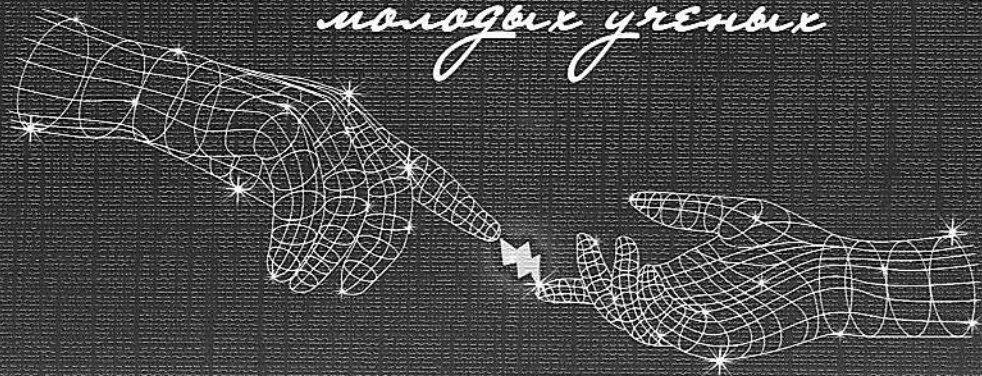


*Семнадцатая Всероссийская научная
конференция студентов-физиков и
молодых ученых*



ВНКСФ -17

Материалы конференции



*25 марта - 1 апреля 2011 г.
г. Екатеринбург*

Влияние полярности растворителя на кинетику сверхбыстрой фотоиндуцированной рекомбинации зарядов в донорно-акцепторных комплексах

Юданов Владислав Васильевич

Михайлова Валентина Александровна, Иванов Анатолий Иванович

Волгоградский государственный университет

Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.

Yudanov-VolSU@yandex.ru

Ключевыми параметрами теории переноса заряда в конденсированных средах являются энергии реорганизации среды и внутримолекулярных колебательных степеней свободы. Тем не менее, существующие оценки этих параметров являются весьма грубыми. В связи с этим является актуальной задача определения этих параметров из экспериментальных данных. Наиболее перспективными, по-видимому, являются подходы, основанные на определении энергий реорганизации из спектроскопических данных для донорно-акцепторных комплексов (ДАК) в возбужденных донорно-акцепторных комплексах (ДАК). Действительно, процесс реорганизации ДАКом, соответствующий полосе с переносом заряда, является обратным к рекомбинации и, следовательно, РЗ и спектр такого поглощения определяются одними и теми же параметрами.

В данном исследовании экспериментальные стационарные спектры полосы поглощения с переносом заряда аппроксимировались следующим выражением:

$$A = C \sum_{n_\alpha} \left[\prod_{\alpha} \frac{S_{\alpha}^{n_{\alpha}} e^{-S_{\alpha}}}{n_{\alpha}!} \right] \exp \left\{ - \frac{\left[\Delta G - E_{rm} - \sum_{\alpha} n_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha} - \hbar \omega_e \right]^2}{4 E_r k_B T} \right\}, \quad (1)$$

где E_{rm} – энергия реорганизации среды, ω_e – несущая частота возбуждающего лазерного импульса, n_{α} – квантовое число α -той колебательной моды, k_B – постоянная Больцмана, T – температура среды. Энергии реорганизации квантовых мод Ω_{α} и параметры Хуанга-Риса S_{α} для исследуемых ДАКов были определены из данных резонансного комбинационного рассеяния в работе [1]. В анализе интенсивности спектра комбинационного рассеяния полагались пропорциональными параметру S_{α} .

На основе фитинга стационарных спектров полосы поглощения с переносом заряда были получены энергетические параметры процесса РЗ: энергия реорганизации среды E_{rm} , свободная энергия реакции ΔG и энергии реорганизации квантовых мод E_{rv} для серии ДАКов: гексаметилбензол/тетрацианоэтилен (HMB/TCNE), изодурен(IDU)/TCNE и пентаметилбензол(PMB)/TCNE в ряде полярных растворителей: ацетонитрил (ACN), валернитрил (VaCN) и октанитрил (OcCN). В этих растворителях величина статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 изменяется в диапазоне от 13.9 (OcCN) до 37.5 (ACN).

Для комплекса HMB/TCNE стационарный спектр поглощения с переносом заряда аппроксимировался моделью вида (1). Как известно, спектр поглощения для IDU/TCNE и PMB/TCNE ДАКов включает в себя прерывающиеся полосы, порождённые расщеплением двух высших заполненных молекулярных орбиталей (НОМО) доноров [2 – 3]. В этом случае, полоса поглощения представляла собой сумму двух компонент вида (1), различающихся только значением свободной энергии РЗ ΔG на величину расщепления. Энергия этого расщепления полагалась равной 0.15 эВ, а интенсивности двух полос считались одинаковыми.

Полученные значения энергии реорганизации среды и свободной энергии реакции для ряда ДАКов сравнились с предсказаниями в рамках широко используемой в современной литературе статической континуальной теории:

$$E_{rm} = \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) e^2 \left(\frac{1}{2a_A} + \frac{1}{2a_D} - \frac{1}{R} \right), \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta G^{ACN} + \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_0^{ACN}} \right) e^2 \left(\frac{1}{2a_A} + \frac{1}{2a_D} - \frac{1}{R} \right). \quad (3)$$

Здесь e – заряд электрона, a_A и a_D – радиусы акцептора и донора, соответственно, R – расстояние между центрами, ΔG^{ACN} – свободная энергия реакции и ϵ_0^{ACN} – статическая диэлектрическая проницаемость в ацетонитриле ACN. Показано, что эти выражения достаточно хорошо описывают влияние полярности среды на кинетику РЗ и являются пригодными параметрами.

В рамках многоканальной стохастической модели [1, 4 – 5] проведены расчеты кинетики сверхбыстрого РЗ в возбужденных ДАКах с использованием параметров, найденных из спектральных данных. Результаты расчетов кинетических параметров, полученных для стационарных и нестационарных моделей, сравниваются с экспериментальными данными работы [6].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт П1145).

Список публикаций:

- [1] Feskov, S.V.; Ionkin, V.N.; Ivanov, A.I.; Hagemann, H.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 594.
- [2] Voigt, E.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 3611.
- [3] Rossi, M.; Buser, U.; Haselbach, E. *Helv. Chim. Acta* 1976, 59, 1039.
- [4] Bagchi, B.; Gayathry, N. *Adv. Chem. Phys.* 1999, 107, 1.
- [5] Feskov, S.V.; Ionkin, V.N.; Ivanov, A.I. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 11919.
- [6] Nicolet, O.; Banerji, N.; Pages, S.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 8236.