

УДК 651.14

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА РЕАГЕНТА НА СКОРОСТЬ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

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

Волгоградский государственный университет

E-mail: physic@vlink.ru

Поступила в редакцию 12.03.2007 г.

Исследовано влияние пространственного перераспределения заряда, моделируемого изменением дипольного момента возбуждаемого реагента, на динамику неравновесного сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона. Предложена двухцентровая модель, геометрии реальных молекул основанная на пространственной и описывающая фотовозбуждение и последующий перенос электрона в донорно-акцепторной паре. Показано, что скорость переноса электрона существенно зависит от дипольного момента донора на стадии фотовозбуждения, а также от направления последующего переноса электрона, которые также определяют наиболее важную характеристику сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона – угол θ между координатами реакции, соответствующими этим стадиям реакции. Установлены области значений параметров модели, в которых влияние несущей частоты возбуждающего импульса на скорость переноса электрона максимально.

Современная лазерная техника с фемтосекундным временным разрешением позволяет исследовать механизмы сверхбыстрых фотохимических процессов в реальном времени. Осмысление возрастающего потока экспериментальной информации возможно лишь в рамках адекватной теории, учитывающей неравновесность ядерной подсистемы, а также когерентность начальных состояний реагентов (в статистическом ансамбле реагентов колебательные моды характеризуются узкими распределениями по фазам), свойственных сверхбыстрым процессам. Кроме того, для фотоиндуцированного переноса электрона (ФИПЭ), протекающего на временах, сравнимых с временами релаксации ядерной подсистемы [1–10], теория должна явно описывать и фотовозбуждение реагентов (доноров или акцепторов), и последующий перенос электрона (ПЭ). Поскольку в таких процессах сохраняется память о начальном состоянии ядерной подсистемы, то динамика ПЭ определяется условиями, в которых это состояние было сформировано. На это непосредственно указывают и эксперименты [9, 11], в которых наблюдалась зависимость эффективной константы скорости ПЭ от спектральных характеристик возбуждающего импульса (несущей частоты и длительности). В рамках существующей неравновесной теории [12–15] такая зависимость была предсказан теоретически и зафиксирована экспериментально [11, 16], что, несомненно, является важным шагом на пути решения проблемы управления и контроля фотохимических процессов [17].

Следует отметить, что для адекватного описания сверхбыстрых фотоиндуцированных реакций необходимо сопоставлять свою координату реак-

ции каждому из процессов (фотовозбуждение и перенос заряда) [14, 15]. Этим координатам соответствуют различные направления в многомерном пространстве ядерных степеней свободы. Как было показано в работах [14, 15, 18], угол θ между этими направлениями может оказывать существенное влияние на динамику сверхбыстрого ФИПЭ. Количественные исследования [18–20] показали, что вариация угла θ может изменить скорость ФИПЭ на несколько порядков.

Другой важный фактор, требующий обязательного учета, – пространственное перераспределение электронной плотности в донорно-акцепторной паре (ДАП) как при фотовозбуждении, так и при последующем ПЭ. На стадии фотовозбуждения в первом приближении его связывают с изменением дипольного момента одного из реагентов. Например, в молекулах кумаринов (C102, C153, C343, C503) или Nile red при переходе из основного электронного состояния в локально-возбужденное изменения дипольного момента достигают ~5–10 [21–23]. О значительных изменениях дипольного момента при фотовозбуждении свидетельствуют также большие батохромные (красные) сдвиги спектров поглощения для данных молекул при увеличении полярности растворителя [23]. Следует подчеркнуть, что в данной работе не рассматривается возможность образования эксиплексов – устойчивых возбужденных комплексов с ПЭ. Их образование свидетельствует о сложности механизма ПЭ и достаточно детально исследуется и теоретически, и экспериментально [24–26].