

На правах рукописи

Федунов Роман Геннадиевич

**Влияние несущей частоты
импульса возбуждения на фотоиндуцированный
перенос электрона**

Специальность 01.04.17 – «химическая физика,
в том числе физика горения и взрыва»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Волгоград – 2005

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и волновых процессов
Волгоградского государственного университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Иванов Анатолий Иванович

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита состоится _____ 2005 года в _____ на заседании
диссертационного совета Д 002.099.01 в Институте физики молекул и
кристаллов Уфимского научного центра РАН по адресу 450075, г. Уфа, пр.
Октября, 151.

Отзывы направлять по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151, ИФМК УНЦ
РАН, диссертационный совет Д 002.099.01

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФМК УНЦ РАН

Автореферат разослан

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.099.01
кандидат физико-математических наук

Ломакин Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Перенос электрона является одной из самых распространенных химических реакций, присутствующей в качестве элементарной стадии во многих химических и биологических процессах; например, в окислительно-восстановительных процессах, в электрохимических реакциях, в фотосинтезе. Интерес к исследованию элементарной реакции переноса электрона обусловлен тем, что при ее экспериментальном изучении можно выбирать простые молекулярные объекты, в которых реакция не осложняется разрывом и образованием химических связей. Участниками реакции являются – донор электрона (окислительный агент) и акцептор электрона (восстановительный агент), причем в качестве донорно-акцепторной пары могут выступать как отдельные молекулы или ионы, так и связанные фрагменты в пределах одной молекулы или молекулярного комплекса.

Перенос электрона часто наблюдается в фотоиндуцированных химических реакциях. После поглощения фотона, нейтральная молекула переходит в возбужденное состояние, при этом существенно изменяются ее донорно-акцепторные свойства. Под действием короткого лазерного импульса удается создать значительную концентрацию молекул в возбужденном состоянии, которые могут играть роль донора или акцептора электронов. Если в растворе находятся также молекулы другого типа, то за счет переноса электрона происходит «тушение» возбужденного состояния с образованием продуктов реакции – пары ион-радикалов. Дезактивация ион-радикальной пары может происходить в результате диффузионного разделения или в процессе обратного переноса электрона.

Диффузионная стадия отсутствует в соединениях, в которых донор и акцептор образуют химический комплекс. Как правило, схема такой реакции включает три электронных состояния: основное, локально возбужденное и состояние с разделенным зарядом. Практический интерес представляют,

процессы разделения и рекомбинации заряда. Наблюдая за динамикой спектра поглощения системы, можно судить о скорости каждого процесса. Однако, донорно-акцепторные комплексы могут возбуждаться сразу в состоянии с разделенным зарядом. В этом случае схема реакции ограничивается двумя электронными состояниями: основное и состояние с разделенным зарядом.

Из вышесказанного следует, что способы возбуждения донорно-акцепторного комплекса и условия, при которых формируется начальное возбужденное состояние, оказывают непосредственное влияние на последующий процесс разделения и рекомбинации заряда. Наиболее чувствительными к изменению начальных условий являются реакции сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона.

При теоретическом изучении фотоиндуцированных процессов часто используется предположение о том, что начальное состояние, приготовляемое коротким лазерным импульсом, слабо зависит от спектральных характеристик импульса, или считают, что ядерная подсистема в возбужденном состоянии мгновенно релаксирует к своей равновесной конфигурации. Все эти предположения могут быть справедливы, в случае, когда время колебательной релаксации намного меньше характерного времени реакции переноса электрона.

Возможности современной лазерной спектроскопии позволяют проводить исследования фотоиндуцированных реакций переноса электрона протекающих на временах порядка сотен или десятков фемтосекунд. В настоящее время известен целый ряд систем, в которых характерное время реакции сравнимо со временем колебательной релаксации. В связи с этим изучение особенностей сверхбыстрого переноса электрона не может быть проведено без учета спектральных характеристик импульса возбуждения. Наблюдаемый в эксперименте спектральный эффект – изменение скорости реакции при вариации частоты импульса возбуждения – является одной из таких особенностей.

Цель диссертационной работы: теоретическое исследование спектрального эффекта в реакциях разделения и рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах возбуждаемых коротким лазерным импульсом.

Научная новизна работы состоит в том, что в ходе проведенных исследований впервые были получены следующие результаты:

1. Эффективная скорость реакции рекомбинации заряда зависит от частоты и длительности импульса возбуждения; для среды с одной дебаевской модой, скорость реакции с ростом несущей частоты импульса возбуждения уменьшается (отрицательный спектральный эффект); для среды с несколькими дебаевскими модами, в нормальной Маркусовой области, предсказывается положительный спектральный эффект. Значительная величина положительного спектрального эффекта обусловлена колебательной когерентностью начального возбужденного состояния.
2. Скорость неадиабатической реакции фотоиндуцированного переноса электрона имеет выраженную зависимость от характеристик импульса возбуждения и угла между направлениями координат реакции переходов из основного состояния в возбужденное, и из возбужденного состояния в состояние с разделенным зарядом. Предсказывается положительный спектральный эффект в инвертированной Маркусовой области.
3. Для модели линейной однородной диэлектрической среды найдена связь угла между направлениями координат реакции с геометрическим строением донорно-акцепторной пары.

Научная и практическая значимость работы. Разработанные в диссертации методы и полученные результаты позволяют понять механизм возникновения спектрального эффекта в случае неадиабатических реакций. Дают практическую возможность управления скоростью фотоиндуцированного переноса электрона посредством вариации характеристик импульса возбуждения.

Достоверность результатов и выводов диссертации определяется тщательной обоснованностью используемых моделей и применением строгих математических методов для решения поставленных задач, проверкой, полученных в работе, приближенных аналитических решений на совпадение с численными расчетами, а также соответствием полученных результатов экспериментальным данным известным из литературы.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на конференциях по диффузионно-опосредованным реакциям DAR-02 (Сеул, 2002) и DAR-04 (Австрия, 2004), конференциях ВолГУ (2002, 2003) и научных семинарах кафедры ТФиВП.

Публикации. Результаты работы по теме диссертации опубликованы в 6 работах, из них 4 статьи в научных журналах, а также 2 тезиса докладов на международных конференциях.

Результаты, полученные лично соискателем: Постановка задач, анализ и обобщение данных, а также обсуждение результатов, формулировка выводов осуществлено совместно с научным руководителем. Проведение численных расчетов, обработка и графическое представление результатов было выполнено диссертантом самостоятельно. Соавторы совместных публикаций принимали участие в обсуждении результатов соответствующих разделов работы, и проводили экспериментальные исследования.

На защиту выносятся:

1. Во втором порядке теории возмущений по матричному элементу оптического взаимодействия для состояния с разделенным зарядом, получено аналитическое выражение для приведенной матрицы плотности ядерной подсистемы в координатном представлении, зависящее от характеристик импульса возбуждения.
2. На основе численного решения стохастических уравнений Лиувилля, рассчитана динамика неадиабатической реакции обратного переноса электрона; скорость реакции чувствительна к изменению частоты импульса возбуждения. Для среды с одной дебаевской модой, предсказано уменьшение

скорости реакции с ростом несущей частоты импульса возбуждения – отрицательный спектральный эффект; для среды с несколькими дебаевскими модами, в нормальной Маркусовой области, предсказан положительный спектральный эффект. Установлено, что значительная величина положительного спектрального эффекта связана с колебательной когерентностью начального возбужденного состояния.

3. Получено аналитическое выражение для динамики населенности состояния с разделенным зарядом в неадиабатической реакции фотоиндуцированного переноса электрона. Скорость реакции имеет сложную зависимость от характеристик импульса возбуждения и угла между направлениями координат реакции для переходов из основного состояния в возбужденное, и из возбужденного состояния в состояние с разделенным зарядом. Предсказан положительный спектральный эффект в инвертированной Маркусовой области.

4. Для модели линейной однородной диэлектрической среды найдена связь угла между направлениями координат реакции с геометрическим строением донорно-акцепторной пары.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 126 страницах, включая 22 рисунка и 2 таблицы. Нумерация рисунков, таблиц и формул двойная: первая цифра обозначает номер главы, вторая – номер рисунка (таблицы, формулы) в этой главе. Список цитируемой литературы содержит 142 ссылки.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ обоснована актуальность работы. Здесь же сформулированы задачи исследования и научная новизна. Отмечена практическая значимость работы, дано краткое содержание глав диссертации.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ проанализированы литературные данные, характеризующие современное состояние теоретических исследований, соответствующих тематике диссертационной работы. Отмечена важная роль

неравновесности, проявляющаяся в неэкспоненциальной кинетике, наблюдаемой в экспериментах для сверхбыстрых реакций переноса электрона.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ исследовано влияние характеристик импульса возбуждения на приготовление исходного возбужденного состояния и последующую рекомбинацию заряда в рамках неравновесного золотого правила Ферми.

Донорно-акцепторные комплексы (ДАК) в полярных растворителях оказываются наиболее удобными для исследования влияния несущей частоты импульса возбуждения на скорость реакции рекомбинации заряда. У многих комплексов ширина полосы спектра поглощения с переносом заряда существенно превышает спектральную ширину импульса возбуждения, что позволяет варьировать несущую частоту импульса в довольно широком диапазоне частот.

После действия лазерного импульса донорно-акцепторная пара оказывается в возбужденном электронном состоянии с неравновесным начальным распределением ядерной подсистемы. Релаксация к равновесному распределению ядерной подсистемы не происходит мгновенно, что отражается на кинетике реакции рекомбинации заряда. Варьируя частоту импульса возбуждения в пределах полувысоты максимума полосы поглощения, удается зарегистрировать изменение эффективной скорости и степени неэкспоненциальности кинетических кривых реакции. Чтобы интерпретировать такое изменение, необходимо установить связь спектральных характеристик импульса возбуждения и параметров неравновесного начального состояния возбужденной донорно-акцепторной пары.

Для описания процесса оптического возбуждения в ДАКах используется модель двух электронных уровней (рис. 1), связанных между собой оператором оптического взаимодействия $V_{op}(t) = -\langle 1|\vec{d} \cdot \vec{E}(t)|2\rangle$, \vec{d} – дипольный момент перехода, $\vec{E}(t)$ – электрическое поле импульса возбуждения, $|2\rangle$ и $|1\rangle$ начальное основное и возбужденное состояния, соответственно. Гамильтониан

записывается в адиабатическом базисе по аналогии с гамильтонианом спин-бозонной системы. Предполагается, что ядерная подсистема в основном электронном состоянии описывается равновесным распределением Больцмана. Для вычисления параметров координатного распределения после возбуждения ДАК необходимо рассчитать эволюцию системы в течении действия импульса.

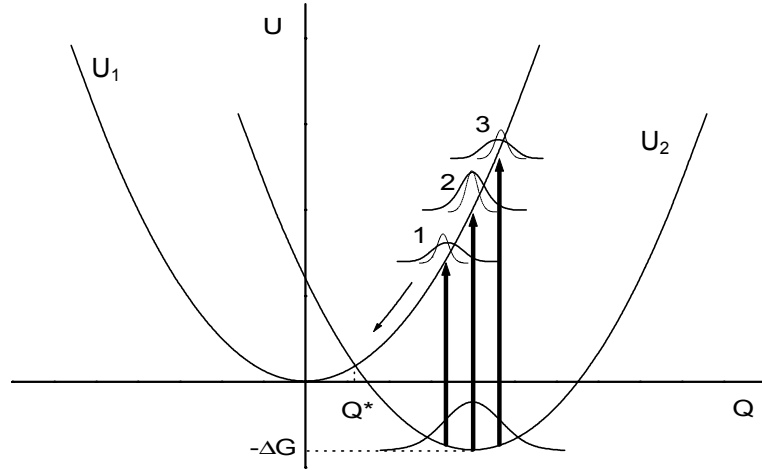


Рис. 1. Адиабатические кривые свободной энергии изображают основное $U_2 = \frac{(Q - 2E_r)^2}{4E_r} + \Delta G$ и возбужденное $U_1 = \frac{Q^2}{4E_r}$ электронные состояния. Начальный волновой пакет соответствует равновесному распределению ядерной подсистемы в основном состоянии. Стрелки представляют оптическое возбуждение системы.

Применяя теорию возмущений по матричному элементу оптического взаимодействия, нетрудно получить выражение для приведенной матрицы плотности, которое в приближении короткого импульса возбуждения после интегрирования по всем координатам, кроме координаты реакции Q , для дебаевской модели среды преобразуется к виду:

$$\rho_{11}(Q, 0) = Z^{-1} \exp \left\{ - \frac{(Q - \bar{Q})^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (1)$$

где $\sigma^2 = (\tau_e^{-2} + \tau_b^{-2})^{-1}$, $\tau_b^{-2} = 2E_r k_B T$, $\bar{Q} = 2E_r + \delta\omega_e \sigma^2 \tau_e^2$, $\delta\omega_e = \omega_e + \Delta G - E_r$, Z^{-1} – нормировочный множитель, τ_e , ω_e – длительность и несущая частота

импульса возбуждения, ΔG - свободная энергия реакции, E_r - энергия реорганизации.

Координатное распределение ядерной подсистемы (волновой пакет) в возбужденном состоянии отличается от равновесного распределения Больцмана, что наглядно изображено на рис. 1. При комнатной температуре - $k_B T = 0.025$ эВ, энергии реорганизации - $E_r = 1$ эВ ($\tau_b \sim 3$ фс) и длительности импульса возбуждения - $\tau_e = 50$ фс, влияние несущей частоты импульса на положение максимума волнового пакета может быть существенным, при этом ширина волнового пакета становится намного меньше термической $\sigma^2 < 2E_r k_B T$.

Параметрами, определяющими степень неравновесности начального возбужденного состояния, являются ширина и положение максимума волнового пакета в момент завершения действия импульса. В случае очень малой длительности $\tau_e < \tau_b$, спектральная ширина импульса возбуждения может оказаться больше термической ширины равновесного распределения. В результате исчезает влияние несущей частоты импульса возбуждения на начальное возбужденное состояние и кинетику рекомбинации заряда.

Решая уравнение Лиувилля для двухуровневой системы, в четвертом порядке теории возмущений по оператору электронного взаимодействия, для скорости рекомбинации заряда $k_{20}(t)$ в приближении короткого импульса получено выражение:

$$k_{20}(t) = V_{op}^2 \frac{\pi \tau_e}{\sigma_0} \exp\left\{-\frac{(\delta\omega_e)^2}{2\sigma_0^2}\right\} \times V_{el}^2 \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma(t)} \exp\left\{-\frac{[Q^* - Q(t)]^2}{2\sigma^2(t)}\right\}, \quad (2)$$

где $Q^* = \Delta G + E_r$ - точка пересечения адиабатических термов; $Q(t) = 2E_r(1 + k_B T \delta\omega_e / \sigma_0^2) X(t)$ - координата максимума волнового пакета;

$\sigma^2(t) = 2E_r k_B T (1 - 2E_r k_B T X^2(t) / \sigma_0^2)$ - зависящая от времени дисперсия

волнового пакета; $\sigma_0^2 = 2E_r k_B T + \tau_e^{-2}$; $X(t) = E_r^{-1} \sum_{i=1}^M E_{ri} \exp\{-t/\tau_i\}$ - релакса-

ционная функция растворителя; $E_r = \sum_{i=1}^M E_{ri}$; M – число мод растворителя; как правило, реальные растворители характеризуются несколькими дебаевскими модами с сильно различающимися временами релаксации τ_i .

Для исследования влияния спектральных характеристик импульса возбуждения на динамику рекомбинации заряда вводится понятие эффективной константы скорости:

$$k_{eff}^{-1} = \int_0^{t_0} P_e(t_1) dt_1, \quad (3)$$

где t_0 - время уменьшения начальной населенности возбужденного состояния в сто раз.

Динамика населенности возбужденного состояния определяется по формуле:

$$P_e(t) = \exp\left[-\int_0^t k_{20}(t_1) dt_1\right], \quad (4)$$

где $k_{20}(t)$ - скорость рекомбинации заряда, зависящая от частоты и длительности импульса возбуждения.

Для количественных оценок спектрального эффекта используется следующее соотношение:

$$\phi = \frac{k_{eff}(\omega_e^+) - k_{eff}(\omega_e^-)}{k_{eff}(\omega_e^-)}, \quad (5)$$

где $\omega_e^\pm = E_r - \Delta G \pm 2\sqrt{E_r k_B T \ln 2}$ - частоты соответствующие возбуждению на полувысоте полосы поглощения с переносом заряда.

В рамках неравновесного золотого правила Ферми удастся установить связь спектрального эффекта и свойств неравновесного начального состояния, приготовляемого коротким лазерным импульсом. Спектральный эффект может быть как положительным – эффективная константа скорости увеличивается с ростом частоты возбуждения, так и отрицательным – при увеличении частоты возбуждения скорость уменьшается.

Знак и величина спектрального эффекта зависят от энергии реорганизации среды, свободной энергии реакции и релаксационных характеристик растворителя. Анализ уравнения (2) для нескольких дебаевских мод с сильно различающимися временами релаксации показал, что максимум положительного спектрального эффекта наблюдается в области значений ΔG , удовлетворяющих условию:

$$Q^* - Q(t^*) = \Delta G + E_r - 2E_r X(t^*) = 0. \quad (6)$$

где $X(t^*) \approx 1 - E_{r1}/E_r$, t^* - время движения волнового пакета, сформированного на частоте максимума полосы поглощения $\omega_e = E_r - \Delta G$, удовлетворяющее условию $\tau_{i \neq 1} \gg t^* > \tau_1$, τ_1 - время релаксации быстрой моды растворителя, $\tau_{i \neq 1}$ - время релаксации более медленных мод; E_{r1} - энергия реорганизации быстрой моды.

Количественные предсказания спектрального эффекта в рамках неравновесного золотого правила Ферми ограничены малыми значениями матричного элемента электронного взаимодействия. Тем не менее, выполненные оценки величины отрицательного спектрального эффекта для ДАКов, характеризующихся большой величиной электронного взаимодействия, показывают близкое совпадение с предварительными экспериментальными наблюдениями [1].

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ исследована динамика сверхбыстрой рекомбинации заряда в ДАКах в рамках стохастического подхода. Стохастический подход дает возможность исследовать спектральный эффект в более широком интервале значений электронного взаимодействия.

Рекомбинация заряда в ДАКах рассматривается, как задача о диффузионной динамике на двух пересекающихся параболических термах (рис. 1). Модель включает основное U_2 и первое возбужденное U_1 электронные состояния комплекса, которые связаны оптически посредством ненулевого дипольного момента перехода, и неоптически через матричный элемент электронного взаимодействия V_{el} . Динамика населенности для

обратимой реакции переноса описывается системой стохастических уравнений Лиувилля [2]:

$$\begin{aligned}\rho_{11}(\vec{Q}, t) &= \hat{L}_1 \rho_{11}(\vec{Q}, t) - k(\vec{Q})(\rho_{11}(\vec{Q}, t) - \rho_{22}(\vec{Q}, t)), \\ \rho_{22}(\vec{Q}, t) &= \hat{L}_2 \rho_{22}(\vec{Q}, t) - k(\vec{Q})(\rho_{22}(\vec{Q}, t) - \rho_{11}(\vec{Q}, t)),\end{aligned}\quad (7)$$

где

$$\hat{L}_1 = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \left(1 + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right) \quad \hat{L}_2 = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \left(1 + (Q_i - 2E_{ri}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right),$$

с дисперсией $\langle Q_i^2 \rangle = 2E_{ri} k_B T$ для термического распределения вдоль i -ой координаты.

Система уравнений (7) принимает еще более простой вид в случае необратимой реакции:

$$\rho_{11}(\vec{Q}, t) = \hat{L}_1 \rho_{11}(\vec{Q}, t) - k(\vec{Q}) \rho_{11}(\vec{Q}, t) \quad (8)$$

где $k(\vec{Q}) = k_0 \delta(U_1 - U_2) = (2\pi V_{el}^2 / \hbar) \delta(z - z^\#)$ - функция стока, $z^\# = E_r + \Delta G$ - область пересечения термов, $z = \sum Q_i$.

Систему уравнений (7) необходимо дополнить начальными условиями $\rho_{11}(\vec{Q}, 0)$ и $\rho_{22}(\vec{Q}, 0)$. Начальное распределение $\rho_{11}(\vec{Q}, 0)$ рассчитано в главе 2. Основное состояние полагается незаселенным, то есть $\rho_{22}(\vec{Q}, 0) = 0$. Для реакционной динамики в этой модели был использован численный алгоритм, опирающийся на расчет броуновских случайных траекторий частицы в заданном потенциале с последующим усреднением по ансамблю.

Результатами численных расчетов являются зависимости населенности возбужденного состояния от времени $P_e(t)$, обнаруживающие неэкспоненциальную кинетику (см. рис. 2). Рисунок также демонстрирует

чувствительность динамики рекомбинации заряда к изменению несущей частоты импульса возбуждения.

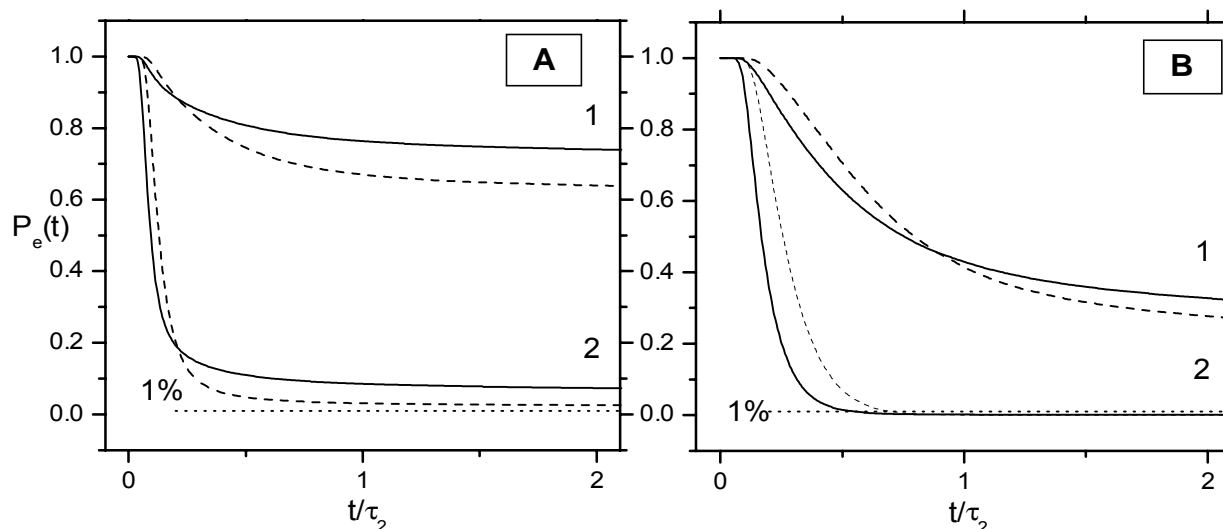


Рис. 2. Динамика населенности возбужденного состояния для модели включающей две дебаевские моды. (1) $V_{el} \ll k_B T$; (2) $V_{el} \approx k_B T$; (А) нормальная Маркусова область с низкой экзотермичностью; (В) нормальная Маркусова область с высокой экзотермичностью. Штрихованные линии: возбуждение на верхней частоте; сплошные линии: возбуждение на нижней частоте.

Знание динамики населенности на всем интервале времени $t \in [0, t_0]$ позволяет рассчитать эффективную константу скорости (3) и спектральный эффект (5). Для случая, когда t_0 очень велико (высокий активационный барьер), эффективную константу скорости можно рассчитать по приближенной формуле, основанной на том, что термические переходы характеризуются экспоненциальной кинетикой:

$$k_{eff}^{-1} = \int_0^{\xi} P_e(t_1) dt_1 + [P_e(\xi) - P_e(t_0)] k_{therm}^{-1}, \quad t_0 \gg \xi; \quad (9)$$

где $P_e(t_0)$ - составляет 1% от начальной населенности возбужденного состояния, k_{therm} - термическая константа скорости, $\xi \sim 10\tau_2$, τ_2 - время релаксации медленной моды растворителя. При численном моделировании,

временной интервал $10\tau_2$ позволяет охватить как фазу релаксации (термализации начального распределения ядерной подсистемы), так и значительный отрезок фазы термических переходов.

Для модели с одной и двумя дебаевскими модами растворителя были проведены исследования зависимости спектрального эффекта от величины свободной энергии и матричного элемент электронного взаимодействия. Далее кратко описаны результаты этих исследований.

В простейшем случае дебаевской модели среды с одним характерным временем ядерной релаксации предсказывается отрицательный спектральный эффект во всем диапазоне изменения свободной энергии реакции ΔG . Величина отрицательного спектрального эффекта оказывается пропорциональной временной задержке Δt и обратно пропорциональной полному времени реакции $t_0(\omega_e^+)$ для пакета, сформированного на большей частоте. Временная задержка Δt связана с движением волнового пакета сформированного на частоте ω_e^+ от своего начального положения (номер 3, на рис. 1), до начального положения пакета сформированного на частоте ω_e^- (номер 1, на рис. 1). При условии $-\Delta G = E_r$ время реакции t_0 оказывается наименьшим, а спектральный эффект достигает максимума по абсолютной величине. С ростом V_{el} , абсолютная величина отрицательного спектрального эффекта увеличивается, при этом минимум зависимости $\phi(\Delta G)$ смещается в область более низкой экзотермичности.

Наличие двух различных времен ядерной релаксации делает динамику рекомбинации заряда несколько иной. В области реакции с низкой экзотермичностью, обнаруживается положительный спектральный эффект, величина которого сильно зависит от параметра электронного взаимодействия и отношения времен релаксации растворителя. В инвертированной Маркусовой области наблюдается отрицательный спектральный эффект независимо от количества релаксационных мод растворителя и величины матричного элемента электронного взаимодействия.

С ростом величины электронного взаимодействия, построенные зависимости демонстрируют смещение максимума как положительного, так и отрицательного спектрального эффекта в область с более низкой экзотермичностью. Для объяснения такого поведения максимумов была представлена полуколичественная интерпретация спектрального эффекта. При вычислении эффективной константы скорости важную роль играет вероятность нетермического перехода из возбужденного состояния $|1\rangle$ в основное состояние $|2\rangle$ - W_{12} , которая может быть рассчитана аналитически [3]. В этом случае в уравнении (9) можно положить: $P_e(\xi = t^\#) \approx 1 - W_{12}$, $\int_0^{\xi=t^\#} P_e(t_1) dt_1 \approx t^\#$, где $t^\#$ - момент прохождения максимума волнового пакета через линию пересечения термов. Он определяется из уравнения: $\sum_i \bar{Q}_i \exp(-t^\# / \tau_i) - \Delta G - E_r = 0$, где \bar{Q}_i задано уравнением (1) и устанавливает связь $t^\#$ с частотой ω_e . Вероятность нетермических переходов W_{12} зависит от τ_i, E_{ri}, V_{el} и от координат точки пересечения траектории волнового пакета сформированного на частоте ω_e с линией стока. В случае двух релаксационных мод растворителя, волновые пакеты приготовленные импульсами с частотами ω_e^+ и ω_e^- следуют к равновесному положению по различным траекториям. Координаты точек пересечения для этих траекторий сильно различаются в области низкой экзотермичности реакции, при этом для вероятностей выполняется условие $W_{12}(\omega_e^+) > W_{12}(\omega_e^-)$. В результате, вклад в положительный спектральный эффект определяется разностью вероятностей $\Delta W = W_{12}(\omega_e^+) - W_{12}(\omega_e^-)$, тогда как вклад в отрицательный спектральный эффект обусловлен временной задержкой $\Delta t = t^\#(\omega_e^+) - t^\#(\omega_e^-)$.

Стохастическое моделирование динамики рекомбинации заряда позволило оценить влияние фазовой когерентности (неравновесности) начального состояния на величину спектрального эффекта. Рисунок 3

демонстрирует существенное уменьшение положительного спектрального эффекта в случае некогерентного начального состояния, характеризующегося широким распределением фаз гармонических осцилляторов (широкий волновой пакет), по сравнению с когерентным начальным состоянием (узкий волновой пакет).

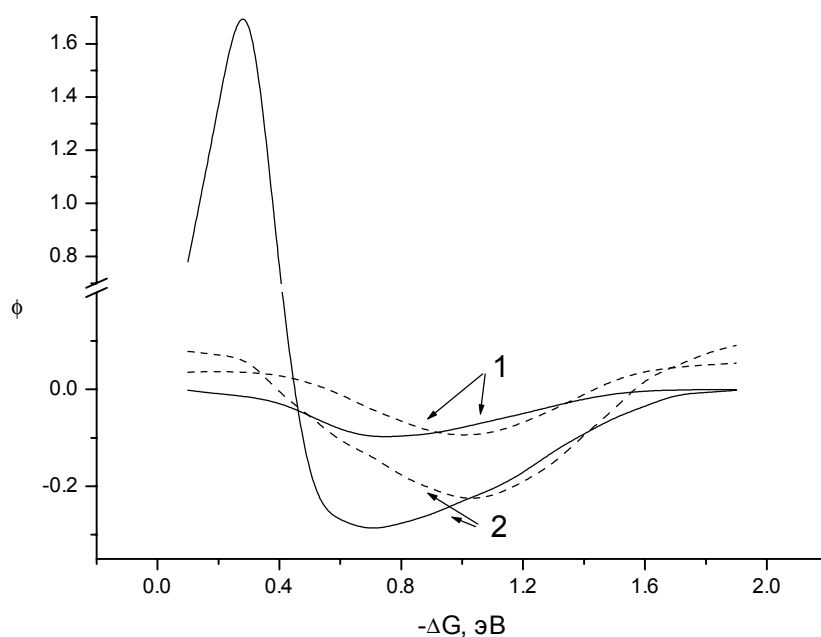


Рис. 3. Зависимость спектрального эффекта от величины ΔG для когерентного начального состояния (сплошные линии) и некогерентного начального состояния (штрихованные линии). (1) – одномодовая модель; (2) – двухмодовая модель. Параметры: $V_{el} \approx k_B T$.

В диссертации отмечается важная роль начальной когерентности волнового пакета, учитываемая уравнением (1), при подробном обсуждении механизма спектрального эффекта изображенного на рисунке 3.

Сопоставление результатов численного моделирования, представленных на рис. 2, с известными экспериментальными данными показало очень похожее поведение динамики населенности. Степень неэкспоненциальности динамики населенности наблюдаемая в эксперименте определяется величиной

s в формуле $P_e(t) = \exp\{(t/\tau)^s\}$. Теория предсказывает значения $s < 1$, что хорошо согласуется с результатами эксперимента. Количественные предсказания отрицательного спектрального эффекта, также находятся в согласии с экспериментальными данными для реальных ДАК, характеризующихся значениями свободной энергии превышающими энергию реорганизации. Однако наличие положительного спектрального эффекта в инвертированной Маркусовой области не удается объяснить в рамках представленной теории.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ исследовано влияние характеристик импульса возбуждения на скорость разделения заряда в фотоиндуцированной реакции переноса электрона в рамках неравновесного золотого правила Ферми.

Типичная реакция фотоиндуцированного переноса электрона в донорно-акцепторной паре, как правило, описывается тремя электронными состояниями и включает два электронных перехода: 1) возбуждение донорно-акцепторной пары под действием лазерного импульса, 2) образование ион-радикальной пары в процессе разделения заряда. В трехуровневой модели (рис. 4), записанной в диабатическом базисе, основное и возбужденное электронные состояния связаны оператором оптического взаимодействия $V(t) = V_{op} \exp(-i\omega_e t - t^2/\tau_e^2)$, а возбужденное состояние и состояние с разделенным зарядом связаны оператором электронного взаимодействия V_{el} .

Поскольку для каждого перехода существует своя координата реакции, направление координат реакции в конфигурационном пространстве могут отличаться, и между ними может быть ненулевой угол поворота θ . Этот параметр оказывает сильное влияние на кинетику реакции фотоиндуцированного переноса электрона [4]. В этой связи исследования спектрального эффекта для данного типа реакций представляют несомненный интерес.

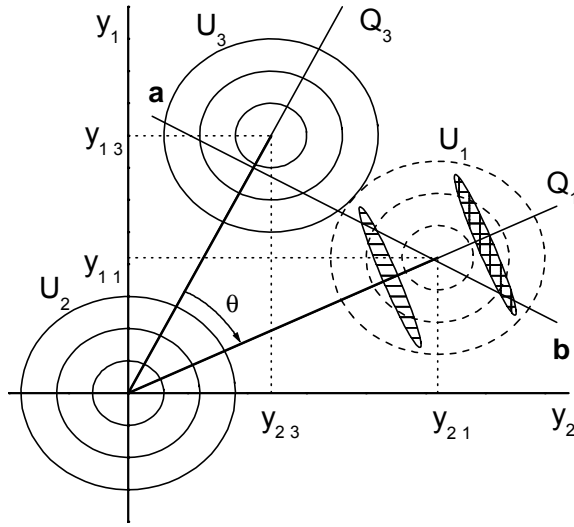


Рис. 4. Электронные термы: возбужденное состояние ($U_2 = \sum \omega_\alpha^2 q_\alpha^2 / 2$) и состояние с разделенным зарядом ($U_3 = \sum \omega_\alpha^2 (q_\alpha - q_{\alpha 3})^2 / 2 - \Delta G_3$) – сплошные окружности, основное состояние ($U_1 = \sum \omega_\alpha^2 (q_\alpha - q_{\alpha 1})^2 / 2 - \Delta G_1$) – штрихованные окружности; ω_α и q_α – частоты и координаты гармонических осцилляторов; $y_{\alpha i} = \omega_\alpha q_{\alpha i}$, $q_{\alpha i}$ – координаты начального положения термов; Q_i – координаты реакции; **ab** – линия пересечения поверхностей U_2 и U_3 ; θ – угол поворота координат реакции; заштрихованные эллипсы «-» и «+» характеризуют форму и положение начального волнового пакета сформированного на частоте ω_e^- и ω_e^+ , соответственно.

В результате решения уравнения Лиувилля для трехуровневой системы (рис. 4), в рамках неравновесного золотого правила Ферми, было получено выражение, описывающее скорость реакции разделения зарядов $k_{20}(t)$ аналогичное уравнению (2), в котором: $Q^* = \Delta G_3 + E_{r3}$ – точка минимума на гиперповерхности пересечения адиабатических термов U_2 и U_3 ; $Q(t) = 2E_{r13}(\theta)(1 + k_B T \delta\omega_e / \sigma_0^2)X(t)$ – расстояние от положения максимума волнового пакета до минимума терма возбужденного состояния; $\sigma^2(t) = 2E_{r3}k_B T - (2E_{r13}(\theta)k_B T X(t) / \sigma_0)^2$ – зависящая от времени дисперсия волнового пакета; $X(t)$ – релаксационная функция растворителя; $\sigma_0^2 = 2E_{r1}k_B T + \tau_e^{-2}$; $\delta\omega_e = \omega_e - E_{r1} + \Delta G_1$. $E_{r13}(\theta) = \sqrt{E_{r1}E_{r3}} \cos\theta = \sum_\alpha y_{\alpha 1} y_{\alpha 3} / 2$.

E_{r1} и ΔG_1 - энергия реорганизации и свободная энергия реакции для перехода из основного в возбужденное состояние, E_{r3} и ΔG_3 - соответствующие величины для перехода из возбужденного состояния в состояние с разделенным зарядом.

Исследование спектрального эффекта при различных параметрах, с учетом зависимости скорости реакции от угла θ , позволило предсказать появление положительного спектрального эффекта в одномодовом случае, как в нормальной $|\Delta G_3| < E_{r3}$, так и в инвертированной $|\Delta G_3| > E_{r3}$ Маркусовой области. Как уже было отмечено, большой по величине положительный спектральный эффект является наиболее ярким проявлением когерентного неравновесного начального распределения ядерной подсистемы в возбужденном состоянии. На рис. 4 изображены начальные волновые пакеты, сформированные на частотах ω_e^+ и ω_e^- в конфигурации, позволяющей определить условие максимума положительного спектрального эффекта:

$$Q^* - Q(0) = \Delta G_3 + E_{r3} - 2E_{r13}(\theta)X(0) = 0, \quad (10)$$

где $X(0) = 1$. Максимум предсказывается в нормальной Маркусовой области, если $\theta < \pi/2$, и в инвертированной Маркусовой области, если $\theta > \pi/2$.

Условия (6) и (10) позволили обобщить результаты исследования спектрального эффекта в рамках неравновесного золотого правила Ферми следующим образом. Положительный спектральный эффект может наблюдаться в фотоиндуцированных реакциях переноса электрона, если существует механизм быстрой доставки когерентного волнового пакета сформированного на частоте ω_e^- по одну сторону от линии пересечения термов, а пакета сформированного на частоте ω_e^+ по другую. Условие (6) соответствует данной ситуации к моменту времени $t = t^*$, а условие (10) к моменту времени $t = 0$.

Решение уравнения Лиувилля и вычисление зависящей от времени скорости реакции разделения зарядов было проведено и в рамках более общей

гибридной модели [5]. В диссертационной работе подробно обсуждается влияние классической низкочастотной и квантовой высокочастотной колебательных мод на величину и механизм спектрального эффекта.

В рамках модели линейной однородной диэлектрической среды был рассчитан угол поворота θ , который в значительной степени связан с геометрическим строением центров, между которыми происходит перенос электрона.

Каждому электронному состоянию (основное, возбужденное, заряд-разделенное) можно сопоставить определенное пространственное распределение зарядов взаимодействующих с окружающей диэлектрической средой. Процесс переноса электрона можно представить, как изменение одного зарядового распределения на другое.

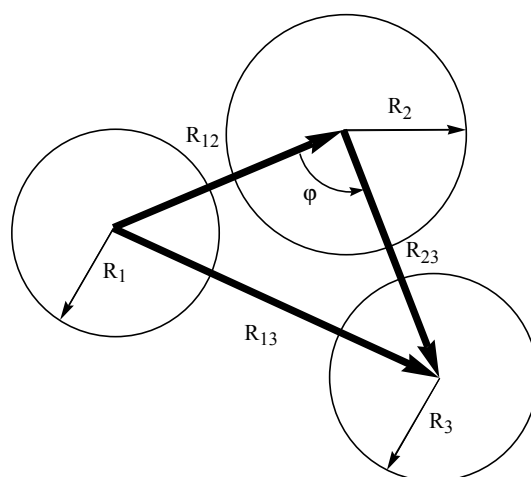


Рис. 5. Пространственная структура заряженных сфер для фотоиндуцированного переноса электрона. R_i – радиус i -ой сферы, R_{ij} – расстояние между i -ой и j -ой сферой, φ – пространственный угол поворота.

В качестве реакционного центра, с соответствующим распределением заряда для i -го электронного состояния ДАК, может быть рассмотрена заряженная сфера радиуса R_i (рис. 5). Используя известное уравнение Маркуса для энергии реорганизации [6], полученное для двух неперекрывающихся заряженных сфер, можно выразить угол θ через геометрические параметры трех реакционных центров:

$$\cos\theta = \frac{(R_2^{-1} - R_{23}^{-1} - R_{12}^{-1} + R_{13}^{-1}(\varphi))}{\left[\left(R_1^{-1} + R_2^{-1} - 2R_{12}^{-1}\right)\left(R_2^{-1} + R_3^{-1} - 2R_{23}^{-1}\right)\right]^{1/2}}, \quad (13)$$

где $R_{13}(\varphi) = \sqrt{R_{12}^2 + R_{23}^2 - 2R_{12}R_{23}\cos\varphi}$.

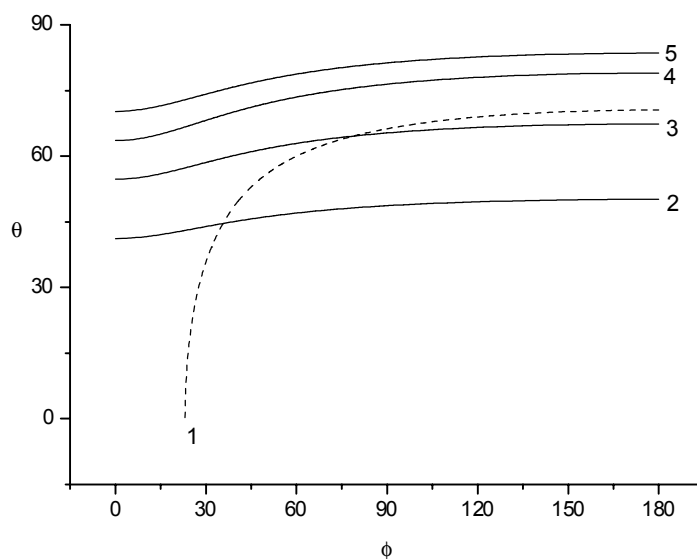


Рис. 6. Результаты вычислений угла θ по формуле (13). Параметры: $R_1 = R_3 = 2$ А;

(1) $R_2 = 2$ А, $R_{12} = R_{23} = 5$ А; (2) $R_2 = 1$ А, $R_{12} = 5$ А, $R_{23} = 10$ А; (3) $R_2 = 2$ А, $R_{12} = 5$ А, $R_{23} = 10$ А; (4) $R_2 = 3$ А, $R_{12} = 5$ А, $R_{23} = 10$ А; (5) $R_2 = 4$ А, $R_{12} = 6$ А, $R_{23} = 12$ А.

Были проведены исследования зависимости угла θ от относительного расположения заряженных сфер в пространстве Рис. 6. Типичные значения угла θ лежат в области между 40° и 85° . Причем угол поворота координаты реакции наиболее чувствителен к изменению радиуса второй сферы, соответствующей возбужденному состоянию. Таким образом, представленная модель подтверждает, что угол θ не мал и должен учитываться при интерпретации результатов экспериментального исследования спектрального эффекта в реакциях фотоиндуцированного переноса электрона.

В заключение следует отметить, что положительный спектральный эффект предсказываемый для инвертированной Маркусовой области, возможен только в случае $\theta > \pi/2$. Проведенные оценки угла поворота между координатами реакций показывают, что в модели трех неперекрывающихся заряженных сфер получить значения угла θ превышающие 90° невозможно.

ВЫВОДЫ

1. Спектральный эффект предсказываемый в реакциях разделения и рекомбинации заряда в ДАКах является прямым следствием неравновесности начального распределения ядерной подсистемы. Величина эффекта сложным образом зависит от свободной энергии реакции, величины электронного взаимодействия и релаксационных свойств растворителя.
2. Отрицательный спектральный эффект обусловлен увеличением времени движения волнового пакета до реакционной зоны при увеличении несущей частоты импульса возбуждения.
3. Положительный спектральный эффект обусловлен увеличением вероятности нетермических переходов при увеличении несущей частоты импульса возбуждения.
4. В реакции рекомбинации заряда значительная величина положительного спектрального эффекта обусловлена колебательной когерентностью начального возбужденного состояния приготавливаемого коротким лазерным импульсом.
5. В реакции фотоиндуцированного разделения заряда спектральный эффект может быть использован для практической оценки угла поворота координат реакции, соответствующих оптическому возбуждению и процессу разделения заряда.

Благодарности. Выражаю глубокую признательность всем соавторам публикаций по теме работы, в особенности доценту кафедры теоретической физики Волгоградского государственного университета к.ф.-м.н. С.В.Феськову за помощь в составлении алгоритма численных расчетов, а также профессору кафедры физической химии Университета Женевы Э.Вотэ (E.Vauthey) за предоставленные результаты эксперимента.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Nicolet O., Vauthey E. Ultrafast Nonequilibrium Charge Recombination Dynamics of Excited Donor-Acceptor Complexes // J. Phys. Chem. A - 2002, - **106**, - P.5553.
2. Zusman L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents // Chem. Phys. - 1980, - **49**, - P.295.
3. Ivanov A. I. and Potovoi V. V. Theory of non-thermal electron transfer // Chem. Phys. - 1999, - **247**, - P.245.
4. Cho M. and Silbey R. J. Nonequilibrium photoinduced electron transfer // J. Chem. Phys. - 1995, - **103**, - P.595.
5. Walker G. C., Akesson E., Johnson A. E., Levinger N. E., Barbara P. F. Interplay of solvent motion and vibrational excitation in electron-transfer kinetics: experiment and theory // J. Phys. Chem. - 1992, - **96**, - P.3728
6. Marcus R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. // J. Chem. Phys. - 1956, - **24**, - P.966.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ivanov A. I., Belikeev F.N., Fedunov R.G., Effect of the excitation pulse carrier frequency on superfast electron transfer dynamics // Proc. of international conference DAR-02, Seoul, 2002, P.61.
2. Ivanov A. I., Belikeev F. N., Fedunov R. G., Vauthey E. The effect of excitation pulse carrier frequency on ultrafast charge recombination dynamics of excited donor-acceptor complexes // Chem. Phys. Lett. - 2003, - **372**, - P.73.
3. Иванов А. И., Федунов Р. Г., Феськов С. В. Влияние частоты возбуждающего лазерного импульса на динамику обратного переноса электрона. Стохастическая модель // Журнал физ. химии - 2004, - **78**, - с. 1448.
4. Fedunov R. G., Feskov S. V., Ivanov A. I., Nicolet O., Pages S., Vauthey E. Effect of the excitation pulse carrier frequency on the ultrafast charge recombination dynamics of donor-acceptor complexes: Stochastic simulations and experiments // J. Chem. Phys. - 2004, - **121**, - P.3643.

5. Fedunov R. G., Feskov S. V., Ivanov A. I., Mikhailova V. A., Nicolet O., Vauthey E., Effect of the excitation pulse carrier frequency on the ultrafast electron transfer dynamics // Proc. of international conference DAR-04, Leibnitz, Austria, 2004.
6. Fedunov R. G., Ivanov A. I. Effect of the excitation pulse frequency on the ultrafast photoinduced electron transfer dynamics // J. Chem. Phys. - 2005, - **122**, - P.064501.

Соискатель

Федунов Р.Г.