



УДК 544.22
ББК 24.5

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА НЕРАВНОВЕСНУЮ РЕКОМБИНАЦИЮ ЗАРЯДОВ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ¹

В.В. Юданов, В.А. Михайлова, А.И. Иванов

Из экспериментальных данных для серии донорно-акцепторных комплексов (гексаметилбензол/тетрацианоэтилен, изодурен/тетрацианоэтилен и пентаметилбензол/тетрацианоэтилен) в ряде полярных растворителей (ацетонитрил, валеронитрил и октанонитрил) определены основные энергетические параметры рекомбинации зарядов: свободная энергия реакции, энергии реорганизации среды и внутримолекулярных колебательных степеней свободы. В рамках многоканальной стохастической модели выполнены расчеты кинетики рекомбинации зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах и исследовано влияние на нее диэлектрических и релаксационных характеристик растворителей.

Ключевые слова: перенос заряда, многоканальная стохастическая модель, энергия реорганизации, кинетика, полярность.

Введение

Процессы с переносом зарядов (ПЗ) являются наиболее распространенными в природе и в то же время относительно простыми процессами. Их исследованию посвящено достаточно много как теоретических, так и экспериментальных работ [1; 6–8; 14; 16]. Однако до сих пор остается нерешенной задача определения энергетических параметров химической системы. Важнейшими энергетическими параметрами теории ПЗ в конденсированных средах являются: энергии реорганизации среды E_{rm} и внутримолекулярных колебательных степеней свободы E_{rv} , свободная энергия реакции G_{CR} . Существующие теоретические оценки данных параметров являются весьма грубыми [3; 17; 18]. В связи с этим задача их определения из экспериментальных данных является достаточно актуальной. Для рекомбинации зарядов (РЗ) в возбужденных донорно-акцепторных комплексах (ДАК) наиболее перспективными, по-видимому, являются подходы, основанные на определении энергий реорганизации из спектроскопических данных. Это связано с тем, что процесс фотоиндуцированного поглощения света ДАКом в полосе с ПЗ является обратным к процессу рекомбинации. По этой причине кинетика РЗ и спектр поглощения с ПЗ определяются одними и теми же параметрами. Для моделирования кинетики РЗ в конкретной молекулярной системе должны быть определены следующие параметры: E_{rm} , E_{rv} , G_{CR} , V_{el} – параметр электронной связи; $\tilde{\alpha}_{\tilde{\alpha}}$ и $S_{\tilde{\alpha}}$ – частоты и параметры Хуанга-Рис внутримолекулярных квантовых мод; $\dot{\tau}_i$ и x_i – характерные релаксационные времена растворителей и их веса соответственно; $\dot{\tau}_v$ – характерное время колебательной релаксации. Некоторые из них схематично изображены на рисунке 1. Эти параметры могут быть определены из спектров комбинационного рассеяния и стационарных спектров полос поглощения с ПЗ. В рамках развитой и многократно

апробированной неравновесной многоканальной стохастической модели (МСМ) [2; 5; 9–11; 25] с учетом найденных величин получены кинетические параметры РЗ и проведено их сравнение с известными экспериментальными данными. Результаты также сравнивались с результатами других равновесных теорий, а именно: термической МСМ (с равновесной ядерной подсистемой – волновой пакет локализован в минимуме терма реагентов, точка В на рисунке 1) и с неадиабатической теорией Джотнера-Биксона [15; 21].

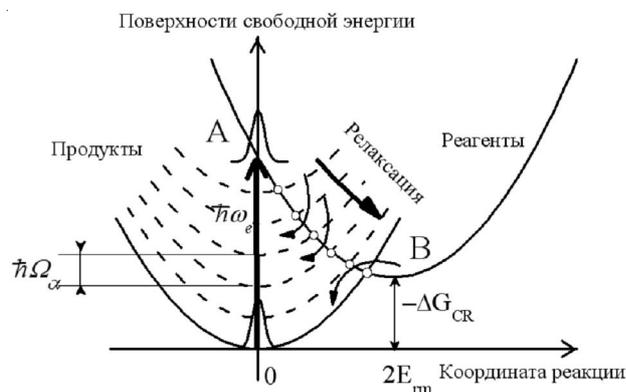


Рис. 1. Неравновесная РЗ в рамках многоканальной стохастической модели. Процесс фотовозбуждения ДАКа под действием импульса накачки с несущей частотой η_e изображен вертикальной стрелкой. Волновой пакет, локализованный на терме реагентов (точка А), изображает неравновесное состояние ядерной подсистемы. Пунктиром показаны термы для колебательно-возбужденных состояний продуктов. Движение волнового пакета по поверхности свободной энергии реагентов вдоль координаты реакции от точки А к точке В соответствует релаксации среды. РЗ в точках пересечения термов схематично показана стрелками

1. Фитинг стационарных спектров полос поглощения с ПЗ

В рамках моделей, учитывающих реорганизацию среды и высокочастотных внутримолекулярных колебаний, полоса поглощения с ПЗ описывается выражением [12; 23]

$$A(\eta_e) = C \epsilon \prod_{\alpha} \frac{e^{-S_{\alpha}} S_{\alpha}^{n_{\alpha}}}{n_{\alpha}!} \exp \left(\frac{1}{\kappa} \left(G_{CR} - E_{rm} - \sum_{\alpha} n_{\alpha} \hbar \tilde{\alpha}_{\alpha} + \hbar \eta_e \right) 2\omega_{\alpha} \right) \quad (1)$$

где $A(\eta_e)$ – интенсивность поглощения на частоте η_e ;

n_{α} ($n_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots$) – квантовое число $\tilde{\alpha}$ -й колебательной моды.

Частоты $\tilde{\alpha}_{\alpha}$ и параметры Хуанга-Рис $S_{\tilde{\alpha}}$ внутримолекулярных квантовых мод для исследуемых ДАКов были ранее определены из данных резонансного комбинационного рассеяния в работах [11; 24].

Для фитинга полос поглощения комплексов изодурен/тетрацианоэтилен (IDU/TCNE) и пентаметилбензол (ПМБ)/TCNE использовался хорошо известный факт, что стационарный спектр полосы поглощения для этих комплексов включает в себя две перекрывающиеся полосы, порожденные расщеплением двух высших заполненных молекулярных орбиталей доноров [20; 22]. Поэтому полосу поглощения с ПЗ для этих комплексов следует аппроксимировать суммой двух слагаемых вида (1), различающихся только значением свободной энергии РЗ G_{CR} на величину расщепления ϵ . Известно, что полоса поглощения комплекса гексаметилбензол (НМБ)/TCNE также образована двумя перекрывающимися полосами, но в силу малой интенсивности одной из них, соответствующий стационарный спектр полосы поглощения с ПЗ фитинговался одним слагаемым вида (1).

Значения всех энергетических параметров (E_{rm} , E_{rv} , ϵ и G_{CR}), определенных из фитинга полос поглощения с ПЗ для рассматриваемых химических соединений, приведены в таблице 1.

По этим данным далее были получены значения и других модельных параметров. А именно, радиусы донора a_D и акцептора a_A , расстояние между донором и акцептором R определялись из формул:

$$E_{rm}^M = \frac{\zeta}{\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\varphi e^2}{\chi} \left[\frac{\zeta}{2a_A} + \frac{1}{2a_D} - \frac{1}{R} \right] \quad (2)$$

для энергии реорганизации среды [18] и

$$G_{CR}^{(1)} = G_{CR}^{ACN} - 0.56 \left[\frac{\zeta}{\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\varphi}{\chi} \right] \quad (3)$$

$$G_{CR}^{(2)} = G_{CR}^{ACN} - \frac{\zeta}{\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\varphi e^2}{\chi} \left[\frac{\zeta}{4\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon_b} + \frac{1}{2a_D} - \frac{1}{R} \right] \quad (4)$$

для свободной энергии РЗ [3; 17]. Здесь e – заряд электрона; G_{CR}^{ACN} – свободная энергия РЗ в ацетонитриле (ACN), ϵ_b и ϵ_0 – высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости соответственно (значения приведены в таблице 2).

Таблица 1

Основные параметры модели для ДАКов, состоящих из метилзамещенных бензолов в качестве донора и TCNE в качестве акцептора

Параметры, эВ	Донор	δ , эВ	ACN	VaCN***	OcCN***	R^{**} , Å	a_D^{**} , Å	a_A^{**} , Å
E_{rm}	IDU	0,25	0,687	0,559	0,577			
E_{rm}^M	IDU	0,25	0,687	0,604	0,554	4,64	3,0	3,5
E_{rv}	IDU	0,25	0,315	0,315	0,315			
$-\Delta G_{CR}$	IDU	0,25	1,603	1,737	1,732			
$-G_{CR}^{(1)}$	IDU	0,25	1,603	1,616	1,628			
$-G_{CR}^{(2)}$	IDU	0,25	1,603	1,636	1,664	4,64	3,0	3,5
E_{rm}	PMB	0,15	0,666	0,574	0,525			
E_{rm}^M	PMB	0,15	0,666	0,585	0,537	4,70	3,1	3,5
E_{rv}	PMB	0,15	0,311	0,311	0,311			
$-\Delta G_{CR}$	PMB	0,15	1,539	1,642	1,701			
$-G_{CR}^{(1)}$	PMB	0,15	1,539	1,552	1,564			
$-G_{CR}^{(2)}$	PMB	0,15	1,539	1,571	1,599	4,70	3,1	3,5
E_{rm}	HMB	0	0,674	0,599	0,589	4,84	3,2	3,5
E_{rm}^M *	HMB	0	0,674	0,592	0,544			
E_{rv}	HMB	0	0,296	0,296	0,296			
$-\Delta G_{CR}$	HMB	0	1,485	1,570	1,585			
$-G_{CR}^{(1)}$	HMB	0	1,485	1,498	1,510			
$-G_{CR}^{(2)}$	HMB	0	1,485	1,517	1,545	4,84	3,2	3,5

* Величины E_{rm}^M , $-G_{CR}^{(1)}$ и $-G_{CR}^{(2)}$ рассчитаны по формулам (2), (3) и (4) соответственно.

** Величины оценены на основе данных о структуре молекул и выражения (2).

*** VaCN (валеронитрил) и OcCN (октанонитрил).

Диэлектрические и динамические параметры растворителей [13; 23]

Растворитель	ϵ_0	ϵ_0	x_1	τ_1 , пс	x_2	τ_2 , пс
ACN	1,81	37,5	0,50	0,19	0,50	0,50
VaCN	1,95	19,7	0,50	0,19	0,50	4,70
OcCN	2,016	13,9	0,35	0,19	0,65	6,40

Отметим, что общая тенденция уменьшения значений энергетических параметров E_{rm} и G_{CR} , найденных в результате фитинга, с уменьшением полярности растворителей (полярность уменьшается в ряду ACN, VaCN, OcCN) хорошо согласуется с выводами континуальной теории (2)–(4).

2. Фитинг кинетики РЗ

Для определения значения последнего неопределенного параметра (параметра электронной связи V_{el}) численно моделировалась кинетика РЗ в конкретном ДАКе после его фотовозбуждения на длине волны $\lambda_e = 620$ нм в растворителе ACN. Совпадение эффективного времени РЗ $\dot{\tau}_{eff}$.

$$\tau_{eff} = \int_0^{\infty} P_e(t) dt, \tag{5}$$

где $P_e(t)$ – населенность возбужденного состояния в момент времени t , с экспериментальным значением τ_{eff}^{exp} , полученным при обработке спектров мгновенного поглощения [19], являлось критерием выбора значения параметра V_{el} в рамках МСМ. Далее кинетика РЗ рассчитывалась численно с использованием найденного значения V_{el} для других растворителей (VaCN и OcCN). Эффективное время РЗ, полученное по формуле (5) в рамках неравновесной МСМ, обозначено τ_{eff}^{num} . Основные результаты моделирования и экспериментальные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Времена РЗ для различных ДАКов и растворителей

ДАК	Растворитель	λ_e , нм	$\dot{\tau}_{eff}^{exp}$, пс	$\dot{\tau}_{eff}^{num}$, пс	τ^{BJ} , пс	$\dot{\tau}_{eff}^T$, пс
				$V_{el} = 0,06$ эВ	$V_{el} = 0,028$ эВ	$V_{el} = 0,031$ эВ
IDU/TCNE	ACN	620	0,80	0,81	0,80	0,79
	VaCN	620	2,03	3,85	3,58	1,48
	OcCN	620	5,04	5,43	3,08	3,52
				$V_{el} = 0,09$ эВ	$V_{el} = 0,029$ эВ	$V_{el} = 0,033$ эВ
PMB/TCNE	ACN	620	0,55	0,55	0,55	0,56
	VaCN	620	1,95	1,87	1,50	1,65
	OcCN	620	3,8	3,76	2,84	3,41
				$V_{el} = 0,12$ эВ	$V_{el} = 0,028$ эВ	$V_{el} = 0,032$ эВ
HMB/TCNE	ACN	620	0,45	0,46	0,46	0,46
	VaCN	620	1,46	1,42	1,05	1,18
	OcCN	620	2,62	2,61	1,21	1,52

Особый интерес представляет исследование влияния неравновесности ядерной подсистемы, сформированной вследствие фотовозбуждения ДАКа, на кинетику РЗ. Для этого было проведено численное моделирование кинетики РЗ не только в рамках неравновесной, но и в рамках равновесной МСМ с начальным равновесным распределением Больцмана для ядерной подсистемы.

темы (волновой пакет локализован в минимуме терма реагентов, точка В на рисунке 1). Параметр электронной связи для данной модели определялся по аналогичной схеме. Все остальные параметры были зафиксированы (см. табл. 1). Эффективные времена РЗ, полученные в рамках термической МСМ, для различных ДАКов и растворителей τ_{eff}^I представлены в таблице 1.

Эффективные времена РЗ τ_{BJ}^{BJ} , рассчитанные в рамках теории Джотнера-Биксона [15; 21], а также значения параметра электронной связи V_{el} , оценка которого была сделана по описанной выше схеме, представлены в таблице 3. Эффективное время $\tau_{BJ} = k_{BJ}^{-1}$ находилось с помощью аналитического выражения для константы скорости:

$$k_{BJ} = \frac{V_{el}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\bar{\nu}}{E_{rm} k_B T}} \epsilon \frac{1}{\lambda} \sum_{n_{\alpha}} \frac{e^{-S_{\alpha}} S_{\alpha}^{n_{\alpha}}}{n_{\alpha}!} \frac{\omega}{\nu} \exp\left[-\frac{(G_{CR} + E_{rm} + \epsilon n_{\alpha} \hbar \bar{\alpha}_{\alpha})^2 \omega}{4 E_{rm} k_B T}\right] \quad (6)$$

3. Результаты численного моделирования и их обсуждение

Для комплекса Per/TCNE проведено сравнение эффективных времен РЗ, полученных в рамках термической теории Джотнера-Биксона (6) и нетермической МСМ, при изменении полярности растворителей. Рост статической диэлектрической проницаемости среды ϵ_0 соответствует увеличению полярности растворителя. Ранее, в работе [25], были определены энергетические параметры, при которых значение эффективного времени РЗ в рамках МСМ совпадает с экспериментальным значением [4] для Per/TCNE в растворителе ACN: $E_{rm} = 0,5$ эВ; $E_{rv} = 0,51$ эВ; $V_{el} = 0,02$ эВ, 5 квантовых мод. Согласно экспериментальным данным [4], свободная энергия реакции $G_{CR} = -0,56$ эВ, $\tau_{eff}^{exp} = 0,33$ пс.

Используя формулы (2) и (4), был численно исследован характер изменений параметров E_{rm} и G_{CR} при уменьшении полярности растворителя, относительно ACN (полярность уменьшается при переходе от растворителя ACN к VaCN, и далее к OcCN, табл. 2). Одновременно выявлены геометрические размеры донорного и акцепторного фрагментов комплекса Per/TCNE: $R = 4,6$ А; $a_D = 3,5$ А; $a_A = 3,5$ А. В таблице 4 приводятся результаты численного моделирования кинетики РЗ в ДАКах после их фотовозбуждения на длине волны $\lambda_e = 530$ нм в растворе ACN.

Таблица 4

Кинетические параметры РЗ

ДАК	Растворитель	λ_e , нм	τ_{eff}^{exp} , пс	τ_{eff}^{mm} , пс	τ_{eff}^{BJ} , пс
				$V_{el} = 0,02$ эВ	$V_{el} = 0,02$ эВ
Per/TCNE $E_{rv} = 0,51$ эВ	ACN	530	0,33 [4]	0,33	0,35
	VaCN	530	–	0,35	0,34
	OcCN	530	–	0,49	0,29

Проведенное исследование РЗ в комплексе Per/TCNE показало, что рассмотренные модели предсказывают прямо противоположные зависимости эффективного времени РЗ от полярности растворителя. А именно, неравновесная МСМ предсказывает увеличение эффективного времени РЗ с уменьшением полярности растворителя, в то время как теория Джотнера-Биксона говорит об обратном, что, по-видимому, связано с тем, что данная модель не учитывает диффузионное движение частиц в реакционную область, а также неравновесность ядерной подсистемы, возникающую вследствие фотовозбуждения ДАКа на частоте полосы поглощения с переносом заряда.

3.1. Влияние полярности растворителя

Для исследования влияния вариации диэлектрических параметров растворителя на скорость РЗ в ДАКе НМВ/ТСНЕ проведены расчеты скорости в ВаCN и гипотетических растворителях с такими же параметрами, но варьируемым ϵ_0 . Растворитель ВаCN был выбран неслучайно – он находится в середине ряда исследуемых в данной работе растворителей по всем характеристикам (табл. 2). Влияние полярности растворителя на энергетические параметры найдено по формулам (2) и (4). Рассчитанные кинетические параметры представлены в таблице 5.

Таблица 5

Эффективные времена РЗ

ДАК	Растворитель	λ_e , нм	τ_{eff}^{exp} , пс	τ_{eff}^{num} , пс	τ_{eff}^{BJ} , пс
				$V_{el} = 0,12$ эВ	$V_{el} = 0,028$ эВ
НМВ/ТСНЕ $E_{rv} = 0,296$ эВ	($\epsilon_0 = 10$)	620	–	1,68	1,71
	VaCN	620	1,46 [19]	1,26	0,82
	($\epsilon_0 = 40$)	620	–	1,09	0,58

В ходе исследования установлено, что результаты, полученные в рамках неравновесной МСМ, находятся в лучшем согласии с экспериментальными данными, чем результаты, предсказываемые теорией Джотнера-Биксона. Хотя обе модели и предсказывают монотонное падение эффективного времени РЗ с увеличением параметра ϵ_0 , отвечающего за полярность растворителя, однако имеет место существенное количественное различие. Теория Джотнера-Биксона в большинстве случаев предсказывает более быстрое падение эффективного времени (примерно в 2 раза) по сравнению с неравновесной МСМ.

3.2. Влияние вязкости растворителя

В таблице 6 приведены основные результаты исследования влияния вязкости растворителя, которая прямо пропорциональна времени релаксации $\dot{\tau}_2$, на эффективное время РЗ. При моделировании использовались энергетические параметры, которые были найдены по формулам (2) и (4).

Таблица 6

Времена РЗ для различных модификаций растворителя ВаCN

ДАК	Растворитель	λ_e , нм	τ_{eff}^{exp} , пс	τ_{eff}^{num} , пс	τ_{eff}^{BJ} , пс
				$V_{el} = 0,12$ эВ	$V_{el} = 0,028$ эВ
НМВ/ТСНЕ $E_{rv} = 0,296$ эВ	($\tau_2 = 1$ пс)	620	–	0,71	0,82
	($\tau_2 = 2,5$ пс)	620	–	1,01	0,82
	VaCN	620	1,46 [19]	1,26	0,82

Исследование показало, что в рамках неравновесной многоканальной стохастической модели эффективное время РЗ увеличивается с увеличением вязкости растворителей, в то время как значения τ_{eff}^{BJ} остаются неизменными.

Результаты исследования влияния высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_ω (интервал значений ϵ_ω типичный для большинства растворителей) на параметры E_{rm} и G_{CR} представлены в таблице 7.

Времена РЗ для различных модификаций растворителя VaCN

ДАК	Растворитель	τ_e , нм	τ_{eff}^{exp} , пс	τ_{eff}^{num} , пс	τ_{eff}^{BJ} , пс
				$V_{el} = 0,12$ эВ	$V_{el} = 0,028$ эВ
HMB/TCNE $E_{rv} = 0,296$ эВ	($\dot{\epsilon}_v = 1,8$)	620	–	1,14	0,61
	VaCN	620	1,46 [19]	1,26	0,82
	($\dot{\epsilon}_v = 2,2$)	620	–	1,45	1,28

Как видно из таблицы 7, обе модели – неравновесная МСМ и модель Джотнера-Биксона, предсказывают монотонное увеличение эффективного времени с ростом параметра $\dot{\epsilon}_v$. Однако лучшее количественное согласие с экспериментом наблюдается для неравновесной МСМ.

Заключение

В данной работе, используя экспериментальные стационарные спектры полос поглощения с переносом зарядов в ДАКАх: HMB/TCNE, IDU/TCNE и PMB/TCNE в полярных растворителях ACN, VaCN и OcCN, определены следующие параметры: E_{rm} , E_{rv} , G_{CR} . Из фитинга кинетики РЗ в ДАКАх в валеронитриле получены значения параметра электронной связи V_{el} . Используя найденное значение V_{el} , без подгоночных параметров, рассчитаны эффективные времена РЗ τ_{eff} в рассматриваемых ДАКАх в других растворителях. Хорошее согласие эффективных времен РЗ τ_{eff}^{num} , рассчитанных в рамках МСМ, с экспериментальными значениями τ_{eff}^{exp} служит свидетельством адекватности используемого метода определения энергетических параметров и используемой многоканальной стохастической модели, учитывающей не только реорганизацию растворителя, но и реорганизацию высокочастотных внутримолекулярных мод.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.740.11.0374) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00736).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базилевский, М. В. / М. В. Базилевский, В. И. Фаустов // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. – С. 1185.
2. Ионкин, В. Н. / В. Н. Ионкин, А. И. Иванов, Э. Воте // Журн. физ. химии РАН. – 2009. – Т. 83, № 4. – С. 791–797.
3. Arnold, B. R. / B. R. Arnold, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – P. 5482.
4. Asahi, T. / T. Asahi, N. Mataga // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – P. 1956.
5. Bagchi, B. / B. Bagchi, N. Gayathri // Advances in Chemical Physics. – 1999. – V. 107. – P. 1.
6. Barzykin, A. V. / A. V. Barzykin, P. A. Frantsuzov, K. Seki, M. Tachiya // Advances in Chemical Physics. – 2002. – V. 123. – P. 511.
7. Burshtein, A. I. // Advances in Chemical Physics. – 2000. – V. 114. – P. 419.
8. Domcke, W. / W. Domcke, G. Stock // Advances in Chemical Physics / ed. by J. Jortner, M. Bixon. – N. Y. : Wiley, 1997. – V. 100. – P. 1.
9. Ionkin, V. N. / V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // Chem. Phys. – 2009. – V. 360. – P. 137.
10. Feskov, S. V. / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – P. 11919.
11. Feskov, S. V. / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov, H. Hagemann, E. Vauthey // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – P. 594.

12. Gould, I. R. / I. R. Gould, D. Noukakis, L. Gomez-Jahn, J. L. Goodman, S. Farid // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 4405.
13. Gummy, J. C. / J. C. Gummy, O. Nicolet, E. J. Vauthey // Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 10737.
14. Jortner, J. / J. Jortner, M. Bixon // Advances in Chemical Physics / ed. by J. Jortner, M. Bixon. – N. Y. : Wiley, 1999. – V. 106. – P. 107.
15. Jortner, J. // J. Chem. Phys. – 1976. – V. 64. – P. 4860.
16. Kuznetsov, A. M. // Gordon & Breach: Amsterdam. – 1995. – P. 622.
17. Kuzmin, M. G. / M. G. Kuzmin, I. V. Soboleva, E. V. Dolotova // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – P. 206.
18. Marcus, R. A. // J. Chem. Phys. – 1956. – V. 24. – P. 966.
19. Nicolet, O. / O. Nicolet, N. Banerji, S. Pages, E. Vauthey // J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 109. – P. 8236.
20. Rossi, M. / M. Rossi, U. Buser, E. Haselbach // Helv. Chim. Acta. – 1976. – V. 59. – P. 1039.
21. Ulstrup, J. / J. Ulstrup, J. Jortner // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 63. – P. 4358.
22. Voigt, E. M. // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. – P. 3611.
23. Walker, G. C. / G. C. Walker, E. Akesson, A. E. Johnson, N. E. Levinger, P. F. Barbara // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96. – P. 3728.
24. Wynne, K. / K. Wynne, C. Galli, R. M. Hochstrasser // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 100. – P. 4797.
25. Yudanov, V. V. / V. V. Yudanov, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 114. – P. 12998.

**THE INFLUENCE OF DIELECTRIC AND RELAXATION
CHARACTERISTICS OF SOLVENTS
ON THE NONEQUILIBRIUM CHARGE RECOMBINATION
IN EXCITED DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES**

V.V. Yudanov, V.A. Mikhailova, A.I. Ivanov

From the experimental data for a series of donor-acceptor complexes (hexamethylbenzene/tetracyanoethylene, isodurene/tetracyanoethylene and pentamethylbenzene/tetracyanoethylene) the main energy parameters of charge recombination (the free energy gap, the reorganization energy of the medium and the intramolecular vibrational modes) have been determined. In the framework of the multichannel stochastic model the charge recombination kinetics in excited donor-acceptor complexes have been calculated. The influence of the dielectric and relaxation characteristics of the solvent on the kinetics has been investigated.

Key words: charge transfer; multi-channel stochastic model, the reorganization energy, kinetics, polarity.