

УДК: 544.4, 544.431.2

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА КИНЕТИКУ ЗАСЕЛЕНИЯ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ-ДОНОРА

© 2025 г. Е. Н. Минакова^а, Е. А. Михайлова^а, В. А. Михайлова^{а, *}

^аВолгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

* e-mail: mikhailova.va@volsu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 02.07.2024 г.

Принята к публикации 05.07.2024 г.

В рамках стохастического подхода проведено численное исследование кинетики заселения триплетного состояния молекулы-донора электронов, вызванное фотоиндуцированным переносом электрона с донора на парамагнитный акцептор и обратно. Определены условия и сформулирована общая стратегия достижения максимальной эффективности накопления триплетных молекул, индуцированного переносом электрона. Показано, что растворители с быстрой диэлектрической релаксацией способствуют увеличению эффективности исследуемого процесса.

Ключевые слова: фотоиндуцированный перенос электрона, неравновесность среды, триплетные состояния, донорно-акцепторные пары, внутримолекулярные колебания

DOI: 10.31857/S0044453725020099, EDN: DDUMMO

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что процессы, протекающие в искусственных молекулярных фотоэлектрических устройствах, а также многие сложные биохимические процессы, такие как дыхание и фотосинтез, связаны с переносом элементарного заряда (электрона и/или протона) [1]. Например, поэтапный перенос электрона (ПЭ), вызванный возбуждением импульсом света фотосинтезирующих реакционных центров, способствует накоплению солнечной энергии в форме удобной для дальнейшего использования. Разработка различных электронных устройств, основными компонентами которых являются молекулярные системы с переносом заряда, требует знаний основных закономерностей этого процесса. Это позволит контролировать его динамику, эффективно ускоряя и/или замедляя перенос электрона на различных стадиях (разделении зарядов, их рекомбинации и т.д.). Экспериментальные и теоретические исследования таких процессов в различных природных и искусственно синтезированных молекулярных системах, моделирующих отдельные структурные элементы природных объектов, ведутся уже не одно десятилетие. Исследуются различные физические аспекты этих процессов. Среди них особый интерес вызывает возможность влиять на спиновые состояния донора и/или акцептора. Например, относительно недавно группа ученых синтезировала триадные

молекулы, состоящие из донора и акцептора электронов, соединенных жестким молекулярным мостиком, и с помощью двух импульсов света наблюдала осцилляции населенности синглетного и триплетного состояний (квантовые биения) молекулы [2]. В дальнейшем с помощью этого метода “наблюдения” можно будет отслеживать процессы, происходящие в донорно-акцепторной (ДА) системе после образования состояния с разделенными зарядами до момента его исчезновения (рекомбинации). Кроме того, изучая синглет-триплетные биения [3], можно понять, как создавать и обнаруживать когерентность, присущую всем квантовым явлениям. Знания общих принципов, позволяющих управлять фоторазделением зарядов, в будущем могут быть востребованы, например, при создании фотоэлементов для солнечной энергетики (фотовольтаики). Применение ДА в этом случае требует наличия в них эффективного фотоиндуцированного ПЭ и долгоживущего состояния с разделенными зарядами, которое достигается за счет быстрого разделения и медленной рекомбинации зарядов [4].

Реальные реакционные центры в природных фотосинтезирующих системах, как правило, включают в свой состав центры с нескомпенсированным спином. Эти центры могут выполнять роль акцепторов, или быть локализованными в окрестности ДА-пары, выполняя роль спинового

катализатора [5–8]. Триpletное состояние таких молекулярных центров представляет собой почти идеальную спиновую метку, которую можно использовать для исследования структуры и функции фотосинтетического аппарата. Особенно важно, что в триpletные состояния переходят те же молекулы, которые участвуют в функциональном переносе энергии и электрона. Поэтому исследования в области теории переноса электрона с участием парамагнитных частиц на данный момент не потеряли своей актуальности.

Данная работа является продолжением работ [9, 10] по исследованию кинетики переноса электрона с фотовозбужденного донора на парамагнитный акцептор и обратно на донор в триpletном состоянии. Здесь не рассматриваются прямые синглет-триpletные переходы [2, 11], а анализируется только динамика перехода в триpletное состояние в результате последовательного ПЭ на парамагнитный акцептор и обратно на донор. Несмотря на кажущуюся простоту в данном процессе задействованы несколько электронных степеней свободы и достаточно большое число ядерных (среды и внутримолекулярные колебания), что делает изучение таких явлений нетривиальным. За последние несколько десятилетий были проработаны и апробированы модели, позволяющие проводить детальное исследование в таких сложных системах [12–17].

Таким образом, основная цель данной работы – теоретическое исследование кинетики фотоиндуцированного ПЭ в ДА-системе, растворенной в жидкой полярной среде, когда один из компонентов (в нашем случае считается акцептор) обладает парамагнитными свойствами (спин акцептора считается равным 1/2).

МОДЕЛЬ ПЭ С ВОЗБУЖДЕННОГО ДОНОРА НА ПАРАМАГНИТНЫЙ АКЦЕПТОР

Для количественного описания динамики фотоиндуцированного ПЭ по схеме $D^S A^- \xrightarrow{h\nu} D^{*S} A^- \rightarrow D^+ A^S \rightarrow D^T A^-$ используется хорошо апробированный стохастический подход [9–17], в рамках которого можно учесть не только реорганизацию среды, но и реорганизацию внутримолекулярных низко- и высокочастотных (ВЧ) колебательных мод. Если допустить, что триpletный уровень донора лежит ниже синглетного, а для акцептора A^- триpletный лежит выше синглетного, то для системы “донор + парамагнитный акцептор” можно ограничиться трехуровневым приближением, исключив возможность заселения триpletного состояния акцептора A^- [9]. Далее также считается, что величина обменного взаимодействия между синглетным и триpletным состояниями донора D и акцептора A^- существенно превышает тепловую

энергию, поэтому исключается возможность синглет-триpletных переходов из-за интеркомбинационной конверсии. Поэтому рассматриваются только три электронных состояния [9]: $|1\rangle = |D^* A^- \rangle$ донор возбужден и находится в синглетном состоянии; $|2\rangle = |D^+ A^S \rangle$ электрон перешел с донора на парамагнитный акцептор и акцептор находится в синглетном состоянии; $|3\rangle = |D^T A^- \rangle$ электрон перешел обратно на донор, но донор оказался в триpletном состоянии. В этом случае свободная энергия Гиббса “донор + парамагнитный акцептор + среда” для заданных состояний может быть записана в виде [13–17]

$$U_1 = \sum_{j=1}^N Q_j^2 / 4E_{rj},$$

$$U_2^{(\vec{n})} = \sum_{j=1}^N (Q_j - Q_{j\min})^2 / 4E_{rj} + \sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha} - \Delta G_{12}, \quad (1)$$

$$U_3^{(\vec{n})} = \sum_{j=1}^N Q_j^2 / 4E_{rj} + \sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha} - 2J_D.$$

Релаксация полярной среды характеризуется несколькими временами τ_j и с каждым временем соотносится своя координата реакции Q_j ($j = 1, \dots, N$) [12, 16–25]. Здесь ΔG_{12} – изменение свободной энергии Гиббса системы “донор + парамагнитный акцептор + среда” при переходе $1 \rightarrow 2$, $2J_D$ – величина обменного взаимодействия между синглетным и триpletным состояниями донора, причем считается, что $J_D \gg k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, \hbar – постоянная Планка. Полная энергия реорганизации среды $E_{\text{rm}} = \sum E_{rj}$ связана с ее релаксационными модами Q_j , $Q_{j\min} = 2E_{rj}$. Возбуждение ВЧ квантовых внутримолекулярных колебательных (ВМК) мод определяется векторным индексом $\vec{n} = (n_1, \dots, n_{\alpha}, \dots, n_M)$, который показывает количество возбужденных квантов n для α -ой колебательной моды ($\alpha = 1, \dots, M$) с частотой Ω_{α} . Профили U_1 , $U_2^{(\vec{n})}$, $U_3^{(\vec{n})}$ вдоль одной координаты реакции, когда активна только одна ВМК мода, схематично представлены на рис. 1.

Динамика рассматриваемой системы описывается набором дифференциальных уравнений в частных производных для функций распределения вероятностей рассматриваемых состояний: реагента ρ_1 , промежуточного $\rho_2^{(\vec{n})}$ и конечного $\rho_3^{(\vec{m})}$ продуктов [12–17, 24]:

$$\frac{\partial \rho_1(\vec{Q}, t)}{\partial t} = \hat{L}_1 \rho_1 -$$

$$- \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar} \sum_{\vec{m}} F_{0\vec{m}} \delta(U_1 - U_2^{(\vec{m})}) \left(\rho_1 - \rho_2^{(\vec{m})} \right),$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_2^{(\vec{m})}(\vec{Q}, t)}{\partial t} &= \hat{L}_2 \rho_2^{(\vec{m})} - \\ &- \frac{2\pi\Delta_{23}^2}{\hbar} \sum_{\vec{n}} F_{nm} \delta(U_2^{(\vec{m})} - U_3^{(\vec{n})}) (\rho_2^{(\vec{m})} - \rho_3^{(\vec{n})}) + \\ &+ \frac{2\pi V_{12}^2 F_{nm}^2}{\hbar} \delta(U_1 - U_2^{(\vec{m})}) (\rho_1 - \rho_2^{(\vec{m})}) + \\ &+ \sum_{\alpha} \frac{\rho_2^{(\vec{m}\alpha)}}{\tau_{\nu}^{(m_{\alpha}+1)}} - \sum_{\alpha} \frac{\rho_2^{(\vec{m})}}{\tau_{\nu}^{(m_{\alpha})}}, \\ \frac{\partial \rho_3^{(\vec{n})}(\vec{Q}, t)}{\partial t} &= \hat{L}_3 \rho_3^{(\vec{n})} - \\ &- \frac{2\pi\Delta_{23}^2}{\hbar} \sum_{\vec{m}} F_{nm} \delta(U_3^{(\vec{n})} - U_2^{(\vec{m})}) (\rho_3^{(\vec{n})} - \rho_2^{(\vec{m})}) + \\ &+ \sum_{\alpha} \frac{\rho_3^{(\vec{n}\alpha)}}{\tau_{\nu}^{(n_{\alpha}+1)}} - \sum_{\alpha} \frac{\rho_3^{(\vec{n})}}{\tau_{\nu}^{(n_{\alpha})}} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\delta(U)$ – дельта-функция Дирака, матричные элементы переходов на стадиях $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$ равны V_{12} и Δ_{23} соответственно. Параметр Δ_{23} учитывает интеграл перекрытия спиновых функций $\Delta_{23} = (3/8)^{1/2} V_{23}$ [9], V_{23} – электронный матричный элемент, F_{nm} – факторы Франка–Кондона для переходов между колебательными подуровнями различных состояний донорно-акцепторной пары [13–17, 24]. При записи этого слагаемого использовано известное приближение о дельта-локализации ПЭ в точке пересечения диабатических ПСЭ [12].

Возбужденные колебательные подуровни промежуточного и конечного продуктов с квантовыми числами n_{α} заселяются в процессе колебательной релаксации (вертикальные стрелки на рис. 1) и переходов между состояниями $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$, протекающих параллельно с релаксацией растворителя. Здесь используется механизм одно квантовой необратимой колебательной релаксации $n_{\alpha} \rightarrow n_{\alpha} - 1$ [13–17, 24] с константой скорости $1/\tau_{\nu}^{(n_{\alpha})} = n_{\alpha}/\tau_{\nu}$ (τ_{ν} – время колебательной релаксации). Данные переходы описывают последние два слагаемых в уравнениях (2). Индекс \vec{n}'_{α} означает, что для α -й колебательной моды квантовое число равно $n_{\alpha} + 1$, т.е. $(n_1, \dots, n_{\alpha} + 1, \dots, n_M)$. Серия релаксационных процессов и электронно-колебательных переходов схематично показана на рис. 1.

Операторы \hat{L}_s ($s=1,2,3$) в уравнениях (2) описывают диффузию на диабатических ПСЭ с их колебательно-возбужденными подуровнями [13–17, 24]:

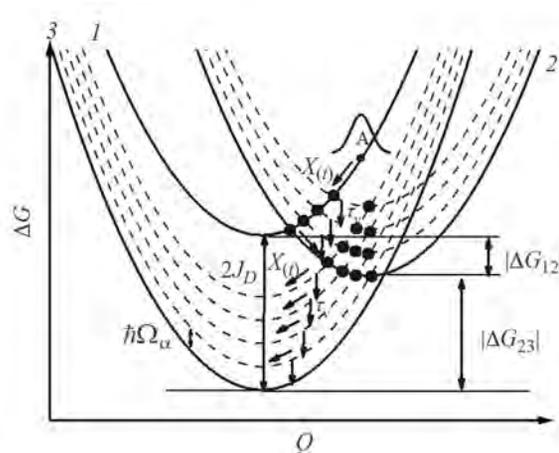


Рис. 1. Профили поверхностей свободной энергии (ПСЭ) Гиббса вдоль координаты реакции Q . Пунктирные линии показывают колебательно возбужденные состояния (возбуждена только одна ВМК мода с частотой Ω_{α}). Релаксации растворителя и колебаний схематично показаны стрелками.

$$\begin{aligned} \hat{L}_{s=1,3} &= \sum_{j=1}^{N=2} \frac{x_j}{\tau_j} \left[1 + Q_j \frac{\partial}{\partial Q_j} + k_B T \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} \right], \\ \hat{L}_2 &= \sum_{j=1}^{N=2} \frac{x_j}{\tau_j} \left[1 + (Q_j - Q_{j\min}^{(2)}) \frac{\partial}{\partial Q_j} + k_B T \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Функция релаксации растворителя имеет вид [12–17, 22–26]

$$X(t) = \sum_{j=1}^N x_j e^{-t/\tau_j}, \quad \sum_{j=1}^N x_j = 1. \quad (4)$$

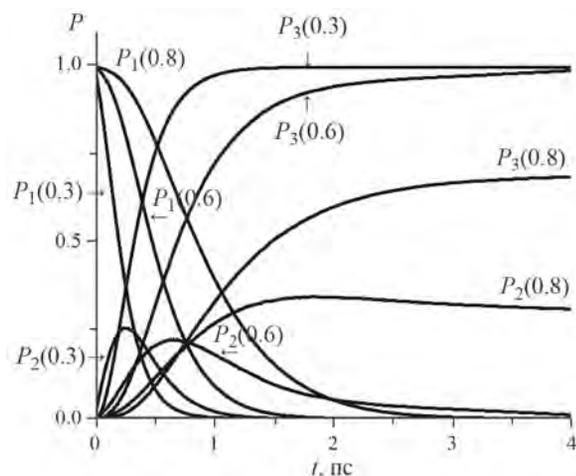
Здесь $x_j = E_{rj}/E_{rm}$ – весовой коэффициент j -й компоненты функции релаксации. Вид начальных условий для системы уравнений (2) во многом зависит от деталей формирования фотовозбужденного состояния в эксперименте. Далее считается, что вследствие воздействия коротким лазерным импульсом заселяется только состояние $|1\rangle$, что схематично показано на рис. 1 в виде волнового пакета, локализованного в точке А:

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{Q}, t=0) &= \prod_{j=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle Q_j^2 \rangle}} \exp \left[-\frac{(Q_j - 2E_{rj})^2}{2\pi\langle Q_j^2 \rangle} \right], \\ \rho_{2,3}^{(\vec{m})}(\vec{Q}, t=0) &= 0, \quad \langle Q_j^2 \rangle = 2E_{rj}k_B T. \end{aligned} \quad (5)$$

Следует подчеркнуть, что здесь не рассматривается сам процесс фотовозбуждения, считая, что в момент времени $t=0$ короткий лазерный импульс

Таблица 1. Параметры активных ВЧ-ВМ-колебаний для донорно-акцепторной системы PhCP-TCNE (фенилциклопропан [31])

Параметр	$\alpha=1$	2	3	4	5
$\hbar\Omega_\alpha$, эВ	0.1272	0.1469	0.1823	0.1935	0.1993
$E_{rv\alpha}/E_{rv}$	0.07923	0.08898	0.10397	0.49838	0.22944

**Рис. 2.** Кинетика населенностей P_s ($s = 1, 2, 3$) при различных значениях $|\Delta G_{12}|$ (значения указаны в эВ в качестве аргумента P_s).

уже перенес вертикально вверх часть населенности основного состояния. Влияние процесса фотовозбуждения детально рассмотрено в [13]. В общем случае решение системы уравнений (2)–(4) с начальными условиями (5) возможно только с применением методов компьютерного моделирования, поэтому исследование проводилось численно с помощью программного комплекса bsmKinetic [27]. Данный комплекс программ позволяет определить населенности всех рассматриваемых состояний:

$$P_1(t) = \int \rho_1(\vec{Q}, t) d\vec{Q}, \quad P_{2,3}(t) = \sum_n \int \rho_{2,3}^{(n)}(\vec{Q}, t) d\vec{Q}, \quad (6)$$

и далее на основе анализа кинетики населенностей всех электронных и колебательных состояний, принимающих участие в реакции, восстановить полную картину протекания и микроскопических механизмов ПЭ. В (6) суммирование ведется по всем колебательным подуровням состояний $|s\rangle$, а интеграл вычисляется по всему конфигурационному пространству, доступному системе в ходе реакции.

Как показало исследование, при выбранных расчетных параметрах стадия переноса электрона на парамагнитный акцептор $1 \rightarrow 2$ всегда протекает в условиях неравновесности среды, сформированной импульсом накачки, а вторая стадия $2 \rightarrow 3$

(накопление триплетных молекул) в зависимости от параметра $|\Delta G_{23}|$ в смешанном режиме, неравновесная стадия сменяется равновесной. Быстрая колебательная релаксация ВМК мод, протекающая параллельно с релаксацией среды, кардинально влияет на динамику обратного ПЭ, приводящего к восстановлению донора, но уже в триплетном состоянии.

При численном моделировании использовались параметры растворителей с двумя временами релаксации [25, 26, 28–31]: $\tau_1 = 0.228$ пс, $\tau_2 = 1.52$ пс и весовыми коэффициентами $x_1 = 0.4476$, $x_2 = 0.553$, что характерно для сильно полярных сред, таких как ацетонитрил и дихлорметан. Первая компонента соответствует инерционному, вторая диффузионному типам движения молекул растворителя [22, 25, 26, 28–31]. Значения ряда параметров были зафиксированы: $k_B T = 1/40$ эВ, $V_{12} = 0.03$ эВ, $2J_D = 0.85$ эВ, общая энергия реорганизации $E_r = E_{rm} + E_{rv} = 0.6$ эВ, параметры активных ВМК мод $\hbar\Omega_\alpha$, $E_{rv\alpha}/E_{rv}$ (см. табл. 1) и время их релаксации 100 фс. Варьировались только вклады среды E_{rm} и ВМК мод E_{rv} в суммарную энергию реорганизации E_r , время τ_2 , соответствующее диффузионному движению молекул растворителя, матричные элементы Δ_{23} , а также число активных ВМК мод, что позволило проанализировать влияние среды и ВМК мод на кинетику ПЭ и сформулировать условия, при выполнении которых перенос электрона на парамагнитный центр и обратно идет с максимальной эффективностью, т.е. $P_3 = 1$.

На рис. 2 представлена кинетика населенностей при различных значениях $|\Delta G_{12}|$. Видно, что заселение триплетных состояний донора P_3 может происходить в различных режимах: в неравновесном (линии P_s ($|\Delta G_{12}| < 0.6$)) и в равновесном (термическом, после завершения всех релаксационных процессов (например, линии P_s ($|\Delta G_{12}| > 0.6$)), что приводит к существенному различию эффективной константы скорости ПЭ. Для термического режима она небольшая из-за высоких активационных барьеров, поэтому существенно не влияет на эффективность формирования триплетных состояний. Эффективные константы скорости и характерные времена рассматриваемых стадий рассчитывались по формулам [13–17]:

$$k_{12}^{-1} = t_{12}^{(eff)} = \int_0^\infty P_1(t) dt, \quad k_{23}^{-1} = t_{23}^{(eff)} = \int_0^\infty P_2(t) dt.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Детальное исследование кинетики фотоиндуцированного ПЭ, проведенное в рамках модели (1)–(5), и результатов, представленных на рис. 3–6, позволило сформулировать несколько важных закономерностей. Во-первых, существует область параметров ($|\Delta G_{12}|$), при которых переход к термическому режиму ПЭ на парамагнитный центр и обратно на донор практически не наблюдается, и с 100% эффективностью накопление триплетных доноров происходит до термолиза среды (см. рис. 2, линии $P_3(0.3)$ и $P_3(0.6)$). Во-вторых, реорганизация ВМК ВЧ квантовых мод ДА-системы способна заметно увеличить эффективность накопления триплетных молекул. Это связано с увеличением эффективной скорости ПЭ на первой стадии, если она протекает в неравновесном режиме (см., например, рис. 3) [32]. При этом изменение величины энергии реорганизации высокочастотных колебательных мод E_{rv} сильно влияет на константу скорости обратного ПЭ (рекомбинации зарядов) в области сильной экзергоничности реакции и слабее в области слабой экзергоничности (см., например, рис. 4а).

Зависимости эффективных констант скорости k_{12} от $|\Delta G_{12}|$ и k_{23} от $|\Delta G_{23}|$ при различных значениях E_{rv} , Δ_{23} и τ_2 представлены на рис. 3, 4. Следует подчеркнуть, что моделирование прекращалось в момент времени, когда $P_3(t)$ достигала значения 0.99. При выбранных параметрах это достигалось всегда.

Третья особенность рассматриваемой последовательности ПЭ: эффективные времена ПЭ на каждой стадии $t_{12}^{(eff)}$ и $t_{23}^{(eff)}$ монотонно возрастают с увеличением времени релаксации растворителя τ_2 , т.е. для всех рассматриваемых параметров предсказывается динамический эффект растворителя (ДЭР) (рис. 5), что показывает, что подбором растворителя можно ускорить или затормозить переход в триплетные состояния.

Так как при заданных расчетных параметрах для первой стадии ДЭР проявляется в области сильной экзоэргоничности ($|\Delta G_{12}| > E_{rm}$) (рис. 5а), это лишь раз позволяет верифицировать механизм протекания данного этапа ПЭ как неравновесный [32]. Это их отличительная особенность. Кроме того, зависимость k_{12} ($|\Delta G_{12}|$) (рис. 4) не демонстрирует нормального поведения. То есть не наблюдается увеличения k_{12} с ростом “движущей силы” реакции $|\Delta G_{12}|$, как это происходит для равновесных процессов ПЭ согласно теории Маркуса [18], что указывает на важную роль, которую играет реорганизация ВЧ ВМК мод в процессе ПЭ на парамагнитный акцептор.

Для второй стадии (рис. 5б), как показало исследование, ДЭР оказывается сильнее в области слабой экзоэргоничности ($|\Delta G_{23}| < E_{rm}$). Данная

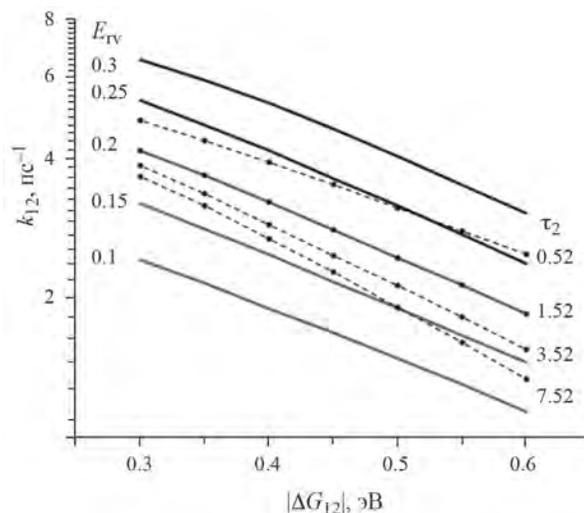


Рис. 3. Зависимости эффективной константы скорости ПЭ на парамагнитный центр k_{12} от $|\Delta G_{12}|$ при различных значениях E_{rv} (значения в эВ указаны рядом с кривыми слева) и τ_2 (значения в пс указаны рядом с кривыми справа).

стадия связана с переходами в точках пересечения термов и их колебательных повторений (см. рис. 1). Эти переходы протекают параллельно с релаксацией ВМК мод и среды. Динамика ПЭ в этом случае зависит от предыдущего этапа, на скорость ПЭ оказывают сильное влияние колебательная релаксация, что является явным проявлением нарушения принципа независимости элементарных химических реакций [33, 34]. Причем быстрая колебательная релаксация для промежуточного продукта (D^+A^S) может затормозить обратный перенос, а для конечного состояния (D^+A^-) ускорить. Оценка влияния времени колебательной релаксации на вероятность перехода и константу скорости в рамках простейших моделей были сделаны в работе [34].

Влияние электронного матричного элемента перехода второй стадии Δ_{23} на эффективную константу скорости при различных значениях “энергетической щели” $|\Delta G_{23}|$ и времени релаксации τ_2 демонстрирует рис. 6.

Анализ результатов (рис. 4б и 6) показывает, что при малых значениях $|\Delta G_{23}|$ скорость заселения триплетного состояния k_{23} сильно зависит от времени релаксации среды τ_2 как в области сильной, так и в области слабой электронной связи Δ_{23} . С ростом $|\Delta G_{23}|$ влияние Δ_{23} и времени релаксации среды τ_2 на скорость k_{23} заметно ослабевает и даже исчезает (на рис. 6 сплошная линия ($\tau_2=1.52$ пс) и символная (3.52 пс) для $|\Delta G_{23}|=0.6$ эВ совпадают). Это результат одновременного протекания всех релаксационных процессов, приводящих к нарушению принципа независимости элементарных химических реакций [33, 34].

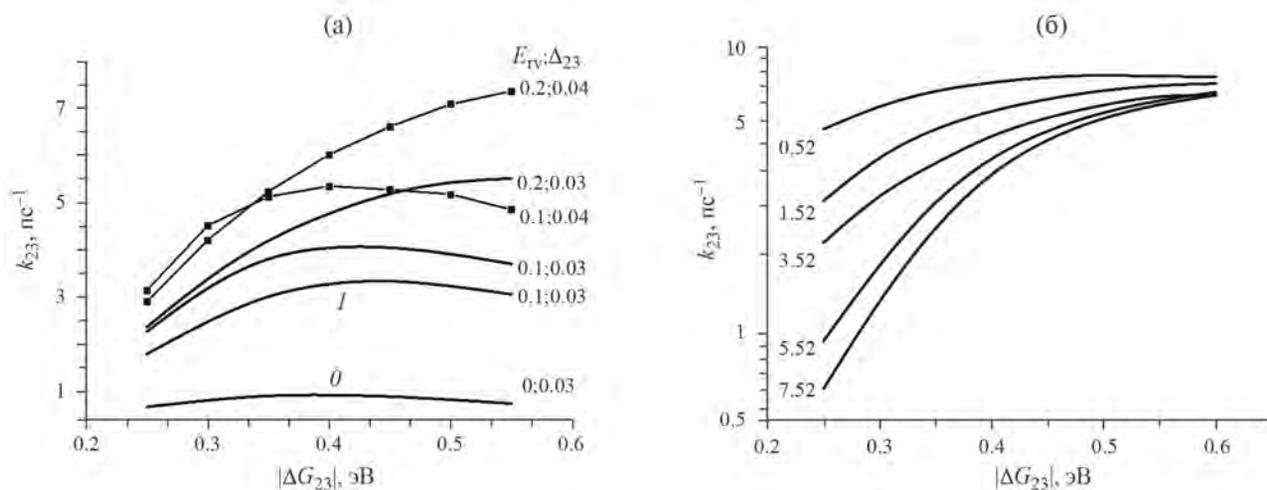


Рис. 4. Зависимости k_{23} от $|\Delta G_{23}|$. Расчетные параметры: а) θ – линия – без ВМК; I – возбуждено 1 ВМК с эффективной частотой $\Omega_1 = 0.17$ эВ, 2 и 3 – возбуждено 5 колебаний, параметры E_{rv} (в эВ), Δ_{23} (в эВ) указаны возле кривых; б) значения τ_2 (в пс) указаны рядом с кривыми, $E_{rv} = 0.2$ эВ, $E_{rm} = 0.4$ эВ, $V_{12} = 0.03$ эВ, $\Delta_{12} = 0.04$ эВ.

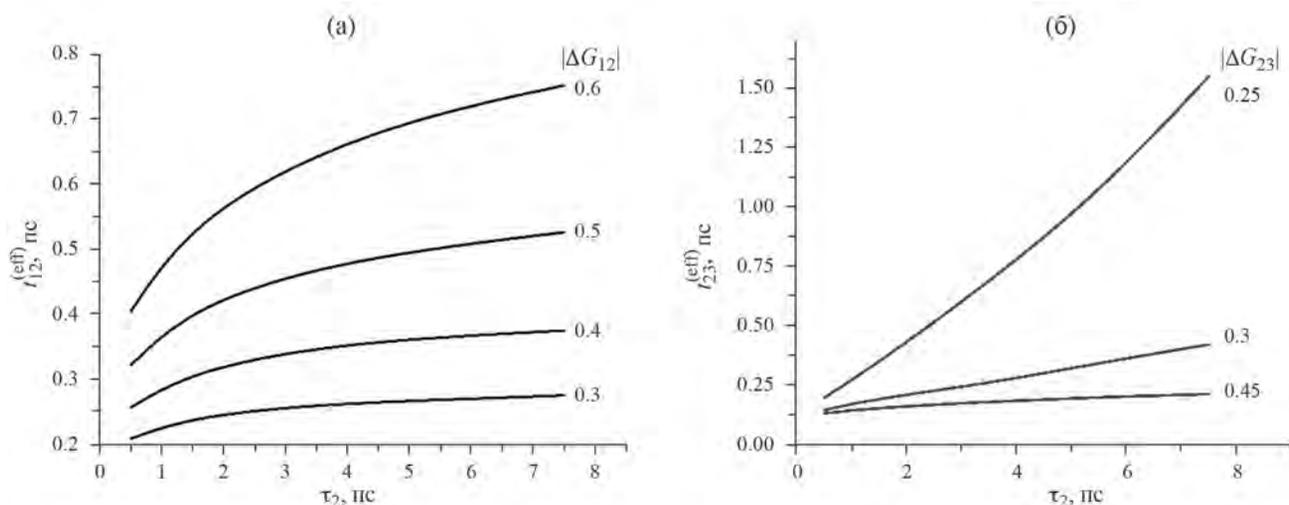


Рис. 5. Зависимости $t_{12}^{(eff)}$ (а) и $t_{23}^{(eff)}$ (б) от τ_2 при различных значениях $|\Delta G_{12}|$ и $|\Delta G_{23}|$ (значения указаны рядом с кривыми в эВ). Расчетные параметры $E_{rv} = 0.2$ эВ, $E_{rm} = 0.4$ эВ, $V_{12} = 0.03$ эВ, $\Delta_{12} = 0.04$ эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследования показано, что динамические свойства полярного растворителя и перестройка внутримолекулярных колебаний оказывают существенное влияние на кинетику заселения триплетных состояний донора. Анализ приведенных нами результатов позволяет сформулировать общую стратегию достижения 100%-ной эффективности копирования триплетных молекул вследствие фотоиндуцированного ПЭ в ДА системе, когда один из компонентов является парамагнитной частицей. Следующие

условия можно считать благоприятными для достижения данной цели: 1) активными должны быть 5 и более внутримолекулярных высокочастотных колебаний с энергией реорганизации E_{rv} сравнимой с E_{rm} ; 2) величина энергетической щели $|\Delta G_{23}|$ на 2-й стадии должна быть больше, чем на первой стадии ($2J_D = |\Delta G_{12}| + (|\Delta G_{23}|)$), и не превосходить энергию реорганизации растворителя, что обеспечивает быстрый обратный ПЭ с парамагнитного акцептора на донор с 100%-ной эффективностью; 3) растворители с быстрой диэлектрической релаксацией (параметр τ_2) более

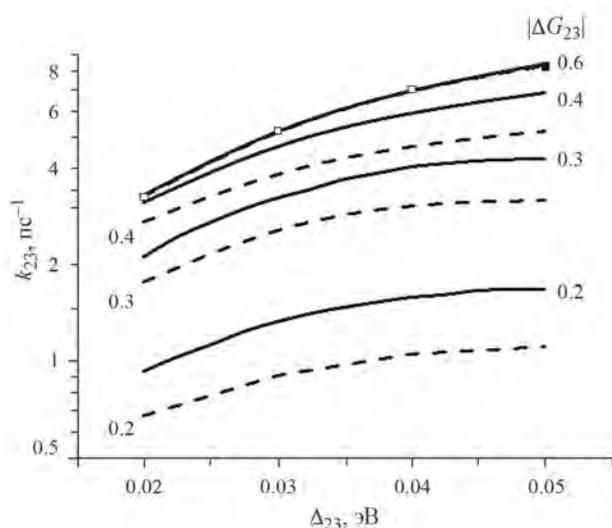


Рис. 6. Зависимости k_{23} от Δ_{23} при различных значениях $|\Delta G_{23}|$ (указаны рядом с кривыми в эВ). Расчетные параметры $E_{rv} = 0.2$ эВ, $E_{rm} = 0.4$ эВ, $V_{12} = 0.03$ эВ, $\tau_2 = 1.52$ пс (сплошные), 3.52 пс (пунктирные).

выгодны, так как они способны увеличивать эффективную скорость ПЭ.

Следует также подчеркнуть, что для случая, когда спин акцептора больше $1/2$, задача может быть сведена к рассматриваемой, что подробно анализировалось ранее [9]. В этом случае также индуцируются переходы с сохранением суммарного спина ДА-пары и его z -проекции и рассматриваемая система распадается на ряд аналогичных трехуровневых спиновых подсистем. В этом случае матричный элемент Δ_{23} , учитывающий перекрытие спиновых функций, должен быть изменен [9].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00180, <https://rscf.ru/project/22-13-00180/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотосинтез / Под ред. Говинджи. М.: Мир, 1987. Т. 1. 727 с.
2. Mims D., Herpich J., Lukzen N.N. et al. // Science. 2021. V. 374. P. 1470. <https://doi.org/10.1126/science.abl4254>
3. Багрянский В.А., Боровков В.И., Молин Ю.Н. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 535. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n06ABEH003715> [Bagryansky V.A., Borovkov V.I., Molin Yu.N. // Rus. Chem. Reviews. 2007. V. 76. P. 493. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n06ABEH003715>]
4. Овеченкова Е.Н., Бичана Н.Г., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 502. <https://doi.org/10.31857/S0044453722040252>
5. Buchachenko A.L., Step E.N., Ruban V.L., Turro N.J. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 223. P. 315.
6. Иванов А.И., Михайлова В.А., Феськов С.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2027. [Ivanov A.I., Mikhailova V.A., Fes'kov S.V. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 1998. V. 72. № 11. P. 1843.]
7. Грамп Г., Иванов А.И., Кучин А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2249. [Grampp G., Ivanov A.I., Kuchin A.V. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2001. V. 75. № 12. P. 2062.]
8. Fayed T.A., Grampp G., Landgraf S. // Int. J. Photoenergy. 1999. V. 1. P. 173.
9. Иванов А.И., Михайлова В.А., Феськов С.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1487. [Ivanov A.I., Mikhailova V.A., Fes'kov S.V. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 1997. V. 71. № 8. P. 1346.]
10. Минакова Е.Н., Михайлова Е.А., Михайлова В.А. // Изв. УНЦ РАН. 2022. № 1. С. 30. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2022-0-1-30-34>
11. Ivanov A.I., Mikhailova V.A., Volodin F.V. // Chem. Phys. 1995. V. 197. P. 19. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(95\)00142-B](https://doi.org/10.1016/0301-0104(95)00142-B)
12. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1980. V. 49. P. 295. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85267-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85267-0)
13. Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I. et al. // Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 3643. <https://doi.org/10.1063/1.1772362>
14. Ionkin V.N., Ivanov A.I. // Chem. Phys. 2009. V. 360. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.04.024>
15. Иванов А.И., Михайлова В.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 12. С. 1139. [Ivanov A.I., Mikhailova V.A. // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. P. 1047. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n12ABEH004167>]
16. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Photochem. Photobiol. C. 2016. V. 29. P. 48. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.001>
17. Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 11987. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09363>
18. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>
19. Garg A., Onuchic J.N., Ambegaokar V. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 4491.
20. Sumi H., Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4894. <https://doi.org/10.1063/1.449978>
21. Barbara P.F., Meyer T.J., Ratner M.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13148.
22. Bixon M., Jortner J. Electron Transfer: From Isolated Molecules to biomolecules. // Advances in Chemical Physics. 1999. V. 106. P. 35.

23. Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K., Tachiya M. // *Advances in Chemical Physics*. 2002. V. 123. P. 511.
24. Mikhailova V.A., Malykhin R.E., Ivanov A.I. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018. V. 17. P. 607. <https://doi.org/10.1039/C7PP00464H>
25. Maroncelli M., Kumar V.P., Papazyan A.A. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 13. <https://doi.org/10.1021/j100103a004>
26. Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A. et al. // *Ibid.* 1995. V. 99. P. 17311. <https://doi.org/10.1021/j100048a004>
27. Nazarov A.E., Fedunov R.G., Ivanov A.I. // *Computer Physics Communications*. 2017. V. 210. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.09.015>
28. Hsieh C.C., Cheng Y.M., Hsu C.J. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 112. P. 8323. <https://doi.org/10.1021/jp804216u>
29. Hsieh C.C., Jiang C.M., Chou P.T. // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. P. 1364. <https://doi.org/10.1021/ar1000499>
30. Chou P.T., Yu W.S., Cheng Y.M. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2004. V. 108. P. 6487. <https://doi.org/10.1021/jp048415k>
31. Chou P.T., Pu S.C., Cheng Y.M. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2005. V. 109. P. 3777. <https://doi.org/10.1021/jp044205w>
32. Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 121. P. 4569. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02537>
33. Temkin O.N. *Homogeneous catalysis with metal complexes: kinetic aspects and mechanisms*. John Wiley: Chichester. 2012. 830 p.
34. Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 20629. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06106>

INFLUENCE OF ENVIRONMENT AND INTRAMOLECULAR VIBRATIONS ON THE KINETICS OF OCCUPANCY OF THE TRIPLET STATE OF THE DONOR MOLECULE

E. N. Minakova^a, E. A. Mikhailova^a, and V. A. Mikhailova^{a, *}

^a*Volgograd State University, Volgograd, Russia*

^{*}*e-mail: mikhailova.va@volsu.ru*

Abstract. Within the framework of the stochastic approach, a numerical study of the kinetics of occupancy of the triplet state of an electron donor molecule caused by photoinduced electron transfer from the donor to the paramagnetic acceptor and back is performed. The conditions are determined, and a general strategy for achieving the maximum efficiency of triplet molecule accumulation induced by the electron transfer is stated. Solvents with fast dielectric relaxation are shown to contribute to increasing the efficiency of the process involved.

Keywords: photoinduced electron transfer, nonequilibrium medium, triplet states, donor-acceptor pairs, intramolecular vibrations