбинации достигает своего максимума после релаксации растворителя, и реакция протекает большей частью в термическом режиме. Известно лишь несколько исключений из этого правила, например, ДА-пара, состоящая из Per и TCNE. В этой паре рекомбинация протекает в нормальной области, и, как показывают исследования, в таком случае на горячей стадии рекомбинируют до 90% образующихся геминальных ионных пар.^{147, 186} Для реакций разделения зарядов из состояния S_2 рекомбинация в состояние S_1 всегда оказывается в нормальной области, и горячие переходы неизменно должны играть определяющую роль.

Следует отметить, что в комплексах переходных металлов также наблюдается эффективная горячая рекомбинация, если она протекает в нормальной области. Ярким примером являются пиридиновые комплексы типа Ru(II)–L–L–Co(III), более половины которых могут рекомбинировать на горячей стадии.¹⁸⁷

Таким образом, экспериментальные и теоретические исследования свидетельствуют о существенной, а иногда и об определяющей роли горячих переходов в кинетике сверхбыстрых фотохимических реакций. Как правило, горячие переходы — нежелательные процессы, уменьшающие выход продуктов реакции. В связи с этим актуальна проблема их подавления. Выполненные в последние годы исследования механизмов этих процессов позволяют сформулировать подходы к решению данной проблемы. Стандартные методы управления скоростями термических реакций оказываются неприемлемыми для управления эффективностью горячей рекомбинации, поскольку они могут приводить к противоположным результатам. Например, при переходе к более вязким растворителям замедляются термические реакции и в то же время повышается эффективность горячих переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (государственный контракт П1145) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00534 и № 10-03-97007 p_поволжье_a).

Литература

1. A.M.Kuznetsov. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology*. Gordon and Breach, Amsterdam, 1995
2. М.В.Базилевский, В.И.Фаустов. *Успехи химии*, **61**, 1185 (1992)
3. W.Domcke, G.Stock. *Adv. Chem. Phys.*, **100**, 1 (1997)
4. *Electron Transfer: from Isolated Molecules to Biomolecules. (Advances in Chemical Physics)*. Vol. 106–107. (Eds J.Jortner, M.Bixon). Interscience, New York, 1999
5. A.I.Burshtein. *Adv. Chem. Phys.*, **114**, 419 (2000)
6. A.V.Barzykin, P.A.Frantsuzov, K.Seki, M.Tachiya. *Adv. Chem. Phys.*, **123**, 511 (2002)
7. A.I.Burshtein. *Adv. Chem. Phys.*, **129**, 105 (2004)
8. E.Vauthey. *J. Photochem. Photobiol. A*, **179**, 1 (2006)
9. S.V.Lymar, V.N.Parmon, K.I.Zamaraev. *Top. Curr. Chem.*, **159**, 1 (1991)
10. D.M.Adams, L.Brus, C.E.D.Chidsey, S.Creager, C.Creutz, C.R.Kagan, P.V.Kamat, M.Lieberman, S.Lindsay, R.A.Marcus, R.M.Metzger, M.E.Michel-Beyerle, J.R.Miller, M.D.Newton, D.R.Rolison, O.Sankey, K.S.Schanze, J.Yardley, X.Zhu. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6668 (2003)
11. Y.Shirota, H.Kageyama. *Chem. Rev.*, **107**, 953 (2007)
12. П.А.Трошин, Р.Н.Любовская, В.Ф.Разумов. *Рос. нанотехнол.*, **3**, 56 (2008)
13. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
14. A.H.Zewail. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660 (2000)
15. О.М.Саркисов, С.Я.Уманский. *Успехи химии*, **70**, 515 (2001)

16. I.R.Gould, S.Farid. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 522 (1996)
17. M.Dossot, X.Allonas, P.Jacques. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 1763 (2005)
18. I.R.Gould, S.Farid. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6782 (2007)
19. M.G.Kuzmin, I.V.Soboleva, E.V.Dolotova. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 206 (2007)
20. I.R.Gould, R.H.Young, L.J.Mueller, S.Farid. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8176 (1994)
21. M.G.Kuzmin. *J. Photochem. Photobiol. A*, **102**, 51 (1996)
22. G.J.Kavarnos, N.J.Turro. *Chem. Rev.*, **86**, 401 (1986)
23. K.S.Peters, J.Lee. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8941 (1992)
24. T.Kakitani, A.Yoshimori, N.Mataga. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5385 (1992)
25. A.Weller. *Pure Appl. Chem.*, **16**, 115 (1968)
26. A.I.Burshtein. *Chem. Phys.*, **247**, 275 (1999)
27. C.Zhong, J.Zhou, C.L.Braun. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6842 (2004)
28. M.Tachiya, S.Murata. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8441 (1992)
29. T.Asahi, N.Mataga. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6575 (1989)
30. T.Asahi, N.Mataga. *J. Phys. Chem.*, **95**, 1956 (1991)
31. H.Segawa, C.Takehara, K.Honda, T.Shimidzu, T.Asahi, N.Mataga. *J. Phys. Chem.*, **96**, 503 (1992)
32. C.A.Benniston, A.Harriman, D.Philp, J.F.Stoddart. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5298 (1993)
33. I.R.Gould, D.Noukakis, L.Gomez-Jahn, J.L.Goodman, S.Farid. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4405 (1993)
34. K.Wynne, C.Galli, R.M.Hochstrasser. *J. Chem. Phys.*, **100**, 4797 (1994)
35. K.Wynne, G.D.Reid, R.M.Hochstrasser. *J. Chem. Phys.*, **105**, 2287 (1996)
36. S.M.Hubig, T.M.Bockman, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3842 (1996)
37. O.Nicolet, E.Vauthey. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5553 (2002)
38. R.S.Mulliken, W.B.Person. *Molecular Complexes*. Wiley-Interscience, New York; London, 1969
39. G.C.Walker, E.Akesson, A.E.Johnson, N.E.Levinger, P.F.Barbara. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3728 (1992)
40. M.Tachiya, S.Murata. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2434 (1994)
41. W.Jarzeba, S.Pommoret, J.-C.Miallocq. *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 419 (2001)
42. A.I.Ivanov, V.V.Potovoï. *Chem. Phys.*, **247**, 245 (1999)
43. H.-J.Werner, H.Staerk, A.Weller. *J. Chem. Phys.*, **68**, 2419 (1978)
44. D.V.Dodin, A.I.Ivanov, A.I.Burshtein. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 889 (2008)
45. W.F.Libby. *J. Phys. Chem.*, **52**, 863 (1952)
46. R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956)
47. R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **43**, 679 (1965)
48. R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **43**, 3477 (1965)
49. В.Г.Левич, Р.Р.Догонадзе. *Докл. АН СССР*, **124**, 123 (1959)
50. В.Г.Левич, Р.Р.Догонадзе. *Докл. АН СССР*, **133**, 158 (1960)
51. Р.Р.Догонадзе. *Докл. АН СССР*, **133**, 1368 (1960)
52. А.А.Овчинников, М.Я.Овчинникова. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **56**, 1278 (1969)
53. Р.Р.Догонадзе, А.М.Кузнецов. *Электрохимия*, **3**, 1324 (1967)
54. N.S.Hush. *Electrochimica Acta*, **13**, 1005 (1968)
55. R.A.Marcus, N.Sutin. *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265 (1985)
56. B.Bagchi, N.Gayathri. *Adv. Chem. Phys.*, **107**, 1 (1999)
57. S.V.Feskov, V.N.Ionkin, A.I.Ivanov. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11919 (2006)
58. R.R.Dogonadze, E.M.Itskovich, A.M.Kuznetsov, M.A.Vorotyntsev. *J. Phys. Chem.*, **79**, 2827 (1975)
59. Л.Гаммет. *Основы физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
60. H.Leonhart, A.Weller. *Z. Phys. Chem. N.F.*, **29**, 277 (1961)
61. H.Knibbe, D.Rehm, A.Weller. *Ber. Bunsenges.*, **72**, 257 (1968)
62. D.Rehm, A.Weller. *Israel J. Chem.*, **8**, 259 (1970)
63. A.Weller. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1885 (1982)
64. R.A.Marcus, P.Siders. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8441 (1982)
65. N.Mataga, T.Asahi, Y.Kanda, T.Okada, T.Kakitani. *Chem. Phys.*, **127**, 239 (1988)
66. I.R.Gould, D.Ege, S.L.Mattes, S.Farid. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3794 (1987)
67. J.R.Miller, L.T.Calcatera, G.L.Closs. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3047 (1984)
68. K.Kemnitz, N.Nakashima, K.Yoshihara. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3915 (1988)
69. P.P.Levin, P.F.Pluzhnikov, V.A.Kuzmin. *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 283 (1988)
70. I.R.Gould, R.H.Young, R.E.Moody, S.Farid. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2068 (1991)
71. J.R.Miller. *Science*, **189**, 221 (1975)
72. T.Guarr, M.McGuire, S.Strauch, G.McLendon. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 616 (1983)
73. J.M.Warman, M.P.de Haas, M.N.Paddon-Row, E.Cotsaris, N.S.Hush, H.Oevering, J.W.Verhoeven. *Nature (London)*, **320**, 615 (1986)
74. D.DeVault. *Quantum-Mechanical Tunnelling in Biological Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1984
75. M.Kumbhakar, S.Nath, H.Pal, A.V.Sapre, T.Mukherjee. *J. Chem. Phys.*, **119**, 388 (2003)
76. S.J.Edwards, A.V.Soudackov, S.Hammes-Schiffer. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 14545 (2009)
77. A.I.Burshtein, A.I.Ivanov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 396 (2007)
78. B.S.Brunschwig, S.Ehrenson, N.Sutin. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6858 (1984)
79. M.R.Wasielewski, M.P.Niemezyk, W.A.Svec, E.B.Pewitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1080 (1985)
80. T.Asahi, N.Mataga, Y.Takahashi, T.Miyashi. *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 309 (1990)
81. Н.Г.Бахшиев. *Оптика и спектроскопия*, **16**, 821 (1964)
82. V.Hizhnyakov, I.Tekhver. *Phys. Stat. Solidi B*, **21**, 755 (1967)
83. Ю.Т.Мазуренко, Н.Г.Бахшиев. *Оптика и спектроскопия*, **28**, 905 (1970)
84. Л.Д.Зусман, А.Б.Гельман. *Оптика и спектроскопия*, **53**, 421 (1982)
85. B.Bagchi, D.W.Oxtoby, G.R.Fleming. *Chem. Phys.*, **86**, 257 (1984)
86. G.Van der Zwan, J.T.Hynes. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4181 (1985)
87. R.F.Loring, Y.J.Yan, S.Mukamel. *J. Chem. Phys.*, **87**, 5840 (1987)
88. V.A.Mikhailova, A.I.Ivanov, E.Vauthey. *J. Chem. Phys.*, **121**, 6463 (2004)
89. M.Cho, R.J.Silbey. *J. Chem. Phys.*, **103**, 595 (1995)
90. R.C.Dorfman, M.D.Fayer. *J. Chem. Phys.*, **96**, 7410 (1992)
91. R.D.Coalson, D.G.Evans, A.Nitzan. *J. Chem. Phys.*, **101**, 436 (1994)
92. J.M.Jean. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7549 (1998)
93. A.I.Ivanov, F.N.Belikeev, R.G.Fedunov, E.Vauthey. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 73 (2003)
94. R.G.Fedunov, S.V.Feskov, A.I.Ivanov, O.Nicolet, S.Pagès, E.Vauthey. *J. Chem. Phys.*, **121**, 3643 (2004)
95. В.В.Еремин, Н.Е.Кузьменко, И.М.Уманский. *Хим. физика*, **15**, 5 (1996)
96. I.V.Rubtsov, H.Shirota, K.Yoshihara. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1801 (1999)
97. J.Cao. *J. Chem. Phys.*, **112**, 6719 (2000)
98. J.M.Jean. *J. Chem. Phys.*, **101**, 10464 (1994)
99. P.F.Barbara, T.J.Meyer, M.A.Ratner. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13148 (1996)
100. K.Yoshihara, K.Tominaga, Y.Nagasawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 696 (1995)
101. K.Yoshihara. *Adv. Chem. Phys.*, **107**, 3718 (1999)
102. P.J.Reid, D.Silva, P.F.Barbara, L.Karki, J.T.Hupp. *J. Phys. Chem.*, **99**, 2609 (1995)
103. J.Najbar, R.C.Dorfman, M.D.Fayer. *J. Chem. Phys.*, **94**, 1081 (1991)

104. P.A.Frantsuzov, M.Tachiya. *J. Chem. Phys.*, **112**, 4216 (2000)
105. R.A.Denny, B.Bagchi, P.F.Barbara. *J. Chem. Phys.*, **115**, 6058 (2001)
106. A.Morandeira, A.Furstenberg, O.Nicolet, S.Pagès, B.Lang, E.Vauthey. *Chimia*, **12**, 690 (2002)
107. C.P.Koch, T.Klünér, R.Kosloff. *J. Chem. Phys.*, **116**, 7983 (2002)
108. S.A.Kovalenko, J.L.P.Lustres, N.P.Ernsting, W.Rettig. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10228 (2003)
109. O.Nicolet, A.I.Ivanov, E.Vauthey. In *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*. (Eds J.T.Hynes, M.Martin). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 331
110. M.G.Kuzmin, I.V.Soboleva, E.V.Dolotova. *J. Phys. Chem.*, **112**, 5131 (2008)
111. A.J.Koch, H.Meinhardt. *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1481 (1994)
112. K.Tominaga, D.A.V.Kliner, A.E.Johnson, N.E.Levinger, P.F.Barbara. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1228 (1993)
113. M.Seel, S.Engleitner, W.Zinth. *Chem. Phys. Lett.*, **275**, 363 (1997)
114. A.G.Yakovlev, A.Y.Shkuropatov, V.A.Shuvalov. *FEBS Lett.*, **466**, 209 (2000)
115. V.A.Shuvalov, A.G.Yakovlev. *FEBS Lett.*, **540**, 26 (2003)
116. L.D.Zusman. *Chem. Phys.*, **49**, 295 (1980)
117. P.F.Barbara, W.Jarzeba. *Adv. Photochem.*, **15**, 1 (1990)
118. J.D.Simon, R.Doolen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 861 (1992)
119. F.Poellinger, H.Heitele, M.E.Michel-Beyerle, C.Anders, M.Futscher, H.A.Staabet. *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 645 (1992)
120. K.Wynne, R.Hochstrasser. *Adv. Chem. Phys.*, **107**, 263 (1999)
121. S.K.Doorn, P.O.Stoutland, R.B.Dyer, W.H.Woodruff. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3133 (1992)
122. M.H.Vos, F.Rappaport, J.-C.Lambry, J.Breton, J.-L.Martin. *Nature (London)*, **363**, 320 (1993)
123. J.Zhou, B.R.Findley, C.L.Braun, N.Sutin. *J. Chem. Phys.*, **114**, 10448 (2001)
124. А.И.Иванов, В.В.Потовой. *Оптика и спектроскопия*, **86**, 755 (1999)
125. А.И.Иванов, А.В.Кучин. *Журн. физ. химии*, **73**, 2170 (1999)
126. Г.Грампц, А.И.Иванов, А.В.Кучин. *Журн. физ. химии*, **75**, 2242 (2001)
127. А.И.Иванов. *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 671 (1994)
128. А.И.Иванов, В.А.Михайлова, С.В.Феськов. *Журн. физ. химии*, **71**, 1500 (1997)
129. K.Ando, H.Sumii. *J. Chem. Phys.*, **102**, 10991 (1998)
130. А.И.Иванов, В.А.Михайлова. *Журн. физ. химии*, **80**, 1053 (2006)
131. А.И.Иванов, В.Н.Ионкин, С.В.Феськов. *Журн. физ. химии*, **82**, 374 (2008)
132. S.V.Feskov, V.N.Ionkin, A.I.Ivanov, H.Hagemann, E.Vauthey. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 594 (2008)
133. A.I.Shushin. *Chem. Phys.*, **60**, 149 (1981)
134. N.Mataga, H.Miyasaka. *Adv. Chem. Phys.*, **107**, 431 (1999)
135. T.Elsaesser, W.Kaiser. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 83 (1991)
136. S.A.Kovalenko, R.Schanz, H.Hennig, N.P.Ernsting. *J. Chem. Phys.*, **115**, 3256 (2001)
137. V.A.Mikhailova, A.I.Ivanov. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4445 (2007)
138. А.И.Иванов, В.А.Михайлова. *Хим. физика*, **27** (9), 5 (2008)
139. Р.Р.Догондзе, А.М.Кузнецов. В кн. *Кинетика химических реакций в полярных растворителях. Т. 2. (Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1973. С. 215
140. J.Jortner, M.Bixon. *J. Chem. Phys.*, **88**, 167 (1988)
141. D.V.Dodin, A.I.Ivanov. *Chem. Phys.*, **303**, 63 (2004)
142. S.Garg, C.Smyth. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1294 (1965)
143. R.Jimenez, G.R.Fleming, P.V.Kumar, M.Maroncelli. *Nature (London)*, **369**, 471 (1994)
144. P.J.Reid, P.F.Barbara. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3554 (1995)
145. H.Risken. In *The Fokker-Planck Equation*. Springer-Verlag, Berlin, 1989. P. 485
146. B.I.Yakobson, A.I.Burshtein. *Chem. Phys.*, **49**, 385 (1980)
147. V.Gladkikh, A.I.Burshtein, S.V.Feskov, A.I.Ivanov, E.Vauthey. *J. Chem. Phys.*, **123**, 244510 (2005)
148. O.Nicolet, N.Banerji, S.Pages, E.Vauthey. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8236 (2005)
149. V.N.Ionkin, A.I.Ivanov. *Chem. Phys.*, **360**, 137 (2009)
150. R.G.Fedunov, A.I.Ivanov. *J. Chem. Phys.*, **122**, 064501 (2005)
151. S.S.Khohlova, V.A.Mikhailova, A.I.Ivanov. *J. Chem. Phys.*, **124**, 114507 (2006)
152. А.И.Иванов, В.А.Михайлова, С.С.Хохлова. *Журн. физ. химии*, **80**, 1702 (2006)
153. С.С.Хохлова, В.А.Михайлова, А.И.Иванов. *Хим. физика*, **26** (7), 27 (2007)
154. С.С.Хохлова, В.А.Михайлова, А.И.Иванов. *Журн. физ. химии*, **82**, 1161 (2008)
155. A.Osuka, T.Nagata, F.Kobayashi, R.P.Zhang, K.Maruyama, N.Mataga, T.Asahi, T.Ohno, K.Nozaiki. *Chem. Phys. Lett.*, **199**, 302 (1992)
156. D.G.Johnson, M.P.Niemczyk, D.W.Minsek, G.P.Wiederrecht, W.A.Svec, G.L.Gaines, M.R.Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5695 (1993)
157. A.M.Brouwer, C.Eijkelhoff, R.J.Willemsse, J.W.Verhoeven, W.Schuddeboom, J.M.Warman. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2988 (1993)
158. S.-C.Hung, A.N.Macpherson, S.Lin, P.A.Liddell, G.R.Seely, A.L.Moore, T.A.Moore, D.Gust. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1657 (1995)
159. A.Harriman, F.Odobel, J.-P.Sauvage. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5481 (1994)
160. B.Boldrini, E.Cavalli, A.Painelli, F.Terenziani. *J. Phys. Chem.*, **106**, 6286 (2002)
161. E.Vauthey. *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 530 (1993)
162. E.W.Castner, J.D.Kennedy, R.J.Cave. *J. Phys. Chem.*, **104**, 2869 (2000)
163. J.Najbar, M.Tachiya. *J. Phys. Chem.*, **98**, 199 (1994)
164. T.Motylewski, J.Najbar, M.Tachiya. *Chem. Phys.*, **212**, 193 (1996)
165. N.Mataga, Y.Kaifu, M.Koizumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 690 (1955)
166. E.Lippert. *Z. Naturforsch. A*, **10**, 541 (1955)
167. L.Onsager. *J. Phys. Chem.*, **43**, 189 (1939)
168. E.Lippert. *Z. Electrochem.*, **61**, 962 (1957)
169. Ф.Е.Гостев, А.Е.Джайлаубеков, А.Н.Петрухин, А.А.Титов, С.Я.Уманский, О.М.Саркисов. *Хим. физика*, **19** (12), 11 (2000)
170. О.М.Саркисов, А.Н.Петрухин, Ф.Е.Гостев, А.А.Титов. *Квантовая электроника*, **31**, 483 (2001)
171. J.Zhou, B.R.Findley, A.Teslja, C.L.Braun, N.Sutin. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11512 (2000)
172. M.F.Gelin, D.Egorova, W.Domcke. *J. Chem. Phys.*, **131**, 124505 (2009)
173. S.A.Kovalenko, A.L.Dobryakov, V.Farzdinov. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 068301 (2006)
174. А.И.Иванов, Р.Г.Федунов, С.В. Феськов. *Журн. физ. химии*, **78**, 1448 (2004)
175. В.Н.Ионкин, А.И.Иванов, Э.Воте. *Журн. физ. химии*, **83**, 791 (2009)
176. H.Chosrowjan, S.Taniguchi, T.Okada, S.Takagi, T.Arai, K.Tokumaru. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 644 (1995)
177. N.Mataga, Y.Shibata, H.Chosrowjan, N.Yoshida, A.Osuka. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4001 (2000)
178. N.Mataga, H.Chosrowjan, Y.Shibata, N.Yoshida, A.Osuka, T.Kikuzawa, T.Okada. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12422 (2001)
179. N.Mataga, H.Chosrowjan, S.Taniguchi, Y.Shibata, N.Yoshida, A.Osuka, T.Kikuzawa, T.Okada. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12191 (2002)
180. A.Morandeira, L.Engeli, E.Vauthey. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4833 (2002)
181. S.Wallin, C.Monnerneau, E.Blart, J.-R.Gankou, F.Odobel, L.Hammarström. *J. Phys. Chem. A*, **114**, 1709 (2010)

182. N.Mataga, S.Taniguchi, H.Chosrowjan, A.Osuka, N.Yoshida. *Chem. Phys.*, **295**, 215 (2003)
183. N.Mataga, H.Chosrowjan, S.Taniguchi. *J. Photochem. Photobiol. C*, **6**, 37 (2005)
184. V.N.Ionkin, A.I.Ivanov. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 103 (2009)
185. M.L.Horng, J.A.Gardecki, A.Papazyan, M.Maroncelli. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17311 (1995)
186. S.V.Feskov, A.I.Burshtein. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 13528 (2009)
187. H.Torieda, K.Nozaiki, A.Yoshimura, T.Ohno. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4819 (2004)

KINETICS OF FAST PHOTOCHEMICAL CHARGE SEPARATION AND RECOMBINATION REACTIONS

A.I.Ivanov, V.A.Mikhaylova

Volgograd State University

100, Universitetsky prosp., 400062 Volgograd, Russian Federation, Fax +7 (844) 246–0279

The review is concerned with the kinetics of fast photochemical processes in liquid solutions. Using abundant experimental data and theoretical simulation results, the key role of the non-equilibrium state of the nuclear subsystem in ultrafast charge transfer processes is demonstrated. Various theories and approaches developed in recent years for quantitative description of fast chemical processes are compared and the effects of spectral characteristics of the exciting pulse and dynamic properties of the solvent on the kinetics of these processes are analyzed. The methods of control of the efficiency of photochemical charge transfer reactions under non-equilibrium conditions are described systematically. Bibliography — 187 references.

Received 21st June 2010