

---

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

---

УДК 544.52

**ВЛИЯНИЕ РАСПАДА ПРОДУКТОВ НА ВЕРОЯТНОСТЬ  
НЕТЕРМИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА**

© 2008 г. А. И. Иванов, В. А. Михайлова

*Волгоградский государственный университет**E-mail: physic.vlink.ru*

Поступила в редакцию 18.05.2007

В работе исследован перенос заряда, протекающий в существенно неравновесных условиях. Предложена модель, учитывающая возбуждение высокочастотной внутримолекулярной колебательной моды продуктов наряду с реорганизацией среды. В рамках стохастического подхода получено простое аналитическое выражение для вероятности нетермического перехода с учетом колебательной релаксации продуктов. Показано, что быстрая релаксация высокочастотных колебательных мод может значительно ускорять реакцию, если наклон терма продуктов меньше или сравним с наклоном терма реагентов в окрестности точки пересечения.

**ВВЕДЕНИЕ**

Хорошо известно, что ионные пары, образованные путем фотовозбуждения полосы с переносом заряда (ПЗ) в донорно-акцепторных комплексах (ДАК), подвержены эффективной геминальной рекомбинации. Если экзотермичность рекомбинации не слишком велика, то ее характерные времена лежат в фемтосекундной, либо в прилегающей к ней пикосекундной области [1–5]. Для таких сверхбыстрых процессов первостепенное значение приобретает неравновесность ядерной подсистемы. Экспериментальные исследования сверхбыстрых реакций [5–11], а также их теоретическое описание, учитывающее неравновесность ядерной подсистемы, на протяжении последних нескольких десятилетий непрерывно расширяются и совершенствуются. В результате разработан целый ряд подходов, позволяющих учитывать неравновесность ядерной подсистемы в динамике химических превращений [12–18].

Неравновесный характер геминальной рекомбинации заряда (РЗ) проявляется прежде всего в неэкспоненциальном распаде населенности возбужденных ДАК [11]. Другим ярким проявлением неравновесной природы процессов ПЗ и РЗ является спектральный эффект (зависимость эффективной константы скорости от несущей частоты возбуждающего импульса) [17]. Кроме того, появляются количественные оценки роли неравновесных эффектов в сверхбыстрых химических процессах. Например, недавно был выполнен детальный теоретический анализ экспериментально исследованной в работе [19] динамики рекомбинации ионных пар, образованных в процессе тушения возбужденных молекул перилена молекулами тетрацианоэтилена в растворе ацетонитрила. Было показано, что около 90% перво-

начально образованных ионных пар рекомбинируют именно на сверхбыстрой горячей стадии [20].

Следует отметить, что на реакцию с ПЗ сильно воздействуют не только ядерные степени свободы растворителя, но и высокочастотные (ВЧ) внутримолекулярные колебания комплекса. Реорганизация этих колебаний, как было показано в работе [21], может значительно повысить эффективность электронных переходов на горячей стадии. Это обусловлено тем, что реорганизация ВЧ-колебаний открывает новые каналы электронных переходов в возбужденные колебательные состояния. Численное моделирование динамики ПЗ в таких системах требует знания вероятности каждого нетермического перехода (НТП) [18, 21]. Очевидно, что алгоритм будет наиболее эффективным, если для расчета вероятности НТП используются аналитические выражения. Вероятности НТП могут быть легко рассчитаны в рамках теории возмущений по параметру электронной связи. Но в этом случае результаты применимы только, когда роль НТП оказывается несущественной. В случае значительной электронной связи, например в раствороконтролируемом пределе, вероятность НТП может приближаться к единице. Для описания электронных переходов в таких случаях можно использовать стохастический подход [22], в рамках которого также можно получить аналитическое выражение [15, 16]. Однако в работах [15, 16] при расчете вероятности НТП использовалось предположение о стабильности конечного электронного состояния, что справедливо только для переходов в основное колебательное состояние ВЧ-моды. Возбужденные колебательные состояния, как правило, экстремально быстро релаксируют [23], поэтому теория