Михайлова В.А., Михайлова Е.А., Овсянников А.И.
Роль колебательных переходов в кинетике нетермических реакций
переноса электрона

Волгоградский государственный университет
(Россия, Волгоград)

doi: 10.18411/lj-12-2018-156

idsp: ljjournal-12-2018-156

Аннотация

В рамках стохастического подхода проанализирована роль переходов между колебательными состояниями продуктов в сверхбыстрой динамике «горячего» (нетермического) переноса электрона в донорно-акцепторных комплексах в полярных растворителях. Получено аналитическое выражение для вероятности переноса электрона, учитывающее переход между колебательными состояниями продуктов и взаимное влияние стоков. Сделаны количественные оценки масштаба взаимного влияния стоков на вероятность переноса электрона.

Ключевые слова: фотоиндуцированные реакции, перенос заряда, рекомбинация зарядов, внутримолекулярная колебательная релаксация, неравновесность ядерной подсистемы.

Abstract

In the framework of the stochastic approach, the role of transitions between the vibrational states of products in the ultrafast dynamics of “hot” (non-thermal) electron transfer in donor – acceptor complexes in polar solvents has been analyzed. An analytical expression has been obtained for the electron transfer probability, which takes into account the transition between the vibrational states of products and the mutual influence of sinks. Quantitative estimates of the scale of the mutual influence of sinks on the probability of electron transfer are made.

Keywords: photoinduced reaction, charge transfer, charge recombination, intramolecular vibrational relaxation, nonequilibrium of nuclear subsystem.

В данной работе в рамках широко апробированного стохастического подхода [1-4] проведено исследование влияния переходов между колебательными подуровнями продуктов на сверхбыструю динамику «горячего» (нетермического) переноса электрона (ПЭ) в донорно-акцепторных комплексах (ДАКах), растворенных в полярной среде. Модель ПЭ базируется на трехуровневом приближении, то есть предполагается, что можно ограничиться рассмотрением трех состояний ДАКа: состояния с разделенными зарядами D^+A^- (состояние 1), образующегося вследствие фотовозбуждения комплекса, и двух нейтральных состояний DA , одно из которых является колебательно возбужденным состоянием комплекса в основном электронном состоянии (промежуточное состояние продукта), а другое нет (конечный продукт реакции). Предполагается, что состояния продуктов заселяются только вследствие релаксации растворителя и колебательного перехода между ними.

Для функций распределения рассматриваемых состояний $\rho_1, \rho_2^{(0)}, \rho_2^{(1)}$ получена система квазистационарных стохастических уравнений [2-4]

$$I \delta(Q - Q_{\min}) + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{j=0}^{n=1} V_j^2 (\rho_1 - \rho_2^{(j)}) \delta(Q - Q_j^*) + L_1 \rho_1 = 0, \quad (1)$$

$$\frac{2\pi V_0^2}{\hbar} (\rho_1 - \rho_2^{(0)}) \delta(Q - Q_0^*) + L_{20} \rho_2^{(0)} + \frac{\rho_2^{(1)}}{\tau_v} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{2\pi V_1^2}{\hbar}(\rho_1 - \rho_2^{(1)})\delta(Q - Q_1^*) + L_{21}\rho_2^{(1)} - \frac{\rho_2^{(1)}}{\tau_v} = 0, \quad (3)$$

которая решалась аналитически. В уравнениях (1) – (3) параметр I – мощность δ -образного источника в точке с координатой $Q_{\min}$. Мощности стоков, локализованных в точках пересечения термов Q_1^* и Q_0^* (рис.1), зависят от матричных элементов электронных переходов V_j ($j = 0, 1$). Операторы $L_1 = A_1 \partial / \partial Q + B \partial^2 / \partial Q^2$ и $L_{2j} = A_{2j} \partial / \partial Q + B \partial^2 / \partial Q^2$ ($j=0, 1$) – операторы диффузии на прямых термах, соответствующих реагентам продуктам. Параметр $B = 2E_r k_B T / \tau_L$ связан с коэффициентом диффузии частиц, а параметры $A_{2j} = -Q_j^* / \tau_L$ с наклонами термов в точках их пересечения Q_j^* , причем наклон терма реагентом считается одинаковым для обоих стоков $A_1 = (E_{rm} + \Delta G) / \tau_L$ (см. рис.1).

Рисунок 1. Профили свободной энергии Гиббса вдоль координата реакции Q для состояний комплекса

$D^+ A^-$ (реагент, U_1) и DA (конечный продукт, $U_2^{(1)}$), $U_2^{(0)}$, промежуточный продукт $U_2^{(1)}$.

Здесь k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $\hbar$ – постоянная Планка. τ_L – время продольной релаксации среды. Релаксация растворителя на рис. 1 схематично показана стрелками. Колебательный переход между состояниями является необратимым и характеризуется временем жизни колебательно-возбужденного состояния τ_v , которое отождествляется с временем релаксации высокочастотной внутримолекулярной колебательной моды.

Аналитические решения системы (1) – (3) для функций распределения вероятностей всех рассматриваемых состояний имеют вид

$$\begin{aligned} \rho_1(Q) = & \frac{I}{|A_1|} \left[\theta(Q - Q_{\min}) \exp \left\{ -\frac{|A_1|(Q - Q_{\min})}{B} \right\} + \theta(Q_{\min} - Q) \right] + \\ & + \frac{2\pi}{\hbar |A_1|} \sum_{j=0}^1 V_j^2 \Delta \rho_j^* \left[\theta(Q - Q_j^*) \exp \left\{ -\frac{|A_1|(Q - Q_j^*)}{B} \right\} + \theta(Q_j^* - Q) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

$$\rho_2^{(1)}(Q) = -\frac{2\pi V_1^2 \Delta \rho_1^*}{\hbar |A_{21}| f_{V1}} \left[e^{-\frac{|A_{21}|}{2B}(f_{V1}-1)(Q-Q_1^*)} \theta(Q-Q_1^*) + e^{-\frac{|A_{21}|}{2B}(f_{V1}+1)(Q_1^*-Q)} \theta(Q_1^*-Q) \right] \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \rho_2^{(0)}(Q) = & -\frac{2\pi V_0^2}{\hbar |A_{20}|} \Delta \rho_0^* \left\{ \theta(Q_0^*-Q) + e^{-(A_{20}/B)(Q-Q_0^*)} \theta(Q-Q_0^*) \right\} - \frac{2\pi V_1^2 \Delta \rho_1^*}{\hbar |A_{20}|} \gamma(Q) \theta(Q-Q_1^*) \\ & - \frac{2\pi V_1^2}{\hbar} \Delta \rho_1^* \theta(Q_1^*-Q) \gamma(Q) \end{aligned} \quad (6)$$

где $\theta(Q)$ – функция Хевисайда, $f_V = \sqrt{1 + 4B / \tau_V A_{21}^2}$ – фактор колебательной релаксации. Здесь использованы обозначения $\Delta \rho_j^* = (\rho_2^{(j)}(Q_j^*) - \rho_1(Q_j^*))$ ($j=0,1$),

$$\begin{aligned} \gamma(Q) = & 1 - \frac{4B |A_{20}|}{\tau_V |A_{21}|^3 f_V (f_{V1}-1) ((f_V-1) + 2|A_{20}|/|A_{21}|)} e^{-\frac{|A_{21}|}{2B}(f_{V1}-1)(Q-Q_1^*)}, \\ \gamma(Q) = & \frac{4B |A_1|}{\tau_V |A_{20}|^3} \left\{ \frac{e^{-|A_{21}|/B(Q_1^*-Q)}}{((1+f_V)|A_{21}|/|A_{20}|-2)(2+(f_V-1)|A_{21}|/|A_{20}|)} - \frac{|A_{20}|^3}{|A_{21}|^3} \frac{e^{-\frac{|A_{21}|}{2B}(1+f_V)(Q_1^*-Q)}}{f_V(1+f_V)((1+f_V)-2|A_{20}|/|A_{21}|)} \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

Используя (4) – (6), можно получить систему алгебраических уравнений для на определения $\Delta \rho_0^*$ и $\Delta \rho_1^*$ и, в итоге, записать аналитическое выражение для вероятности переноса заряда, протекающего в неравновесном режиме [3, 4]:

$$W_{ET} = \frac{2\pi V_0^2 |\Delta \rho_0^*|}{\hbar I} = W_{12}^{(0)} \frac{1 - W_{12}^{(1)} (1 + \gamma(Q_0^*))}{\left[1 - W_{12}^{(0)} W_{12}^{(1)} e^{-\frac{|A_1|(Q_1^*-Q_0^*)}{B}} (1 + \gamma(Q_0^*)) \right]} \quad (8)$$

Здесь $W_{12}^{(j)}$ – вероятность перехода на j -ом стоке в отсутствии соседнего [2, 3]

$$W_{12}^{(j)} = \frac{2\pi V_j^2}{\hbar A_1 (1 + g_{12}^{(j)})}, j=0,1 \quad (9)$$

где параметры неадиабатичности перехода [1-4]

$$g_{12}^{(0)} = \frac{2\pi V_0^2}{\hbar} \left(\frac{1}{A_1} + \frac{1}{|A_{20}|} \right), g_{12}^{(1)} = \frac{2\pi V_1^2}{\hbar} \left(\frac{1}{A_1} + \frac{1}{|A_{21}| f_V} \right) \quad (10)$$

зависят не только от наклонов термов, но и от фактора, учитывающего распад колебательно-возбужденного состояния продуктов f_V . Влияние колебательных переходов и взаимное влияние стоков в рамках рассматриваемой модели определяется также параметром $\gamma(Q_0^*)$. Следует заметить, что формулы (8) – (10) являются естественным обобщением результатов, полученных ранее [1-4]. Легко также показать,

что в отсутствие перехода между колебательными подуровнями $f_v = 1$ и параметр $\gamma(Q_0^*)$ обращается в ноль, а для вероятности РЗ получается упрощенное выражение [5] $\tilde{W}_{12} = W_{12}^{(0)} (1 - W_{12}^{(1)}) / [1 - W_{12}^{(0)} W_{12}^{(1)} \exp(-\Delta G_{01}^* / k_B T)]$, которое определяет вероятность перехода на нижнем стоке (с индексом 0) при наличии верхнего стока (с индексом 1). Параметр ΔG_{01}^* определяет величину вертикального энергетического зазора между стоками $\Delta G_{01}^* = U_2(Q_1^*) - U_2(Q_0^*) = \tau_L |A_1| (Q_1^* - Q_0^*) / 2 E_r$. Из последней формулы легко получить $\tilde{W}_{12}^{(0)} = W_{12}^{(0)}$, если отсутствует верхний сток ($W_{12}^{(1)} = 0$) [1-3].

Аналитические выражения (7) – (14) позволяют количественно оценить масштаб влияния основных параметров модели (энергии реорганизации среды E_{rm} , времени ее релаксации τ_L , параметров электронной связи V_0 , V_1 , времени колебательной релаксации τ_v , а также «движущей силы» реакции ΔG на процесс нетермического переноса заряда в донорно-акцепторной системе после ее фотовозбуждения.

1. Ivanov A.I., Potovoi V.V. // Chem. Phys. 1999. V. 247. P.245 - 259.
2. Ivanov A.I., Mikhailova V.A. // J. Phys. Chem.C. 2007. V.111. P. 4445 - 4451.
3. Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2008. V. 2. P. 663 -670.
4. Ivanov A.I., Mikhailova V.A. // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. P. 1047 - 1070
5. Feskov S.V., Ivanov A.I. // J. Phys. Chem. A. 2013. V.117. P. 11479 - 11489.