

Кинетика быстрых фотохимических реакций разделения и рекомбинации зарядов

А.И.Иванов, В.А.Михайлова

Волгоградский государственный университет

400062 Волгоград, Университетский просп., 100, факс (844) 246–0279

Обзор посвящен исследованиям кинетики быстрых фотохимических процессов в жидких растворах. На большом объеме экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования показана ключевая роль неравновесности ядерной подсистемы в сверхбыстрых процессах переноса заряда. Проведено сопоставление различных подходов и теорий, разработанных в последние годы, для количественного описания быстрых химических процессов, проанализировано влияние спектральных характеристик возбуждающего импульса, а также динамических свойств растворителя на кинетику таких процессов. Систематизированы методы управления эффективностью фотохимических реакций переноса заряда, протекающих в неравновесном режиме.

Библиография — 187 ссылок.

Оглавление

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1139 |
| II. Механизмы быстрых фотоиндуцированных реакций переноса заряда | 1140 |
| III. Закон энергетической щели | 1141 |
| IV. Неравновесные эффекты в сверхбыстрых реакциях переноса заряда | 1144 |
| V. Спектральный эффект | 1154 |
| VI. Заключение | 1160 |

I. Введение

Несмотря на то что перенос электрона (ПЭ) считается простейшим процессом, интерес к его исследованию в последние несколько десятилетий возрастает. Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, ПЭ лежит в основе огромного числа процессов, происходящих в живой и неживой природе. Окислительно-восстановительные реакции, ферментативные превращения (в первую очередь связанные с энергетикой живой клетки), электрохимические и, конечно, физические процессы^{1–9} включают ПЭ как ключевую элементарную стадию. Следует подчеркнуть, что выявляются новые процессы с перспективными практическими приложениями,^{10,11} составной частью которых также является ПЭ. Поэтому очевидно, что в ближайшие годы следует ожидать дальней-

шего развития и расширения данной области исследований. Например, на протяжении последних десяти лет изучается ПЭ в различных донорно-акцепторных (ДА) системах с целью их использования в виде тонких пленок для преобразования солнечной энергии в электрическую. Перспективно применение таких ДА-структур для создания фотовольтаических устройств, а также химических и биохимических сенсоров.¹²

Во-вторых, вопреки кажущейся простоте реакции ПЭ ее механизмы оказались чрезвычайно многообразными. На это указывает, например, то, что скорости ПЭ варьируются в очень широком диапазоне (от микро- до фемтосекунд). Очевидно, что в предельных случаях сверхмедленных и сверхбыстрых процессов механизмы ПЭ должны радикально различаться. Если для медленных реакций хорошим приближением может быть условие термодинамического равновесия ядерной подсистемы, то для сверхбыстрых на первый план выступают именно неравновесные эффекты. Следовательно, для реакций ПЭ, протекающих на временах короче времени релаксации среды, неравновесность ядерной подсистемы должна играть ключевую роль.

В-третьих, сравнительно недавно появились исследования динамики ПЭ с фемтосекундным временным разрешением, позволившие «фактически рассмотреть» элементарный акт. Очевидно, что для правильной интерпретации результатов этих исследований требуются новые физические представления и понятия. Изучение сверхбыстрых процессов, протекающих в условиях сильной неравновесности ядерной подсистемы, выходит за рамки химической кинетики. Вместо

А.И.Иванов. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики и волновых процессов ВолГУ. Телефон: (844)246–0812, e-mail: Anatoly.Ivanov@volsu.ru

В.А.Михайлова. Доктор физико-математических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (844)246–0812, e-mail: mixailova_va@mail.ru

Область научных интересов авторов: химическая динамика, электронно-возбужденные системы, фотохимия, квантовая химия, математические методы в химии.

Дата поступления 21 июня 2010 г.