

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ФЕДУНОВ  
РОМАН ГЕННАДИЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ НЕСУЩЕЙ ЧАСТОТЫ  
ИМПУЛЬСА ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ  
ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА**

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

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
Доктор физико-математических наук,  
профессор А.И. Иванов

Волгоград – 2005

## Содержание

Введение .....	4
Глава 1. Подходы к исследованию неравновесных эффектов в реакциях переноса электрона в конденсированных средах. Литературный обзор.....	10
1.1. Введение. ....	10
1.2. Теория переходного состояния. Перенос электрона в модели Маркуса. Экспоненциальная кинетика. ....	11
1.3. Квантовая теория, золотое правило Ферми. Введение спектральной плотности, - главной динамической характеристики среды. Первые нестационарные теории переноса электрона.....	15
1.4. Диффузионная динамика в параболическом потенциале. Стохастическое моделирование. Неэкспоненциальная кинетика в реакциях сверхбыстрого переноса электрона. ....	22
1.5. Экспериментальное наблюдение неэкспоненциальной кинетики. Связь теории с экспериментом, количественные оценки характерных параметров моделей. ....	27
1.6. Заключение и выводы. ....	33
Глава 2. Влияние параметров импульса возбуждения на приготовление начального состояния и динамику рекомбинации заряда для двухуровневой системы в рамках неравновесного золотого правила Ферми. ....	36
2.1. Введение. ....	36
2.2. Модель. ....	37
2.3. Динамика рекомбинации заряда. ....	40
2.4. Приведенная матрица плотности возбужденного состояния. ....	47
2.4. Выводы. ....	52
Глава 3. Стохастическое моделирование сверхбыстрой рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах. Влияние несущей частоты импульса возбуждения на динамику процесса.....	53
3.1. Введение. ....	53

3.2. Модель.....	54
3.3. Численный алгоритм.....	58
3.4. Результаты численных расчетов.....	62
3.4.1. Результаты для модели с одной дебаевской модой.....	65
3.4.2. Результаты для модели с двумя дебаевскими модами.....	68
3.4.3. Динамика населенности возбужденного состояния.....	74
3.4.4. Влияние колебательной когерентности волнового пакета на спектральный эффект.....	76
3.4.5. Спектральный эффект в терминах динамики центра тяжести волнового пакета, полуколичественное описание.....	78
3.5. Сравнение с экспериментальными результатами.....	81
3.6. Выводы.....	85
Глава 4. Влияние несущей частоты импульса возбуждения на сверхбыстрый фотоиндуцированный перенос электрона для трехуровневой системы в рамках неравновесного золотого правила Ферми.....	86
4.1. Введение.....	86
4.2. Динамика населенности и скорость процесса фотоиндуцированного переноса электрона.....	87
4.2.1. Модель, включающая только классические ядерные моды.....	93
4.2.2. Гибридная модель.....	95
4.3. Результаты и обсуждения.....	97
4.4. Вычисление угла поворота координаты реакции, для линейной однородной модели диэлектрической среды.....	106
4.5. Выводы.....	109
Заключение.....	110
Литература.....	111

## Введение

### **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 (ДАК) 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 дебаеской 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.

**Практическая ценность 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.

**Положения и результаты, выносимые на защиту:**

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 фотоиндуцированного переноса электрона с геометрическим строением донорно-акцепторной пары.

**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.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

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 в рамках неравновесного золотого правила Ферми исследовано влияние несущей частоты и длительности импульса возбуждения на динамику рекомбинации заряда в ДАК, при этом рассмотрены предельные случаи большой и малой длительности возбуждающего импульса. В пределе, когда длительность импульса много меньше характерного времени релаксации растворителя, получена явная зависимость координатного распределения ядерной подсистемы от параметров импульса в начальный момент после фотовозбуждения.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ исследовано влияние характеристик импульса возбуждения на скорость рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах, как в случае малого электронного взаимодействия, так и в режиме реакции контролируемой средой. При этом удалось определить величину спектрального эффекта для обратимой и необратимой реакции переноса электрона; провести сравнение спектрального эффекта, в случае когерентного и некогерентного начального волнового пакета; выявить условия для наблюдения предельных значений величины спектрального эффекта.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ исследовано влияние характеристик импульса возбуждения на динамику фотоиндуцированного переноса электрона в рамках неравновесного золотого правила Ферми. Получено выражение для скорости переноса электрона между локально-возбужденным состоянием и состоянием с разделенным зарядом, зависящее от характеристик импульса возбуждения и угла  $\theta$  между направлениями координат реакций; показано, что вариация этих параметров может оказывать заметное влияние на динамику фотоиндуцированного переноса электрона. Оценены характерные значения угла  $\theta$  в рамках модели однородной диэлектрической среды.

Работа изложена на 125 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 141 ссылку.

**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.

# Глава 1. Подходы к исследованию неравновесных эффектов в реакциях переноса электрона в конденсированных средах.

## Литературный обзор.

### 1.1. Введение.

Одним из основных макроскопических параметров, характеризующих реакцию переноса электрона, является константа скорости. Разработкой теорий на классическом, полуклассическом и квантовом уровне, для определения явной зависимости константы скорости химической реакции от параметров среды и внешних факторов, таких как электромагнитное излучение или переменное магнитное поле, занимаются многие исследователи во всем мире (см. обзоры [1-5]).

Однако в исследовательской практике, концепции одной константы скорости бывает недостаточно для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей реакции. Например, в экспериментах по быстрым фотоиндуцированным реакциям, часто наблюдается неэкспоненциальная кинетика переноса электрона. Стационарные теории, используемые для расчета константы скорости, предполагают процессы колебательной релаксации очень быстрыми, поэтому скорость реакции в этих теориях оказывается не зависящей от времени. В связи с этим, возникает необходимость в учете неравновесности колебательной подсистемы реагентов и растворителя.

За последние два десятилетия развитие экспериментальной техники достигло нового уровня временного разрешения (фемтосекундная лазерная спектроскопия), так что появилась возможность проводить исследования реакций переноса электрона проходящих на скоростях порядка  $10^{15}$  ( $\text{с}^{-1}$ ) и следить за динамикой реагентов в реальном времени [5-11]. Чувствительность современных измерительных приборов позволяет

фиксировать тонкие особенности в динамике переноса, прежде чем реагирующая система окажется в термодинамическом равновесии со средой. В этой связи возникает вопрос, каким образом неравновесные эффекты проявляются в реакциях переноса электрона.

Цель этого раздела состоит в том, чтобы, проследив развитие представлений о химических процессах в конденсированных средах, изложить основные положения и базовые элементы теории реакций переноса электрона, сформированные в этой области. Проанализировав литературные данные по кинетике реакций, отметить особенности проявления неравновесных эффектов и выразить перспективы развития теории переноса электрона с учетом современных возможностей экспериментальной измерительной техники.

## **1.2. Теория переходного состояния. Перенос электрона в модели Маркуса. Экспоненциальная кинетика.**

Одним из первых подходов, учитывающим влияние среды на скорость химических превращений является сформулированная Эйрингом теория переходного состояния [12], являющаяся дальнейшим развитием работ Аррениуса, а также Поляни и Вигнера [13]. Важной ее особенностью является учет статического влияния среды на формирование энергетического профиля вдоль координаты реакции, отвечающей за химическое превращение. При этом предполагается, что каждому значению координаты реакции соответствует равновесная сольватация растворителя. Основываясь на законе Аррениуса, связывающем константу скорости с энергией активации в термодинамическом равновесии:

$$k_{TST} = k(K, E_{act}) = K \exp(-E_{act} / k_B T). \quad (1.1)$$

где  $K$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_{act}$  – энергия активации,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

В случае простой реакции первого порядка, протекающей в установившемся кинетическом режиме, убывание концентрации реагентов

происходит экспоненциально [14]. Поэтому реакции такого типа относятся к процессам с экспоненциальной кинетикой. Для таких процессов легко определить константу скорости  $k$ , регистрируя изменение концентрации реагентов во времени. Знание величин константы скорости и предэкспоненциального множителя позволяет оценить энергию активации реакции и судить о механизмах элементарных химических превращений.

Предэкспоненциальный множитель  $K$  может быть определен экспериментально, или оценен по теории переходного состояния (TST), по формуле предложенной Эвансом и Поляни [15]. Это есть отношение соответствующих статсумм для состояний реагентов –  $Z_A$ ,  $Z_B$  и активированного комплекса –  $Z^\ddagger$ ,  $K = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_A Z_B}$ .

В рамках теории переходного состояния, исходная информация для расчета константы скорости ограничена только параметрами потенциала, из которых, как правило, достаточно знать энергию активации и характерные частоты. Особенно простой вид приобретает оценка для одномерной модели:

$$k_{TST} = k(\omega_0, E_{act}) = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp(-E_{act} / k_B T), \quad (1.2)$$

где  $\omega_0$  – частота осцилляций в яме реагентов.

Определение предэкспоненциального множителя и энергии активации для системы: реагенты + среда (растворитель) в общем случае является нетривиальной задачей. Поскольку для многоатомной системы, в процессе взаимодействия реагентов реализуется несколько каналов реакции выхода продуктов, потенциальная поверхность имеет довольно сложную форму, и выбор величины энергии активации не всегда однозначен.

Первые попытки дать количественную оценку для параметров  $K$  и  $E_{act}$  были предприняты Р.А. Маркусом в его работах посвященных теории электронного переноса в окислительно-восстановительных реакциях в полярных растворителях [16,17]. Поскольку в реакции переноса электрона участвуют два фрагмента – донор электрона (окислительный агент) и

акцептор электрона (восстановительный агент), чтобы оценить константу скорости Маркус использовал теорию переходного состояния для бимолекулярных реакций. Одним из условий применимости теории переходного состояния является установившееся термодинамическое равновесие между исходными веществами в растворе и активированным комплексом, состоящим из реагирующей пары донор-акцептор. Он предположил, что образующийся активированный комплекс обладает очень слабой электронной связью [16], что позволяет рассматривать состояния донора и акцептора, как отдельные состояния, с соответствующей локализацией электрона.

В начальном состоянии (продукты) электрон локализован на доноре, при этом поляризация среды флуктуирует около своего равновесного значения. Согласно принципу Франка-Кондона переход электрона с донора на акцептор возможен, когда энергии электрона на доноре и на акцепторе равны (активированный комплекс). В процессе тепловых флуктуаций молекул среды может быть достигнута конфигурация активированного комплекса и может произойти перенос электрона. Поскольку поляризация среды определяется взаимной ориентацией молекул, процесс переноса электрона существенно связан с флуктуациями поляризации среды.

Основное предположение теории Маркуса заключается в линейной аппроксимации отклика среды на изменение заряда [16, 17]. В результате свободная энергия системы в состоянии реагентов и продуктов может быть записана в виде квадратичной функции от поляризации. В общем случае поляризация зависит от большого количества координат, но при некоторых допущениях можно выделить одну эффективную координату, называемую координатой реакции. Координата реакции соответствует значениям поляризации среды на пути перехода системы из начального положения в конечное с минимальной энергией.

При слабом электронном взаимодействии удобно ввести адиабатический базис, в котором профили свободной энергии вдоль

координаты реакции, отвечающие локализации электрона на доноре или на

акцепторе, принимают вид:  $U_D = \frac{Q^2}{4E_r}$  и  $U_A = \frac{(Q - 2E_r)^2}{4E_r} + \Delta G$  (Рис. 1.1).

$E_r = U_D(Q = Q_A^{\min})$  – это энергия реорганизации, равная величине энергии, которую необходимо затратить, чтобы перевести ядерную конфигурацию соответствующую минимуму энергии донорного состояния, в ядерную конфигурацию, соответствующую минимуму энергии акцепторного состояния, находясь в электронном состоянии, соответствующем локализации электрона на доноре; и  $\Delta G$  – свободная энергия реакции. Минимуму донорного состояния соответствует равновесная ядерная конфигурация реагентов, а минимуму акцепторного состояния – равновесная ядерная конфигурация продуктов.

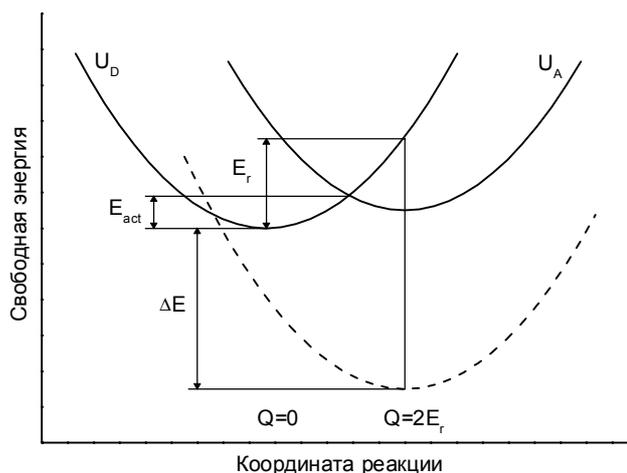


Рис. 1.1. Профили свободной энергии для состояний  $D$  и  $A$  вдоль координаты реакции,  $E_{act}$  – энергия активации,  $E_r$  – энергия реорганизации,  $\Delta G$  – свободная энергия реакции, сплошные и штрихованные линии обозначают нормальный и инвертированный режим реакции.

Из условия равенства в точке пересечения профилей поверхностей свободной энергии  $U_D$  и  $U_A$  легко определить энергию активации:

$$E_{act} = \frac{(E_r + \Delta G)^2}{4E_r}. \quad (1.3)$$

Константа скорости переноса электрона обусловленная термическими флуктуациями поляризации растворителя, называемая иногда термической константой скорости, в модели Маркуса имеет вид:

$$k_M = k(K, E_r, \Delta G) = K \exp\left(-\frac{(E_r + \Delta G)^2}{4E_r k_B T}\right). \quad (1.4)$$

В этом выражении предэкспоненциальный множитель  $K$  характеризует число столкновений в растворе (число формирований активированного комплекса) в единицу времени и оценивается из классических методик теории переходного состояния. Количественные оценки параметров  $E_r$ ,  $\Delta G$  были проведены Маркусом, на основе анализа поляризационных свойств растворителя.

Следствием квадратичной зависимости свободной энергии от поляризационной координаты является существование нормальной ( $-\Delta G < E_r$ ) и инвертированной ( $-\Delta G > E_r$ ) областей (Рис. 1.1). В нормальной области свободной энергии, скорость реакции увеличивается с ростом экзотермичности (увеличением  $-\Delta G$ ). А в инвертированной области при увеличении экзотермичности скорость реакции уменьшается.

Значительное число более поздних работ, направленных на проверку модели Маркуса, показало, что при качественном согласии с экспериментом, количественные измерения, особенно в инвертированной области [18-21], дают существенные расхождения с формулами (1.3) и (1.4).

### **1.3. Квантовая теория, золотое правило Ферми. Введение спектральной плотности, - главной динамической характеристики среды. Первые нестационарные теории переноса электрона.**

Молекулярную систему можно разделить на несколько подсистем (электронная, поступательная, колебательная, магнитная). Релаксационные процессы в каждой из подсистем и процессы передачи энергии от одной системы к другой могут играть важную роль в динамике химических превращений. Усовершенствование классической теории переходного

состояния с учетом процессов релаксации было продолжено в работах Линдемана (Lindeman), Крамерса (Kramers), Гроде (Grote), Хайнса (Hynes) и т.д.

С другой стороны, исследуемые молекулярные системы, участвующие в реакциях переноса электрона, являются также микроскопическими квантовыми объектами, и в них важную роль могут играть эффекты квантового туннелирования. В этом случае зависимость константы скорости от температуры не подчиняется закону Аррениуса.

Моделирование среды набором гармонических осцилляторов, с подобранной определенным образом спектральной плотностью [22-25] позволило учесть важную роль динамических свойств растворителя, и провести детальное описание неадиабатических реакций переноса электрона на квантовом уровне. Впервые, вывод квантово-механического выражения для скорости электронного переноса был предпринят в работе Кубо (Kubo) и Тоёзавы (Toyozawa) [26] в рамках стационарного золотого правила Ферми (Fermi).

Перенос электрона в этой трактовке обычно рассматривается как переход (туннелирование) между двумя диабатическими электронными состояниями  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ , последнее означает, что недиагональный матричный элемент  $V_{el}$ , который связывает два состояния, должен быть мал. Это условие накладывает некоторые ограничения на применимость данной теории, а именно, скорость туннелирования электрона, связанная с матричным элементом электронного взаимодействия  $V_{el}$ , должна быть много меньше любой другой релаксационной скорости в системе.

Константа скорости в рамках стационарного золотого правила Ферми для неадиабатических переходов может быть записана как [22,26]:

$$k_{12} = \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt \left\langle \exp\left(\frac{i}{\hbar} t H_1\right) V_{el} * \exp\left(-\frac{i}{\hbar} t H_2\right) V_{el} \right\rangle_{H_1}$$

здесь  $H_1 = \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 (q_{\alpha} - q_{0\alpha})^2) / 2 + \Delta G$  и  $H_2 = \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2) / 2$  – диабатические гамильтонианы,  $q_{\alpha}$  – нормированные на массу координаты и  $\omega_{\alpha}$  – частоты колебаний осцилляторов термостата, угловые скобки обозначают усреднение по начальному равновесному состоянию. Полагая, что  $V_{el}$  не зависит от времени и конфигурации ядер (приближение Кондона) и используя известное равенство [27]:

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} t H_1\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} t H_2\right) = \exp_{+} \left[ - \int_0^t dt_1 \frac{i}{\hbar} (H_2(t_1) - H_1(t_1)) \right],$$

где индекс + означает упорядоченность по времени;

Скорость переноса электрона может быть выражена в терминах координаты реакции:

$$Q(t) = H_2(t) - H_1(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} t H_1\right) (H_2 - H_1) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} t H_1\right).$$

Эта координата представляет собой коллективную степень свободы реагентов и растворителя, и определяет положение частицы на поверхности свободной энергии относительно линии пересечения диабатических термов. Эта степень свободы взаимодействует со средой, обычно моделируемой термостатом гармонических осцилляторов. Взаимодействие приводит к обмену энергией и импульсом между колебательной подсистемой реагентов и термостатом. В результате, движение вдоль координаты  $Q(t)$  выглядит как случайный процесс. Наиболее важной динамической характеристикой этого движения является автокорреляционная функция,  $\Delta(t) = \langle Q(t)Q(0) \rangle$ .

В квантовомеханическом случае для спин-бозонного гамильтониана [28] корреляционная функция координаты реакции может быть представлена как  $\Delta(t) = Q_2(t) + iQ_1(t)$ . Эта функция тесно связана со спектральной плотностью термостата гармонических осцилляторов  $J(\omega)$  [24]:

$$\Delta(t) = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega J(\omega) \left[ \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \cos \omega t - i \sin \omega t \right].$$

Константа скорости реакции переноса электрона, также может быть записана в терминах спектральной плотности [21]:

$$k_{12} = k_Q(V, \Delta G, J(\omega)) = \frac{2V^2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt \exp[-Q_2(t)] \exp\left[-i \frac{\Delta G}{\hbar} t - iQ_1(t)\right] \quad (1.5)$$

здесь введены обозначения:

$$Q_1(t) = \frac{1}{\hbar\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^2} J(\omega) \sin \omega t, \quad (1.6)$$

$$Q_2(t) = \frac{1}{\hbar\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^2} J(\omega) \coth\left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right] (1 - \cos \omega t). \quad (1.7)$$

В случае полярных растворителей, спектральная плотность  $J(\omega)$  может быть выражена через их диэлектрические свойства [24, 28]:

$$J_{out}(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\operatorname{Im} \varepsilon(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2} \int d\vec{r} [\Delta \vec{D}(\vec{r})]^2 \quad (1.8)$$

где  $\Delta \vec{D}(\vec{r})$  – разность электрического поля в точке  $\vec{r}$  созданного реагентами в начальном и конечном состоянии в вакууме. Индекс *out* обозначает, что выражение применяется для так называемых внешне-сферных степеней свободы [16, 28, 29]. Еще одна особенность спектральной плотности это ее связь с энергией реорганизации:

$$E_r = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} J(\omega). \quad (1.9)$$

В равновесной модели Маркуса [16] формула  $\vec{P}(\vec{r}) = (C_p / 4\pi) \vec{D}(\vec{r})$  характеризует линейный отклик диэлектрической поляризации среды  $\vec{P}(\vec{r})$  на электрическое поле  $\vec{D}(\vec{r})$ , величина  $C_p$  называется Пекаровским множителем. Неравновесная диэлектрическая поляризация среды  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  является динамической величиной и связана с индукцией электрического поля  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  выражением [30-33]:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = (4\pi)^{-1} \int_{-\infty}^t C(\tau) \vec{D}(\vec{r}, t - \tau) d\tau.$$

Здесь  $C(t)$  – функция отклика среды, которая имеет Фурье образ:

$$C(\omega) = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon(\omega), \quad (1.10)$$

где  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная константа диэлектрической проницаемости, а  $\varepsilon(\omega)$  – комплексная диэлектрическая проницаемость, которая определяет связь функции отклика и спектральной плотности [29, 33].

Для дебаевской модели полярных растворителей частотная дисперсия диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/(1 - i\omega\tau_D)$  определяется средним временем реориентации диполей среды –  $\tau_D$ . В этом случае спектральная плотность:  $J_{out}(\omega) = 2E_r\tau_L\omega/(1 + \omega^2\tau_L^2)$ , а функция отклика, в терминах  $\tau_L = \varepsilon_\infty\tau_D/\varepsilon_0$  – время продольной диэлектрической релаксации, может быть записана как  $C(t) = (C_P/\tau_L)\exp(-t/\tau_L)$ . Таким образом коллективная мода термостата с функцией отклика в виде затухающей экспоненты с характерным временем  $\tau_L$  получила название классической дебаевской моды растворителя.

Выражение для константы скорости, получаемое из формулы (1.5), в случае дебаевской спектральной плотности в классическом высоко-температурном пределе  $\coth[\hbar\omega_0/2k_B T] \approx 2k_B T/\hbar\omega_0$ , находит полное соответствие с Маркусовой энергией активации с предэкспоненциальным множителем рассчитанным Левичем и Догонадзе [21]:

$$k_{12} = k_M(V_{el}, \Delta G, E_r) = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar} (4\pi E_r k_B T)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(E_r + \Delta G)^2}{4E_r k_B T}\right] \quad (1.11)$$

Как показали экспериментальные исследования, для вязких растворителей понижение или повышение температуры сильно сказывается на скорости реакции переноса электрона [34], что хорошо укладывается в рамки рассмотренных выше моделей. Но, например, для таких растворителей как вода, не обладающих сильной вязкостью, понижение температуры слабо влияет на скорость реакции. Это позволяет сделать вывод, что эффекты квантового туннелирования для колебательных мод дают существенный вклад в скорость реакции, и при низкой, и при комнатной температуре.

Одними из первых, кто занимался исследованием квантовых эффектов при моделировании реакций в конденсированных средах, являются Догондзе и Кузнецов [24, 35-37]. Они предложили учитывать не только влияние флуктуаций внешнего окружения, но также учесть флуктуации внутримолекулярных колебаний и подразделить энергию реорганизации на две части:  $E_r = E_{r,out} + E_{r,in}$ , где  $E_{r,in}$  – энергия реорганизации связанная с внутримолекулярными степенями свободы. Благодаря связи энергии реорганизации со спектральной плотностью, для неё может быть записано аналогичное выражение:

$$J(\omega) = J(\omega)_{out} + J(\omega)_{in}, \quad (1.12)$$

где  $J(\omega)_{in} = \pi \sum_n \lambda_n \omega_n \delta(\omega - \omega_n)$ ,  $\lambda_n$  – энергия реорганизации  $n$ -й моды с частотой  $\omega_n$ .

Для простого случая одной внутримолекулярной высокочастотной колебательной моды, с энергией реорганизации  $E_{rhf}$  и частотой  $\Omega$ , легко понять, как видоизменится выражение для константы скорости, подставив формулу (1.12) с выше указанными параметрами в уравнения (1.6) и (1.7). В высокочастотном пределе  $\hbar\Omega \gg 2k_B T$  в формуле (1.7)  $\coth[\hbar\Omega / 2k_B T] \approx 1$ , что позволяет для внутримолекулярной моды под интегралом (1.5) записать  $\exp\{-S[1 - \exp(-i\Omega t)]\}$ , где  $S = E_{rhf} / (\hbar\Omega)$ . Представляя экспоненту в виде суммы:  $\sum_n [\exp(-S) S^n / n!] \exp(-in\Omega t)$ , (множитель в квадратных скобках является так называемым фактором Франка-Кондона  $P(0, n)$  для перехода с нулевого уровня в  $n$ -е квантовое состояние гармонического осциллятора) константа скорости  $k_{12}$ , модифицированная с учетом влияния эффектов высокочастотных квантовых мод, примет вид выражения полученного Кузнецовым и Догондзе, и позже, Джортнером (Jortner) с соавторами [25,38]:

$$k_{12} = \sum_n P(0, n) k_M(V_{el}, \Delta G + E_n, E_r). \quad (1.13)$$

Отметим, что уравнение (1.13) может быть записано в общей форме, и включать любое число внутримолекулярных мод посредством модификации энергетического спектра  $E_n = n\hbar\Omega$  и весового множителя  $P(0, n)$ .

Введение спектральной плотности, позволило сформировать целостный подход, как к классическому, так и квантовомеханическому описанию процесса переноса электрона, открыло возможность исследовать влияние динамических свойств растворителя на скорость реакции для сколь угодно сложного вида релаксационного спектра. Это в свою очередь стимулировало развитие представлений о неэкспоненциальной кинетике, которая может наблюдаться вследствие сложной релаксационной динамики растворителя [39,40].

Однако существуют и другие немаловажные причины неэкспоненциальности, которая может возникать, например, из-за флуктуаций матричного элемента взаимодействия [41-43], или под действием внешнего поля модулирующего энергетический барьер реакции [44,45], а также существенная неэкспоненциальная кинетика обнаруживается в реакциях фотоиндуцированного (обратного) переноса электрона в результате неравновесных начальных условий [46-50].

Последний ряд работ следует выделить отдельно, потому что для описания процесса переноса электрона используется неравновесная теория – нестационарное золотое правило Ферми, и скорость реакции переноса оказывается зависящей от времени:

$$k_{12}(t) = k_M(V_{el}, \Delta G + \Delta X(t), E_r), \quad (1.14)$$

где  $\Delta X(t)$  – зависящий от времени энергетический сдвиг, который может быть выражен через соответствующую спектральную плотность.

Для фотоиндуцированного переноса электрона, в работе [47] для  $\Delta X(t)$  получено выражение:

$$\Delta X(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} [J_{Ag}(\omega) - J_{DA}(\omega) - J_{Dg}(\omega)] \cos \omega t, \quad (1.15)$$

где  $J_{ij}(\omega)$  это спектральная плотность соответствующая заданному переходу.

Для реакции обратного переноса электрона, в работе [48,49] было получено несколько иное выражение:

$$\Delta X(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} J_{Ag}(\omega) \cos \omega t. \quad (1.16)$$

В случае  $t \rightarrow \infty$  формула (1.14) приводит к известному выражению (1.11) для константы скорости равновесного переноса электрона. Это значит, что неэкспоненциальная кинетика наблюдается только на малых временах близких к масштабам колебательной релаксации. Условия, при которых система оказывается в неравновесном состоянии, способны влиять на механизм и динамику таких сверхбыстрых реакций.

#### 1.4. Диффузионная динамика в параболическом потенциале.

##### Стохастическое моделирование. Неэкспоненциальная кинетика в реакциях сверхбыстрого переноса электрона.

Исследование зависимости константы скорости от диссипативных параметров типа вязкости и трения, характеризующих динамический аспект влияния среды на скорость химических превращений, в едином подходе, как для слабой, так и для сильной связи электронных уровней было предпринято в работах [50,51].

В своей работе 1979 г. [52] Л. Д. Зусман показал, что для процесса переноса электрона эффективная частота  $\omega_0$  в формуле (1.2) может быть представлена через релаксационные (динамические) характеристики среды:

$$\frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\sqrt{\pi E_r kT}} \frac{|E_r + \Delta G| |E_r - \Delta G|}{|E_r + \Delta G| + |E_r - \Delta G|} \frac{1}{\tau_L}, \quad (1.17)$$

тем самым, преодолев трудности связанные с расходимостью интеграла:

$$\omega_0^2 = C_p^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega \varepsilon''(\omega) / |\varepsilon(\omega)|^2 \quad [53],$$

в практически важном случае дебаевской частотной дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости –  $\varepsilon(\omega)$ , здесь  $\varepsilon''(\omega)$  – мнимая часть  $\varepsilon(\omega)$ . Последний интеграл

обозначает связь константы скорости, с такими характеристиками среды, как, например обобщенный коэффициент трения для процесса переноса электрона в полярных средах [30, 31, 54]. Это позволяет на основе подхода развитого в работах [23, 52], в терминах матрицы плотности записать систему диффузионных уравнений с заданным диссипативным коэффициентом. При этом, воспользовавшись теорией внезапной модуляции Бурштейна [55, 56] для флуктуирующих во времени уровней энергии донора и акцептора, ввести координату реакции –  $Q$ , соответствующую случайным изменениям поляризации среды в процессе перехода электрона с донора на акцептор. Решение системы может быть получено методом функций Грина для уравнений диффузии в параболических потенциалах  $U_D(Q)$  и  $U_A(Q)$ . После усреднения по координате  $Q$  можно получить выражение для скорости перехода электрона из первого электронного состояния – донора во второе электронное состояние – акцептора:

$$k_{12} = k_M(V_{el}, \tau_L, \Delta G, E_r) = \frac{2\pi V_{el}^2 (1+g)^{-1}}{\hbar \sqrt{4\pi E_r k_B T}} \exp\left[-\frac{(E_r + \Delta G)^2}{4E_r k_B T}\right], \quad (1.18)$$

где  $g = (\pi V_{el}^2 \tau_L [|E_r - \Delta G|^{-1} + |E_r + \Delta G|^{-1}] / \hbar)$  – параметр Зусмана.

Для неадиабатической реакции  $g \ll 1$  формула (1.18) преобразуется к известной формуле (1.11), а в случае сильного перекрывания электронных волновых функций  $g \gg 1$  получается довольно простой результат – формула (1.2) с Маркусовым активационным множителем и эффективной частотой вычисляемой по формуле (1.17). Следует отметить, что предложенная Л.Д. Зусманом теория позволяет рассчитать скорость, как прямой, так и обратной реакции, в довольно большом диапазоне изменения величины матричного элемента электронного взаимодействия, с учетом динамических аспектов среды наблюдаемых в эксперименте. При этом, если  $g \ll 1$ , то скорость реакции пропорциональна  $V_{el}^2$ , а если  $g \gg 1$ , то перенос происходит в режиме реакции контролируемой средой – «solvent-control», то есть скорость реакции пропорциональна  $\tau_L^{-1}$ .

Вышеуказанная теория, в наиболее полном виде опубликованная Зусманом в 1980 г. [50], получила большой отклик в литературе, и ее развитие позволило в значительной степени углубиться в понимание влияния динамики растворителя на механизм реакций внешне-сферного переноса электрона [31,32,57-73]. При этом была сформирована стохастическая концепция взаимодействия координаты реакции со степенями свободы внешнего окружения (растворителя) [60-63].

Среди критических замечаний следует отметить то, что параметр Зусмана  $g$ , строго говоря, не является критерием неадиабатичности, и в случае  $g \gg 1$  характеризует режим реакции контролируемый средой – «solvent control», а кажущийся адиабатический результат (скорость не зависит от величины электронного взаимодействия) получается вследствие множественных пересечений области перехода [74-77]. Истинный адиабатический предел достигается при условии, что параметр Месси  $\xi \equiv (V_{el} / E_{na})^2$  много больше единицы [78]. Здесь следует подчеркнуть, что в адиабатическом пределе теория Зусмана не применима.

Величина  $E_{na} = \hbar^{1/2} \langle \dot{Q}^2(t) \rangle^{1/4}$  определяет размер области неадиабатических переходов [79], здесь  $\langle \dot{Q}^2 \rangle$  - средне-квадратичная скорость, для координаты реакции  $Q(t)$ , для которой в классическом неадиабатическом пределе справедлива формула  $\langle \dot{Q}^2 \rangle = (2k_B T / \pi) \int_0^\infty J(\omega) \omega d\omega$ . Как уже отмечалось этот интеграл расходится в случае дебаевской спектральной плотности и величину области переходов определить не удастся. Но можно оценить размер этой области из других соображений.

В случае диффузионного движения энергия системы вследствие температурных флуктуаций может быть увеличена или уменьшена на величину  $k_B T$ . Таким образом, если энергия системы отличается от энергии активации на  $k_B T$ , то существует ненулевая вероятность перехода из одного

состояния в другое. Поскольку координата реакции в теории Зусмана имеет смысл энергетической щели для нее можно выделить размер области переходов  $E_{na} \approx k_B T$ . В этом случае, используя параметр Мессе, можно грубо оценить границы применимости теории Зусмана – когда матричный элемент электронного взаимодействия  $V_{el} \leq k_B T$  реакция считается неадиабатической.

Динамика населенности донорного и акцепторного состояния в рамках теории Зусмана может моделироваться численно с применением метода Монте-Карло. Метод позволяет достигать хорошей точности результатов при малых временных затратах, по сравнению с прямым численным интегрированием сеточными методами. Функция Грина описывает вероятность системы в момент времени  $t$  иметь энергию  $Q$ , при условии, что в начальный момент  $t = 0$  энергия системы была равна  $Q_0$ . Функция автокорреляции для координаты  $Q$  характеризует рассматриваемое диффузионное движение, как Марковский случайный процесс. Для численного моделирования случайных процессов и был разработан метод Монте-Карло, а подход к исследованию флуктуирующих во времени величин получил название стохастического [80].

Важным следствием, вытекающим из исследований, основанных на применении стохастического подхода, оказалось то, что сложная динамика системы вдоль одной моды может быть разделена на простую динамику вдоль нескольких мод, каждая из которых характеризуется дебаевской спектральной плотностью с различными временами релаксации [81-85].

Каждый характерный масштаб времени релаксации определяется типом движения молекул растворителя, или их частей, чувствительных к изменению электрического поля, индуцируемого зарядом растворенной молекулы. Нетрудно догадаться, что кроме ориентационных флуктуаций дополнительный вклад в реорганизацию среды могут давать деформационные изменения молекулы участвующей в реакции переноса электрона или, другими словами, внутримолекулярные колебательные

флуктуации. Суми и Маркус [64] предложили модель, включающую две моды, одна из которых обычная дебаевская мода растворителя с медленным временем релаксации, а другая – низкочастотная мгновенно релаксирующая мода, соответствующая внутримолекулярному колебательному движению. Особенность последней моды в том, что она выбирается классической, в отличие от квантовых мод в теории Джортнера и Биксона [72]. Низкочастотной эта мода называется потому, что выполняется условие  $\hbar\omega_0 \ll 2k_B T$ .

Благодаря введению в диффузионную стохастическую модель классической колебательной моды, Суми и Маркусу удалось объяснить неэкспоненциальную кинетику наблюдаемую в [86] и показать, что реакция переноса электрона может протекать существенно быстрее релаксации растворителя. Однако реальная система имеет не только классические, но и квантовые высокочастотные моды. Чтобы исследовать влияние частоты колебаний и объяснить неэкспоненциальные особенности наблюдаемого сверхбыстрого электронного переноса в исследовательской группе Барбары [87] был рассмотрен гибрид модели Суми-Маркуса [64] и Джортнера-Биксона [72]. Предлагаемая гибридная модель была нацелена не только на объяснение неэкспоненциальности, но в большей степени для воспроизведения скорости обратного переноса электрона для растворителей с медленным временем продольной релаксации. Поскольку в случае инвертированной Маркусовой области, наблюдаемая скорость реакции на несколько порядков превышала скорость релаксации растворителя, и при этом характеризовалась слабой температурной зависимостью, то у Барбары с соавторами были основания считать, что внутримолекулярные колебательные степени свободы дают вклад в уменьшение активационного барьера и тем самым увеличивают скорость реакции.

Модели [64, 87] имеют одну общую особенность, – динамика населенности оказывается существенно неэкспоненциальной. Для изменения

населенности реагентов во времени может быть построено уравнение, одинаковое для вышеуказанных моделей:

$$\frac{\partial p(X,t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial X} \left[ \frac{\partial}{\partial X} + \frac{2E_r}{k_B T} X \right] p(X,t) - k(X)p(X,t),$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $X$  – координата реакции растворителя,  $p(X,t)$  – плотность населенности вдоль координаты  $X$  в момент времени  $t$ ,  $k(X)$  – определяется усреднением равновесного распределения населенности вдоль колебательной координаты при каждом значении  $X$ , запишем его в явном виде только для гибридной модели [87]:

$$k(X) = \frac{2\pi V_{el}^2}{\hbar(4\pi E_{rff} k_B T)^{1/2}} \sum_n P(0,n) \exp \left[ -\frac{(\Delta G_{0 \rightarrow n} + E_{rff})^2}{4E_{rff} k_B T} \right], \quad (1.19)$$

здесь  $\Delta G_{0 \rightarrow n} = E_r + \Delta G - 2XE_r + n\hbar\Omega$ ,  $\Omega$  – частота квантовой высокочастотной колебательной моды,  $P(0,n)$  – фактор Франка-Кондона,  $E_r$  – энергия реорганизации моды растворителя,  $E_{rff}$  – энергия реорганизации классической низкочастотной колебательной моды. Отметим, что при  $n = 0$  получается результат модели Суми-Маркуса [64].

Особенность обеих моделей в том, что различная скорость реакции  $k(X)$  изменяет распределение реагентов по  $X$  в течение реакции, то есть, возникает неравновесность распределения  $p(X,t)$  вдоль координаты реакции, дающая вклад в неэкспоненциальность. Поэтому можно провести некоторую аналогию между  $X$  и величиной  $\Delta X(t)$  в формуле (1.14) (см. например [47,48]).

### **1.5. Экспериментальное наблюдение неэкспоненциальной кинетики. Связь теории с экспериментом, количественные оценки характерных параметров моделей.**

Процесс переноса электрона между двумя центрами относят к одному из наиболее простых типов реакций, обычно характеризующихся экспоненциальной кинетикой. Однако, как показывает эксперимент,

динамические свойства среды способны оказывать влияние на кинетику реакций [34,86], а для сверхбыстрых реакций переноса электрона, протекающих на временах порядка  $10^{-14} - 10^{-12}$  с, кинетика может быть существенно неэкспоненциальной [5,11,87]. В этом случае константа скорости оказывается сильно зависящей от времени, особенно на начальной стадии предшествующей, установившемуся режиму реакции.

Современные экспериментальные методы наблюдения позволяют фиксировать тонкие изменения скорости реакции и открывают новые представления о механизме элементарного акта, как внутримолекулярного [86-91], так и межмолекулярного [92-101] переноса электрона.

Одними из первых, кто опубликовал результаты по неэкспоненциальной кинетике, возможно, были МакГуайр (McGuire) и МакЛендон (McLendon) [86]. Они объяснили наблюдаемые температурные зависимости скорости реакции, отличающиеся от аррениусовых тем, что кинетика электронного переноса в стекловидном глицерине проявляет дробную степенную зависимость от времени диэлектрической релаксации среды. Эксперимент показывает, что скорость реакции чувствительна к изменению вязкости глицерина вследствие недебаевской природы растворителя. Недебаевские растворители могут характеризоваться, например, диэлектрическим спектром релаксации типа Давидсона-Кола (Davidson-Cole) с функцией комплексной диэлектрической проницаемости вида:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} / (1 + i\omega\tau_{DC})^{\beta}$ .

В экспериментальных исследованиях проводимых группой Барбары (Barbara), также наблюдалась неэкспоненциальная кинетика электронного переноса в системе бетаин-30 в растворителе. Но такое поведение легко объяснялось совокупным влиянием мгновеннорелаксирующей низкочастотной колебательной моды и классической дебаевской моды растворителя с медленным временем релаксации. Здесь следует отметить, что такая многомодовая модель во многом аналогична модели растворителя с недебаевским спектром релаксации, потому что обе модели описывают

сложную динамику релаксационного процесса. Такую же аналогию можно найти, если проанализировать вид функции автокорреляции, соответствующий многомодовому случаю:  $\Delta(t) \cong \sum_i \exp(-t/\tau_i) E_{r_i} / E_r$  и дробно-степенной зависимости релаксационного спектра:  $\Delta(t) \cong \exp[-(t/\tau_{DC})^\beta]$ . Очевидно, что последняя зависимость на конечном временном интервале может быть аппроксимирована суммой экспонент с несколькими различными временами релаксации.

Экспериментальная работа, осуществляемая группой К. Ёшихары (К. Yoshihara), также демонстрирует многоэкспоненциальное убывание интенсивности спектра флюоресценции, и как следствие неэкспоненциальную кинетику переноса электрона. Результаты исследований показали, что электронный перенос протекает во много раз быстрее, чем процесс диффузионной сольватации [5, 93, 98]. Это означает, что флюоресценция возбужденных молекул может происходить из неравновесного состояния, опережая релаксацию растворителя.

Дополнительные подтверждения этому можно найти в работе Э.Вотэ (E.Vauthy) с соавторами [101], где также наблюдалась неэкспоненциальная кинетика реакции сверхбыстрого переноса электрона в донорно-акцепторных комплексах. Отличительной чертой экспериментов проводимых в группе Э. Вотэ [102-104] является то, что динамика рекомбинации заряда исследуется в зависимости от различных начальных условий, которые реализуются посредством вариации временных и спектральных характеристик импульса возбуждения. Процесс фотовозбуждения приводит систему к начальному неравновесному состоянию, а так как последующая динамика может быть чувствительна к изменению начальных условий, то неравновесность может проявляться в различной степени неэкспоненциальности кинетики электронного переноса.

Как видно из рассмотренных выше примеров, современная теория переноса электрона обнаруживает целый ряд причин возникновения неэкспоненциальной кинетики переноса электрона и предлагает несколько

моделей, раскрывающих сущность этого явления. Вот почему, для объяснения кинетических особенностей реакции переноса электрона, очень важно иметь количественные оценки модельных параметров, характеризующих данный процесс.

Константа скорости в процессах переноса электрона зависит, как правило, от трех и более параметров. Главными из них, несомненно, являются энергия реорганизации –  $E_r$ , изменение свободной энергии –  $\Delta G$  и матричный элемент электронного взаимодействия –  $V_{el}$ .

На начальной стадии возникновения теории переноса электрона Р. Маркусом была предложена простая оценка энергии реорганизации растворителя (внешнесферной энергии реорганизации), здесь необходимо помнить, что кроме растворителя вклад в полную энергию реорганизации могут давать внутренние степени свободы растворенной молекулы [87, 105, 106]. Согласно уравнениям (1.8) и (1.9) энергия реорганизации поляризации среды –  $E_r = (C_p / 8\pi) \int d\vec{r} [\Delta \bar{D}(\vec{r})]^2$ , здесь интегрирование проводится по всему пространству, заполненному растворителем. Маркус предположил, что центры, между которыми происходит перенос электрона, являются заряженными сферами радиусами  $r_D$  и  $r_A$  окруженными растворителем и расположенными на расстоянии  $r$  друг от друга. В этом случае, при условии –  $r > r_D + r_A$ , последний интеграл легко вычисляется:

$$E_r = C_p e^2 (r_D^{-1} + r_A^{-1} - 2r^{-1}) / 2. \quad (1.21)$$

Функциональная зависимость энергии реорганизации растворителя от Пекаровского множителя  $C_p$  и расстояния  $r$  была подтверждена экспериментально [107-109].

Для энергии реорганизации внутримолекулярных степеней свободы (внутрисферной энергии реорганизации), также существует довольно простая формула, основанная на учете вклада энергии колебаний между всеми атомами, у которых равновесные длины связей в результате переноса электрона претерпевают заметные изменения:

$$E_{rhf} = \sum_i \left[ \frac{f_i(D)f_i(A)}{f_i(D) + f_i(A)} \right] (\Delta r_i)^2,$$

где  $\Delta r_i$  – разность между равновесными длинами связи донорного ( $D$ ) и акцепторного ( $A$ ) состояния, соответствующая  $i$ -му колебанию, а  $f_i$  – силовые константы для этого колебания. При оценке  $E_{rhf}$  требуется знание длин связи и силовых констант в реагирующих молекулах до и после электронного переноса. Для некоторых молекулярных систем, например  $Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_6^{3+} + Fe(H_2O)_6^{2+}$ , вклад внутрисферной энергии реорганизации  $E_{rhf} = 0.36$  эВ [110] может конкурировать со вкладом внешнесферной энергии  $E_r \cong 1.0$  эВ. Рисунок 1.2 дает наглядное представление о строении комплекса  $Fe(H_2O)_6^{2+}$ , и раскрывает понятие внутренней и внешней молекулярной сферы. Заметим, что молекулы воды прочно связанные с ионом железа формируют пространственную структуру близкую к сферической, остальные молекулы растворителя можно рассматривать как подвижные диполи окружающие эту сферу.

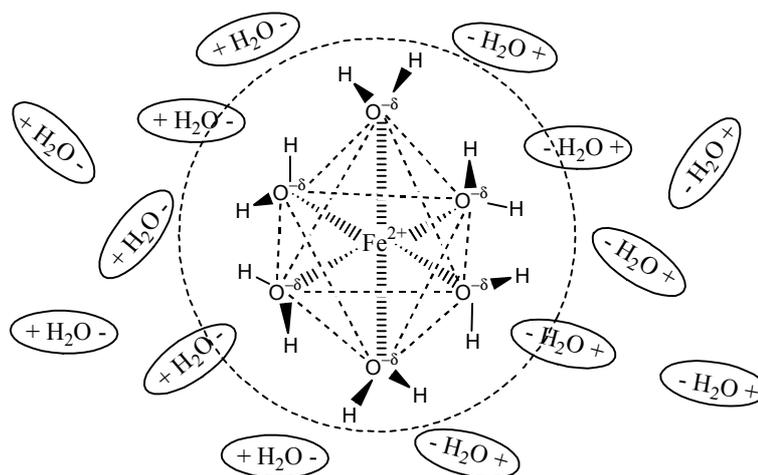


Рис. 1.2. Пример образования комплекса  $Fe(H_2O)_6^{2+}$ , за счет ассоциативных взаимодействий отрицательно заряженных атомов кислорода воды с положительно заряженным ионом железа.

Все что изображено внутри окружности, обведенной штрихованной линией, относится к внутрисферной реорганизации, а все что снаружи к внешнесферной. Важно подчеркнуть, что в полярных растворителях, энергия реорганизации внутренних степеней свободы часто оказывается меньше внешнесферной энергии реорганизации [110,111].

Для вычисления свободной энергии реакции  $\Delta G$  используют уравнение энергетического баланса [112-115]:

$$\Delta G = \Delta G_{\infty} + \xi \frac{e^2}{\epsilon_s r},$$

где  $\Delta G_{\infty} = E_{ox} - E_{red} - \Delta E$  – изменение свободной энергии при удалении реагентов на бесконечность,  $E_{ox}$  и  $E_{red}$  – окислительно-восстановительные потенциалы в заданном растворителе,  $\Delta E$  – энергия возбуждения,  $\xi$  – квадрат изменения заряда на доноре-акцепторе. Зависимость  $\Delta G$  от расстояния определяется кулоновским взаимодействием, но в сильных полярных растворителях этой зависимостью можно пренебречь.

$\Delta G$  может быть легко рассчитана на практике по схеме предложенной Веллером [115]. Следует отметить, интересную особенность, заключающуюся в том, что свободная энергия реакции оказывается линейно зависящей от напряженности внешнего электрического поля  $\Delta G(\vec{E}_{ext})$  и открывает удобную возможность исследования скорости электронного перехода от величины энергетического барьера [116].

Наименее удобным для экспериментальной оценки, по-видимому, является параметр  $V_{el}$ , характеризующий электронное взаимодействие между реагентами и продуктами реакции в переходном состоянии, и описывающий вероятность переноса. Количественно матричный элемент переноса может быть получен путем численных расчетов величины перекрытия электронных орбиталей, для заданных состояний донора и акцептора. Для качественных оценок обычно используется убывающая экспоненциальная

зависимость электронного взаимодействия от расстояния  $r$  между донором и акцептором:

$$V_{el} = V_{el0} \exp[-(\beta/2)r].$$

Эта зависимость вытекает непосредственно из простых теорий [117-119], основанных на туннелировании частицы через однородную среду представляемую эффективным одномерным прямоугольным барьером. Используя подобную зависимость можно говорить о неадиабатическом переносе электрона, в случае сильно удаленных друг от друга реакционных центров – сольватно-разделенная ионная пара, или использовать концепцию адиабатического переноса, в случае реакционных центров расположенных в пределах одной молекулы – контактная ионная пара.

В завершение следует сказать, что рассмотренные параметры являются статическими характеристиками системы: «реагенты + растворитель» и не раскрывают ее динамических аспектов, вследствие этого многие экспериментально наблюдаемые эффекты в реакциях переноса электрона, невозможно объяснить, ограничиваясь только тремя параметрами. Поэтому уже давно проводятся экспериментальные исследования релаксационных спектров растворителей [120-124], для того чтобы определить явный вид спектральной плотности и оценить динамические свойства системы. Одним из основных способов, позволяющих получить информацию о релаксационных спектрах, являются эксперименты по исследованию Стоксового сдвига [5].

## 1.6. Заключение и выводы.

Возвращаясь к цели поставленной в начале данной главы и основываясь на материале, изложенном в предыдущих пяти пунктах можно с большой долей уверенности сказать, что неравновесные эффекты главным образом проявляются в неэкспоненциальной кинетике реакций переноса электрона. Исследование влияния неравновесных эффектов на фотоиндуцированный перенос электрона в донорно-акцепторных комплексах

может быть проведено в рамках неадиабатической теории. Однако неадиабатическая теория переноса электрона имеет одно существенное ограничение, а именно узкую область применимости, лимитируемую малым значением матричного элемента электронного взаимодействия.

Величину электронного взаимодействия, с достаточной степенью точности невозможно определить экспериментально, вследствие чего ему может быть приписана роль свободного параметра. Тем не менее, большую часть экспериментально наблюдаемых явлений неадиабатическая квантовая теория объясняет на качественном уровне, и в некоторых простых случаях позволяет сформировать непротиворечивые представления о механизме реакции переноса электрона.

С другой стороны стохастическая концепция переноса электрона позволяет выходить за пределы применимости теории возмущений и обнаруживает режимы реакций, в которых результаты не зависят от величины матричного элемента электронного взаимодействия. Но в этом случае появляется другая величина, лимитирующая реакцию – это характерное время релаксации растворителя. Поскольку реальная система может характеризоваться несколькими временами релаксации, стохастическая теория обогащается значительным числом параметров, часто трудно измеримых экспериментально.

Из-за того, что величина электронного взаимодействия в рамках золотого правила Ферми и характерное время релаксации в стохастической теории являются лимитирующими параметрами, их незначительные изменения способны сильно влиять на константу скорости реакции. Вот почему существует необходимость развития теории, с учетом характеристик легко варьируемых эксперименте и оказывающих влияние на скорость переноса электрона. Одним из таких параметров является температура, однако, особенности процесса переноса электрона (как правило, в невязких растворителях) оказываются слабо чувствительными к ее незначительным изменениям, а в случае больших вариаций существует вероятность

необратимых преобразований в исследуемых системах, приводящих к разрушению химических соединений или к изменению фазового состояния вещества.

Современные методы лазерной спектроскопии оперируют целым набором параметров легко варьируемых на практике и способных оказывать заметное воздействие на скорость химических процессов чувствительных к лазерному излучению. Из этого набора следует выделить такие характеристики, как «чирп», частота и длительность импульса возбуждения. Поэтому построение теории, учитывающей новые возможности экспериментальной техники, несомненно, является актуальной и одной из значимых задач в теории фотоиндуцированных химических процессов.

## **Глава 2. Влияние параметров импульса возбуждения на приготовление начального состояния и динамику рекомбинации заряда для двухуровневой системы в рамках неравновесного золотого правила Ферми.**

### **2.1. Введение.**

В качестве объектов экспериментального исследования сверхбыстрых реакций переноса электрона, – протекающих быстрее релаксационных процессов в растворителе, обычно используются донорно-акцепторные комплексы (ДАК), возбуждаемые коротким лазерным импульсом [101] в состояние с переносом заряда. Применение TG (transient grating) техники, обладающей высокой чувствительностью [103, 104], дает возможность наблюдать в реальном времени за процессом рекомбинации заряда и регистрировать тонкие особенности в динамике населенности возбужденного состояния при вариации несущей частоты импульса возбуждения.

Донорно-акцепторные комплексы 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 многократно 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, удастся 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.

Цель этого раздела состоит в том, чтобы в рамках неравновесного золотого правила Ферми провести исследование влияния частоты и длительности импульса возбуждения на динамику рекомбинации заряда в ДАК и рассмотреть предельные случаи большой и малой длительности возбуждающего импульса. В пределе, когда длительность импульса много меньше характерного времени релаксации растворителя, получить явную зависимость координатного распределения ядерной подсистемы от параметров импульса в начальный момент после фотовозбуждения.

## 2.2. Модель.

Для описания процесса оптического возбуждения и последующей рекомбинации заряда в ДАКах используется модель двух электронных уровней, связанных между собой оператором электронного  $V_{el}$  и 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  $|1\rangle$  основное и возбужденное состояния, соответственно.

Гамильтониан записывается в диабатическом базисе по аналогии с гамильтонианом спин-бозонной системы:

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & V(t) \\ V^*(t) & H_2 \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

где

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2), \quad H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 (q_{\alpha} - q_{\alpha 0})^2) + \Delta G$$

являются колебательными гамильтонианами возбужденного и основного электронных состояний,  $V(t) = V_{el} + V_{op}(t)$ .

Оптический оператор взаимодействия выражается в виде

$$V_{op}(t) = V_0 \exp(-i\omega_e t - t^2 / \tau_e^2), \quad (2.2)$$

где  $\omega_e$  – несущая частота импульса возбуждения, а  $\tau_e$  – его длительность. Для упрощения используется приближение Кондона, то есть оператор  $V(t)$  не зависит от ядерных координат и импульсов.  $\Delta G$  – свободная энергия реакции рекомбинации заряда, а  $E_r = \sum_{\alpha} A_{\alpha}^2 / 2\omega_{\alpha}^2$  является энергией реорганизации,  $A_{\alpha} = \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha 0}$ ;  $q_{\alpha}$ ,  $p_{\alpha}$ ,  $\omega_{\alpha}$  и  $A_{\alpha}$  соответствуют нормированной на массу координате, импульсу, частоте и константе электронно-колебательного взаимодействия для  $\alpha$ -ой моды. В выбранной системе единиц  $\hbar = 1$ .

Временная эволюция системы описывается квантовым уравнением Лиувилля для матрицы плотности  $\rho$ ,

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]. \quad (2.3)$$

Используя представление:

$$\rho_{ik} = -e^{-iH_i t} \tilde{\rho}_{ik} e^{iH_k t}, \quad i, j = 1, 2 \quad (2.4)$$

из (2.4) получается система уравнений:

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}_{11}}{\partial t} = V(t)T(t)\tilde{\rho}_{21} - h.c., \quad (2.5)$$

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}_{12}}{\partial t} = V(t)T(t)\tilde{\rho}_{22} - V(t)\tilde{\rho}_{11}T(t), \quad (2.6)$$

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}_{21}}{\partial t} = V^*(t)T^+(t)\tilde{\rho}_{11} - V^*(t)\tilde{\rho}_{22}T^+(t), \quad (2.7)$$

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}_{22}}{\partial t} = V^*(t)T^+(t)\tilde{\rho}_{12} - h.c., \quad (2.8)$$

где

$h.c.$  – обозначает эрмитово сопряженные слагаемые,

$$T(t) = e^{iH_1 t} e^{-iH_2 t}. \quad (2.9)$$

Предполагается, что система изначально находится в основном электронном состоянии. Ядерная подсистема в основном состоянии в термодинамическом равновесии описывается матрицей плотности  $\rho_{ij} = (t \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$ , кроме  $\rho_{22}(t \rightarrow -\infty) \rightarrow \rho_{22}^{eq} = \exp(-\beta H_2) / \text{Tr} \exp(-\beta H_2)$ , где  $\beta = 1/k_B T$ .

Интегральные уравнения для диагональных матричных элементов могут быть получены из (2.5)-(2.8).

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{11}(t) = & - \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left\{ V(t_1) V^*(t_2) T(t_1) [T^+(t_2) \tilde{\rho}_{11}(t_2) \right. \\ & \left. - \tilde{\rho}_{22}(t_2) T^+(t_2)] + h.c. \right\}; \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{22}(t) = & \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left\{ V(t_1) V^*(t_2) [T^+(t_2) \tilde{\rho}_{11}(t_2) \right. \\ & \left. - \tilde{\rho}_{22}(t_2) T^+(t_2)] T(t_1) + h.c. \right\}. \end{aligned}$$

Система уравнений (2.10) может быть решена методом итераций. Это приводит к разложению матрицы плотности по степеням недиагонального электронного матричного элемента  $V(t)$ .

В этом случае, эволюция системы в процессе оптического возбуждения, в низшем порядке теории возмущений, описывается уравнением:

$$\rho_{11}(t) = - \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left\{ V_{op}(t_1) V_{op}^*(t_2) T(t_1 - t) \rho_{22}^{eq} T^+(t_2 - t) + h.c. \right\}. \quad (2.11)$$

Эволюция населенности основного состояния обусловленная рекомбинацией заряда описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{22}(t) = & V_{el}^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4 V_{op}(t_3) V_{op}^*(t_4) [G(t_1, t_2; t_3, t_4) \\ & + G(t_2, t_1; t_3, t_4) + G(t_1, t_2; t_4, t_3) + G(t_2, t_1; t_4, t_3)], \end{aligned} \quad (2.12)$$

где  $G(t_1, t_2; t_3, t_4) = T^+(t_1) T(t_3) \rho_{22}^{eq} T^+(t_4) T(t_2)$ .

Поскольку  $H_i$  описывают систему гармонических осцилляторов, для вычисления  $T^+(t)$  может быть использовано известное соотношение:

$$\begin{aligned} T^+(t) &= e^{-iH_1 t} e^{iH_2 t} \\ &= \exp(i\Delta G t) \exp\left(i \sum_{\alpha} a_{\alpha}(t) q_{\alpha}\right) \exp\left(i \sum_{\alpha} b_{\alpha}(t) p_{\alpha}\right) \exp\left(i \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t)\right), \end{aligned} \quad (2.13)$$

где  $a_{\alpha} = -\frac{A_{\alpha}}{\omega_{\alpha}} \sin \omega_{\alpha} t$ ,  $b_{\alpha} = \frac{A_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2} (1 - \cos \omega_{\alpha} t)$ ,  $c_{\alpha} = \frac{A_{\alpha}^2}{2\omega_{\alpha}^3} \sin \omega_{\alpha} t \cos \omega_{\alpha} t$ .

Затем уравнения (2.11) и (2.12) могут быть проинтегрированы.

### 2.3. Динамика рекомбинации заряда.

После интегрирования по всем координатам осцилляторов для функции  $TrG(t_1, t_2; t_3, t_4)$  можем записать:

$$TrG(t_1, t_2; t_3, t_4) = \exp\left\{-i(t_1 - t_2)\Delta G - i(t_3 - t_4)\Delta G + i\Phi(t_1, t_2; t_3, t_4) - F(t_1, t_2; t_3, t_4)\right\},$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(t_1, t_2; t_3, t_4) &= \sum \frac{A_{\alpha}^2}{2\omega_{\alpha}^3} \left[ -\sin \omega_{\alpha}(t_1 - t_2) + \sin \omega_{\alpha}(t_1 - t_3) + \sin \omega_{\alpha}(t_1 - t_4) \right. \\ &\quad \left. - \sin \omega_{\alpha}(t_2 - t_3) - \sin \omega_{\alpha}(t_2 - t_4) + \sin \omega_{\alpha}(t_3 - t_4) \right], \\ F(t_1, t_2; t_3, t_4) &= \sum \frac{A_{\alpha}^2}{2\omega_{\alpha}^3} \operatorname{cth} \frac{\beta \omega_{\alpha}}{2} \left[ 2 - \cos \omega_{\alpha}(t_1 - t_2) + \cos \omega_{\alpha}(t_1 - t_3) - \cos \omega_{\alpha}(t_1 - t_4) \right. \\ &\quad \left. - \cos \omega_{\alpha}(t_2 - t_3) + \cos \omega_{\alpha}(t_2 - t_4) - \cos \omega_{\alpha}(t_3 - t_4) \right]. \end{aligned}$$

В пределе высоких температур, для дебаевской спектральной плотности  $J(\omega) = \sum_i \frac{2E_{ri}\omega\tau_i}{1 + \omega^2\tau_i^2}$ , вероятность переноса электрона из возбужденного состояния в основное описывается уравнением:

$$\begin{aligned} W_2(t) &= Tr\rho_{22}(t) \\ &= V_0^2 V_{el}^2 2 \operatorname{Re} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4 [G_1(t_1, t_2, t_3, t_4) + G_2(t_1, t_2, t_3, t_4)], \end{aligned} \quad (2.14)$$

где  $G_1(t_1, t_2, t_3, t_4) = \exp\left\{-i\Delta G(t_1 - t_2) - i(\omega_e + \Delta G)(t_3 - t_4) - \frac{t_3^2 + t_4^2}{\tau_e^2}\right\}$

$$\begin{aligned}
& \times \prod_i \exp \left\{ i E_{ri} \tau_i \left( e^{-\frac{t_1-t_2}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_1-t_3}{\tau_i}} + e^{-\frac{t_2-t_3}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_1-t_4}{\tau_i}} + e^{-\frac{t_2-t_4}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_3-t_4}{\tau_i}} \right) \right\} \\
& \times \exp \left\{ E_{ri} k_B T \tau_i^2 \left( 2 - \frac{t_1-t_2+t_3-t_4}{\tau_i} - e^{-\frac{t_1-t_2}{\tau_i}} + e^{-\frac{t_1-t_3}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_2-t_3}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_1-t_4}{\tau_i}} + e^{-\frac{t_2-t_4}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_3-t_4}{\tau_i}} \right) \right\} \\
G_2(t_1, t_2, t_3, t_4) &= \exp \left\{ i \Delta G (t_1 - t_2) - i (\omega_e + \Delta G) (t_3 - t_4) - \frac{t_3^2 + t_4^2}{\tau_e^2} \right\} \\
& \times \prod_i \exp \left\{ i E_{ri} \tau_i \left( 2 - e^{-\frac{t_1-t_2}{\tau_i}} + e^{-\frac{t_1-t_3}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_2-t_3}{\tau_i}} + e^{-\frac{t_1-t_4}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_2-t_4}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_3-t_4}{\tau_i}} \right) \right\} \\
& \times \exp \left\{ E_{ri} k_B T \tau_i^2 \left( 2 - \frac{t_1-t_2+t_3-t_4}{\tau_i} - e^{-\frac{t_1-t_2}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_1-t_3}{\tau_i}} + e^{-\frac{t_2-t_3}{\tau_i}} + e^{-\frac{t_1-t_4}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_2-t_4}{\tau_i}} - e^{-\frac{t_3-t_4}{\tau_i}} \right) \right\}
\end{aligned}$$

Уравнение (2.14) представляет общее решение задачи в рамках теории возмущений, для случая нескольких дебаевских мод. Необходимо отметить, что уравнение (2.14) описывает реакцию рекомбинации заряда, не только после фотовозбуждения, но и в течение действия импульса.

Зависимость  $W_2(t)$  может быть построена численно путем прямого интегрирования уравнения (2.14). Для вычисления таких многомерных интегралов использовался метод «Квази-Монте-Карло» пакета программ «Математика». Благодаря тому, что подынтегральная функция обладает симметрией, интегрирование проводилось следующим образом:

$$W_2(t) \approx V_0^2 V_{el}^2 2 \operatorname{Re} \int_{-\xi}^t dt_1 \int_{t_1-\xi}^{t_1} dt_2 \int_{-\xi}^{t_2} dt_3 \int_{t_3-\xi}^{t_3} dt_4 [G_1(t_1, t_2, t_3, t_4) + G_2(t_1, t_2, t_3, t_4)],$$

где  $\xi = 3\tau_e$ . Тем не менее, численные расчеты являются трудоемкими, и с достаточной степенью точности могут быть выполнены лишь для небольшого временного интервала  $t \sim 3\tau_L$ .

Чтобы преодолеть эти ограничения, можно воспользоваться коротковременным приближением и разложить экспоненты в уравнении

(2.14) по переменным  $t_3, t_4$  и  $t_1 - t_2$  до первого неисчезающего порядка. В этом случае, функции  $G_1(t_1, t_2, t_3, t_4)$  и  $G_2(t_1, t_2, t_3, t_4)$  значительно упрощаются:

$$\begin{aligned} G_1(t_1, t_2, t_3, t_4) &= G_2(t_2, t_1, t_3, t_4) \\ &= \exp\left\{-i\Delta G(t_1 - t_2) - i(\omega_e + \Delta G)(t_3 - t_4) - \frac{t_3^2 + t_4^2}{\tau_e^2}\right\} \\ &\times \exp\{-iE_r[1 - 2X(t_1)(t_1 - t_2)] + iE_r(t_3 - t_4)\} \\ &\times \exp\{E_r k_B T[(t_1 - t_2)^2 + (t_3 - t_4)^2 - 2X(t_1)(t_1 - t_2)(t_3 - t_4)]\}. \end{aligned}$$

Теперь интеграл (2.14) легко интегрируется по переменным  $t_3, t_4$  и  $t_1 - t_2$ , и динамика населенности запишется в виде:

$$W_2(t) = W_1 - \left[1 - \int_0^t dt_1 k_{20}(t_1) + \dots\right] W_1 \cong \left[1 - \exp\left\{-\int_0^t dt_1 k_{20}(t_1)\right\}\right] W_1, \quad (2.15)$$

где 
$$W_1 = \frac{\pi V_0^2 \tau_e}{\sigma_0} \exp\left[-\frac{(\delta\omega_e)^2}{2\sigma_0^2}\right], \quad (2.16)$$

$$k_{20}(t) = V_{el}^2 \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma(t)} \exp\left\{-\frac{[Q^* - Q(t)]^2}{2\sigma^2(t)}\right\}, \quad (2.17)$$

$W_1$  – вероятность возбуждения донорно-акцепторного комплекса,  $k_{20}$  – зависящая от времени «константа скорости» рекомбинации заряда. Величины в уравнении (2.17) имеют простой физический смысл:  $Q^* = \Delta G + E_r$  – точка пересечения адиабатических термов;  $Q(t) = 2E_r(1 + k_B T \delta\omega_e / \sigma_0^2)X(t)$  – координата максимума волнового пакета;  $\delta\omega_e = \omega_e + \Delta G - E_r$ ,  $\sigma^2(t) = 2E_r k_B T(1 - 2E_r k_B T X^2(t) / \sigma_0^2)$  – дисперсия волнового пакета;  $\sigma_0^2 = 2E_r k_B T + \tau_e^{-2}$ ;  $X(t) = E_r^{-1} \sum_{i=1}^M E_{ri} \exp\{-t/\tau_i\}$  – релаксационная 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  $\tau_i$ .

Очевидно, что вычисление одномерного интеграла в уравнении (2.15) намного проще трудоемкого вычисления многомерного интеграла (2.14). Но применимость приближения, используемого при выводе уравнения (2.15), требует, чтобы вероятность рекомбинации заряда в течение действия импульса возбуждения была малой, то есть  $k_{20}(t)\tau_e \ll 1$  для  $t \leq \tau_e$ , что удовлетворительно выполняется, если длительность импульса много меньше характерного времени релаксации растворителя. На рисунках 2.1А и 2.1В показаны динамика вероятности обратного переноса электрона, рассчитанная по формулам (2.14) (сплошные линии) и (2.15) (штрихованные линии), при условии применимости коротковременного приближения –  $\tau_e \ll \tau_L$  (Рис. 2.1А) и для случая –  $\tau_e > \tau_L$  (Рис. 2.1В).

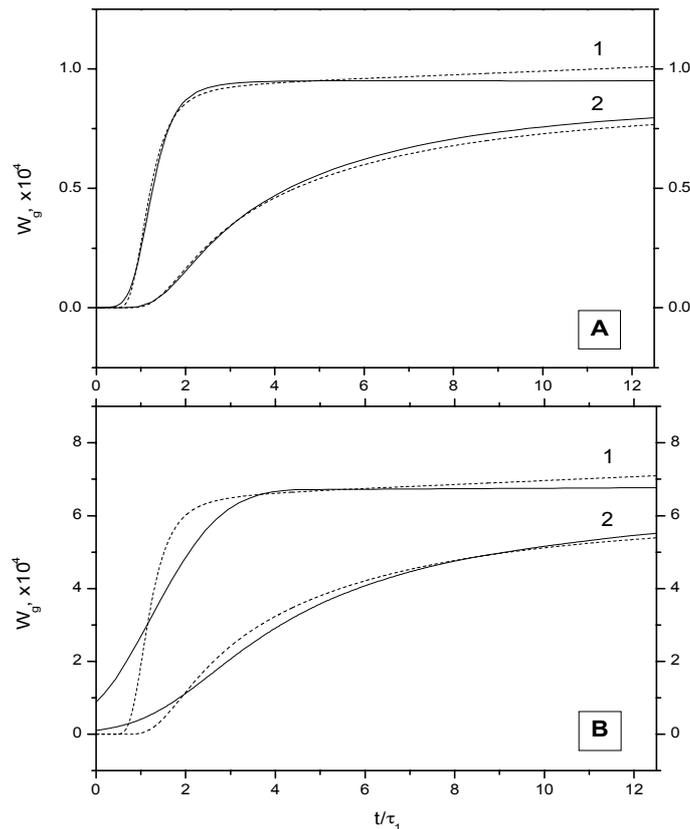


Рис. 2.1. Зависящая от времени вероятность перехода  $W_2(t)$ , сплошная линия ур. (2.14), штрихованная линия ур. (2.15). Параметры вычислений следующие:  $T = 300$  К,  $\tau_e = 30$  фс (А), 210 фс (В);  $\tau_1 = 100$  фс,  $\tau_2 = 1$  пс;  $E_r = 1.0$  эВ (1),  $E_{r1} = 0.7$  эВ,  $E_{r2} = 0.3$  эВ (2);  $\Delta G = -0.3$  эВ;  $V_{el} = V_0 = 0.003$  эВ (1), 0.002 эВ (2).

Как видно из рисунка 2.1А в начальный момент рекомбинации заряда наблюдается хорошее согласие результатов полученных по формулам (2.14) и (2.15), что подтверждает обоснованность применения коротковременного приближения. Если длительность импульса превышает время релаксации моды растворителя (линия 1 на рис. 2.1В), заметны различия зависимостей  $W_2(t)$  для уравнений (2.14) и (2.15), особенно за время действия импульса возбуждения. Когда растворитель характеризуется двумя временами релаксации, причем только одно из времен релаксации заметно меньше длительности импульса (линия 2 на рис. 2.1В), различия оказываются относительно небольшими.

Очевидно, что благодаря неравновесным начальным условиям, учитываемых формулами (2.14) и (2.15), во всех представленных случаях наблюдается неэкспоненциальная кинетика реакции рекомбинации заряда. Динамика нормированной населенности возбужденного состояния ДАК описывается уравнением:

$$P_e(t) = 1 - W_2(t)/W_1.$$

Если несущая частота импульса возбуждения не изменяется со временем («нечирпированный» импульс), то для количественных оценок влияния частоты импульса на динамику рекомбинации заряда может быть использована, получаемая из (2.15) и независящая от времени, эффективная константа скорости:

$$k_{eff}^{-1} = \int_0^{t_0} P_e(t_1) dt_1, \quad (2.18)$$

где  $t_0$  - время, за которое начальная населенность возбужденного состояния уменьшается в сто раз. Очевидно, что для интервала  $t_0 \gg \tau_L$ , формула (2.14) требует значительных временных затрат при численном интегрировании, но она может быть полезна при исследовании динамики рекомбинации заряда в начальный момент времени, а также в случае «чирпированного» импульса фотовозбуждения.

Для количественных оценок спектрального эффекта используется следующее соотношение:

$$\phi = \frac{k_{eff}(\omega_e^+) - k_{eff}(\omega_e^-)}{k_{eff}(\omega_e^-)}, \quad (2.19)$$

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. Следует отметить, что площади под сплошной и штрихованной кривыми на рис. 2.1 одинаковы, то есть эффективные константы скорости вычисляемые с применением (2.14) и (2.15) оказываются равными. Это значит, что расчет спектрального эффекта с использованием формулы (2.15) должен давать хорошую точность для импульса длительностью до  $3\tau_L$ ,  $\tau_L$  – медленное время релаксации.

Спектральный эффект может быть как положительным – эффективная константа скорости увеличивается с ростом несущей частоты импульса возбуждения, так и отрицательным – при увеличении несущей частоты импульса возбуждения скорость уменьшается.

На рисунке 2.2 в качестве примера представлена зависимость спектрального эффекта от величины матричного элемента электронного взаимодействия  $V_{el}$ . В области низкой экзотермичности (кривые 1-3) спектральный эффект при увеличении  $V_{el}$  достигает максимума, а затем резко падает и становится отрицательным. В области высокой экзотермичности (кривая 4) положительного спектрального эффекта практически не наблюдается, а в инвертированной области (кривая 5) спектральный эффект всегда отрицателен. Следует отметить, что на границе применимости теории возмущений ( $V_{el} \approx 0.003$  эВ) положительный спектральный эффект, предсказываемый для реакции рекомбинации с низкой экзотермичностью, значительно превышает по абсолютной величине отрицательный спектральный эффект, предсказываемый для реакции, протекающей в инвертированной области. Причем с увеличением  $V_{el}$

превышение становится многократным, то есть наиболее интересные результаты лежат за пределами применимости теории возмущений.

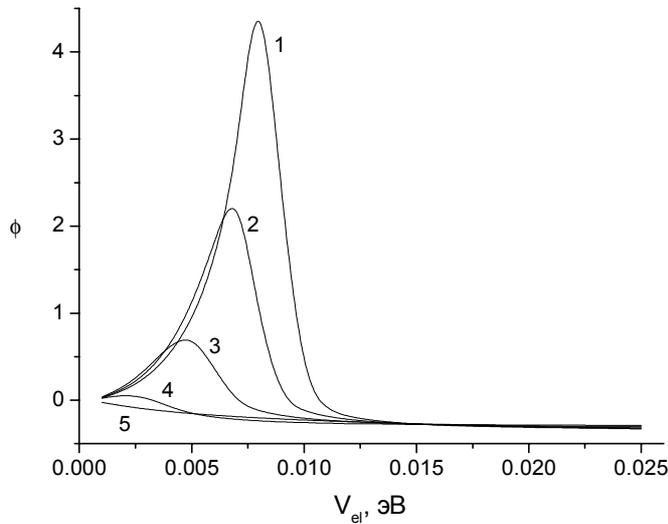


Рис. 2.2. Спектральный эффект  $\phi$  как функция электронного взаимодействия  $V_{el}$ . Параметры модели следующие:  $T = 300$  К,  $\tau_e = 50$  фс,  $\tau_1 = 500$  фс,  $\tau_2 = 10$  пс,  $E_{r1} = 0.7$ ,  $E_{r2} = 0.3$  эВ,  $\Delta G = -0.25$  эВ (1),  $-0.3$  (2),  $-0.4$  (3),  $-0.6$  (4),  $-1.2$  (5).

Следует подчеркнуть, что знак и величина спектрального эффекта зависят также от энергии реорганизации среды, свободной энергии реакции и релаксационных характеристик растворителя. Анализ уравнения (2.17) для нескольких дебаевских мод с сильно различающимися временами релаксации показал, что максимум положительного спектрального эффекта наблюдается в области значений  $\Delta G$ , удовлетворяющих условию:

$$Q^* - Q(t^*) = \Delta G + E_r - 2E_r X(t^*) = 0. \quad (2.20)$$

где  $X(t^*) \approx \sum_{i \neq 1} x_i = 1 - E_{r1} / E_r$ ,  $t^*$  – время движения волнового пакета, сформированного на частоте максимума полосы поглощения  $\omega_e = E_r - \Delta G$ , удовлетворяющее условию  $\tau_{i \neq 1} \gg t^* > \tau_1$ ,  $\tau_1$  – время релаксации быстрой моды растворителя,  $\tau_{i \neq 1}$  – время релаксации более медленных мод;  $E_{r1}$  – энергия реорганизации быстрой моды. После подстановки  $X(t^*)$  в уравнение (2.20) может быть получено следующее условие максимума эффекта:

$$-\Delta G = E_{r1} - E_{r2}. \quad (2.21)$$

В случае одной дебаевской моды предсказывается только отрицательный спектральный эффект, механизм которого также может быть понят из анализа уравнения (2.17). Если в уравнении (2.17) положить  $t = 0$ , то получится выражение, в котором  $Q(0)$  характеризует начальное положение волнового пакета на поверхности возбужденного состояния. Поскольку  $Q(0)$  зависит от частоты и длительности импульса возбуждения, из уравнения следует что, чем больше несущая частота импульса возбуждения, тем дальше от точки пересечения термов расположен начальный волновой пакет. Это приводит к тому, что эффективная скорость рекомбинации заряда уменьшается при увеличении несущей частоты импульса возбуждения.

Другими словами, механизм отрицательного спектрального эффекта обусловлен временной задержкой  $\Delta t$ , связанной с движением волнового пакета сформированного на частоте  $\omega_e^+$  от своего начального положения (номер 3, на рис. 2.3), до начального положения пакета сформированного на частоте  $\omega_e^-$  (номер 1, на рис. 2.3). Величина отрицательного спектрального эффекта оказывается пропорциональной временной задержке  $\Delta t$  и обратно пропорциональной полному времени реакции  $t_0(\omega_e^+)$  для пакета, сформированного на большей частоте. 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.

#### **2.4. Приведенная матрица плотности возбужденного состояния.**

Для детального описания динамики волнового пакета на поверхности возбужденного состояния необходимо ввести координату реакции и вычислить приведенную матрицу плотности. Для этого слагаемые с  $T$  exр в уравнении (2.10) необходимо записать в координатном представлении:

$$\begin{aligned}
\langle q | T(t_1 - t) \rho_{22}^{eq} T^+(t_2 - t) | q \rangle &= e^{-i\Delta G(t_1 - t_2)} \prod_{\alpha} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha}}{\pi} \operatorname{th} \frac{\beta \omega_{\alpha}}{2}} \exp \{ i [c_{\alpha}(t - t_1) \\
&\quad - c_{\alpha}(t - t_2)] + i [a_{\alpha}(t - t_1) - a_{\alpha}(t - t_2)] q_{\alpha} \} \\
&\times \exp \left\{ -\frac{\omega_{\alpha}}{4} \operatorname{th} \frac{\beta \omega_{\alpha}}{2} \left( 2q_{\alpha} + b_{\alpha}(t - t_1) + b_{\alpha}(t - t_2) - \frac{2A_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2} \right)^2 \right. \\
&\quad \left. - \frac{\omega_{\alpha}}{4} \operatorname{cth} \frac{\beta \omega_{\alpha}}{2} (b_{\alpha}(t - t_1) - b_{\alpha}(t - t_2))^2 \right\}, \tag{2.22}
\end{aligned}$$

где начальная равновесная матрица плотности имеет вид:

$$\begin{aligned}
\langle q | \rho_{22}^{eq} | q' \rangle &= \prod_{\alpha} \sqrt{\frac{\omega_{\alpha}}{\pi} \operatorname{th} \frac{\beta \omega_{\alpha}}{2}} \\
&\times \exp \left\{ -\frac{\omega_{\alpha}}{4} \left[ \operatorname{cth} \frac{\beta \omega_{\alpha}}{2} (q_{\alpha} - q'_{\alpha}) + \operatorname{th} \frac{\beta \omega_{\alpha}}{2} \left( q_{\alpha} + q'_{\alpha} - \frac{2A_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2} \right)^2 \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Для дальнейших вычислений были сделаны следующие предположения: 1) лазерный импульс достаточно короткий, так что для всех  $\alpha$  выполняется неравенство  $\omega_{\alpha} \tau_e \ll 1$ ; 2) температура высокая,  $\beta \omega_{\alpha} \ll 1$ ; 3) рассматривается временной интервал  $t \sim \tau_e$ . Это значит, что функции в уравнении (2.22) могут быть разложены в ряд:  $\sin \omega_{\alpha}(t - t_i) \approx \omega_{\alpha}(t - t_i)$ ,  $\cos \omega_{\alpha}(t - t_i) \approx 1 - (\omega_{\alpha}(t - t_i))^2 / 2$ ,  $i = 1, 2$ , и  $\operatorname{th} \beta \omega_{\alpha} / 2 \approx \beta \omega_{\alpha} / 2$ . Более того, слагаемое с  $\operatorname{cth} \beta \omega_{\alpha} / 2$  в уравнении (2.22) исчезает. Слагаемое, зависящее от температуры, обозначается как:

$$R = \frac{\beta}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 [q_{\alpha} - f_{\alpha}]^2,$$

где  $f_{\alpha} = A_{\alpha} / \omega_{\alpha}^2 - (b_{\alpha}(t - t_1) + b_{\alpha}(t - t_2)) / 2$ .

Чтобы ввести координату реакции, необходимо выполнить ортогональное преобразование:

$$y_i = \sum_{\alpha} B_{i\alpha} q_{\alpha}, \quad \sum_{\alpha} B_{i\alpha} B_{j\alpha} = \delta_{ij},$$

где  $B_{i\alpha} = A_\alpha / \lambda$  и  $\lambda^2 = \sum_\alpha A_\alpha^2$ . Координата реакции по определению, есть величина  $Q = \lambda y_1$ . Преобразование становится однозначно определенным, если наложить дополнительные условия:

$$\sum_\alpha \omega_\alpha^2 B_{i\alpha} B_{j\alpha} = \Omega_i^2 \delta_{ij}, \quad i, j \neq 1.$$

Это приводит к выражению

$$R = \frac{\beta}{2} \left\{ \sum_i \Omega_i^2 \left( y_i + \frac{D_i y_1 - F_i}{\Omega_i^2} \right)^2 + \Omega_1^2 y_1^2 + \left[ \sum_i \frac{D_i F_i}{\Omega_i^2} - \frac{1}{\lambda} \sum_\alpha \omega_\alpha^2 A_\alpha f_\alpha \right] y_1 - \sum_i \frac{F_i^2}{\Omega_i^2} \right\},$$

$$\text{где } D_i = \frac{1}{\lambda} \sum_\alpha \omega_\alpha^2 A_\alpha B_{i\alpha}, \quad F_i = \sum_\alpha \omega_\alpha^2 f_\alpha B_{i\alpha}, \quad \Omega_1^2 = \frac{\lambda}{2E_r}.$$

Используя приближение коротких времен,

$$f_\alpha \approx A_\alpha / \omega_\alpha^2 - (A_\alpha / 4) \varepsilon(t, t_1, t_2),$$

где  $\varepsilon(t, t_1, t_2) = (t - t_1)^2 + (t - t_2)^2$ , можно выполнить интегрирование по всем координатам, исключая координату реакции, так что диагональный элемент матрицы плотности для возбужденного электронного состояния запишется в виде:

$$\begin{aligned} \langle Q | T(t_1 - t) \rho_{22}^{eq} T^+(t_2 - t) | Q \rangle &= Z^{-1} \exp\{-i(\Delta G - E_r - \tilde{Q})(t_1 - t_2)\} \\ &\times \exp\left\{-\frac{\beta}{2} \left[ \frac{\tilde{Q}^2}{2E_r} + \frac{\lambda^2 \varepsilon(t, t_1, t_2)}{4E_r} \tilde{Q} \right]\right\}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

где  $\tilde{Q} = Q - 2E_r$ ,  $Z$  – нормировочный множитель, при выводе (2.23) было использовано равенство:

$$\sum_{i, j \neq 1} \frac{B_{i\alpha} B_{j\alpha}}{\Omega_i^2} A_\alpha \omega_\alpha^2 A_\beta \omega_\beta^2 = \sum_\alpha A_\alpha^2 \omega_\alpha^2 - \frac{\lambda^2}{2E_r}.$$

Для дебаевской спектральной плотности, интеграл

$$\lambda^2 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \omega J(\omega) d\omega$$

расходится на верхнем пределе, поэтому применяется обрезание частот при значении  $\omega_c$ . В пределе  $\omega_c \tau_L \gg 1$ , получается  $\lambda^2 \approx 2E_r \omega_c / \tau_L$ .

Подставляя (2.23) в (2.11) и предполагая, что выполняется следующее неравенство:

$$\frac{\omega_c \tau_e^2}{\tau_L} \frac{|\bar{Q}|}{4k_B T} \ll 1, \quad (2.24)$$

окончательно для диагонального элемента матрицы плотности получим:

$$\rho_{11}(Q,0) = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{(Q - \bar{Q})^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (2.25)$$

где  $\sigma^2 = (\tau_e^2 + \tau_b^2)^{-1}$ ,  $\tau_b^2 = 1/(2E_r k_B T)$ ,  $\bar{Q} = 2E_r + \delta\omega_e \sigma^2 \tau_e^2$ ,  $\delta\omega_e = \omega_e + \Delta G - E_r$ .

Этот результат легко может быть обобщен на модели, включающие несколько дебаевских мод

$$\rho_{11}(\bar{Q},0) = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{(\delta\omega_e - \sum_i \bar{Q}_i)^2 \tau_e^2}{2} - \sum_i \frac{\bar{Q}_i^2}{4E_{ri} k_B T} \right\}, \quad (2.26)$$

где  $\bar{Q} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_s)$ ,  $\bar{Q}_i = Q_i - 2E_{ri}$ ,  $E_{ri}$  – энергия реорганизации  $i$ -ой моды со временем релаксации  $\tau_i$ .

Из уравнения (2.26) следует, что начальное положение максимума волнового пакета определяется величиной:

$$\bar{Q}_i = 2E_{ri} \left( 1 + \frac{\delta\omega_e \tau_e^2 \sigma^2}{2E_r} \right), \quad (2.27)$$

где  $\sigma$  величина, определенная в уравнении (2.25), является дисперсией начального распределения в направлении перпендикулярном линии пересечения термов,  $E_r = \sum E_{ri}$ . Распределение вдоль линии пересечения термов является термическим. Для энергии реорганизации в 1 эВ, при комнатной температуре и длительности импульса порядка десятка фемтосекунд, выполняется неравенство  $\tau_e \gg \tau_b$ . В этом случае уравнение (2.27) может быть переписано в более простой форме:

$$\bar{Q}_i = 2E_{ri} \left( 1 + \frac{\delta\omega_e}{2E_r} \right). \quad (2.28)$$

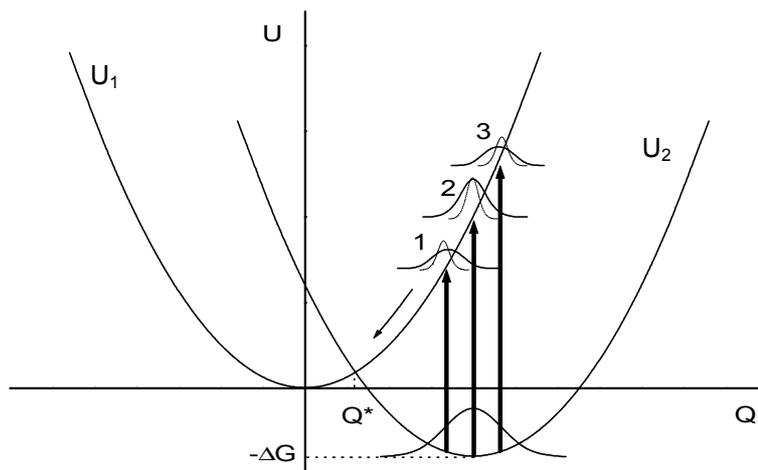


Рис. 2.3. Адиабатические кривые свободной энергии изображают основное  $U_2 = \frac{(Q-2E_r)^2}{4E_r} + \Delta G$  и возбужденное  $U_1 = \frac{Q^2}{4E_r}$  электронные состояния. Начальный волновой пакет соответствует равновесному распределению ядерной подсистемы в основном состоянии. Стрелки представляют оптическое возбуждение системы. Цифрами 1,2,3 обозначены волновые пакеты, формируемые на частоте  $\omega_e^-$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e^+$ , соответственно.

Для указанных выше параметров, полученное координатное распределение ядерной подсистемы (волновой пакет) в возбужденном состоянии отличается от начального равновесного распределения Больцмана, что наглядно изображено на рис. 2.3 (цифры 1,2,3), при этом влияние несущей частоты импульса на положение максимума волнового пакета оказывается существенным. Из последнего уравнения легко оценить сдвиг максимума волнового пакета при вариации несущей частоты импульса возбуждения. В случае очень малой длительности, спектральная ширина импульса возбуждения может оказаться больше термической ширины равновесного распределения. В этом пределе ( $\tau_e \ll \tau_b$ ) исчезает влияние несущей частоты импульса возбуждения на начальное положение волнового пакета и кинетику рекомбинации заряда.

Параметрами, определяющими степень неравновесности начального возбужденного состояния, являются ширина и положение максимума волнового пакета в момент завершения действия импульса. Таким образом, кинетика реакции рекомбинации заряда оказывается чувствительной к вариации тех характеристик лазерного импульса, которые связаны именно с этими величинами.

## 2.4. Выводы.

1. Показано, что динамика рекомбинации заряда, рассчитанная в рамках приближения короткого импульса (длительность импульса много меньше характерного времени релаксации растворителя), хорошо аппроксимирует эффективную константу скорости и для импульсов длительностью в несколько раз превышающей характерные времена релаксации растворителя.

2. В рамках неравновесного золотого правила Ферми предсказано появление спектрального эффекта разных знаков, при условии, что растворитель характеризуется двумя модами с сильно различающимися временами релаксации.

3. Определено условие, при которых положительный спектральный эффект максимален, в случае двух мод растворителя с сильно различающимися временами релаксации  $\tau_1 \ll \tau_2$ , условие имеет вид  $\Delta G = E_{r1} - E_{r2}$ .

4. На границе применимости теории возмущений, максимум положительного спектрального эффекта, превышает максимум абсолютной величины отрицательного спектрального эффекта.

5. Состояние колебательной подсистемы ДАК после возбуждения коротким лазерным импульсом является когерентным. Волновой пакет, соответствующий этому состоянию, формируется узким по ширине, а его максимум локализован далеко от минимума терма. Положение максимума и ширина чувствительны к изменению спектральных характеристик импульса.

## **Глава 3. Стохастическое моделирование сверхбыстрой рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах.**

### **Влияние несущей частоты импульса возбуждения на динамику процесса.**

#### **3.1. Введение.**

Оптическое возбуждение молекулы коротким лазерным импульсом приводит к неравновесной населенности колебательного состояния на верхнем терме поверхности свободной энергии. Неравновесность колебательных степеней свободы может оказывать существенное влияние на динамику и скорость переноса электрона в том случае, если характерное время распада возбужденного состояния меньше либо сравнимо со временем ядерной релаксации.

Расчет в рамках золотого правила Ферми приведенной матрицы плотности для ядерной подсистемы в возбужденном состоянии показывает, что за время действия импульса на поверхности свободной энергии возбужденного состояния формируется узкий волновой пакет, локализованный далеко от минимума терма, то есть формируемое коротким лазерным импульсом состояние является когерентным.

Измерения с применением современной техники демонстрируют наличие колебательной когерентности в молекулярных системах возбуждаемых коротким лазерным импульсом, которая проявляется в сложной динамике и неэкспоненциальной кинетике реакций переноса электрона [125-129]. Большое количество теоретических работ посвящено исследованию влияния неравновесных начальных условий, а следовательно, и колебательной когерентности, при описании зависящей от времени флюоресценции [130-133], и в реакциях связанных с переносом электрона [45-49, 58-69, 89].

Целью этой главы является исследование влияния характеристик импульса возбуждения на скорость рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах, как в случае малого электронного взаимодействия, так и в режиме реакции контролируемой средой. При этом необходимо определить величину спектрального эффекта для обратимой и необратимой реакции переноса электрона; провести сравнение спектрального эффекта, в случае когерентного и некогерентного начального волнового пакета; выявить условия для наблюдения предельных значений величины спектрального эффекта.

### **3.2. Модель.**

После возбуждения полосы с переносом заряда донорно-акцепторная пара в возбужденном состоянии образует конфигурацию по своим физическим свойствам близкую к конфигурации контактно-ионной пары. Контактно-ионная пара может либо распадаться с образованием свободных ионов, либо в результате переноса электрона рекомбинировать в основное состояние ДАК. Учитывая, что характерное время выхода свободных ионов лежит в области  $10^{-9} - 10^{-10}$  с, для сверхбыстрого процесса рекомбинации, протекающего в фемтосекундной либо прилегающей пикосекундной области, основным каналом деактивирующим контактную ионную пару является рекомбинация [20, 21, 88-105]. Далее процесс образования свободных ионов при моделировании реакции рекомбинации заряда не учитывается.

Рассматривая неадиабатические реакции и полагая, что электронный переход возможен только в случае, когда энергии возбужденного и основного состояния близки, можно использовать понятие области пересечения термов (ОПТ) для обозначения такой ядерной конфигурации системы.

В общем, для системы, находящейся в возбужденном состоянии, можно выделить два пути достижения ОПТ. Если ядерная подсистема изначально находится в статистическом равновесии, то ОПТ будет

достигаться через термическую активацию, так называемый термический перенос электрона. Другая ситуация наблюдается, когда начальное ядерное состояние оказывается неравновесным. В этом случае ОПТ может быть достигнута во время ядерной релаксации и динамика электронного перехода оказывается чувствительной к динамическим свойствам растворителя, что ведет к появлению новых феноменов, которые исследуются в этой главе.

В рамках стохастического подхода рекомбинация заряда в ДАКах рассматривается, как задача о диффузионной динамике на двух пересекающихся параболических термах [51]. Модель включает основное  $|2\rangle$  и первое возбужденное  $|1\rangle$  электронные состояния комплекса, которые связаны оптически посредством ненулевого дипольного момента перехода  $\vec{d}$ , и неоптически через матричный элемент электронного взаимодействия  $V_{el}$ . Предполагается, что верхние возбужденные уровни не участвуют в электронном переходе. Это накладывает некоторые ограничения на спектр поглощения ДАКов и на спектральные характеристики возбуждающего импульса.

Перед оптическим возбуждением электронная подсистема находится в основном состоянии, а ядерная подсистема в термическом равновесии и может быть описана распределением Больцмана по координатам в фазовом пространстве. Короткий лазерный импульс создает волновой пакет на поверхности свободной энергии возбужденного состояния. Форма начального волнового пакета определяется характеристиками импульса возбуждения. После приготовления волновой пакет стремится занять новое равновесное положение в процессе релаксации ядерной подсистемы, проходя через ОПТ, где происходит рекомбинация заряда.

Рассматриваемые электронные переходы взаимодействуют, как с высокочастотными внутримолекулярными колебаниями комплекса, так и с ядерными степенями свободы растворителя. Оптические импульсы, используемые в эксперименте, имеют длительность порядка 50 – 100 фс, и их спектральная ширина существенно меньше ширины полосы поглощения с

переносом заряда ДАК. Поскольку спектральная ширина импульса меньше энергии высокочастотных колебательных квантов, после фотовозбуждения высокочастотные степени свободы появляются либо в одном стационарном состоянии, либо в некогерентной смеси стационарных состояний. Известно, что время релаксации высокочастотных колебаний в больших органических молекулах, которое обусловлено внутримолекулярным перераспределением колебательной энергии,  $\tau_{rv}$  порядка 50 фс [134]. Для процесса рекомбинации заряда с характерными временными масштабами больше чем  $\tau_{rv}$ , влияние внутримолекулярных колебаний на величину спектрального эффекта не должно быть значительным, что подтверждается результатами, полученными в рамках нестационарной теории возмущений [50]. По этой причине, и для того, чтобы прояснить механизм спектрального эффекта, обусловленный растворителем, здесь исследуется модель, которая не включает высокочастотных колебаний. Тем не менее для полноты описания спектрального эффекта необходимость учета этих колебаний не вызывает сомнений.

Динамика диффузионного процесса может быть описана в терминах координаты реакции  $Q(t)$  с функцией автокорреляции  $\Delta(t) = \langle Q(t)Q(0) \rangle$  [51]. В реальных системах функция автокорреляции имеет довольно сложную структуру, но как отмечалось в [86] функция автокорреляции может быть удовлетворительно аппроксимирована суммой нескольких экспонент:

$$\Delta(t) = \sum_i \Delta_i(t), \quad \Delta_i(t) = \Delta(0)\delta_i \exp(-t/\tau_i),$$

где  $\sum_i \delta_i = 1$ . Это позволяет выразить обобщенную координату  $Q(t)$  в виде суммы статистически независимых переменных  $Q_i(t)$ , каждая из них соответствует Марковскому случайному процессу характеризуемому экспоненциальной функцией автокорреляции со временем корреляции  $\tau_i$  и дисперсией  $\Delta_i(0) = 2E_r k_B T \delta_i = 2E_{r,i} k_B T$ . Эволюция  $Q_i(t)$  может быть рассмотрена как движение вдоль соответствующей координаты (ядерной

моды)  $Q_i$ . Величина  $E_{ri} = E_r \delta_i$  представляет энергию реорганизации  $i$ -ой моды.

Поверхности свободной энергии основного  $U_2$  и возбужденного  $U_1$  электронного состояния ДАК в терминах координат реакции  $Q_i$  могут быть аппроксимированы следующим образом [82],

$$U_1 = \sum_i \frac{Q_i^2}{4E_{ri}}, \quad U_2 = \sum_i \frac{(Q_i - 2E_{ri})^2}{4E_{ri}} + \Delta G, \quad (3.1)$$

где  $\Delta G$  – изменение свободной энергии реакции рекомбинации заряда. Быстрой ядерной моде со временем релаксации  $\tau_1$  соответствует координата реакции  $Q_1$ , вторя координата реакции  $Q_2$  соответствует медленной ядерной моде со временем релаксации  $\tau_2$ .

Система диффузионных уравнений для распределения вероятности  $\rho_{ij}(\vec{Q}, t)$  обратимых реакций может быть записана следующим образом [82]:

$$\rho_{11}(\vec{Q}, t) = \hat{L}_1 \rho_{11}(\vec{Q}, t) - k(\vec{Q})(\rho_{11}(\vec{Q}, t) - \rho_{22}(\vec{Q}, t)) \quad (3.2)$$

$$\rho_{22}(\vec{Q}, t) = \hat{L}_2 \rho_{22}(\vec{Q}, t) - k(\vec{Q})(\rho_{22}(\vec{Q}, t) - \rho_{11}(\vec{Q}, t)) \quad (3.3)$$

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 [50, 75].

Система уравнений (3.2), (3.3) принимает еще более простой вид в случае необратимых реакций:

$$\rho_{11}(\vec{Q}, t) = \hat{L}_1 \rho_{11}(\vec{Q}, t) - k(\vec{Q}) \rho_{11}(\vec{Q}, t) \quad (3.4)$$

Функция стока  $k(\vec{Q})$  описывает интенсивность электронных переходов между термами, и в общем случае учитывает характер и силу связи электронных термов. В дальнейшем принимается предположение о  $\delta$ -образном стоке, сосредоточенном на линии пересечения термов [50]

$$k(\vec{Q}) = k_0 \delta(U_1 - U_2) = (2\pi V_{el}^2 / \hbar) \delta(z - z^\#), \quad (3.5)$$

где  $z = Q_1 + Q_2$ ,  $z^\# = E_r + \Delta G$ .

Систему уравнений (3.2)-(3.4) 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. Оно явно зависит от спектральных характеристик лазерного импульса и задано уравнением (2.26). Основное состояние полагается незаселенным, то есть  $\rho_{22}(\vec{Q}, 0) = 0$ .

### 3.3. Численный алгоритм.

Модель, описываемая уравнениями (3.2) – (3.4), и начальные условия (2.26) определяют два аспекта рекомбинации заряда: 1) диффузионная доставка системы в ОПТ, и 2) обратимые (или необратимые) электронные переходы между термами благодаря  $\delta$ -образному стоку в уравнениях (3.2) – (3.4). Для реакционной динамики в этой модели может быть построен численный алгоритм, опирающийся на расчет броуновских случайных траекторий частицы в заданном потенциале с последующим усреднением по ансамблю [86].

В отсутствии стока, функция Грина  $G_0(Q_1, Q_2, t | Q_{01}, Q_{02})$  для уравнений (3.2) – (3.4) записывается как произведение соответствующих одномерных функций Грина:

$$G_0(Q_1, Q_2, t | Q_{01}, Q_{02}) = \prod_i G_0(Q_i, t | Q_{0i}), \quad (3.6)$$

где

$$G_0(Q_i, t | Q_{0i}) = \left[ 2\pi \langle Q_i^2 \rangle (1 - \Delta_i^2(t)) \right]^{-1/2} \exp \left\{ - \frac{[Q_i - \tilde{Q}_i - (Q_{0i} - \tilde{Q}_i) \Delta_i(t)]^2}{2 \langle Q_i^2 \rangle (1 - \Delta_i^2(t))} \right\},$$

$\Delta_i(t) = \exp(-t/\tau_i)$ ,  $\tilde{Q}_i$  ( $i = 1, 2$ ) – координаты минимума соответствующей энергетической поверхности ( $\tilde{Q}_i = 0$  для возбужденного состояния,  $\tilde{Q}_i = 2E_{ri}$  для основного состояния). В случае необратимых реакций моделирование может осуществляться без учета динамики на поверхности свободной энергии основного состояния.

Схема расчета случайной траектории может быть представлена в виде:

$$Q_i^{(n+1)} = \tilde{Q}_i + (Q_i^{(n)} - \tilde{Q}_i)\Delta_i(\delta t) + \sqrt{\langle Q_i^2 \rangle (1 - \Delta_i^2(\delta t))} q_i^{(n)}, \quad (3.7)$$

где  $\delta t$  шаг по времени,  $q_i^{(n)}$  гауссово случайное число с нулевым средним и единичной дисперсией

$$\langle q_i^{(n)} \rangle = 0, \quad \langle q_i^{(n)} q_j^{(n)} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{n,n'}.$$

Переход с одной поверхности на другую может происходить, когда траектория проходит через ОПТ. В случае необратимой реакции, вероятность выживания на данной поверхности для траектории  $\bar{Q}(t)$  вычисляется как [86]

$$S^{ir}(t) = \exp\left\{-\int_0^t k(\bar{Q}(t')) dt'\right\}. \quad (3.8)$$

Для дельта-образного стока интеграл в (3.8) преобразуется в сумму по количеству пересечений.

$$S^{ir}(t) = \exp\left\{-\sum_k (k_0 / |v_k|) \theta(t - t_k)\right\}, \quad (3.9)$$

где  $t_k$  время  $k$ -го пересечения ОПТ,  $v_k$  компонента скорости, перпендикулярная к линии пересечения термов  $z = Q_1 + Q_2$ , и  $\theta(t)$  - функция Хэвисайда. Суммирование в (3.9) выполняется по всем  $t_k$  вплоть до  $t$  ( $t_k < t$ ).

Определяя  $s_k^{ir} = \exp(-k_0 / |v_k|)$ , уравнение (3.9) переписывается так:

$$S^{ir}(t) = \prod_i (1 - (1 - s_k^{ir}) \theta(t - t_k)). \quad (3.10)$$

Этот простой алгоритм может быть использован для моделирования необратимых реакций переноса электрона. Обратимые реакции могут быть смоделированы как процесс «рождения-исчезновения» частиц на соответствующем электронном терме. Отметим, что  $s_k^{ir}$  дает вероятность выживания после одного пересечения ОПТ. Решение о том произошло событие перехода или нет после  $k$ -го пересечения осуществляется генерированием дополнительного случайного числа  $\varepsilon_k$  равномерно

распределенного между 0 и 1. Таким образом, если  $\varepsilon_k < s_k^{ir}$  частица выживает на соответствующем терме, если  $\varepsilon_k > s_k^{ir}$  частица переходит на другой терм и имеет место электронный перенос. В случае обратимых реакций процесс расчета случайной траектории продолжается для новой энергетической поверхности до следующего успешного электронного переноса, а в случае необратимых реакций расчет останавливается.

Динамика населенности электронных состояний  $P_e(t)$  и  $P_g(t)$  легко вычисляется посредством подсчета числа траекторий  $N_e$  и  $N_g$  на соответствующей поверхности к моменту времени  $t$ :

$$P_e(t) = N_e(t)/N, \quad P_g(t) = (1 - P_e(t)) = N_g(t)/N, \quad (3.11)$$

$N$  – полное число траекторий ( $N = N_e(t) + N_g(t) = const$ ).

Известно, что случайное Броуновское движение частицы на поверхности свободной энергии не является дифференцируемым стохастическим процессом, и поэтому определения абсолютного значения скорости  $|v|$ , используемого в уравнении (3.9), не существует. На практике  $|v|$  вычисляется по формуле конечных разностей и сильно зависит от временного шага  $\delta t$ . Из уравнения (3.7) следует, что сходимость вычисляемых значений  $|v|$  от  $\delta t$  не может быть достигнута. Однако, моделирование дает довольно быструю сходимость усредненного результата, то есть динамику населенности. Если  $\delta t \leq 0.01\tau_1$  (где  $\tau_1$  – быстрое время релаксации), то результаты больше не зависят от шага по времени. Такая сходимость наблюдается потому, что с уменьшением  $\delta t$  растет среднее число пересечений.

Указанный алгоритм был вначале протестирован на простой модели с известным аналитическим решением. Одномерная модель была использована, чтобы проверить программный код и определить условия применимости.

Вероятность нетермического электронного переноса  $W_g$  была рассчитана с использованием формулы [48]:

$$W_g = \frac{2\pi V_{el}^2}{A_1} \left( 1 + 2\pi V_{el}^2 \left( \frac{1}{A_1} + \frac{1}{|A_2|} \right) \right)^{-1}, \quad (3.12)$$

где  $A_1 = \frac{E_r + \Delta G}{\tau_1}$ ,  $A_2 = -\frac{E_r - \Delta G}{\tau_1}$ .

Вероятность  $P_g(t)$  в уравнении (3.11) включает нетермический и термический этапы реакции. Для сравнения  $P_g(t)$  и  $W_g$  вклад термического этапа в  $P_g(t)$  следует исключить. В области низкой экзотермичности этот вклад оказывается пренебрежимо малым, если выбрать  $t = 2t^*$ , где  $t^*$  – время, при котором максимум волнового пакета проходит через точку  $Q^*$ .

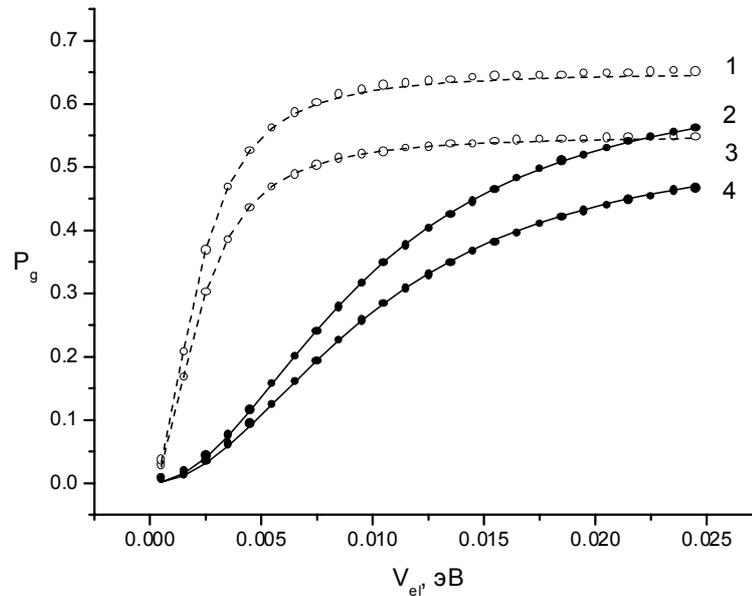


Рис. 3.1. Вероятность перехода  $P_g(t = 2t^*)$  (точки) и  $1 - W_e$  (линии) как функция электронного взаимодействия  $V_{el}$ . Параметры расчетов:  $T = 300 K$ ,  $\tau_e = 50$  фс,  $E_r = 1$  эВ, светлые точки и штрихованные линии соответствуют  $\tau_1 = 500$  фс, темные точки и сплошные линии соответствуют  $\tau_1 = 10$  пс; (1), (2)  $\Delta G = -0.1$  эВ; (3), (4)  $\Delta G = -0.3$  эВ.

В качестве модельного теста, на рис. 3.1 показаны результаты численных расчетов  $P_g(t=2t^*)$  (точки) и  $W_g$  (уравнение (3.12), сплошные и штрихованные линии). Хорошее совпадение результатов вычислений с теорией было достигнуто во всем диапазоне применимости модели Зусмана [50], включая неадиабатический и «solvent-control» пределы. Все расчеты проводились с числом траекторий  $N=10^5$ . Следует отметить, что константы скорости термических реакций также находятся в согласии с аналитическими результатами одномерной модели [50].

Хорошее совпадение численных и аналитических результатов достигается при условии  $\langle s_k \rangle \approx 1$ . Это значит, что средняя вероятность электронного перехода при одном пересечении,  $\langle p_k \rangle = 1 - \langle s_k \rangle$  должна быть малой. Это всегда может быть выполнено при соответствующем выборе шага по времени  $\delta t$ . Анализ, проведенный для одномерной модели, дает следующую оценку верхнего предела по  $\delta t$ ,

$$\delta t \leq 0.01 \min \left( \tau_1, \frac{E_r k_B T \hbar^2}{\pi^3 V_{el}^4 \tau_1} \right).$$

Аналогичное выражение может быть легко получено и для двухмерной модели.

### 3.4. Результаты численных расчетов.

Перед обсуждением результатов численных расчетов спектрального эффекта (2.19), следует обосновать выбор параметров, используемых в модели. Для реакции электронного переноса в сильных полярных растворителях (ацетонитрил, спирты и др.), энергия реорганизации обычно составляет  $E_r = 1$  эВ. Эти растворители характеризуются двумя, тремя и более временами релаксации. Короткое время релаксации (быстрая мода)  $\tau_1$  порядка 0.2 – 1 пс, а время релаксации медленной моды  $\tau_2 \sim 5 - 10$  пс. Диапазон изменения свободной энергии  $\Delta G$  для известных ДАКов варьируется от  $-3$  эВ до  $-0.5$  эВ. Величина матричного элемента

электронного взаимодействия также может изменяться в широких пределах, и для некоторых ДАКов  $V_{el}$  может достигать величины 1 эВ. Используемая модель применима только для неадиабатических реакций с относительно малым значением  $V_{el} < k_B T$  [1, 135].

Выражение для начального распределения на поверхности возбужденного состояния  $\rho_{11}(\vec{Q}, 0)$  получено в предположении, что длительность импульса возбуждения значительно меньше времени релаксации мод растворителя. Поэтому рекомбинацией заряда в течение действия импульса можно пренебречь. Чтобы удовлетворить этому ограничению, длительность импульса возбуждения выбирается:  $\tau_e = 50$  фс. Типичные временные зависимости населенности возбужденного состояния изображены на рис. 3.2. Они показывают, что электронные переходы в системе начинаются на временах порядка характерного времени релаксации растворителя.

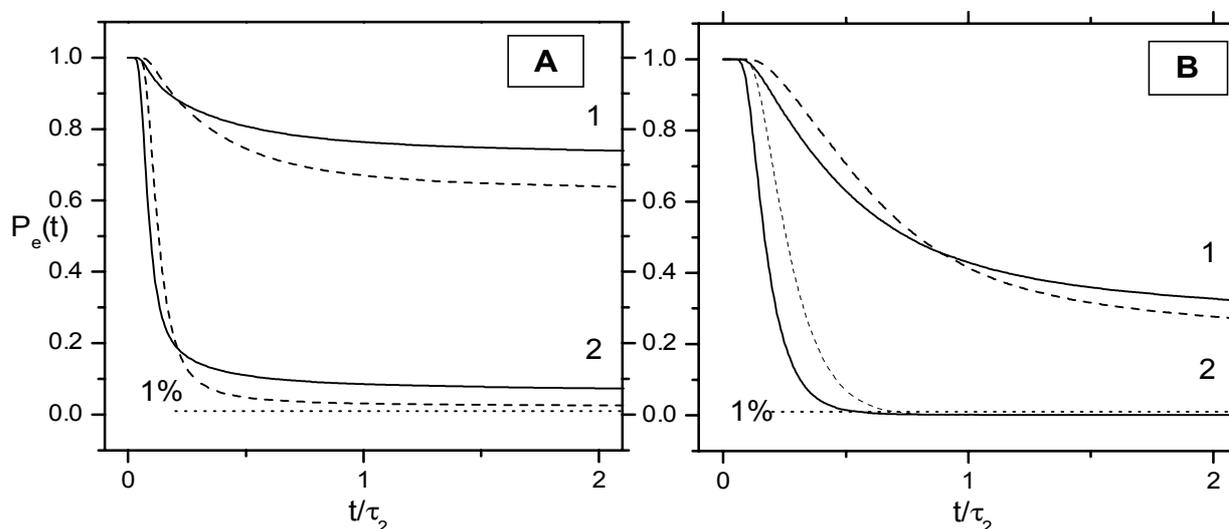


Рис. 3.2. Динамика населенности возбужденного состояния на интервале нетермической стадии реакции обратимого переноса электрона, для модели включающей две Дебаевские моды. Варьируемые параметры: (1)  $V_{el} = 0.005$ ; (2)  $V_{el} = 0.0245$ ; (А)  $\Delta G = -0.3$ ; (В)  $\Delta G = -0.7$ . Штрихованные линии: возбуждение на верхней частоте; сплошные линии: возбуждение на нижней частоте. Все энергии в эВ.

Зависимости, представленные на рис. 3.2, показывают, что динамика населенности возбужденного состояния является неэкспоненциальной и существенно зависит от частоты возбуждающего импульса. Для количественных оценок влияния частоты импульса возбуждения на динамику рекомбинации заряда используется, определенная в предыдущей главе, независящая от времени эффективная константа скорости.

Далее был выполнен ряд численных расчетов зависимостей спектрального эффекта, определяемого уравнением (2.19), от различных параметров, для моделей с одной и двумя модами релаксации. При этом были параметры, которые не варьировались при построении зависимостей, изображенных на рисунках:  $T = 300\text{ К}$ ,  $\tau_e = 50\text{ фс}$ ; для одномодовой модели:  $E_r = 1\text{ эВ}$ ; для двухмодовой модели:  $E_{r1} = 0.7\text{ эВ}$ ,  $E_{r2} = 0.3\text{ эВ}$ ,  $\tau_1 = 0.5\text{ пс}$ ,  $\tau_2 = 10\text{ пс}$ .

Следует отметить, что моделирование обратимых реакций приводит к значительному увеличению времени расчетов. Удовлетворительная сходимость достигается для  $10^5 - 10^6$  случайных траекторий. Расчеты проводились на интервале времени  $[0, 10\tau_2]$ . Такой интервал позволяет охватить как фазу нетермической релаксации, так и довольно значительный отрезок фазы термических переходов.

В области низкой экзотермичности населенность возбужденного состояния достигает одного процента за время  $t_0$ , многократно превышающее время релаксации растворителя. Поэтому для вычисления эффективной константы скорости использовалась приближенная формула, основанная на том, что термические переходы характеризуются экспоненциальной кинетикой:

$$k_{eff}^{-1} = \int_0^{\xi} P_e(t_1) dt_1 + [P_e(\xi) - P_e(t_0)] k_{therm}^{-1}, \quad t_0 \gg \xi; \quad (3.13)$$

где  $P_e(t_0)$  – составляет 1% от начальной населенности возбужденного состояния,  $k_{therm}$  – термическая константа скорости,  $\xi \sim 10\tau_2$ ,  $\tau_2$  – время

релаксации медленной моды растворителя.  $k_{therm}$  аппроксимируется по результатам стохастических вычислений динамики населенности на временном отрезке от 5 до  $10 \tau_2$ .

### 3.4.1. Результаты для модели с одной дебаевской модой.

Вычисления обнаруживают отрицательный спектральный эффект в большом диапазоне изменения параметров  $\Delta G$ ,  $V_{el}$  и  $\tau_1$ . Рисунки 3.3А и 3.4А отражают зависимость  $\phi$  от изменения свободной энергии  $\Delta G$  для ряда значений электронного взаимодействия  $V_{el}$  и времени релаксации  $\tau_1$ .

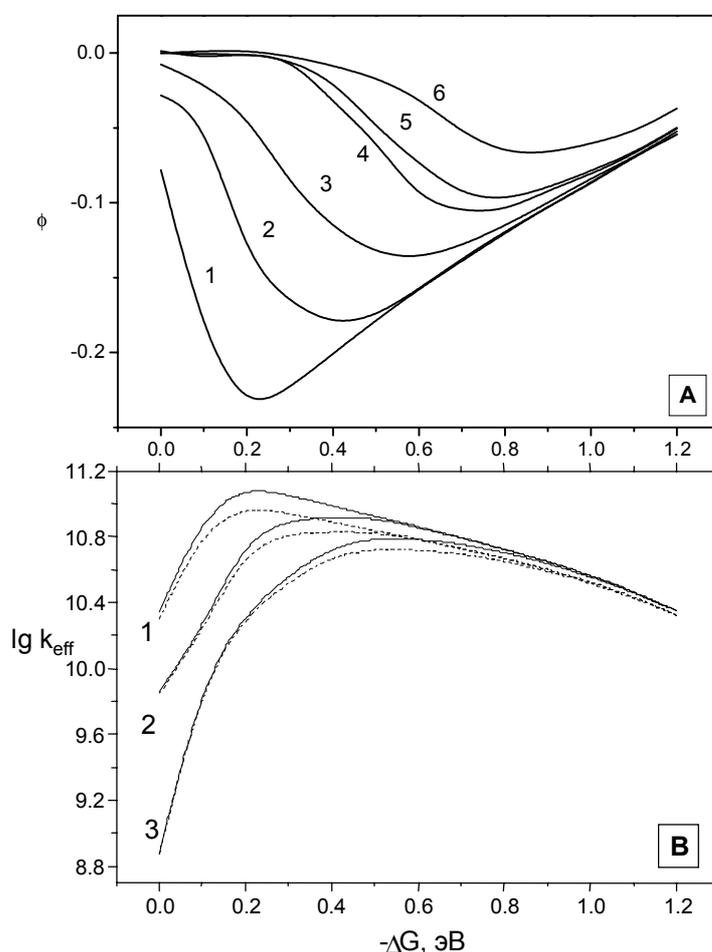


Рис. 3.3. Зависимости спектрального эффекта (А) и логарифма эффективной константы скорости (В) ( $\text{с}^{-1}$ ) от величины  $\Delta G$  для одномодовой модели необратимой реакции переноса электрона. Параметры:  $\tau_1 = 10$  пс (1 - 3), 0.5 пс (4 - 6);  $V_{el} = 0.0245$  эВ (1, 4), 0.02 эВ (2, 5), 0.01 эВ (3, 6). В случае (В), штрихованные линии соответствуют возбуждению на верхней частоте, сплошные – на нижней.

Обнаружено, что спектральный эффект имеет сильную зависимость от параметра Зусмана –  $g$ , который может быть определен из анализа размерностей уравнений (3.2) и (3.3),  $g = 2\pi V_{el}^2 \tau_1 / (\hbar E_r)$ . Изменение параметров  $V_{el}$ ,  $\tau_1$  и  $E_r$ , сохраняющее  $g$ , не изменяет величины спектрального эффекта.

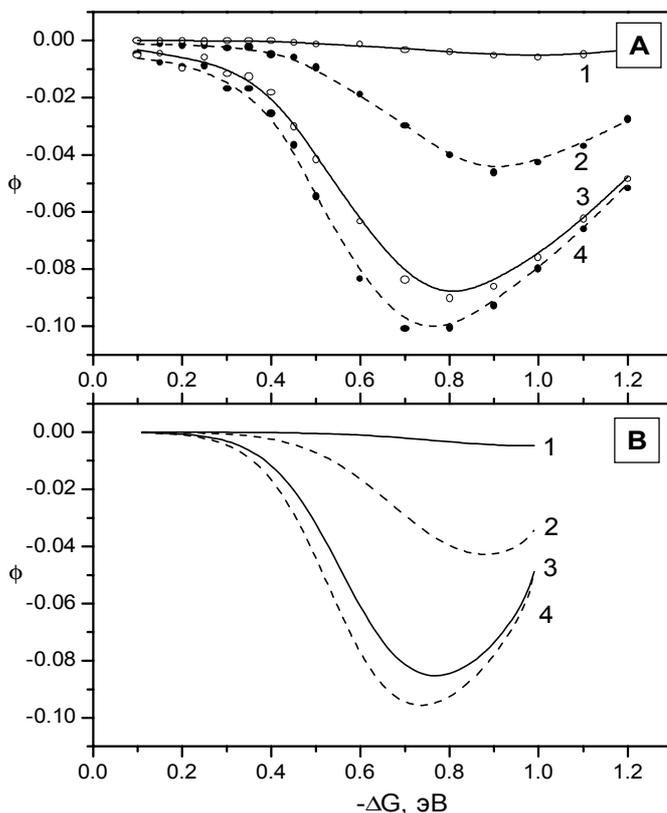


Рис. 3.4. Зависимости спектрального эффекта от величины  $\Delta G$  для одномодовой модели обратимой реакции переноса электрона. (А) – стохастическое моделирование, (В) – полуколичественное описание. Параметры:  $\tau_1 = 10$  пс (штрихованные линии), 0.5 пс (сплошные линии);  $V_{el} = 0.015$  эВ (1, 2), 0.0245 эВ (3, 4).

Спектральный эффект  $\phi$  является отрицательным во всем диапазоне изменения свободной энергии, это характерно для необратимой (рис. 3.3) и для обратимой (рис. 3.4) реакции рекомбинации заряда. Абсолютная величина спектрального эффекта увеличивается с ростом  $g$ , при этом положение максимума абсолютной величины спектрального эффекта смещается в область низкой экзотермичности. Хотя качественное поведение зависимостей на рисунках 3.3А и 3.4А мало отличается друг от друга, в

случае необратимых реакций с ростом  $g$  наблюдается существенный сдвиг минимальной величины спектрального эффекта.

Физическая интерпретация механизма отрицательного спектрального эффекта достаточно прозрачна. Как показано на рис. 2.3, начальное положение волнового пакета, полученного при большей частоте возбуждения, находится дальше от точки пересечения термов и требуется некоторое время  $\Delta t$ , чтобы он достиг положения, занимаемого в начальный момент времени волновым пакетом, полученным при меньшей частоте возбуждения. Если обозначить  $k_{eff}^{-1}(\omega_e^-) = t_0$ , то  $k_{eff}^{-1}(\omega_e^+) = t_0 + \Delta t$ , и из формулы (2.19) следует  $\phi = -\Delta t / (\Delta t + t_0)$ . Согласно уравнению (1.4), термическая скорость рекомбинации заряда достигает своего максимального значения при  $-\Delta G = E_r$ . С увеличением  $-\Delta G$ , от области низкой экзотермичности до области безбарьерной реакции, величина  $\Delta t$  остается неизменной, а время реакции  $t_0$  уменьшается, что приводит к увеличению абсолютной величины спектрального эффекта. При дальнейшем росте свободной энергии (инвертированная область), время реакции  $t_0$  увеличивается, а величина эффекта начинает уменьшаться. То есть, следовало бы ожидать появление максимума абсолютной величины  $\phi$  в области  $-\Delta G = E_r$ . На самом деле, рассматриваемая реакция включает два этапа. На первом этапе пакет движется к минимуму терма и пересекает точку стока, что сопровождается нетермическими переходами. После термализации волнового пакета начинается второй этап реакции – этап термических переходов. В области низкой экзотермичности в реакцию вносят вклад оба этапа. С ростом  $-\Delta G$  вероятность нетермического перехода приближается к единице (для необратимых реакций) и, начиная с этого момента, время реакции  $t_0$  определяется временем движения пакета от начального положения до точки пересечения термов, и это время растет с ростом величины  $-\Delta G$ , а вклад  $\Delta t$  падает. С этим можно связать приближение величины  $\phi$  к нулю в области  $-\Delta G \geq E_r$  (рис. 3.3А). В случае обратимых

реакций вероятность нетермического перехода не может превышать значения 0.5, поэтому для объяснения особенностей спектрального эффекта был использован полуколичественный подход, основанный на усредненных стохастических траекториях (см. пункт 3.4.5), результаты которого представлены на рис. 3.4В.

### 3.4.2. Результаты для модели с двумя дебаевскими модами.

Наличие двух времен ядерной релаксации делает картину динамики рекомбинации заряда существенно иной. В этом случае начальное положение волнового пакета становится более важным. Как показывает рис. 3.5 волновые пакеты, приготовленные импульсами с  $\omega_e^+$  и  $\omega_e^-$ , следуют к равновесному положению по различным траекториям. Очевидно, что эти траектории могут пересекать область реакции (или ОПТ) в различных областях фазового пространства. Вот почему, следует ожидать значительных изменений эффективной константы скорости, когда варьируются спектральные характеристики импульса возбуждения.

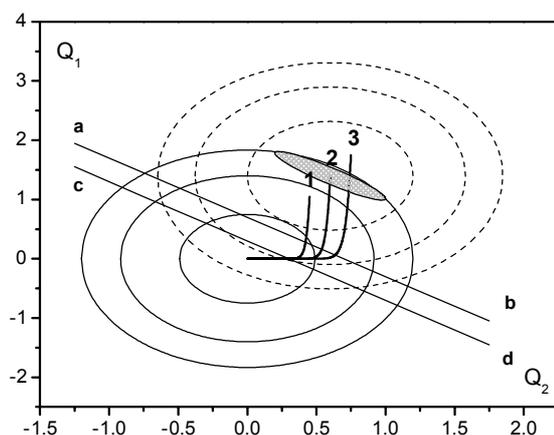


Рис. 3.5. Траектории волнового пакета на поверхности свободной энергии возбужденного состояния для двухмодовой модели. Штрихованные и сплошные линии являются эквипотенциальными кривыми основного и возбужденного состояний. Заштрихованный эллипс – волновой пакет, созданный импульсом длительностью  $\tau_e = 50$  фс. Линии пересечения термов обозначены как  $ab$  для  $\Delta G = -0.3$  эВ и  $cd$  для  $\Delta G = -0.7$  эВ.

Зависимость спектрального эффекта от свободной энергии представлена на рис. 3.6А и 3.7А. В области низкой экзотермичности, с параметрами  $-\Delta G = 0.1$  эВ и  $-\Delta G = 0.6$  эВ, можно наблюдать неожиданное появление положительного спектрального эффекта. Такое поведение спектрального эффекта может быть интерпретировано в терминах движения волнового пакета по поверхности свободной энергии, и отражает влияние сложной релаксационной динамики растворителя.

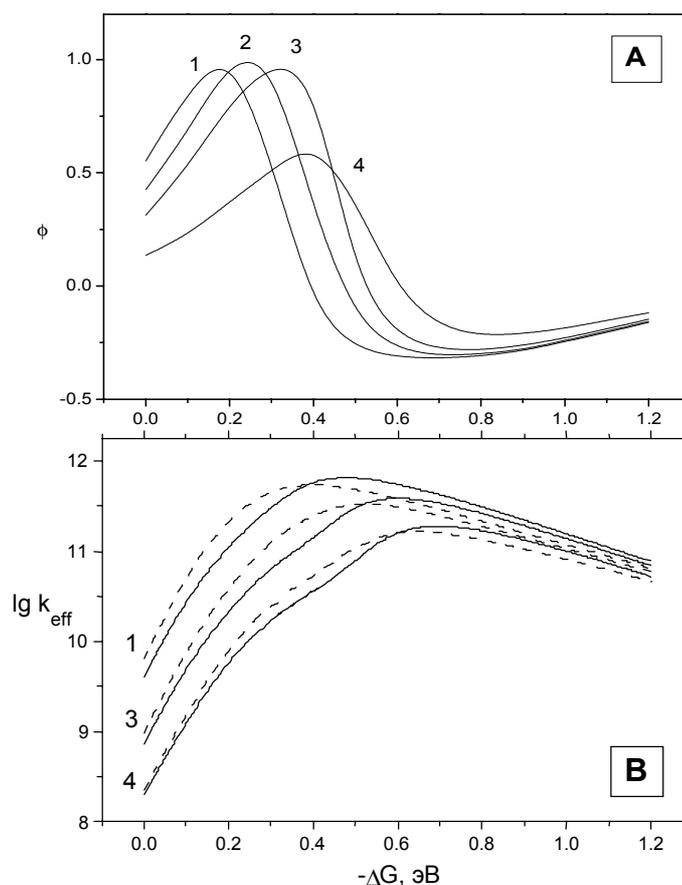


Рис. 3.6. Зависимости спектрального эффекта (А) и логарифма эффективной константы скорости (В) ( $\text{с}^{-1}$ ) от величины  $\Delta G$  для двухмодовой модели необратимой реакции переноса электрона. Параметры:  $V_{el} = 0.0245$  эВ (1), 0.015 эВ (2), 0.01 эВ (3), 0.005 эВ (4). В случае (В), штрихованные линии соответствуют возбуждению на верхней частоте, сплошные – на нижней.

Для используемых параметров ( $V_{el} = 0.6k_B T$  на рис. 3.6, и  $V_{el} = k_B T$  на рис. 3.7), наибольший положительный спектральный эффект наблюдается при  $-\Delta G = 0.25$  эВ (необратимые реакции), и  $-\Delta G = 0.3$  эВ (обратимые

реакции), а отрицательный спектральный эффект имеет максимум абсолютной величины около  $-\Delta G = 0.7$  эВ и  $-\Delta G = 0.6$  эВ. Уменьшение  $V_{el}$  приводит к очевидному уменьшению абсолютной величины, как положительного, так и отрицательного спектрального эффекта, независимо от того обратимая это реакция или необратимая.

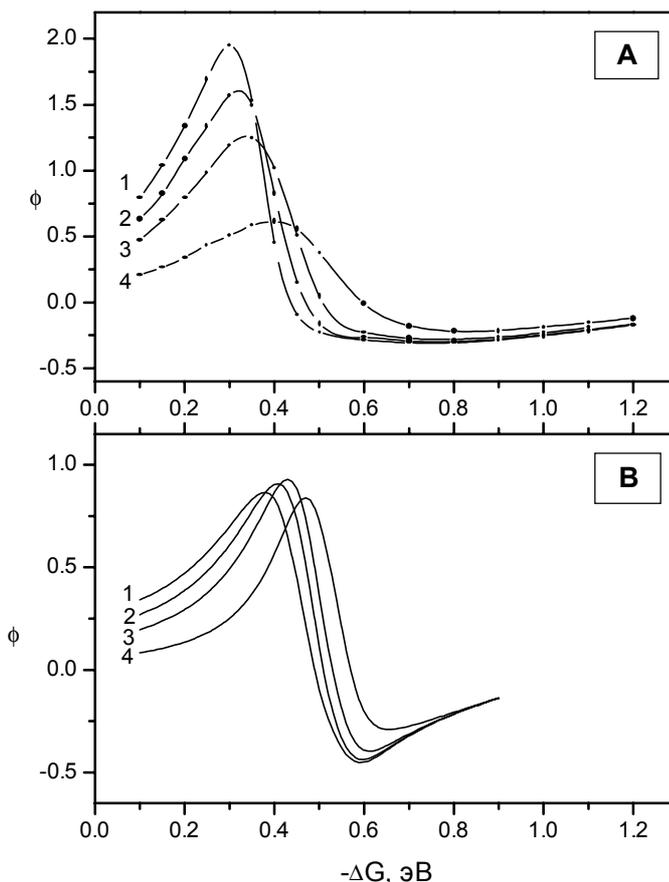


Рис. 3.7. Зависимости спектрального эффекта от величины  $\Delta G$  для двухмодовой модели обратимой реакции переноса электрона. (А) – стохастическое моделирование, (В) – полуколичественное описание. Параметры:  $V_{el} = 0.0245$  эВ (1),  $0.015$  эВ (2),  $0.01$  эВ (3),  $0.005$  эВ (4).

Как уже отмечалось в пункте 3.4.1, если реакция необратимая, то вероятность нетермических переходов может приближаться к единице с ростом экзотермичности, и с увеличением  $V_{el}$  может наблюдаться существенное смещение положения максимумов спектрального эффекта в область значений  $\Delta G$ , соответствующих области низкой экзотермичности,

по сравнению с обратимыми реакциями. Это подтверждается при сопоставлении результатов, изображенных на рисунках 3.6А и 3.7А.

Следует ожидать, что положительный спектральный эффект достигает наивысшего значения, когда линия пересечения термов проходит через изгиб траектории 2 (рис. 3.5). В этом случае, волновой пакет, формируемый на частоте  $\omega_e^+$ , проходит линию пересечения термов, двигаясь вдоль медленной координаты, а пакет формируемый на частоте  $\omega_e^-$  вдоль быстрой координаты. Исходя из того, что при быстром прохождении линии пересечения термов вероятность перехода с одной поверхности на другую мала, основное время реакции определяется термическими переходами. При медленном прохождении линии пересечения термов, вероятность переходов увеличивается, а время реакции уменьшается. Уменьшение времени реакции с ростом частоты возбуждения объясняет механизм положительного спектрального эффекта.

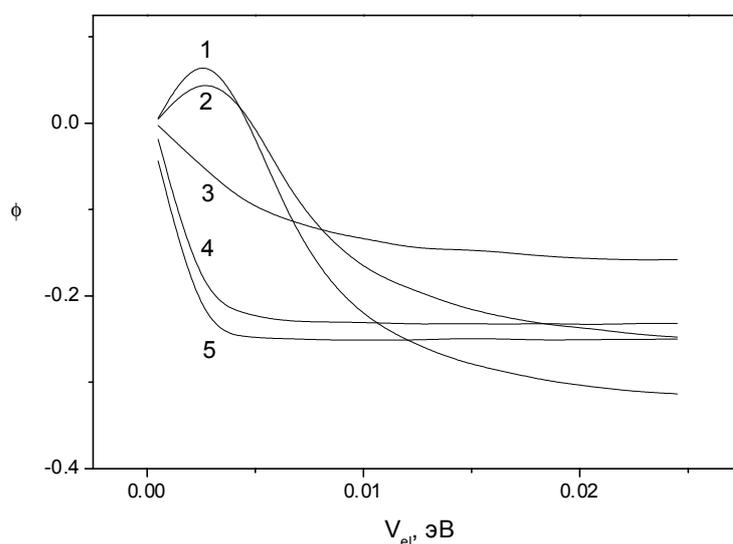


Рис. 3.8. Зависимости спектрального эффекта от величины электронного матричного элемента  $V_{el}$  для двухмодовой модели в необратимой реакции переноса электрона. Параметры:  $\Delta G = -0.6$  эВ,  $\tau_2 = 10$  пс,  $\tau_1 = 0.5$  пс (1), 1 пс (2), 10 пс (3), 100 пс (4), 200 пс (5).

Движение вдоль каждой координаты описывается уравнением  $Q_i = 2E_{r_i} \exp(-t/\tau_i)$ . Изгиб траектории 2 соответствует моменту времени, когда движение вдоль быстрой моды  $\tau_1$  уже закончилось, а движение вдоль медленной моды  $\tau_2$  только началось. Полагая, что это время соответствует  $t \approx 3\tau_1$ , можно приближенно записать  $Q_1 \approx 0$ ,  $Q_2 \approx 2E_{r_2}$ . Подстановка полученных величин в уравнение для линии пересечения термов ( $Q_1 + Q_2 - \Delta G - E_r = 0$ ) приводит к тому, что максимум положительного спектрального эффекта должен быть в области:  $-\Delta G = E_{r_1} - E_{r_2}$ . Во второй главе аналогичный результат был получен в рамках неравновесного золотого правила Ферми (ур. 2.21). Стохастическое моделирование подтверждает, что максимум лежит в области близкой к данной точке, хотя имеется тенденция к смещению положения максимума в область более низкой экзотермичности при увеличении  $V_{el}$ . Следует отметить, что положительный спектральный эффект следует ожидать при выполнении условий:  $E_{r_1} - E_{r_2} > 0$  и  $\tau_1 < \tau_2$ , что подтверждается результатами расчетов представленными на рисунке 3.8.

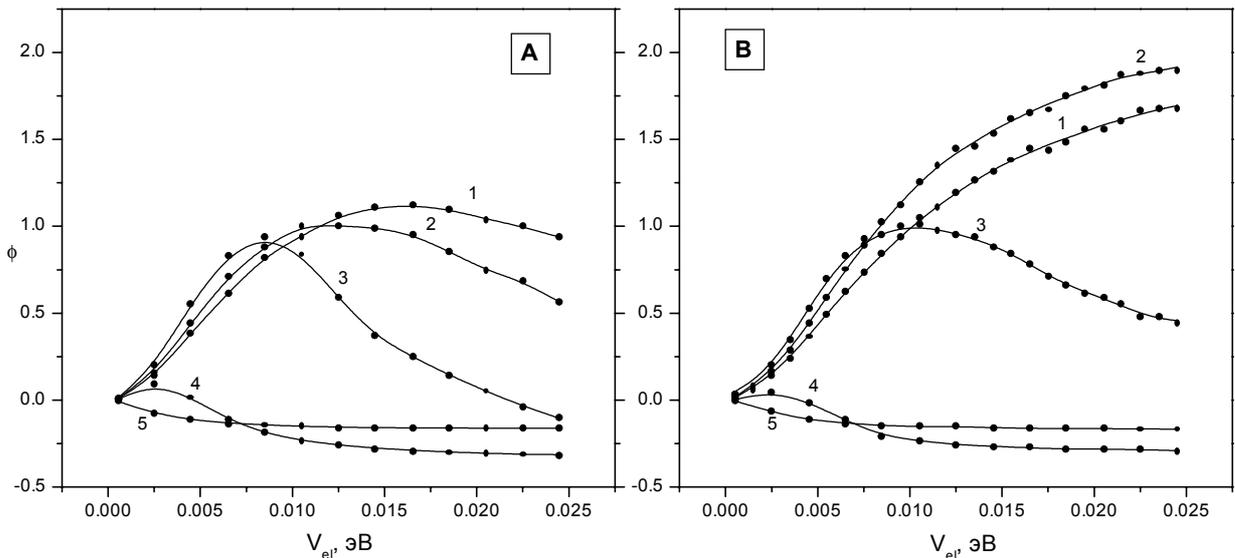


Рис. 3.9. Зависимости спектрального эффекта от величины  $V_{el}$  для двухмодовой модели, (A) – необратимая реакция, (B) – обратимая реакция переноса электрона. Параметры:  $\Delta G = -0.25$  эВ (1),  $-0.3$  эВ (2),  $-0.4$  эВ (3),  $-0.6$  эВ (4),  $-1.2$  эВ (5).

Зависимость спектрального эффекта от величины электронного взаимодействия  $V_{el}$  показана на рисунке 3.9 А и В. Некоторый разброс точек, видимый на рисунке 3.9В вызван погрешностью стохастических вычислений при аппроксимации термической константы скорости. Когда  $N > 10^6$ , а в случае необратимых реакций уже при  $N \geq 10^5$  этот разброс становится неразличим. Из рисунков видно, что в области низкой экзотермичности может наблюдаться монотонный рост положительного спектрального эффекта с ростом величины электронного взаимодействия. При этом, когда режим «solvent-control» уже достигнут дальнейшее увеличение  $V_{el}$  приводит к слабым изменениям  $\phi$ .

Иное поведение наблюдается в области  $-\Delta G > E_{r1} - E_{r2}$ , где зависимость спектрального эффекта от  $V_{el}$  оказывается немонотонной, потому что увеличивается роль термических электронных переходов, конкурирующих с нетермическими переходами за вклад в эффективную константу скорости. Уменьшение активационного барьера приводит к значительному убыванию положительного спектрального эффекта. В инвертированной Маркусовой области  $-\Delta G > E_r$  спектральный эффект является всегда отрицательным и медленно изменяется при увеличении электронного взаимодействия.

Зависимость спектрального эффекта от электронного взаимодействия, рассчитанная во второй главе и представленная на рисунке 2.2, говорит о том, что при малых значениях электронного взаимодействия, результаты, полученные в рамках неравновесного золотого правила Ферми, хорошо соответствуют результатам численного стохастического моделирования (рис. 3.9). Однако, рисунок 2.4 демонстрирует значительные различия при больших значениях  $V_{el}$ .

### 3.4.3. Динамика населенности возбужденного состояния.

Численное моделирование показывает, что убывание населенности возбужденного состояния является сильно неэкспоненциальным для широкого диапазона параметров. Динамика населенности, как уже отмечалось в пункте 1.4, может быть удовлетворительно воспроизведена функцией следующего вида:

$$f(t) = A \exp\left(- (t/\tau)^s\right). \quad (3.14)$$

Уравнение (3.8) отражает зависимость скорости от времени. Если  $s > 1$  скорость растет со временем, а когда  $s < 1$ , то уменьшается. При  $s = 1$  кинетика является экспоненциальной и скорость рекомбинации не меняется со временем.

Значения  $s$  и  $\tau$  полученные из аппроксимации численных результатов уравнением (3.8) приведены в таблице 3.1. Эти результаты показывают количественно степень неэкспоненциальности динамики распада возбужденного состояния. При этом, могут быть отмечены следующие особенности:

(1) При низкой экзотермичности и слабом электронном взаимодействии, когда предсказывается положительный спектральный эффект, динамика населенности возбужденного состояния воспроизводится зависимостью (3.8) так, что параметр  $s$  оказывается меньше единицы и его значение уменьшается с увеличением частоты возбуждения.

(2) В области большей экзотермичности, но все еще в нормальной Маркусовой области, где предсказывается отрицательный спектральный эффект, параметр  $s$  растет с ростом частоты импульса возбуждения. При этом, значение  $s$  сильно зависит от величины электронного взаимодействия. Если  $V_{el}$  мало, то  $s$  меньше единицы, с ростом  $V_{el}$  скорость рекомбинации заряда увеличивается и  $s$  становится больше единицы. Из таблицы также видно, что формула (3.8) не очень хорошо аппроксимирует динамику населенности при  $s < 1$ .

(3) В инвертированной Маркусовой области,  $s$  больше единицы, и является возрастающей функцией электронного взаимодействия и частоты импульса возбуждения. При этом, аппроксимация динамики населенности формулой (3.8) характеризуется наибольшими значениями коэффициента корреляции.

Ситуации (1-3) нетрудно понять, если принять во внимание специфику движения волнового пакета на поверхности свободной энергии возбужденного состояния. В Маркусовой нормальной области, волновой пакет в процессе термализации пересекает ОПТ. Скорость рекомбинации заряда в начале резко растет, а затем резко убывает до значения термической константы скорости. Однако в области низкой экзотермичности, отрезок времени, где скорость нарастает, существенно меньше остального времени реакции. При аппроксимации динамики населенности больший вклад дает интервал времени, на котором скорость реакции убывает от своего максимума до значения термической константы скорости, в результате параметр  $s < 1$ . Следует также отметить, что чем большего значения достигает скорость в начальный момент реакции, тем меньше  $s$ .

Более того, в области низкой экзотермичности, волновые пакеты, сформированные на большей (1) и на меньшей (2) частоте, достигают ОПТ в разных точках. Поскольку вероятность нетермического перехода в первой больше, чем вероятность перехода во второй, то в первом случае скорость рекомбинации достигает большего значения, чем во втором, и поэтому  $s(\omega^+) < s(\omega^-)$ .

В области высокой экзотермичности, отрезок времени, где скорость нарастает, увеличивается и может быть сравнимым с остальным временем реакции. В результате, наблюдается двоякая ситуация, в зависимости от  $V_{el}$ ,  $s$  может быть как больше, так и меньше единицы. В случае малого  $V_{el}$  вероятность нетермического электронного перехода мала, то есть время реакции после прохождения пакета через ОПТ может многократно

превышать время его движения до ОПТ, и картина реакции будет совпадать с предыдущим случаем, когда  $s < 1$ .

С увеличением  $V_{el}$  происходит большее количество электронных переходов в процессе прохождения волнового пакета через ОПТ, и остаточная населенность возбужденного состояния невелика. В результате, последующее время реакции значительно уменьшается. Следовательно, вклад этапа, на котором скорость уменьшается, может быть несущественным при аппроксимации динамики населенности формулой (3.8), и поэтому  $s > 1$ .

В Маркусовой инвертированной области волновой пакет не пересекает ОПТ в течение термализации, поэтому скорость реакции увеличивается монотонно со временем, и значение  $s > 1$  легко предсказуемо. Следует подчеркнуть, что с увеличением частоты возбуждения движение волнового пакета сопровождается увеличивающейся временной задержкой, и как следствие, более медленным увеличением скорости в начальный момент реакции, в результате  $s(\omega^+) > s(\omega^-)$ .

#### 3.4.4. Влияние колебательной когерентности волнового пакета на спектральный эффект.

Следует отметить, что значительный положительный спектральный эффект следует ожидать, если колебательная когерентность начального состояния играет важную роль. Чтобы показать это явно, численное моделирование было проведено с использованием неравновесного и некогерентного волнового пакета, в качестве начального распределения ядерных координат в возбужденном состоянии. В обоих случаях, когерентном и некогерентном, начальное возбужденное состояние характеризовалось одинаковой величиной средней колебательной энергии. При таких условиях, некогерентный волновой пакет имеет форму:

$$\rho(\bar{Q}, \omega_e, t = 0) = \prod_i^M (2\pi\sigma_i^2(\omega_e, 0))^{-1/2} \exp\left\{-\frac{Q_i^2}{2\sigma_i^2(\omega_e, 0)}\right\}, \quad (3.15)$$

где ширина пакета  $\sigma_i(\omega_e, 0) = (4E_{ri}(\Delta G + \omega_e)/M)^{1/2}$  ( $M$  – число мод дебаевского типа) является намного большей, чем термическая ширина.

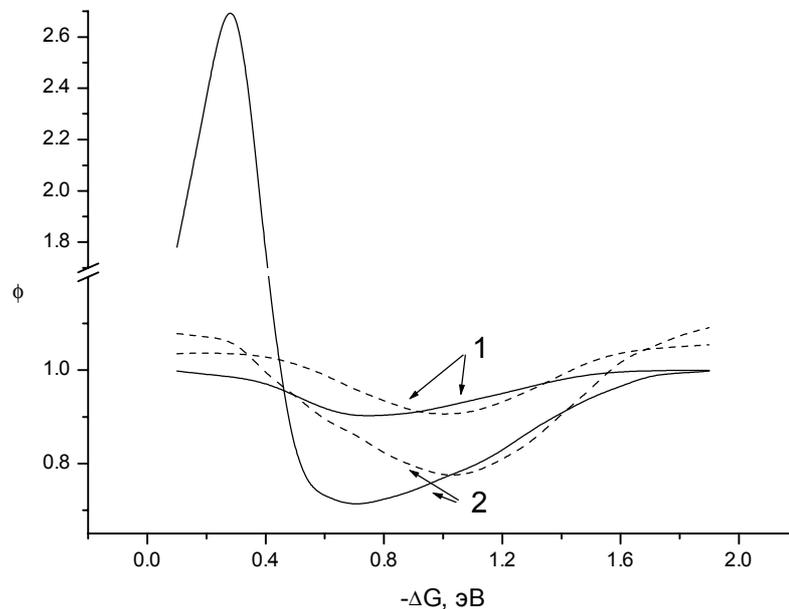


Рис. 3.10. Зависимость спектрального эффекта от величины  $\Delta G$  для когерентного начального состояния (сплошные линии) и некогерентного начального состояния (штрихованные линии). (1) – одномодовая модель; (2) – двухмодовая модель. Параметры:  $V_{el} = 0.0245$  эВ.

Зависимости спектрального эффекта от свободной энергии с такими начальными условиями изображены на рисунке 3.10. На рисунке видно, что положительный спектральный эффект практически исчезает (штрихованные линии). Это является подтверждением критической роли колебательной когерентности в формировании положительного спектрального эффекта. Минимум отрицательного спектрального эффекта сдвигается в область  $-\Delta G = E_r$ , а его величина изменяется слабо.

Такая зависимость спектрального эффекта является прямым следствием убывания ширины волнового пакета в течение релаксации. Уменьшение ширины пакета  $\sigma_i(\omega_e, t)$  приводит к увеличению населенности вблизи минимума поверхности свободной энергии возбужденного состояния.

Поскольку скорость рекомбинации заряда пропорциональна населенности возбужденного состояния в ОПТ, скорость растет со временем, если выполняется условие:  $\langle \sum_i \sigma_i^2(\omega_e, t) \rangle^{1/2} > \Delta G + E_r$  (угловые скобки обозначают усреднение по временному интервалу реакции  $t_0$ ). В этом случае, рост частоты возбуждения  $\omega_e$  ведет к уменьшению скорости рекомбинации заряда, и к отрицательному спектральному эффекту. С другой стороны, когда линия пересечения термов оказывается далеко от минимума терма возбужденного состояния, при помощи аналогичных аргументов можно объяснить положительный спектральный эффект, при высоком активационном барьере реакции.

Представленные расчеты еще раз подчеркивают важность колебательной когерентности для наблюдения положительного спектрального эффекта большой величины.

### 3.4.5. Спектральный эффект в терминах динамики центра тяжести волнового пакета, полуколичественное описание.

В этом разделе рассмотрено полуколичественное описание спектрального эффекта на примере обратимых реакций. Этот подход применим только в случае, когда нетермический и термический этапы рекомбинации заряда хорошо разделяются, и для эффективной скорости можно записать:

$$k_{eff}^{-1} = t_{nonth} + t_{therm}, \quad (3.16)$$

поскольку полное время реакции является суммой времени нетермических и термических этапов.

Время  $t_{nonth}$  ассоциируется с моментом, когда центр тяжести волнового пакета проходит через линию пересечения термов, или в многомерном случае через ОПТ. На рис. 3.2, этому времени соответствует точка перегиба кривой убывания населенности, и где скорость достигает своего максимального значения. Время  $t_{nonth}$  зависит от начального положения

волнового пакета, и как следствие, от несущей частоты импульса возбуждения. Центр тяжести волнового пакета проходит через линию пересечения термов в момент времени  $t^*(\omega_e)$ , значение которого определяется решением уравнения:

$$\sum_i \bar{Q}_i \exp(-t^* / \tau_i) - \Delta G - E_r = 0, \quad (3.17)$$

где  $\bar{Q}_i$  – является координатой начального положения центра тяжести волнового пакета определяемого из уравнения (2.27). Для оценки  $k_{eff}$  в уравнении (3.16) в качестве  $t_{nonth}$  выбирается  $t^*(\omega_e)$ .

Второй этап убывания населенности близок к экспоненциальному, и его временная константа может быть аппроксимирована выражением:

$$t_{therm} = (W_e(\omega_e) - \rho_{end}) / k_{therm},$$

где  $k_{therm}$  – термическая скорость рекомбинации заряда,  $\rho_{end}$  – часть населенности возбужденного состояния в конце наблюдения,  $W_e$  – вероятность волнового пакета остаться на поверхности возбужденного состояния при прохождении ОПТ. Следует сказать, что в модели Зусмана населенность возбужденного состояния  $P_e$  соответствует вероятности выживания на верхнем терме -  $W_e$ , определяемой как [48]:

$$W_e(\omega_e) = 1 - \frac{2\pi V_{el}^2}{A_1(\omega_e)} \left( 1 + 2\pi V_{el}^2 \left( \frac{1}{A_1(\omega_e)} + \frac{1}{|A_2(\omega_e)|} \right) \right)^{-1}, \quad (3.18)$$

$$A_1(\omega_e) = \sum_i \frac{Q_i^*(\omega_e)}{\tau_i}, \quad A_2(\omega_e) = \sum_i \frac{Q_i^*(\omega_e) - 2E_{ri}}{\tau_i}, \quad Q_i^*(\omega_e) = \bar{Q}_i \exp(-t^*(\omega_e) / \tau_i),$$

где  $Q_i^*$  является значением  $Q_i$  в точке пересечения. Спектральный эффект предсказываемый на основе уравнения (3.16) изображен на рис. 3.4В, 3.7В. Видно, что вышеупомянутый полуколичественный подход качественно воспроизводит зависимость спектрального эффекта от свободной энергии. Как показывают рис. 3.4А и 3.4В, для одномерной модели получается хорошее совпадение результатов стохастических расчетов и результатов,

полученных в рамках полуколичественного описания. Для двухмерной модели ошибка предсказания величины максимума и минимума эффекта составляет около 50% (рис. 3.7А и 3.7В). При этом, положение максимума спектрального эффекта смещено в область высокой экзотермичности относительно результатов численного моделирования.

Чтобы понять механизм спектрального эффекта в области низкой экзотермичности, необходимо обратиться к рисунку 3.2А. Рисунок показывает, что после завершения нетермической стадии реакции, населенность возбужденного состояния не достигает значения  $\rho_{end} = 0.01$  (пунктирная линия) даже при наибольшем возможном значении  $V_{el} = k_B T$ . Поскольку в области низкой экзотермичности термическая скорость очень мала, населенность  $P_e$  убывает до значения  $\rho_{end}$  за очень большой промежуток времени. Поэтому вклад  $t_{nonth}$  в уравнение (3.16) пренебрежимо мал и положительный спектральный эффект может быть оценен по формуле:

$$\phi = \frac{W_e(\omega_e^+) - W_e(\omega_e^-)}{W_e(\omega_e^-)}.$$

Это уравнение показывает, что величина положительного спектрального эффекта определяется разностью вероятностей  $W_e(\omega_e^+)$  и  $W_e(\omega_e^-)$ .

Следует отметить, что поскольку в одномодовой модели вероятности  $W_e(\omega_e^+)$  и  $W_e(\omega_e^-)$  всегда одинаковы, то положительного спектрального эффекта не наблюдается. Причина разных значений этих вероятностей в двухмерной модели становится понятна, если учесть, что траектории центра волнового пакета определяются частотой возбуждения и геометрией электронных термов.

Эквипотенциальные линии возбужденного и основного электронных состояний, также как траектории центра (максимума) волнового пакета представлены на рис. 3.5. Линии пересечения термов соответственно обозначены как  $ab$  и  $cd$  для низкой и высокой областей экзотермичности. Траектории под номером 1, 2 и 3 соответствуют меньшей ( $\omega_e^-$ ), средней и

большей ( $\omega_e^+$ ) частоте возбуждения. Точки пересечений  $Q_i^*$  траекторий волнового пакета с линией пересечения термов  $ab$ , для меньшей и большей  $\omega_e$  находятся в различных местах на поверхности свободной энергии возбужденного состояния. Нетермическая вероятность перехода,  $1 - W_e$  (уравнение 3.18), зависит от разности тангенсов угла наклона терма в точках  $Q_i^*$ . Если эта разность изменяется с вариацией  $\omega_e$ , то вероятности  $W_e(\omega_e^+)$  и  $W_e(\omega_e^-)$  должны отличаться. Поскольку расстояние между точками  $Q_i^*(\omega_e^+)$  и  $Q_i^*(\omega_e^-)$  уменьшается, когда  $\tau_2 \rightarrow \tau_1$ , то чем меньше разность между временами релаксации, тем меньше величина положительного спектрального эффекта.

В области высокой экзотермичности (рис. 3.2В), вклад  $t_{therm}$  в уравнении (3.16) сравним с величиной  $t^*$  для кривой 1 и значительно меньше чем вклад  $t^*$  для кривой 2. В последнем случае спектральный эффект является отрицательным и может быть оценен по формуле:

$$\phi = \frac{t^*(\omega_e^-) - t^*(\omega_e^+)}{t^*(\omega_e^+)}.$$

В этом случае все траектории максимума волнового пакета проходят линию пересечения  $cd$  в той же самой точке (рис. 3.5), и поэтому механизм спектрального эффекта аналогичен рассмотренному ранее в одномерном случае.

Предложенная интерпретация не только раскрывает механизм спектрального эффекта, но также позволяет полуколичественно анализировать наблюдаемый эффект для различных значений параметров.

### 3.5. Сравнение с экспериментальными результатами.

Как показано на рис. 3.2, нетермическая рекомбинация заряда приводит к существенно неэкспоненциальному убыванию населенности возбужденного состояния. Для комплексов гексаметилбензол (HMB)/тетрацианоэтилен (TCNE) и 1,2,3,5-тетраметилбензол (IDU)/TCNE в

валеронитриле, рис. 3.11 показывает, что убывание населенности возбужденного состояния, наблюдаемое в эксперименте, также является неэкспоненциальным. Результаты аппроксимации зависимостей уравнением (3.14) представлены в таблице 3.2. Степень неэкспоненциальности -  $s$  заметно меньше для НМВ/ТСНЕ, чем для IDU/ТСНЕ.

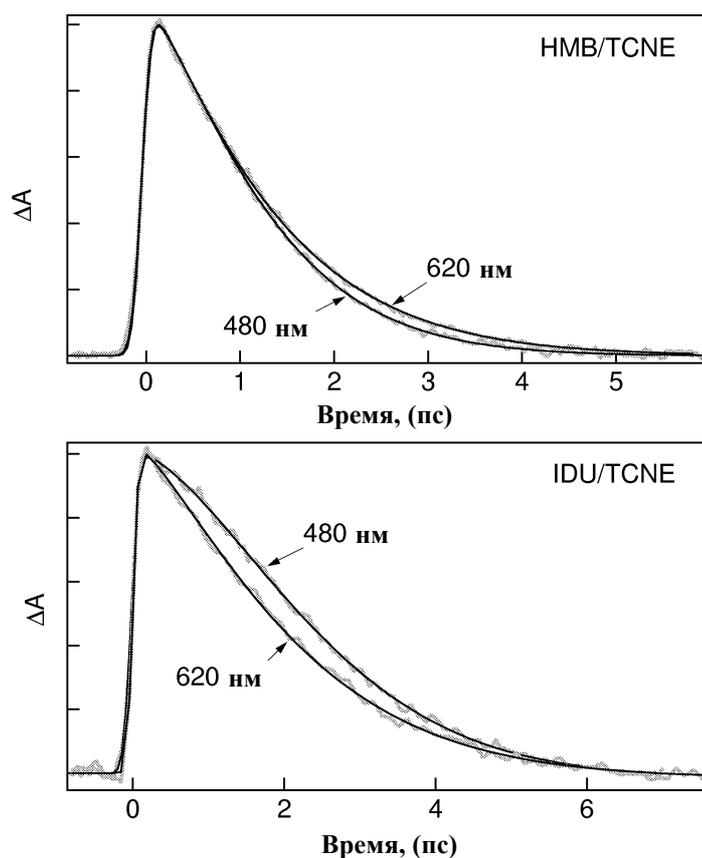


Рис. 3.11. Временные зависимости интенсивности спектров поглощения, сканируемые на длине волны 400 нм, для комплексов НМВ/ТСНЕ и IDU/ТСНЕ в валеронитриле после фотовозбуждения на 480 и 620 нм.

Сравнение данных, приведенных в таблице 3.2, с определением спектрального эффекта  $\phi$ , говорит о положительном спектральном эффекте для НМВ/ТСНЕ и отрицательном спектральном эффекте для IDU/ТСНЕ. Согласно представленным выше численным расчетам, величина

спектрального эффекта зависит от динамических характеристик растворителя, величин  $\Delta G$  и  $V_{el}$ . Вычисляя изменение свободной энергии как  $\Delta G = -E_{ox}(D) + E_{red}(A)$ , где  $E_{ox}(D)$  и  $E_{red}(A)$  – это окислительный и восстановительный потенциалы соответственно донора и акцептора, получается для НМВ/ТСНЕ,  $\Delta G = -1.35$  эВ, а для IDU/ТСНЕ,  $\Delta G = -1.59$  эВ. Значения совпадают с результатами [136], определенными из анализа полосы поглощения с переносом заряда для комплекса НМВ/ТСНЕ.

Наличие отрицательного спектрального эффекта для комплекса IDU/ТСНЕ находится в согласии с относительно высокой экзотермичностью рекомбинации заряда. Но с другой стороны наблюдение положительного эффекта для НМВ/ТСНЕ оказывается более неожиданным. Поскольку, как предсказывает теория, переход от отрицательного к положительному спектральному эффекту должен происходить около  $-\Delta G = E_{r1} - E_{r2}$ . Это означает, что реакция рекомбинации заряда идет в нормальной Маркусовой области. Внутримолекулярная энергия реорганизации в НМВ/ТСНЕ составляет 0.45 эВ [136], а энергия реорганизации растворителя приближается к 0.5 эВ [137]. То есть полная энергия реорганизации существенно меньше, чем изменение свободной энергии реакции  $-\Delta G$ , независимо от того как она подразделяется на  $E_{r1}$  и  $E_{r2}$ , другими словами экспериментально наблюдаемый положительный спектральный эффект относится к реакции рекомбинации заряда, идущей в инвертированной Маркусовой области.

Следует отметить, что выполненное выше численное моделирование основано на неадиабатической модели реакции переноса электрона, тогда как, согласно литературе, электронное взаимодействие для комплекса НМВ/ТСНЕ является очень большим, порядка 0.5 эВ [39,66]. Поэтому, количественные несоответствия между экспериментально наблюдаемым и теоретически предсказываемым спектральным эффектом оказываются вполне объяснимыми.

Таблица 3.1.

Параметры полученные из аппроксимации расчетов динамики населенности возбужденного состояния ДАК уравнением 3.7. Параметры расчетов:

$$E_{r1} = 0.7 \text{ эВ}, E_{r2} = 0.3 \text{ эВ}, \tau_1 = 0.5 \text{ пс}, \tau_2 = 10 \text{ пс}, \eta = \delta\omega_e / 2(E_r k_B T \ln 2)^{1/2}.$$

$R$  – коэффициент корреляции.

$\eta$	$\Delta G$ , эВ	$V_{el}$ , эВ	$\tau$ , пс	$S$	$R^2$
+1	-0.3	0.0025	58.0	0.58	0.960
-1	-0.3	0.0025	78.4	0.64	0.965
+1	-0.6	0.0025	1.81	0.49	0.930
-1	-0.6	0.0025	2.13	0.44	0.959
+1	-0.6	0.0245	0.31	2.45	0.995
-1	-0.6	0.0245	0.21	2.42	0.992
+1	-1.3	0.001	11.3	1.67	0.994
-1	-1.3	0.001	11.0	1.57	0.995
+1	-1.3	0.003	4.66	1.84	0.994
-1	-1.3	0.003	4.29	1.72	0.995
+1	-1.3	0.007	2.82	2.34	0.996
-1	-1.3	0.007	2.54	2.03	0.997

Таблица 3.2.

Параметры полученные из аппроксимации экспериментальных наблюдений динамики населенности возбужденного состояния ДАК уравнением 3.7, и эффективная константа времени,  $\tau_{eff}$ .

Д/А комплекс	$\lambda_{exc}$ , нм	$\tau$ , пс	$S$	$\tau_{eff}$ , пс
HMB/TCNE	480	1.40	1.31	1.35
	530	1.48	1.26	1.39
	620	1.46	1.19	1.46
IDU/TCNE	480	2.75	1.57	2.42
	530	2.70	1.53	2.25
	620	2.30	1.30	2.03

### 3.6. Выводы.

Стохастическое моделирование, представленное в данной главе и основанное на неадиабатическом описании сверхбыстрых реакций переноса электрона показывает, что динамика рекомбинации заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах может существенно зависеть от несущей частоты импульса возбуждения. Сопоставление полученных результатов с экспериментально наблюдаемыми зависимостями для некоторых комплексов в полярных растворителях, позволяет сделать выводы:

1. В одно- и двух- модовых моделях предсказывается значительный спектральный эффект, если нетермические переходы являются доминирующими. В одномерной модели, это приводит к условию  $k_{eff} \sim 1/\tau_1$ . В двухмерной модели, это условие становится  $1/\tau_1 > k_{eff} > 1/\tau_2$ .

2. В области низкой экзотермичности, модели предсказывают различные знаки спектрального эффекта, – отрицательный для одномодовой модели и положительный для двухмодовой модели. Положительный спектральный эффект также предсказывается для моделей большей размерности.

3. Положительный спектральный эффект может быть наблюдаем, если вероятность нетермической реакции сильно зависит от частоты возбуждения. Если реакция завершается только на нетермической стадии, то предсказывается отрицательный спектральный эффект.

4. Предсказываемая в рамках стохастического моделирования большая величина положительного спектрального эффекта является прямым следствием фазовой когерентности начального волнового пакета.

## **Глава 4. Влияние несущей частоты импульса возбуждения на сверхбыстрый фотоиндуцированный перенос электрона для трехуровневой системы в рамках неравновесного золотого правила Ферми.**

### **4.1. Введение.**

Сверхбыстрый фотоиндуцированный перенос электрона происходит на временных масштабах теплового движения ядер [20, 21, 88-105]. Описание таких процессов включает понятие волнового пакета характеризующего плотность координатного распределения ядер в соответствующем электронном состоянии. Начальная колебательная когерентность и неравновесность ядерного распределения, возникающие при действии импульса возбуждения, разрушаются параллельно процессу фотоиндуцированного переноса электрона. В результате, динамика рассматриваемого процесса может сильно зависеть от приготовления начального возбужденного состояния, а следовательно, от спектральных характеристик импульса возбуждения.

Влияние колебательной неравновесности на динамику электронных переходов исследовалось теоретически авторами многих работ [46-49, 58-60, 88]. Большинство теоретических исследований фото-индуцированного переноса электрона основано на двухуровневом приближении. Этот подход может быть использован, если выполняется одно из условий: (1) фотовозбуждение и последующие электронные переходы происходят только между двумя электронными состояниями; (2) реакция очень медленная и происходит из равновесного колебательного состояния.

В реальности фотоиндуцированный переход включает как минимум три электронных состояния: основное, локально-возбужденное и состояние с разделенным зарядом. В работе [47] используются обозначения,

соответственно: основное, донорное и акцепторное электронные состояния. Там было рассмотрено два перехода, оптическое возбуждение и перенос электрона с донора на акцептор, которым соответствуют две координаты реакции. Координата реакции определяет направление в многомерном пространстве ядерных степеней свободы, двигаясь вдоль которого реагенты преобразуются в продукты. Очевидно, что два электронных перехода ассоциируются с двумя направлениями в многомерном пространстве ядерных координат. Было показано [47, 138], что угол  $\theta$  между этими двумя направлениями является важной характеристикой сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона. Тем не менее, в этих работах не обсуждается вопрос, какие физические параметры определяют угол  $\theta$ , и в каких пределах он изменяется.

Целью этой главы является исследование влияния характеристик импульса возбуждения на динамику фотоиндуцированного переноса электрона в рамках неравновесного золотого правила Ферми. При этом необходимо: получить выражение для скорости переноса электрона между локально-возбужденным состоянием и состоянием с разделенным зарядом, зависящее от характеристик импульса возбуждения и угла  $\theta$  между направлениями координат реакций; показать, что вариация этих параметров может оказывать заметное влияние на динамику фотоиндуцированного переноса электрона. Оценить характерные значения угла  $\theta$  в рамках модели однородной диэлектрической среды.

## **4.2. Динамика населенности и скорость процесса фотоиндуцированного переноса электрона.**

Рассмотрим жесткий донорно-акцепторный комплекс (ДАК) в полярном растворителе, находящийся в основном электронном состоянии. После действия короткого лазерного импульса, ДАК оказывается в локально-возбужденном состоянии, а затем безызлучательно переходит в состояние с разделенным зарядом. Оптическое возбуждение и безызлучательные

электронные переходы приводят к перераспределению электронной плотности в ДАК. Поэтому типичная реакция фотоиндуцированного переноса электрона описывается тремя состояниями с различной электронной конфигурацией. Минимуму энергии, в каждой электронной конфигурации, соответствует равновесная конфигурация ядерной подсистемы ДАК и растворителя.

ДАКи в растворителе имеют так называемую полосу поглощения с переносом заряда. Здесь же полоса поглощения обычно связана с возбуждением донора или акцептора. Как правило, такая полоса лежит в более коротковолновом диапазоне, чем полоса поглощения с переносом заряда, и электронные переходы в каждое из состояний часто хорошо различимы экспериментально.

Используя модель, предложенную в работе [47], трехуровневая система может быть построена следующим образом:  $|1\rangle$  – основное электронное состояние,  $|2\rangle$  – локально-возбужденное электронное состояние и  $|3\rangle$  – состояние с разделенным зарядом. Основное состояние  $|1\rangle$  оптически связано с локально-возбужденным состоянием, а локально-возбужденное состояние  $|2\rangle$  связано с состоянием с разделенным зарядом  $|3\rangle$  через матричный элемент электронного взаимодействия  $V_{el}$ . Гамильтониан системы может быть записан в виде:

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & V(t) & 0 \\ V^*(t) & H_2 & V_{el} \\ 0 & V_{el} & H_3 \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

где

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 (q_\alpha - q_{\alpha 1})^2) - \Delta G_1,$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2),$$

$$H_3 = \frac{1}{2} \sum (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 (q_\alpha - q_{\alpha 3})^2) - \Delta G_3,$$

колебательные гамильтонианы основного, локально-возбужденного и состояния с разделенным зарядом, соответственно. Оператор оптического взаимодействия:

$$V(t) = -\langle 2|\vec{d}\vec{E}(t)|1\rangle,$$

$\vec{d}$  – дипольный момент перехода,  $\vec{E}(t)$  – напряженность электрического поля возбуждающего импульса. Временная зависимость импульса выражена следующим образом:

$$V(t) = V_0 \exp(-i\omega_e t - t^2/\tau_e^2),$$

где  $\omega_e$  – несущая частота импульса возбуждения, а  $\tau_e$  – его длительность. Следует отметить, что в модели [47] не учитывается явная зависимость матричного элемента оптического взаимодействия от времени, а предполагается, что фотовозбуждение происходит мгновенно.

Электронное взаимодействие  $V_{el}$  индуцирует переход между локально-возбужденным состоянием (в дальнейшем слово «локально» будем опускать) и состоянием с разделенным зарядом. Здесь использован принцип Кондона, в котором операторы оптического  $V(t)$  и электронного  $V_{el}$  взаимодействия не зависят от ядерных координат и импульсов.  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_3$  – изменения свободной энергии для оптического и безызлучательного перехода, соответственно. Энергия реорганизации между возбужденным и  $i$ -ым состоянием  $E_{ri} = \sum_{\alpha} A_{\alpha i}^2 / 2\omega_{\alpha}^2$ , где  $A_{\alpha i} = \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha i}$ ,  $i = 1, 3$ ;  $q_{\alpha}$ ,  $p_{\alpha}$ ,  $\omega_{\alpha}$  и  $A_{\alpha i}$  соответствуют нормированной на массу координате, импульсу, частоте и константе электронно-колебательного взаимодействия для  $\alpha$ -ой моды. В выбранной системе единиц  $\hbar = 1$ .

Временная эволюция системы описывается квантовым уравнением Лиувилля для матрицы плотности  $\rho$ ,

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]. \quad (4.2)$$

Предполагается, что система в начальный момент находится в основном электронном состоянии, а ее колебательная подсистема находится в

термодинамическом равновесии. Элементы матрицы плотности имеют вид  $\rho_{ij}(t \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$ , где  $i, j = 1, 2, 3$ , исключая  $\rho_{11}(t \rightarrow -\infty) \rightarrow \rho_{11}^{eq} = \exp(-\beta H_1) / \text{Tr} \exp(-\beta H_1)$ , с  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  и  $T$  – константа Больцмана и температура.

Используя указанные начальные условия и применяя стандартную технику теории возмущений, можно получить выражение для динамики населенности состояния с разделенным зарядом:

$$W_3(t) = V_{el}^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4 [G(t_1, t_2; t_3, t_4) + G(t_2, t_1; t_3, t_4) + G(t_1, t_2; t_4, t_3) + G(t_2, t_1; t_4, t_3) + G(t_1, t_3; t_4, t_2) + G(t_3, t_1; t_2, t_4)], \quad (4.3)$$

где

$$G(t_1, t_2; t_3, t_4) = V^*(t_4) V(t_3) \exp\{i(t_3 - t_4)\Delta G_1 + i(t_1 - t_2)\Delta G_3\} \times \exp\{i\Phi(t_1, t_2, t_3, t_4) - F(t_1, t_2, t_3, t_4)\}, \quad (4.4)$$

$$\Phi(t_1, t_2, t_3, t_4) = \sum \frac{A_{\alpha 1}^2}{2\omega_\alpha^3} \sin \omega_\alpha (t_3 - t_4) - \sum \frac{A_{\alpha 3}^2}{2\omega_\alpha^3} \sin \omega_\alpha (t_1 - t_2) + \sum \frac{A_{\alpha 1} A_{\alpha 3}}{2\omega_\alpha^3} [\sin \omega_\alpha (t_1 - t_3) - \sin \omega_\alpha (t_2 - t_3) + \sin \omega_\alpha (t_1 - t_4) - \sin \omega_\alpha (t_2 - t_4)],$$

$$F(t_1, t_2, t_3, t_4) = \sum \coth \frac{\beta \omega_\alpha}{2} \times \left[ \frac{A_{\alpha 1}^2}{2\omega_\alpha^3} (1 - \cos \omega_\alpha (t_3 - t_4)) + \frac{A_{\alpha 3}^2}{2\omega_\alpha^3} (1 - \cos \omega_\alpha (t_1 - t_2)) \right] + \frac{A_{\alpha 1} A_{\alpha 3}}{2\omega_\alpha^3} (\cos \omega_\alpha (t_1 - t_3) - \cos \omega_\alpha (t_2 - t_3) - \cos \omega_\alpha (t_1 - t_4) + \cos \omega_\alpha (t_2 - t_4)).$$

Уравнение (4.3) представляет полное решение задачи в пределе слабой электронной связи для заданного колебательного спектра. Оно описывает временную эволюцию населенности состояния с разделенным зарядом ДАК, включая явное описание и оптического возбуждения, и процесса разделения заряда.

Скорость реакции разделения заряда равна

$$k_{30}(t) = \frac{dW_3(t)}{dt}.$$

По определению, энергия реорганизации для заданного перехода  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$  записывается следующим образом:

$$E_{ri} = \sum_{\alpha} \frac{A_{\alpha i}^2}{2\omega_{\alpha}^2}. \quad (4.5)$$

Величины  $\sqrt{2E_{ri}}$  определяют расстояния между минимумами термов в многомерном пространстве координат  $\{q_{\alpha}\omega_{\alpha}\}$  и являются длинами сторон треугольника с вершинами в точках:  $0$ ,  $A_{\alpha 1}/\omega_{\alpha}$ ,  $A_{\alpha 3}/\omega_{\alpha}$ . Для вычисления суммы:  $\sum_{\alpha} A_{\alpha 1}A_{\alpha 3}/\omega_{\alpha}^2$  в уравнении (4.4), воспользуемся теоремой косинусов:  $E_{r2} = E_{r1} + E_{r3} - 2\sqrt{E_{r1}E_{r3}} \cos\theta_{13}$ . Поскольку  $A_{\alpha 2} = A_{\alpha 3} - A_{\alpha 1}$ , можем записать:  $\sum_{\alpha} \frac{A_{\alpha 1}A_{\alpha 3}}{\omega_{\alpha}^2} = 2\sqrt{E_{r1}E_{r3}} \cos\theta_{13}$ .

В дальнейшем, воспользовавшись спектральным распределением для электрон-колебательного взаимодействия:

$$J_{ij}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum \frac{A_{\alpha i}A_{\alpha j}}{\omega_{\alpha}} \delta(\omega - \omega_{\alpha})$$

можно увидеть, что в динамику электронного переноса ядерная подсистема входит через спектральные плотности  $J_{ij}(\omega)$ , которые позволяют переписать энергию реорганизации в виде:

$$E_{rij}(\theta) \equiv \sqrt{E_{ri}E_{rj}} \cos\theta_{ij} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{J_{ij}(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.6)$$

где  $\theta_{ii} = 0$ .

Покажем, что величина  $\theta_{13}$  это угол между направлениями координат реакций оптического и безызлучательного переходов. Из уравнения (4.1) следует, что поверхности свободной энергии можно записать в виде:

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (y_{\alpha} - y_{\alpha 1})^2 + \Delta G_1, \quad U_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} y_{\alpha}^2, \quad U_3 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (y_{\alpha} - y_{\alpha 3})^2 + \Delta G_3, \quad (4.7)$$

где  $y_\alpha = \omega_\alpha q_\alpha$ ,  $y_{\alpha i} = \omega_\alpha q_{\alpha i}$ . Из условий  $U_1 = U_2$  и  $U_2 = U_3$  получаются уравнения для гиперповерхностей, по которым пересекаются соответствующие термы:

$$-\sum_{\alpha} y_{\alpha} y_{\alpha 1} + E_{r1} + \Delta G_1 = 0, \quad (4.8)$$

$$-\sum_{\alpha} y_{\alpha} y_{\alpha 3} + E_{r3} + \Delta G_3 = 0. \quad (4.9)$$

Векторы с координатами  $\{y_{\alpha 1}\}$  и  $\{y_{\alpha 3}\}$  определяют направления в пространстве ортогональные к гиперповерхностям пересечения термов (рис. 4.1). Каждое направление можно идентифицировать с направлением соответствующей координаты реакции, которая определяется уравнением:

$$Q_i = \sum_{\alpha} y_{\alpha} y_{\alpha i}.$$

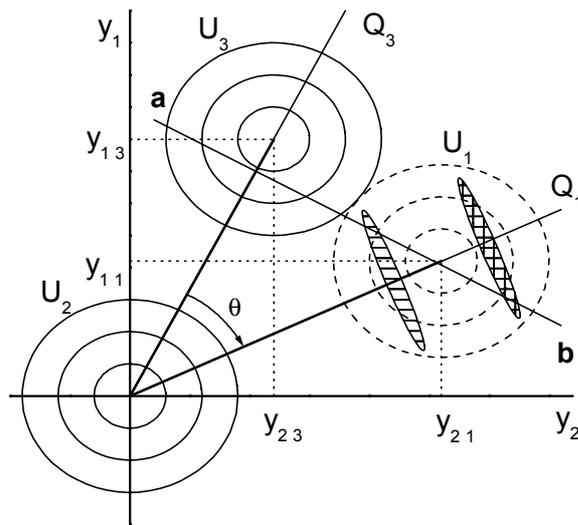


Рис. 4.1. Электронные термы: возбужденное состояние ( $U_2 = \sum y_\alpha^2 / 2$ ) и состояние с разделенным зарядом ( $U_3 = \sum (y_\alpha - y_{\alpha 3})^2 / 2 - \Delta G_3$ ) – сплошные окружности, основное состояние ( $U_1 = \sum (y_\alpha - y_{\alpha 1})^2 / 2 - \Delta G_1$ ) – штрихованные окружности;  $y_\alpha = \omega_\alpha q_\alpha$ ,  $y_{\alpha i} = \omega_\alpha q_{\alpha i}$ ,  $q_{\alpha i}$  – координаты начального положения термов;  $Q_i$  – координаты реакции; **ab** – линия пересечения поверхностей  $U_2$  и  $U_3$ ;  $\theta$  – угол поворота координат реакции; заштрихованные эллипсы «-» и «+» характеризуют форму и положение начального волнового пакета сформированного на частоте  $\omega_e^-$  и  $\omega_e^+$ , соответственно.

Поскольку очевидно, что  $A_{\alpha i} / \omega_{\alpha} = y_{\alpha i}$ , из теоремы косинусов также следует соотношение:

$$E_{r13}(\theta) = \sqrt{E_{r1}E_{r3}} \cos\theta_{13} = \sum_{\alpha} y_{\alpha 1} y_{\alpha 3} / 2, \quad (4.10)$$

которое характеризует угол  $\theta_{13}$ , как угол между направлениями двух координат реакций  $Q_1$  и  $Q_3$  [141]. В дальнейшем используется обозначение  $\theta_{13} = \theta$ .

#### 4.2.1. Модель, включающая только классические ядерные моды.

Модель справедлива для ДАКов, в которых оптический и безызлучательный переходы слабо взаимодействуют с высокочастотными внутримолекулярными колебаниями. Ее главное преимущество является простота и прозрачность для понимания проявлений спектрального эффекта в фотоиндуцированном переносе электрона.

Чтобы оценить скорость  $k_3(t)$  необходимо воспользоваться коротковременным приближением  $\tau_e \omega_{\alpha} \ll 1$  для всех ядерных мод. Это позволяет синусы и косинусы в уравнении (4.4) разложить по степеням  $t_3$  и  $t_4$ . Считая, что энергия реорганизации  $E_{r3}$  для полярных растворителей достаточно велика, так что выполняется неравенство  $\tau_b^2 \omega_{\alpha}^2 \ll 1$ , где  $\tau_b^{-2} = 2E_{r3}k_B T$ , функции  $F$  и  $\Phi$  могут быть разложены в ряд по переменной  $t_1 - t_2$ . Используя высокотемпературный предел  $\coth \beta \omega_{\alpha} / 2 \approx 2 / \beta \omega_{\alpha}$ , можно записать:

$$F(t_1, t_2, t_3, t_4) \approx E_{r1} k_B T (t_3 - t_4)^2 + E_{r3} k_B T (t_1 - t_2)^2 + 2E_{r13}(\theta) k_B T X(t_1)(t_3 - t_4)(t_1 - t_2), \quad (4.11)$$

$$\Phi(t_1, t_2, t_3, t_4) \approx E_{r1}(t_3 - t_4) - E_{r3}(t_1 - t_2) + 2E_{r13}(\theta) X(t_1)(t_1 - t_2), \quad (4.12)$$

где

$$X(t) = \frac{1}{\pi E_{rij}(\theta)} \int_0^{\infty} \frac{J_{ij}(\omega)}{\omega} \cos \omega t d\omega. \quad (4.13)$$

Так как для  $t > \tau_e, \tau_b$ , подынтегральная функция в уравнении (4.3) быстро затухает, верхний предел можно устремить к бесконечности ( $t_2 \rightarrow \infty$ ). Это упрощение переоценивает скорость фотоиндуцированного переноса в течение действия импульса, но практически не вносит ошибок, если выполняется условие  $k_3(t)\tau_e \ll 1$ . Применимость такого приближения была детально рассмотрена в главе 2. Следует также отметить, что в последнем случае слагаемые  $G(t_1, t_3; t_4, t_2)$  и  $G(t_3, t_1; t_2, t_4)$  под интегралом в уравнении (4.3) быстро затухают и практически не влияют на величину скорости.

После вычисления интеграла скорость запишется в виде:

$$k_3(t) = W_e k_{30}(t), \quad (4.14)$$

где

$$W_e = \frac{\pi V_0^2 \tau_e}{\sigma_0} \exp\left[-\frac{(\delta\omega_e)^2}{2\sigma_0^2}\right], \quad (4.15)$$

$$k_{30}(t) = V_{el}^2 \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma(t, \theta)} \exp\left\{-\frac{[Q^* - Q(t, \theta)]^2}{2\sigma^2(t, \theta)}\right\}, \quad (4.16)$$

с  $Q^* = E_{r3} + \Delta G_3$ ,  $Q(t, \theta) = 2E_{r13}(\theta)(1 + k_B T \delta\omega_e / \sigma_0^2)X(t)$ ,  $\sigma_0^2 = 2E_{r1}k_B T + \tau_e^{-2}$ ,  $\delta\omega_e = \omega_e - E_{r1} + \Delta G_1$ . Величина  $\sigma^2(t, \theta) = 2E_{r3}k_B T - (2E_{r13}(\theta)k_B T X(t) / \sigma_0)^2$  является зависящей от времени дисперсией волнового пакета.  $W_e$  вероятность возбуждения ДАК.

Когда выполняется неравенство  $2E_{r1}k_B T \gg \tau_e^{-2}$ , дисперсия увеличивается от  $\sigma^2(0, \theta) \approx 2E_{r3}k_B T \sin^2 \theta + \tau_e^{-2} E_{r3} / E_{r1} \cos^2 \theta$  в нулевой момент времени до  $\sigma^2(t \rightarrow \infty) = 2E_{r3}k_B T$ , из-за того, что  $X(t)$  убывает от 1 до 0.

Зависимость скорости от возбуждающей частоты  $\omega_e$  ослабляется с увеличением спектральной ширины импульса  $\tau_e^{-1}$ , и в пределе  $2E_{r1}k_B T \ll \tau_e^{-2}$  от нее не зависит, так как  $Q(t, \theta) \approx 2E_{r13}(\theta)X(t)$ . Если положить  $\theta = 0$ , то  $Q(t) \approx 2E_r X(t)$ , что совпадает с результатом полученным в работе [45, 46].

Смысл уравнения (4.16) прозрачен – скорость переноса электрона пропорциональна плотности населенности возбужденного состояния в окрестности области пересечения термов  $U_2$  и  $U_3$ . Временная зависимость скорости  $k_{30}(t)$  отражает движение волнового пакета, сформированного на поверхности свободной энергии возбужденного состояния.  $Q^*$  в уравнении (4.16) есть не что иное, как значение координаты реакции  $Q_3$  в точке пересечения термов  $U_2=U_3$ , а  $Q(t,\theta)$  – зависящая от времени координата максимума волнового пакета. Её начальное значение  $Q(0,\theta)$  может быть найдено следующим образом: (1) выполнить ортогональное преобразование к новым независимым координатам, как это было сделано в пункте 2.1,  $\tilde{Q}_\beta = \sum_\alpha B_{\beta\alpha} q_\alpha$ ; (2) зная, что  $Q_3 \equiv \tilde{Q}_3$  есть координата перехода между возбужденным состоянием и состоянием с разделенным зарядом, и учитывая, что скорость перехода не зависит от флуктуаций вдоль координат ортогональных к координате реакции, рассчитать начальную форму волнового пакета на поверхности возбужденного состояния  $f(Q_3)$  через интегрирование по всем  $\tilde{Q}_{\beta \neq 3}$  произведения начального ядерного распределения в основном состоянии и спектра импульса возбуждения, то есть:

$$\begin{aligned}
 f(Q_3) &\sim \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{\beta \neq 3} d\tilde{Q}_\beta \exp\left\{-\frac{U_1}{k_B T}\right\} \exp\left\{-\frac{[U_2 - U_1 - \omega_e]^2}{2\tau_e^{-2}}\right\} \\
 &\sim \exp\left\{-\frac{[Q_3 - Q(0,\theta)]^2}{2\sigma^2(0,\theta)}\right\}.
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Полученная форма волнового пакета приводит непосредственно к начальному значению скорости  $k_{30}(0) \sim f(Q^*)$  (уравнение 4.16).

#### 4.2.2. Гибридная модель.

В предыдущей главе отмечалось, что на величину спектрального эффекта могут оказывать влияние не только степени свободы растворителя,

но и внутримолекулярные колебательные моды ДАК. В рамках стохастического моделирования такое влияние не учитывалось, но для полноты описания спектрального эффекта необходимость учета внутримолекулярных степеней свободы не вызывает сомнений. В связи с этим фотоиндуцированный перенос электрона может быть рассмотрен в рамках гибридной модели [88], которая минимально включает три типа мод: классические моды растворителя, классическую внутримолекулярную низкочастотную моду и квантовую внутримолекулярную высокочастотную моду [93].

При этом используются общие положения: (1) временные масштабы релаксации внутримолекулярных мод меньше, чем характерное время фотоиндуцированного перехода; (2) спектральная ширина высокочастотных мод пренебрежимо мала.

Тогда из уравнения (4.3) можно получить:

$$k_{30}(t) = \frac{V_{el}^2}{P} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma_h(t, \theta)} \sum P_n \frac{\exp(-S) S^m}{m!} \exp\left\{-\frac{[Q_m^* - Q_n(t, \theta)]^2}{2\sigma_h^2(t, \theta)}\right\}, \quad (4.18)$$

где

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

это вероятность оптического возбуждения в состояние с колебательным квантовым числом  $n$  для внутримолекулярной квантовой моды,

$$Q_m^* = E_{r3} + \Delta G_3 + m\Omega, \quad Q_n(t, \theta) = 2E_{rm13}(\theta) \left(1 + \delta\omega_{en} kT / \sigma_0^2\right) X(t), \quad P = \sum P_n,$$

$$\sigma_h^2(t) = 2E_{r3} k_B T - (2E_{rm13}(\theta) k_B T X(t) / \sigma_0^2)^2, \quad \delta\omega_{en} = \omega_e - E_{r1} + \Delta G_1 - n\Omega,$$

$S = E_{rhf} / \Omega$ ,  $\Omega$  и  $E_{rhf}$  – частота и энергия реорганизации высокочастотной

моды,  $E_{rm13}(\theta) \equiv \sqrt{E_{rm1} E_{rm3}} \cos\theta$ ,  $E_{ri} = E_{rifi} + E_{rmi}$  есть энергия реорганизации для перехода между возбужденным и  $i$ -м состояниями, включающая энергии реорганизации низкочастотной колебательной моды и среды.  $X(t)$  – функция

релаксации растворителя. Считается также, что выполняются условия:

$$2E_{r1}k_B T \gg \tau_e^{-2}, \quad \Omega\tau_e \gg 1 \quad \text{и} \quad \Omega\beta/2 \gg 1.$$

Физический смысл  $Q_m^*$  и  $Q_n(t, \theta)$  аналогичен смыслу  $Q^*$  и  $Q(t, \theta)$  обсуждаемому в пункте 4.2.1. Главное отличие состоит в том, что они зависят от числа возбужденных высокочастотных квантов  $m$  и  $n$ .

### 4.3. Результаты и обсуждения.

Неравновесная природа сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса проявляется в следующих особенностях: (1) неэкспоненциальная кинетика; (2) эффективная константа скорости зависит и от частоты импульса возбуждения  $\omega_e$  и от угла  $\theta$ . Действительно, уравнения (4.16) и (4.18) предсказывают зависящую от времени «константу» скорости процесса разделения заряда. Чтобы оценить количественно влияние частоты импульса и угла  $\theta$  на динамику фотоиндуцированного переноса электрона можно ввести независящую от времени эффективную константу скорости, которая также является функцией параметра  $\theta$ :

$$k_{eff}^{-1} = \int_0^{t_0} \exp \left[ - \int_0^{t_1} k_{30}(t_2) dt_2 \right] dt_1, \quad (4.19)$$

где  $t_0$  – время стократного уменьшения населенности возбужденного состояния.

Зависимости эффективной константы скорости от несущей частоты импульса возбуждения для различных значений  $\theta$  представлены на рис. 4.2. Они показывают, что при увеличении частоты возбуждающего импульса от  $\omega_e^-$  до  $\omega_e^+$  (где  $\omega_e^\pm = E_{r1} - \Delta G_1 \pm 2\sqrt{E_{r1}k_B T}$  – частоты соответствующие полувысоте максимума полосы поглощения) эффективная константа скорости  $k_{eff}$  может увеличиваться (положительный спектральный эффект) или уменьшаться (отрицательный спектральный эффект).

Как видно из рисунка эффективная скорость очень чувствительна к изменениям величины угла между направлениями координат реакции.

Следует отметить, что, когда координаты реакции ортогональны ( $\theta = \pi/2$ ), зависимость скорости фотоиндуцированного переноса электрона от  $\omega_e$  исчезает (линия 4, на рис. 4.2). Существенные изменения в динамике фотоиндуцированного переноса при вариации несущей частоты импульса возмущения наблюдаются в области  $\theta < \pi/2$  (линии 2 и 3, на рис. 4.2), и практически незначительные изменения в области  $\theta > \pi/2$  (линии 5 и 6, на рис. 4.2).

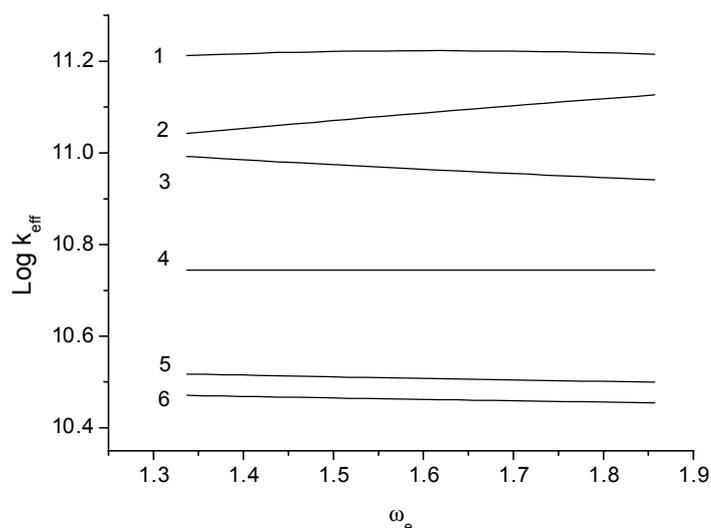


Рис. 4.2. Зависимость логарифма эффективной скорости разделения заряда ( $\text{с}^{-1}$ ) от несущей частоты импульса возбуждения для различных значений  $\theta$ . Параметры используемые в расчетах:  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\tau_e = 50 \text{ фс}$ ,  $\tau_1 = 5 \text{ пс}$ ,  $V_0 = V_{el} = 0.004 \text{ эВ}$ ,  $\Delta G_1 = \Delta G_3 = -0.6 \text{ эВ}$ ; (1)  $\theta = 72^\circ$ , (2)  $\theta = 80^\circ$ , (3)  $\theta = 0^\circ$ , (4)  $\theta = 90^\circ$ , (5)  $\theta = 120^\circ$ , (6)  $\theta = 180^\circ$ .

Количественно поведение эффективной константы скорости при вариации частоты импульса возбуждения, и ее зависимость от  $\theta$ ,  $\Delta G$  и любых других параметров, легко оценить, используя определение спектрального эффекта (см. уравнение 2.19).

Критическая роль угла  $\theta$  в динамике фотоиндуцированного переноса электрона, отражается зависимостью спектрального эффекта представленной на рис. 4.3. Угол между направлениями координат реакций приводит к появлению положительного спектрального эффекта для модели среды с

одной дебаевской модой [ $X(t) = \exp(-t/\tau_1)$ ], даже в случае, когда значение свободной энергии соответствует инвертированной области. Следует отметить, что в случае  $\theta=0$  и  $E_{r1} = E_{r3}$ , по аналогии с двухуровневой моделью, предсказывается отрицательный спектральный эффект во всем диапазоне изменения свободной энергии. Штрихованные линии на рисунке соответствуют гибридной модели и отражают вклад высокочастотной и низкочастотной внутримолекулярных колебательных мод. Видно, что в отличие от простой модели с одной дебаевской модой, нарушается симметрия графиков для варианта 1 и варианта 2 относительно значения  $\theta = \pi/2$ . Другими словами, величина положительного эффекта для инвертированной области в гибридной модели несколько меньше, чем для нормальной области.

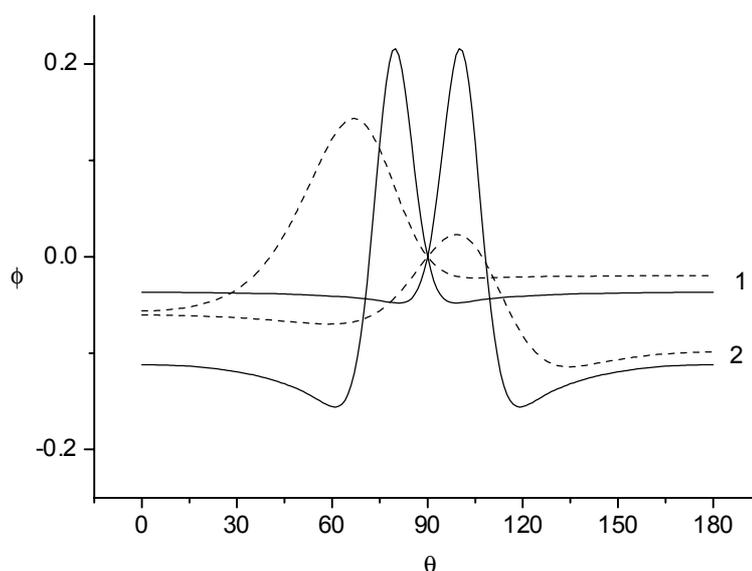


Рис. 4.3. Спектральный эффект  $\phi$  как функция угла  $\theta$ . Параметры расчета:  $T = 300$  К,  $\tau_e = 50$  фс,  $\tau_1 = 5$  пс,  $V_0 = V_{el} = 0.004$ ; (1)  $\Delta G_3 = -0.6$ ; (2)  $\Delta G_3 = -1.4$ ; сплошные линии - одномодовая модель ( $E_{r1} = E_{r3} = 1$ ), штрихованные линии - гибридная модель ( $\Omega = 0.19$ ,  $E_{rlf} = 0.2$ ,  $E_{rhf} = 0.3$ ,  $E_{rm1} = E_{rm3} = 0.7$ ). Все энергии даны в эВ.

Эффективная скорость реакции разделения заряда чувствительна к изменениям свободной энергии  $\Delta G_3$ . На рис. 4.4 показана зависимость

спектрального эффекта от  $\Delta G_3$  для гибридной модели с тремя модами среды, с существенно различными масштабами времен релаксации. Этот набор мод растворителя характерен для экспериментально наблюдаемых релаксационных времен в валеронитриле [103]. Вычисление скорости выполнялось с использованием уравнения (4.18) [93], в котором  $X(t) = x_1 \exp(-(t/\tau_1)^2) + \sum x_i \exp(-t/\tau_i)$ ,  $x_i = E_{rmi} / E_{rm}$  – относительные веса мод среды с релаксационными временами  $\tau_i$ , индекс 1 представляет инерционную моду [93],  $x_1 + \sum x_i = 1$ . Рисунок показывает, что положительный спектральный эффект наблюдается в нормальной Маркусовой области при  $\theta < \pi/2$ , и в инвертированной Маркусовой области при  $\theta > \pi/2$ . Следует также отметить, что при  $\theta = \pi$  в инвертированной Маркусовой области возникают два максимума положительного спектрального эффекта.

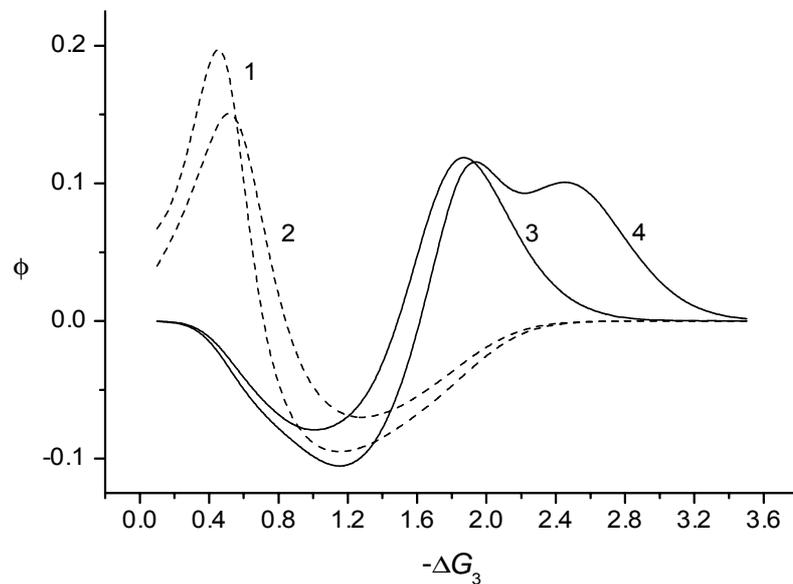


Рис 4.4. Спектральный эффект  $\phi$  как функция свободной энергии для гибридной модели. Параметры расчета:  $T = 300$  К,  $\tau_e = 50$  фс,  $\tau_1 = 1$  пс,  $\tau_2 = 5$  пс,  $\tau_3 = 30$  пс,  $\Omega = 0.19$ ,  $E_{rlf} = 0.2$ ,  $E_{rhf} = 0.3$ ,  $E_{rm1} = E_{rm3} = 0.7$ ,  $x_1 = 0.45$ ,  $x_2 = 0.45$ ,  $x_3 = 0.1$ ,  $V_0 = V_{el} = 0.004$ ; (1)  $\theta = 0^\circ$ ; (2)  $\theta = 60^\circ$ ; (3)  $\theta = 120^\circ$ ; (4)  $\theta = 180^\circ$ ; Все энергии даны в эВ.

Чтобы проанализировать результаты, представленные на рисунках 4.3 и 4.4 следует обратиться к формуле (4.17). Из нее следует, что начальное

положение и форма волнового пакета, также как скорость фотоиндуцированного переноса электрона, существенно зависят от частоты импульса возбуждения, а дополнительная степень свободы  $\theta$  может усиливать или ослаблять эту зависимость.

После того, как волновой пакет создан на поверхности возбужденного состояния, он начинает двигаться к минимуму терма. Движение продолжается до тех пор, пока колебательная подсистема не придет к своему равновесному состоянию. Другими словами, происходит термализация волнового пакета, которой соответствует нетермический этап реакции. В процессе термализации волновой пакет может проходить через область пересечения термов, что сопровождается значительным убыванием населенности возбужденного состояния. Затем начинается термический этап, его время обусловлено вероятностью преодоления активационного барьера и остаточной населенностью возбужденного состояния после нетермического этапа. В связи с этим, следует отметить важную роль вероятности нетермического перехода и времени движения волнового пакета от своего начального положения до области пересечения термов при объяснении зависимостей скорости фотоиндуцированного переноса электрона от параметров  $\theta$  и  $\omega_e$ .

Положительный спектральный эффект, наблюдаемый для модели среды с одной дебаевской модой, возникает потому, что вероятность нетермического перехода зависит от начального положения волнового пакета на поверхности возбужденного состояния. Варьируя несущую частоту импульса возбуждения  $\omega_e$  можно создать волновой пакет ниже или выше линии пересечения термов  $U_2 = U_3$ , как это показано на рис. 4.1. В отличие от волнового пакета созданного на нижней частоте, волновой пакет созданный на верхней частоте проходит через линию пересечения термов в процессе термализации. В результате, вероятность нетермического перехода из возбужденного состояния в состояние с переносом заряда для верхнего волнового пакета намного больше вероятности нетермического перехода для

нижнего волнового пакета. Эта разница приводит к положительному спектральному эффекту.

Принимая во внимание ситуацию изображенную на рис. 4.1, можно найти угол  $\theta$ , соответствующий максимуму положительного спектрального эффекта для модели среды с одной дебаевской модой. Для этого необходимо, чтобы расстояние между центром волнового пакета, сформированного на частоте максимума полосы поглощения, и точкой пересечения термов было минимально:  $Q^* - Q(0, \theta) = 0$ . Решение этого уравнения дает:

$$\cos \theta = \frac{E_{r3} + \Delta G_3}{2\sqrt{E_{r1}E_{r3}}}. \quad (4.20)$$

Уравнение (4.20) предсказывает значения  $\theta$ , которые совпадают с точками максимумов для сплошных линий на рис. 4.3.

Исходя из подобных рассуждений, можно получить оценку угла  $\theta$  для гибридной модели:

$$\cos \theta \approx \frac{E_{r3} + \Delta G_3 + E_{rhf}}{2\sqrt{E_{rm1}E_{rm3}}}, \quad (4.21)$$

Значения  $\theta$  также хорошо совпадают с положениями максимумов для штрихованных линий на рис. 4.3. Уравнение (4.21) позволяет оценить положение максимумов на рис. 4.4. Однако расчет положения максимума для кривой 1 дает положительное значение  $\Delta G_3$ . Максимум, который можно увидеть на рисунке 4.4 (кривая 1), обусловлен другим механизмом, который был детально разобран в предыдущих главах. В соответствии с этим механизмом, в случае модели среды с несколькими дебаевскими модами с сильно различающимися временами релаксации, вариация несущей частоты импульса возбуждения может приводить к значительным изменениям вероятности нетермического перехода.

Известно, что вероятность нетермического перехода зависит от скорости прохождения волнового пакета через линию пересечения термов. Возможна ситуация, когда пакет, созданный на меньшей частоте, проходит линию пересечения, двигаясь вдоль быстрой моды, а пакет, созданный на

большей частоте, проходит ее, двигаясь вдоль медленной моды. Поэтому максимум положительного спектрального эффекта следует ожидать при условии, что волновой пакет созданный на частоте максимума полосы поглощения, проходит область пересечения термов в момент завершения быстрой фазы релаксации среды. Это позволяет записать уравнение:

$$\cos \theta \approx \frac{E_{r3} + \Delta G_3 + E_{rhf}}{2\sqrt{E_{rm1}E_{rm3}} \sum_{i \neq 1} x_i}, \quad (4.22)$$

Суммирование осуществляется по всем медленным модам, входящим в релаксационную функцию растворителя  $X(t)$ . Уравнение (4.22) позволяет найти значение  $\Delta G_3$  которое близко к положению первого максимума на кривой 4 рисунка 4.4. Положение другого максимума в области 2.5 эВ удастся определить из уравнения (4.21). Таким образом, появление пары максимумов на кривой 4 связано с двумя механизмами возникновения положительного спектрального эффекта. Следует также отметить, что на кривых 2 и 3 наблюдается только один максимум, это происходит вследствие того, что пара максимумов перекрывается друг с другом.

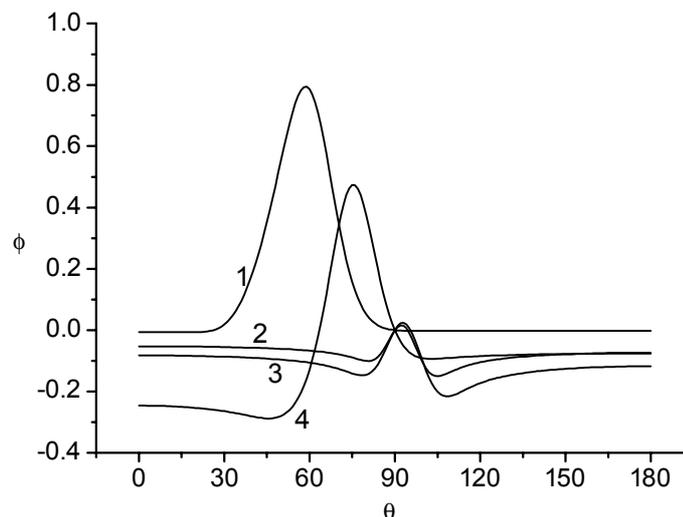


Рис. 4.5. Спектральный эффект  $\phi$  как функция угла  $\theta$  для модели среды с одной дебаевской модой. Параметры расчета:  $T = 300$  К,  $\tau_e = 50$  фс,  $\tau_1 = 5$  пс,  $V_{el} = 0.004$ ;  $\Delta G_3 = -0.6$ ; (1)  $E_{r1} = 0.5$ ,  $E_{r3} = 1.5$ ; (2)  $E_{r1} = 1.0$ ,  $E_{r3} = 0.5$ ; (3)  $E_{r1} = 1.5$ ,  $E_{r3} = 0.5$ ; (4)  $E_{r1} = 0.5$ ,  $E_{r3} = 1.0$ . Все энергии даны в эВ.

На рис. 4.5 представлены зависимости спектрального эффекта от угла  $\theta$  для различных значений отношения  $r = E_{r3} / E_{r1}$ . Рисунок показывает, что максимум положительного спектрального эффекта является возрастающей функцией отношения  $r$ . Такая картина возникает потому, что расстояние, на котором происходит перераспределение (перенос) заряда в молекуле ДАК в процессе перехода системы из возбужденного состояния в состояние с разделенным зарядом, значительно превышает расстояние, на котором перераспределяется заряд в процессе фотовозбуждения. Принимая во внимание, что энергия реорганизации является возрастающей функцией расстояния, на котором происходит перенос заряда в ДАК, то условие  $E_{r3} > E_{r1}$  практически всегда выполняется для фотоиндуцированного переноса электрона. Вычисления энергий реорганизации в рамках модели однородной диэлектрической среды будут выполнены ниже в пункте 4.4.

В процессе анализа уравнения 4.17 можно показать, что изменение длительности импульса не приводит к качественным изменениям спектрального эффекта, пока справедливо условие  $2E_{r1}k_B T \gg \tau_e^{-2}$ . В главе 2 было отмечено, что уменьшение длительности импульса ведет к увеличению ширины и смещению начального положения волнового пакета к точке соответствующей максимуму полосы поглощения. При значительном уменьшении длительности импульса, когда  $2E_{r1}k_B T \sim \tau_e^{-2}$ , спектральный эффект, вследствие указанных причин, уменьшается.

Важно отметить, что основными результатами, вытекающими из анализа уравнения (4.17), являются уравнения (4.20 – 4.22), все они были получены исходя из одного условия:  $Q^* - Q(t, \theta) = 0$ , однако момент времени  $t$  определяется различными способами достижения ситуации благоприятной для формирования максимума положительного спектрального эффекта. В случае  $t = 0$  ситуация изображенная на рис. 4.1 возникает сразу после завершения действия импульса, и  $X(0) = 1$  дает уравнения (4.20, 4.21). Однако если в начальный момент времени оба волновых пакета

сформированы выше линии пересечения термов, то аналогичная ситуация может наступать в момент времени  $t = t^*$  – момент завершения быстрой фазы релаксации среды для пакета созданного на частоте максимума полосы поглощения. В этом случае  $t^*$  должно удовлетворять условию  $\tau_{i \neq 1} \gg t^* > \tau_1$ , где  $\tau_1$  – время релаксации быстрой моды растворителя,  $\tau_{i \neq 1}$  – время релаксации более медленных мод, а  $X(t^*) = \sum_{i \neq 1} x_i$  дает уравнение (4.22). Следует отметить, что в главе 2 последнее выражение для  $X(t^*)$  было использовано при выводе условия максимума для положительного спектрального эффекта в реакции рекомбинации заряда (уравнение 2.21).

Таким образом, условия (2.21) и (4.20) (или 4.21 и 4.22) позволяют обобщить результаты исследования спектрального эффекта в рамках неравновесного золотого правила Ферми следующим образом. Положительный спектральный эффект значительной величины может наблюдаться в фотоиндуцированных реакциях переноса электрона, если существует механизм быстрой доставки когерентного волнового пакета, сформированного на частоте  $\omega_e^-$ , по одну сторону от линии пересечения термов, а пакета, сформированного на частоте  $\omega_e^+$ , по другую. Условия (2.21) и (4.22) соответствует данной ситуации в момент времени  $t = t^*$ , а условия (4.20) и (4.21) в момент времени  $t = 0$ .

В реальном эксперименте максимум положительного спектрального эффекта должен быть, несомненно, больше, чем это изображено на рисунках 4.3 и 4.4. Можно констатировать, что спектральный эффект является возрастающей функцией  $V_{el}$  в области применимости золотого правила Ферми. Стохастические расчеты, выполненные в главе 3, показали, что спектральный эффект продолжает увеличиваться даже за пределами применимости золотого правила, вплоть до предела реакции контролируемой средой, где зависимость спектрального эффекта от величины электронного взаимодействия выходит на насыщение. Следует также отметить, что

положения максимумов спектрального эффекта на рис. 4.3 и 4.4 смещаются при увеличении  $V_{el}$ .

#### 4.4. Вычисление угла поворота координаты реакции, для линейной однородной модели диэлектрической среды.

Каждому электронному состоянию (основное, возбужденное, с разделенным зарядом) можно сопоставить определенное пространственное распределение зарядов, взаимодействующих с окружающей диэлектрической средой. Процесс переноса электрона можно представить, как изменение одного зарядового распределения на другое. Равновесное зарядовое распределение  $i$ -го состояния характеризуется индукцией электрического поля  $\vec{D}_i(\vec{r})$ . В предположении, что среда является линейной и однородной, равновесная поляризация среды  $\vec{P}_i(\vec{r})$  связана с индукцией, простым выражением [16]:

$$\vec{P}_i(\vec{r}) = \frac{C_P}{4\pi} \vec{D}_i(\vec{r}), \quad (4.23)$$

где  $C_P = 1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$  и  $\epsilon_0$  оптическая и стационарная проницаемости.

Используя известную формулу для свободной энергии диэлектрика во внешнем электрическом поле:

$$U = U_0 + (2\pi / C_P) \int \vec{P}^2(\vec{r}) d^3r - \int \vec{D}(\vec{r}) \vec{P}(\vec{r}) d^3r, \quad (4.24)$$

свободную энергию  $i$ -го электронного состояния можно переписать в виде:

$$U_i = (2\pi / C_P) \int (\delta\vec{P}(\vec{r}) - \Delta\vec{P}_{i2}(\vec{r}))^2 d^3r + \Delta G_i \quad (4.25)$$

где  $\delta\vec{P}(\vec{r}) = \vec{P}(\vec{r}) - \vec{P}_2(\vec{r})$ ,  $\Delta\vec{P}_{i2}(\vec{r}) = \vec{P}_i(\vec{r}) - \vec{P}_2(\vec{r})$ .

Между уравнениями (4.25) и (4.7) можно провести следующую аналогию. Рассматривая величину  $\delta\vec{P}(\vec{r})$  как независимую переменную с непрерывным индексом  $\vec{r}$ , каждому слагаемому, записанному в одном уравнении, можно сопоставить аналогичное слагаемое в другом:

$$\sqrt{2\pi/C_p} \delta\bar{P}(\vec{r}) \Leftrightarrow y_\alpha / \sqrt{2}, \quad (4.26)$$

$$\sqrt{2\pi/C_p} \Delta\bar{P}_{i2}(\vec{r}) \Leftrightarrow y_{\alpha i} / \sqrt{2}. \quad (4.27)$$

Это соответствие непосредственно приводит к хорошо известному выражению для энергии реорганизации:

$$E_{ri} = \sum y_{\alpha i}^2 / 2 = (2\pi / C_p) \int \Delta\bar{P}_{i2}^2(\vec{r}) d^3r = (C_p / 8\pi) \int (\Delta\bar{D}_{i2}(\vec{r}))^2 d^3r, \quad (4.28)$$

где  $\Delta\bar{D}_{i2}(\vec{r}) = \bar{D}_i(\vec{r}) - \bar{D}_2(\vec{r})$ .

Теперь нетрудно найти угол  $\theta$ ,

$$E_{r13}(\theta) = \sum y_{\alpha 1} y_{\alpha 3} / 2 = (C_p / 8\pi) \int \Delta\bar{D}_{12}(\vec{r}) \Delta\bar{D}_{32}(\vec{r}) d^3r = \sqrt{E_{r1} E_{r3}} \cos\theta \quad (4.29)$$

Вычисляя интеграл в уравнении (4.29) для угла  $\theta$  получим:

$$\cos\theta = \frac{(R_2^{-1} - R_{23}^{-1} - R_{12}^{-1} + R_{13}^{-1}(\varphi))}{\left[ (R_1^{-1} + R_2^{-1} - 2R_{12}^{-1})(R_2^{-1} + R_3^{-1} - 2R_{23}^{-1}) \right]^{1/2}}, \quad (4.30)$$

где  $R_{13}(\varphi) = \sqrt{R_{12}^2 + R_{23}^2 - 2R_{12}R_{23} \cos\varphi}$ . Обозначения всех величин представлены на рисунке 4.6. Следует отметить, что выражение (4.30) легко получить из теоремы косинусов:  $E_{r2} = E_{r1} + E_{r3} - 2\sqrt{E_{r1}E_{r3}} \cos\theta_{13}$ , в которой все энергии реорганизации  $E_{ri}$  определяются по формуле Маркуса [16]:

$$E_{ri} = C_p e^2 (R_i^{-1} + R_j^{-1} - 2R_{ij}^{-1}) / 2.$$

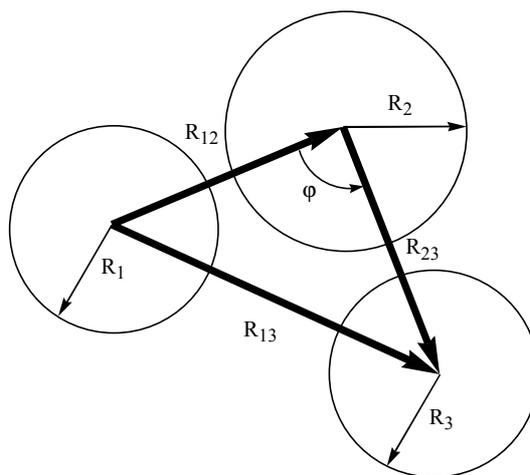


Рис. 4.6. Пространственная структура заряженных сфер для фотоиндуцированного переноса электрона.  $R_i$  – радиус  $i$ -ой сферы,  $R_{ij}$  – расстояние между  $i$ -ой и  $j$ -ой сферой,  $\varphi$  – пространственный угол поворота.

При вычислении интеграла в уравнении (4.29), пространственное распределение заряда в начальном и конечном состоянии может моделироваться заряженными металлическими сферами или сферическими вакуумными полостями с точечными зарядами в центре сферы, центры которых расположены далеко друг от друга [139, 140]. При этом сферы не должны проникать друг в друга.

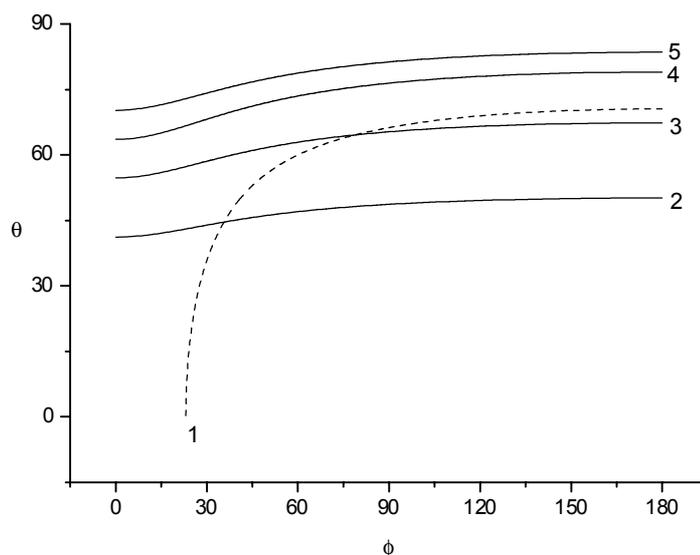


Рис. 4.7. Результаты расчетов угла  $\theta$  полученные по формуле 4.29. Параметры:  $R_1 = R_3 = 2$  А; (1)  $R_2 = 2$  А,  $R_{12} = R_{23} = 5$  А; (2)  $R_2 = 1$  А,  $R_{12} = 5$  А,  $R_{23} = 10$  А; (3)  $R_2 = 2$  А,  $R_{12} = 5$  А,  $R_{23} = 10$  А; (4)  $R_2 = 3$  А,  $R_{12} = 5$  А,  $R_{23} = 10$  А; (5)  $R_2 = 4$  А,  $R_{12} = 6$  А,  $R_{23} = 12$  А.

Результаты расчетов угла  $\theta$  для характерных структурных параметров представлены на рисунке 4.7. Они показывают, что типичные значения угла  $\theta$  лежат в области между  $40^\circ$  и  $85^\circ$ . Таким образом, представленная модель подтверждает, что угол поворота координаты реакции не мал и должен быть включен в любую теорию сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона. Однако, энергия реорганизации может состоять из двух частей, одна связана с поляризацией растворителя, другая с внутримолекулярной реорганизацией, поэтому угол  $\theta$  для реальных систем может значительно отличаться от представленных здесь оценок.

#### 4.5. Выводы.

1. Угол  $\theta$  между направлениями координат реакции фотовозбуждения и разделения заряда оказывает существенное влияние на величину и знак спектрального эффекта. При определенных значениях  $\theta$  возможна ситуация, когда волновой пакет, сформированный на меньшей частоте, оказывается по одну сторону от линии пересечения термов, а пакет, сформированный на большей частоте, по другую, что приводит к возникновению положительного спектрального эффекта.

2. Для значений угла  $\theta$  превышающих  $90^\circ$  положительный спектральный эффект ожидается в инвертированной Маркусовой области, а если угол меньше  $90^\circ$  положительный спектральный эффект ожидается в нормальной Маркусовой области.

3. Величина спектрального эффекта чувствительна к изменению динамических свойств растворителя. При этом вклад классической низкочастотной и квантовой высокочастотной внутримолекулярных колебательных мод уменьшает величину положительного спектрального эффекта, особенно инвертированной Маркусовой области.

4. Для модели линейной однородной диэлектрической среды показано, что угол  $\theta$  сильно зависит от структурных параметров комплекса и лежит в диапазоне  $40^\circ$  и  $85^\circ$ . Величина этого угла наиболее чувствительна к изменению радиуса второй сферы, соответствующей локально-возбужденному состоянию.

## Заключение

В заключении сформулируем основные выводы диссертационной работы:

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.

## Литература

1. Barzykin A. V., Frantsuzov P. A., Seki K., and Tachia M. Solvent Effects in Nonadiabatic Electron-Transfer Reactions: Theoretical Aspects // Adv. in Chem. Phys. - 2002, - **123**, - P.511.
2. Bagchi B., Gayathry N. Interplay Between Ultrafast Polar Solvation and Vibrational Dynamics in Electron Transfer Reactions: Role of High-Frequency Vibrational Modes // Adv. in Chem. Phys. - 1999, - **107**, - P.1.
3. Бережковский А. М., Дьяков Ю. А., Зицерман В. Ю. Качественная теория элементарного акта реакции в релаксирующих растворителях // Журнал физ. хим. - 1999, - **73**, - С.349.
4. Marcus R. A., and Sutin N. Electron Transfers in Chemistry and Biology // Biochim. Biophys. Acta - 1985, - **811**, - P.265.
5. Yoshihara K. Ultrafast Intermolecular Electron Transfer in Solution // Adv. in Chem. Phys. - 1999, - **107**, - P.371.
6. Silva C., Walhout P. K., Yokoyama K., and Barbara P.F. Femtosecond Solvation Dynamics of the Hydrated Electron // Phys. Rev. Lett. - 1998, - **80**, - P. 1086.
7. Zewail A. H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond // J. Phys. Chem. A - 2000, - **104**, - P.5660.
8. Link S., Dürr H.A., Eberhardt W. Femtosecond spectroscopy //J. Phys.: Condens. Matter. - 2001, - **13**, - P.7873.
9. Компанец В.О., Матвеец Ю.А., Чекалин С.В. Измерение времен релаксации когерентной поляризации в конденсированных средах методом фемтосекундной интерференционной спектроскопии // Квантовая электроника - 2001, - **31**, - С.393.

10. Mancal T., Kleinekathofer U., May V. Femtosecond laser pulse control of electron transfer processes // *J. Chem. Phys.* - 2002, - **117**, - P.636-646.
11. Nicolet O., Ivanov A., and Vauthey E. // in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*, edited by J. T. Hynes and M. Martin, Elsevier, Amsterdam, - 2004, - P.331.
12. Eyring H. The Activated Complex in Chemical Reactions // *J. Chem. Phys.* - 1935, - **3**, - P.107.
13. Polanyi M., Wigner E. Formation and Decomposition of Molecules // *Z. Phys. Chem., Abt. A* - 1928, - **139**, - P.439.
14. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., Курс химической кинетики. - М.: Высш. шк., 1984. - 463 С..
15. Evans M. G., Polanyi M. On the Introduction of Thermodynamical Variables into Reaction Kinetics // *Trans. Faraday Soc.* - 1932, - **31**, - P.875.
16. Marcus R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. // *J. Chem. Phys.* - 1956, - **24**, - P.966.
17. Marcus R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions // *J. Chem. Phys.* - 1957, - **26**, - P.867.
18. Miller J. R., Calcaterra L.T., and Closs G.L. Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates // *J. Am. Chem. Soc.* - 1984, - **106**, - P.3047.
19. Closs G.L., Calcaterra L.T., Green N.J., Penfield K.W., and Miller J.R. Distance, stereoelectronic effects, and the Marcus inverted region in intramolecular electron transfer in organic radical anions // *J. Phys. Chem.* - 1986, - **90**, - P.3673.

20. Mataga N., Asahi T., Kanda Y., Okada T., and Kakitani T. The bell-shaped energy gap dependence of the charge recombination reaction of geminate radical ion pairs produced by fluorescence quenching reaction in acetonitrile solution // Chem. Phys. - 1988, - **127**, - P.249.
21. Asahi T. and Mataga N. Femtosecond-picosecond laser photolysis studies on the dynamics of excited charge-transfer complexes: aromatic hydrocarbon-acid anhydride, -tetracyanoethylene, and -tetracyanoquinodimethane systems in acetonitrile solutions // J. Phys. Chem. - 1991, - **95**, - P.1956.
22. Догондзе Р.Р., Левич В. Г. Теория безызлучательных электронных переходов между ионами в растворах // ДАН СССР - 1959, - **124**, С.123-126.
23. Овчинников А. А., Овчинникова М.Я. К теории элементарных реакций электронного переноса в полярной жидкости // ЖЭТФ - 1969, - **56**, - С.1278.
24. Догондзе Р. Р., Кузнецов А.М. Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. т. 2. - М.: ВИНТИ, 1973, 215 С.
25. Kestner N. R., Logan J., Jortner J. Thermal electron transfer reactions in polar solvents // J. Phys. Chem. - 1974, - **78**, - P.2148.
26. Kubo R. and Toyozawa Y. Application of the method of generating function to radiative and non-radiative transitions of a trapped electron in cristall // Prog. Theor. Phys. - 1955, - **13**, - P.160-182.
27. Lax M. The Franck-Condon Principle and Its Application to Crystals // J. Chem. Phys. - 1952, - **20**, - P.1752.
28. Chakravarty S. and Leggett A. J. Dynamics of the Two-State System with Ohmic Dissipation // Phys. Rev. Lett. - 1984, - **52**, - P.5.

29. Mukamel S. Fluorescence and absorption of large anharmonic molecules - spectroscopy without eigenstates // *J. Phys. Chem.* - 1985, - **89**, - P.1077.
30. Zwanzig R. Dielectric Friction on a Moving Ion // *J. Chem. Phys.* - 1963, - **38**, - P.1603.
31. Georgievskii Y., Hsu C.-P., and Marcus R.A. Linear response in theory of electron transfer reactions as an alternative to the molecular harmonic oscillator model // *J. Chem. Phys.* - 1999, - **110**, - P.5307.
32. Hynes J. T. Outer-sphere electron-transfer reactions and frequency-dependent friction // *J. Phys. Chem.* - 1986, - **90**, - P.3701.
33. Zhu J., Rasaiah J.C. Reversible electron transfer dynamics in non-Debye solvents // *J. Chem. Phys.* - 1992, - **96**, - P.1435.
34. Sumi H. Solvent-fluctuation control of solution reaction and its manifestation in protein functions // *Advances in Chemical Physics Series* - 1999, - **107**, - P.601.
35. Догондзе Р.Р., Квантовая теория химических реакций в полярных жидкостях: Знание, Москва, 1973.
36. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M., Ulstrup J.A. A theory of simple electrochemical processes in solid solutions // *J. Electroanal. Chem.* - 1977, - **79**, P.267-272.
37. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. and Marsagishvili T.A. The present state of the theory of charge transfer processes in condensed phase // *Electrochimica Acta* - 1980, - **25**, - P.1.
38. Ulstrup J., and Jortner J. The effect of intramolecular quantum modes on free energy relationships for electron transfer reactions // *J. Chem. Phys.* - 1975, - **63**, - P.4358;
39. Efrima S. and Bixon M. A stochastic solvent model for electron exchange reactions // *J. Chem. Phys.* - 1979, - **70**, - P.3531.

40. Tang J. and Lin S. H. Oscillations and non-exponential decays in electron-transfer reactions // Chem. Phys. Lett. - 1996, - **254**, - P.6.
41. Shushin A. I. Stochastic linear model for nonadiabatic condensed phase reactions. Weak coupling limit // J. Chem. Phys. - 1993, - **97**, - P.3171.
42. Tang J. Effects of a fluctuating electronic coupling matrix element on electron transfer rate // J. Chem. Phys. - 1993, - **98**, - P.6263.
43. Medvedev E. S., Stuchebrukhov A. A. Inelastic tunneling in long-distance biological electron transfer reactions // J. Chem. Phys. - 1997, - **107**, - P.3821.
44. Goychuk I. A., Petrov E. G., and May V. Bridge-assisted electron transfer driven by dichotomically fluctuating tunneling coupling // J. Chem. Phys. - 1995, - **103**, - P.4937.
45. Evans D. G., Coalson R. D., and Dakhnovskii Y. Induced oscillations in an electron transfer reaction in the presence of a bichromatic electromagnetic field // J. Chem. Phys. - 1996, - **104**, - P.2287.
46. Evans D. G. and Coalson R. D. Incorporating backflow into a relaxation theory treatment of the dynamics of nonequilibrium nonadiabatic transition processes // J. Chem. Phys. - 1995, - **102**, - P.5658.
47. Cho M. and Silbey R. J. Nonequilibrium photoinduced electron transfer // J. Chem. Phys. - 1995, - **103**, - P.595.
48. Ivanov A. I. and Potovoi V. V. Theory of non-thermal electron transfer // Chem. Phys. - 1999, - **247**, - P.245.
49. Alden R. G., Cheng W. D., and Lin S. H. Vibrational relaxation and coherence and primary electron transfer in photosynthetic reaction centers // Chem. Phys. Lett. - 1992, - **194**, - P.318.

50. 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.
51. Zusman L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents // *Chem. Phys.* - 1980, - **49**, - P.295.
52. Alexandrov I. V. Physical aspects of charge transfer theory // *Chem. Phys.* - 1980, - **51**, - P.449.
53. Зусман Л. Д. К теории реакций электронного переноса в полярном растворителе // *Теор. и эксперим. химия* - 1979, - **15**, С.227-233.
54. Кузнецов А. М. К расчету вероятности переноса электрона в полярной среде // *Электрохимия* - 1961, - **7**, - С.1067-1069.
55. Иванов А. И., Салихов К. М., Роль трения в реакциях переноса электрона. Изд-во Волгоградского ун-та, 1990, С.50.
56. Бурштейн А.И., Квантовая кинетика. Ч. I. Изд-во Новосибирского ун-та, 1968, 230 С.
57. Бурштейн А.И., Квантовая кинетика. Ч. II. Изд-во Новосибирского ун-та, 1968, 264 С.
58. Van der Zwan G., Hynes J. T. Dynamical polar solvent effects on solution reactions: A simple continuum model // *J. Chem. Phys.* - 1982, - **76**, P.2993.
59. Calef D. F. and Wolynes P. G. Smoluchowski–Vlasov theory of charge solvation dynamics // *J. Chem. Phys.* - 1983, - **78**, - P.4145.
60. Bagchi B., Fleming G. R., and Oxtoby D. Theory of electronic relaxation in solution in the absence of an activation barrier // *J. Chem. Phys.* - 1983, - **78**, - P.7375.

61. Szabo A., Shoup D., Northrup S. H., and McCammon J. A. Stochastically gated diffusion-influenced reactions // *J. Chem. Phys.* - 1984, - **77**, - P.4484.
62. Szabo A. Theory of fluorescence depolarization in macromolecules and membranes // *J. Chem. Phys.* - 1984, - **81**, - P.150.
63. Harrison A. K. and Zwanzig R. Transport on a dynamically disordered lattice // *Phys. Rev. A* - 1985, - **32**, - P.1072.
64. Garg A., Onuchic J. N., Ambegaokar V. Effect of friction on electron transfer in biomolecules // *J. Chem. Phys.* - 1985, - **83**, - P.4491.
65. Sumi H. and Marcus R. A. Dielectric relaxation and intramolecular electron transfers // *J. Chem. Phys.* - 1986, - **84**, - P.4272.
66. Nadler W. and Marcus R. A. Dynamical Effects In Electron Transfer Reactions. II. Numerical Solution // *J. Chem. Phys.* - 1987, - **86**, - P.3906.
67. Rips I. and Jortner J. Dynamic solvent effects on outer-sphere electron transfer // *J. Chem. Phys.* - 1987, - **87**, - P.2090;
68. Fonseca T. Outer-sphere electron transfer reactions in non-Debye solvents. Theory and numerical results // *J. Chem. Phys.* - 1989, - **91**, - P.2869.
69. Zwanzig R. Rate processes with dynamical disorder // *Acc. Chem. Res.* - 1990, - **23**, - P.148.
70. Bagchi B. and Fleming G. R. Dynamics of Activationless Reactions in Solution // *J. Chem. Phys.* - 1990, - **94**, - P.9.
71. Bagchi B. and Chandra A. Collective Orientational Relaxation in Dense Dipolar Liquids // *Adv. Chem. Phys.* - 1991, - **80**, - P.1.
72. Najbar J. and Jarzeba W. Rate coefficients for electron transfer in symmetrical systems // *Chem. Phys. Lett.* - 1992, - **196**, - P.504.

73. Jortner J., Bixon M. Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions // *J. Chem. Phys.* - 1988, - **88**, - P.167.
74. Bixon M., Jortner J., and Verhoeven J. W. Lifetimes for Radiative Charge Recombination in Donor-Acceptor Molecules // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994, - **116**, P.7349.
75. Yakobson B. I. and Burshtein A. I. Relaxation hindrance in nonadiabatic cage reactions // *Chem. Phys.* - 1980, - **49**, - P.385.
76. Frauenfelder H. and Wolynes P. G. // *Science* - 1985, - **229**, - P.337.
77. Onuchic J. N. and Wolynes P. G. Classical and quantum pictures of reaction dynamics in condensed matter: resonances, dephasing, and all that // *J. Phys. Chem.* - 1988, - **92**, -P.6495.
78. Straub J. E. and Berne B. J. A statistical theory for the effect of nonadiabatic transitions on activated processes // *J. Chem. Phys.* - 1987, - **87**, - P.6111.
79. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. - М.:Химия - 1970. - 228 с.
80. Frantsuzov P. A. and Tachiya M. Charge recombination in contact ion pairs // *J. Chem. Phys.* - 2000, - **112**, - P.4216.
81. Van Kampen N. G., *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam - 1992.
82. Zusman L. D. The theory of electron transfer reactions in solvents with two characteristic relaxation times // *Chem. Phys.* - 1988, - **119**, P.51.
83. Герман Э.Д., Кузнецов А.М. // *Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ.* М: ВИНТИ, 1990, Т. 20, С. 150.

84. Бережковский А.М., Зицерман В.Ю. Элементарный акт реакции в растворах. Многомерная теория Крамерса. // Хим.физика - 1995, - **14**, С. 106-119.
85. Gayathry N. and Bagchi B. Quantum and Non-Markovian Effects in the Electron Transfer Reaction Dynamics in the Marcus Inverted Region // J. Phys. Chem. - 1996, - **100**, - P.3056.
86. Bicout D. J. and Szabo A. Electron transfer reaction dynamics in non-Debye solvents // J. Chem. Phys. - 1998, - **109**, - P.2325.
87. McGuire M. and McLendon G. How do solvent relaxation dynamics affect electron transfer rates? A study in rigid solution // J. Phys. Chem. - 1986, - **90**, P.2549-2551.
88. 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.3728-3736.
89. Jarzeba W., Walker G.C., Johnson A.E. and Barbara P.F. Nonexponential solvation dynamics of simple liquids and mixtures // Chem. Phys. - 1991, - **152**, - P.57.
90. Kang T. J., Jarzeba W., Barbara P. F., and Fonseca T. A photodynamical model for the excited state electron transfer of bianthryl and related molecules // Chem. Phys. - 1990, - **149**, - P.81.
91. Tominaga K., Walker G. C., Jarzeba W., and Barbara P. F. Ultrafast charge separation in ADMA: experiment, simulation, and theoretical issues // J. Phys. Chem. - 1991, - **95**, - P.10475.
92. Tominaga K., Klinner D. A. V., Johnson A. E., Levinger N. E., Barbara P. F. Femtosecond experiments and absolute rate calculations on intervalence electron transfer of mixed-valence compounds // J. Chem. Phys. - 1993, - **98**, - P.1228.

93. Kobayashi T., Takagi Y., Kandory H., Kemnitz K., and Yoshihara K. Femtosecond intermolecular electron transfer in diffusionless, weakly polar systems: Nile blue in aniline and N,N-dimethylaniline // *Chem. Phys. Lett.* - 1991, - **180**, P.416.
94. Kandori H., Kemnitz K., and Yoshihara K. Subpicosecond transient absorption study of intermolecular electron transfer between solute and electron-donating solvents // *J. Phys. Chem.* - 1992, - **96**, - P.8042.
95. Yartsev A., Nagasawa Y., Douhal A., and Yoshihara K. Solvent and nuclear dynamics in ultrafast intermolecular electron transfer in a diffusionless, weakly polar system // *Chem. Phys. Lett.* - 1993, - **207**, - P.546.
96. Nagasawa Y., Yartsev A. P., Tominaga K., Johnson A. E., and Yoshihara K. Substituent effects on intermolecular electron transfer: coumarins in electron-donating solvents // *J. Am. Chem. Soc.* - 1993, - **115**, - P.7922.
97. Nagasawa Y., Yartsev A. P., Tominaga K., Johnson A. E., and Yoshihara K. Temperature dependence of ultrafast intermolecular electron transfer faster than solvation process // *J. Chem. Phys.* - 1994, - **101**, - P.5717.
98. Nagasawa Y., Yartsev A. P., Tominaga K., Bisht P. B., Johnson A. E., and Yoshihara K. Dynamic Aspects of Ultrafast Intermolecular Electron Transfer Faster Than Solvation Process: Substituent Effects and Energy Gap Dependence // *J. Phys. Chem.* - 1995, - **99**, - P.653.
99. Pal H., Nagasawa Y., Tominaga K., and Yoshihara K. Deuterium Isotope Effect on Ultrafast Intermolecular Electron Transfer // *J. Phys. Chem.* - 1996, - **100**, - P.11964.
100. Shirota H., Pal H., Tominaga K., and Yoshihara K. Substituent Effect and Deuterium Isotope Effect of Ultrafast Intermolecular Electron Transfer: Coumarin in Electron-Donating Solvent // *J. Phys. Chem.* - 1996, - **102**, - P.3089.

101. Rubtsov I.V. and Yoshihara K. Oscillatory Fluorescence Decay of an Electron Donor-Acceptor Complex // *J. Phys. Chem. A* - 1997, - **101**, P.6138.
102. 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.
103. Nicolet O., Vauthey E. Ultrafast Nonequilibrium Charge Recombination Dynamics of Excited Donor-Acceptor Complexes // *J. Phys. Chem. A* - 2002, - **106**, - P.5553.
104. Morandeira A., Furstenberg A., Nicolet O., Pages S., Lang B., Vauthey E. Ultrafast photochemistry // *Chimia* - 2002, - **56**, - P.690.
105. Vauthey E. Direct Measurements of the Charge-Recombination Dynamics of Geminate Ion Pairs Formed upon Electron-Transfer Quenching at High Donor Concentration // *J. Phys. Chem. A* - 2001, - **105**, - P.340.
106. Miller J. R., Paulson B. P., Bal R., and Closs G. L. Torsional Low-Frequency Reorganization Energy of Biphenyl Anion in Electron Transfer Reactions // *J. Phys. Chem.* - 1995, - **99**, - P.6923.
107. Liu Y. P., and Newton M. Energetics of charge transfer reactions in solvent // *J. Phys. Chem.*- 1994, - **98**, P.7162–7171.
108. Powers M. J. and Meyer T. J. Intervalence transfer in mixed-valence biferrocene ions // *J. Am. Chem. Soc.* - 1978, - **100**, - P.4393.
109. McMannis G. E., Gochev A., Nielso R. M., and Weaver M. J. Solvent effects on intervalence electron-transfer energies for biferrocene cations: comparisons with molecular models of solvent reorganization // *J. Phys. Chem.* - 1983, - **93**, - P.7733.

110. Blackbourn R. L. and Hupp J.T. Does Marcus-Hush theory really work? Optical studies of intervalence transfer in acetylene-bridged biferrocene monocation at infinite dilution and at finite ionic strengths // *J. Phys. Chem.* - 1990, - **94**, - P.1788.
111. Ebersson L. Electron-transfer reactions in organic chemistry // *Adv. Phys. Org. Chem.* - 1982, - **18**, - P.167.
112. Kavarnos G. J. Fundamental concepts of photoinduced electron transfer // *Topics in Current Chemistry* - 1990, - **156**, - P.21.
113. Rehm D. and Weller A. Kinetics of fluorescence quenching by electron and h-atom transfer. // *Israel J. Chem.* - 1970, - **8**, - P.259.
114. Tachia M. Generalization of the Marcus equation for the electron-transfer rate // *J. Phys. Chem.* - 1993, - **97**, - P.5911.
115. Tavernier H. L. and Fayer M. D. Distance Dependence of Electron Transfer in DNA: The Role of the Reorganization Energy and Free Energy // *J. Phys. Chem. B* - 2000, - **104**, - P.11541-11550.
116. A. Weller // *Z. Phys. Chem.* - 1982, - 133, - P.93.
117. Franzen S., Goldstein R. F., and Boxer S. G. Electric field modulation of electron transfer reaction rates in isotropic systems: long distance charge recombination in photosynthetic reaction centers // *J. Phys. Chem.* - 1990, - **94**, - P.5135.
118. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1963, 702 с.
119. Hopfield J. J. Electron transfer between biological molecules by thermally activated tunneling // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* – 1974, - **71**, - P.3640.
120. McConnell H. M. Intramolecular Charge Transfer in Aromatic Free Radicals // *J. Chem. Phys.* - 1961, - **35**, - P.508.

121. Hale G. M. and Querry M. R. Optical constants of water in the 200-nm to 200- $\mu$ m wavelength region // *Appl. Opt.* - 1973, - **12**, - P.555.
122. Haster J. B., Husain S. K., Frescura F. A. M., and Birch J. R. The temperature variation of the near millimetre wavelength optical constants of water // *Infrared Phys.* - 1987, - **27**, - P.11.
123. Jimenez R., Fleming G. R., Kumar P. V., and Maroncelli M. Femtosecond solvation dynamics of water // *Nature (London)* - 1994, - **369**, - P.471.
124. Bertie J. E. and Lan Z. Liquid Water-Acetonitrile Mixtures at 25 C: The Hydrogen-Bonded Structure Studied through Infrared Absolute Integrated Absorption Intensities // *J. Phys. Chem. B* - 1997, - **101**, - P.4111.
125. Zewail A.H. Laser Femtochemistry // *Science* - 1988, - **242**, - P.1645.
126. Reid P. J., Silva C., Barbara P.F., Karki L. and Hupp J. T. Electronic Coherence, Vibrational Coherence, and Solvent Degrees of Freedom in the Femtosecond Spectroscopy of Mixed-Valence Metal Dimers in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O // *J. Phys. Chem.* - 1995, - **99**, - P.2609.
127. Wynne K., Reid G. D. and Hochstrasser R. M. Vibrational coherence in electron transfer: The tetracyanoethylene–pyrene complex // *J. Chem. Phys.* - 1996, - **105**, - P.2287.
128. Domcke W. and Stock G. Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Processes and their Spectroscopic Detection in Real Time // *Adv. Chem. Phys.* - 1997, - **100**, - P.1.
129. Jean J. M. Excitation Effects on the Quantum Dynamics of Two-Dimensional Photoinduced Nonadiabatic Processes // *J. Phys. Chem. A* - 1998, - **102**, - P.7549.
130. Н. Г. Бахшиев // *Опт. спектроскоп.*, 1964, Т.16, С.446.
131. Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев // *Опт. спектроскоп.*, 1970, Т.28, С.490.

132. Зусман Л. Д., Гельман А. Б. К динамике спектров сольватирующих систем // Опт. спектроскоп. – 1982. - **53**, С.421-428.
133. Loring R. F., Yan Y. J. and Mukamel S. Time-resolved fluorescence and hole-burning line shapes of solvated molecules: Longitudinal dielectric relaxation and vibrational dynamics // J. Chem. Phys. - 1987, - **87**, - P.5840.
134. Zhong Q., Wang Z., Sun Y., Zhu Q. and Kong F. Vibrational relaxation of dye molecules in solution studied by femtosecond time-resolved stimulated emission pumping fluorescence depletion // Chem. Phys. Lett. - 1996, - **248**, - P.277.
135. Shushin A. I., Nonadiabatic transition rates in a random motion model. Near adiabatic limit // Chem. Phys. - 1981, - **60**, - P.149.
136. Markel F., Ferris N. S., Gould I. R. and Myers A. B. Mode-specific vibrational reorganization energies accompanying photoinduced electron transfer in the hexamethylbenzene/tetracyanoethylene charge-transfer complex // J. Am. Chem. Soc. - 1992, - **114**, - P.6208.
137. Gould I. R. and Farid S. Fluorescence of excited charge-transfer complexes and absolute dynamics of radical-ion pairs in acetonitrile // J. Phys. Chem. - 1992, - **96**, - P.7635.
138. Ando K. and Sumi H. Nonequilibrium Oscillatory Electron Transfer in Bacterial Photosynthesis // J. Phys. Chem. B - 1998, - **102**, - P.10991
139. Motylewski T., Najbar J., and Tachia M. Competitive electron transfers in model triad systems: continuum model approach // Chem. Phys. - 1996, - **212** p.193-206.
140. Miyazaki K., Tachia M. Exact calculation of the solvation energy of a pair of ions in polar media within the framework of the dielectric continuum model // J. Chem. Phys. - 1998, - **109**, - P.7424-7430.

141. Ivanov A. I., Belikeev F.N., Fedunov R.G. Proc. of international conference DAR-02, Seoul - 2002, - P.61.