

УДК 544.52

МЕТОД РАСЩЕПЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КООРДИНАТ В ЗАДАЧЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВЕРХБЫСТРОГО МНОГОСТАДИЙНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В НЕДЕБАЕВСКОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. С. В. Феськов^{1*}¹ Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

* E-mail: sergei.feskov@volsu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2022;

после доработки 17.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Разработан метод построения пространства состояний среды в реакциях сверхбыстрого многостадийного внутримолекулярного переноса электрона в средах с несколькими временами релаксации. Метод основан на расщеплении поляризационных координат на релаксационные компоненты и является обобщением двух разработанных ранее подходов, применяемых для описания многостадийных реакций и учета многокомпонентной релаксации. В рамках предложенной общей схемы рассмотрена задача о переносе заряда в модельной трехцентровой молекулярной системе в среде с двухкомпонентной функцией релаксации, описан алгоритм построения адиабатических поверхностей свободной энергии электронных состояний системы, записана система уравнений для эволюции функций распределения частиц в этих состояниях. Показано, что полученные в рамках обобщенной модели результаты воспроизводят известные решения в частных случаях.

Ключевые слова: фотоиндуцированный перенос заряда, неравновесные реакции, макро-молекулярные системы, недебаевская полярная среда.

DOI: 10.31857/S0207401X24010017 **EDN:** mlxatu

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных понятий теории переноса электрона (ПЭ) в конденсированной среде является представление об энергоразностной координате реакции (energy-gap coordinate) — величине, вычисляемой путем проецирования множества ядерных степеней свободы системы на энергетический зазор ΔE между состояниями реагентов и продуктов [1–3]. Использование координаты ΔE позволяет кардинально снизить размерность конфигурационного пространства задачи, в большинстве случаев сводя ее к одномерной картине с двумя адиабатическими электронными термами в форме парабол. Этот подход был предложен Р. Маркусом для описания межмолекулярного переноса электрона в полярном растворителе [4], но в настоящее время он применяется также к внутримолекулярным процессам, в том числе, инициированным оптическим возбуждением реагентов [5–8].

В применении к многостадийным процессам ПЭ, в которых участвуют несколько окислительно-восстановительных центров внутри макромолекулы, естественным развитием метода Маркуса является введение нескольких энергоразностных координат

ΔE_k таким образом, что каждая из них контролирует ПЭ между двумя выделенными центрами. Это позволяет рассматривать многостадийный процесс как набор элементарных реакций, протекающих последовательно и/или параллельно друг другу [9–11]. Основная проблема этого подхода связана с неортогональностью координат ΔE_k . С одной стороны, неортогональность указывает на важные особенности реакции, в частности на возможность взаимного влияния электронных переходов друг на друга [12]. С другой стороны, имеются известные технические сложности, связанные с использованием неортогонального базиса. В настоящее время в явном виде метод реализован только для трехцентровых модельных систем, в частности для компонентов вида A_1-D-A_2 или $D-A_1-A_2$, где D — донорный фрагмент макромолекулы, а A_1 и A_2 — акцепторные фрагменты [13, 14].

Альтернативный подход к построению конфигурационного пространства, предложенный Тангом и Норрисом [15], основан на использовании набора независимых коллективных координат среды. Возможность введения такого базиса связана с предполагаемыми свойствами окружения макромолекулы, а именно, с линейностью отклика среды на переме-

щение заряда. По своей природе данные координаты являются поляризационными, так как устанавливают связь электронного переноса с флуктуациями поляризации растворителя [15]. В настоящее время этот подход применяется для построения моделей двустадийного ПЭ в молекулярных триадах [16–19].

В работе [20] была предложена общая схема построения конфигурационного пространства среды, применимая к реакциям ПЭ, включающим в себя произвольное число элементарных стадий. Было показано, что для описания среды в сверхбыстрых фотореакциях требуется $N - 1$ независимых поляризационных координат, где N — число участвующих в реакции окислительно-восстановительных центров.

В данной работе развитая в [20] теория обобщается на процессы, протекающие в недебаевских жидкостях, т.е. в условиях, когда среда характеризуется не одним, а несколькими временами релаксации τ_i . Известно, что учет релаксационной динамики особенно важен для сверхбыстрых фотореакций, где важную роль играют эффекты неравновесности среды [8]. К этой категории можно отнести процессы фотохимического разделения зарядов в устройствах молекулярной электроники [21–22], реакции переноса заряда в биологических объектах [23–27] и многие другие.

Для решения задачи мы используем метод расщепления поляризационных координат на компоненты, соответствующие отдельным релаксационным модам среды. Метод аналогичен схеме Зусмана [28], однако применяется не к энергоразностной координате ПЭ, а к независимым поляризационным координатам. Для обоснования метода мы подробно проанализируем частный случай ПЭ в трехцентровой системе в полярном растворителе с двумя временами релаксации.

МЕТОД

В качестве объекта исследования была выбрана макромолекула, содержащая N центров локализации электрона. Обозначим состояние с локализацией электрона на n -том центре как $|\varphi_n\rangle$ ($n = 1, \dots, N$), перенос заряда с $-$ го на n' -тый центр будем рассматривать как квантовый переход $|\varphi_n\rangle \rightarrow |\varphi_{n'}\rangle$. В общем случае будем считать, что перенос заряда возможен между любыми двумя центрами. Для простоты ограничимся анализом фотореакций с участием только низкочастотных ($\hbar\omega \leq k_B T$) классических колебаний, обобщение на случай высокочастотных квантовых мод может быть выполнено достаточно просто.

Необходимые условия для электронного переноса в молекулярных системах формируются в основном за счет флуктуаций диэлектрической поляризации среды в окрестности равновесных состояний реагентов и продуктов. Для учета поляризации в многоцентровой задаче применим схему, предложенную ранее в работе [20], и введем набор поляризационных координат Q_k , где k пробегает значения от 1 до $K = N - 1$. Указанная размерность является минимально необходимой для описания неравновесных состояний поляризации в ходе многостадийной реакции. Диабатические поверхности свободной энергии (ПСЭ) в состояниях $|\varphi_n\rangle$ в координатах Q_k могут быть записаны в виде [20, 29]

$$G_n(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K (Q_k - \check{Q}_k^{(n)})^2 + \check{G}_n. \quad (1)$$

Здесь $\check{Q}_k^{(n)}$ — координаты минимума n -той ПСЭ, а $\check{G}_n$ — равновесное значение свободной энергии в n -том состоянии. Квадратичная форма поверхностей $G_n(\mathbf{Q})$ относительно Q_k является следствием линейности отклика окружения в ответ на перенос электронной плотности. Отметим также, что равновесные значения свободной энергии $\check{G}_n$ могут быть получены из эксперимента и/или из результатов квантовохимического моделирования, поэтому далее мы считаем их известными параметрами модели.

Величины $\check{Q}_k^{(n)}$ в уравнении (1) связаны с другой известной характеристикой электронного перехода $|\varphi_n\rangle \rightarrow |\varphi_{n'}\rangle$ — энергией реорганизации среды $\lambda_{nn'}$. Действительно, используя определение $\lambda_{nn'}$ вида

$$\lambda_{nn'} \equiv G_n(\check{\mathbf{Q}}^{(n')}) - G_n(\check{\mathbf{Q}}^{(n)}) \quad (2)$$

и выражение (1), получим

$$\lambda_{nn'} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K (\check{Q}_k^{(n')} - \check{Q}_k^{(n)})^2 = \frac{1}{2} |\mathbf{D}_{nn'}|^2, \quad (3)$$

где $\mathbf{D}_{nn'}$ — вектор в пространстве координат Q_k , соединяющий координаты минимумов ПСЭ $G_n(\mathbf{Q})$ и $G_{n'}(\mathbf{Q})$.

Для учета динамических свойств среды нам потребуется обобщение описанной выше модели. Примем во внимание, что в недебаевских жидкостях экспериментально измеряемая функция автокорреляции

$$X(t) = \Delta E(0) \Delta E(t) / \Delta E(0) \Delta E(0)$$

обычно представима в виде суммы нескольких экспонент [30, 31]:

$$X(t) = \sum_{i=1}^R x_i \exp(-t/\tau_i), \quad (4)$$

где x_i — весовые коэффициенты, соответствующие релаксационным компонентам τ_i . Для весовых коэффициентов выполнено условие нормировки $\sum x_i = 1$. Отметим, что большинство простых полярных растворителей характеризуются несколькими (2–3) релаксационными модами со значениями τ_i , различающимися в несколько раз. В смесях и окружениях с более сложной структурой (например, белковых матрицах) разброс времен релаксации может быть еще больше. Для определения вида функции $X(t)$ в настоящее время разработаны надежные экспериментальные и вычислительные методы (см., например, [32]).

В силу линейности среды расщепление на релаксационные компоненты (4) может быть выполнено не только для энергетического зазора ΔE (метод Зусмана [28]), но и для поляризационных координат Q_k . Такое расщепление позволяет сформировать пространство размерностью

$$D = (N - 1)R, \quad (5)$$

представляющее собой прямое (декартово) произведение “поляризационного” и “релаксационного” подпространств. Координаты этого пространства обозначим через $q_{ki} = (Q_k, R_i)$. Отметим, что расширение пространства в данном случае ведет к построению более простой математической модели, так как позволяет рассматривать движение вдоль каждой из координат q_{ki} как диффузионный процесс с независимым от q_{ki} и времени коэффициентом диффузии $D_i = 2k_B T / t_i$ [8, 28].

Исследуем свойства введенного расширенного пространства. В координатах q_{kr} уравнения (1) преобразуются к виду

$$G_n(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{i=1}^R (q_{ki} - \check{q}_{ki}^{(n)})^2 + \check{G}_n. \quad (6)$$

Используя уравнения (2) и (6), получим следующее выражение для энергии реорганизации:

$$\lambda_{nn'} = \frac{1}{2} \sum_{k,i} (\check{q}_{ki}^{(n')} - \check{q}_{ki}^{(n)})^2 = \frac{1}{2} |\mathbf{d}_{nn'}|'^2. \quad (7)$$

Это выражение аналогично (3), однако записано для композитного пространства. Из записи (7) легко видеть, что $\mathbf{d}_{nn'}$ — это $(N - 1)R$ -мерный вектор -пространства, соединяющий точки минимума параболических поверхностей G_n и $G_{n'}$. Для проекций век-

тора $\mathbf{d}_{nn'}$ на релаксационные координаты R_i справедливо уравнение, аналогичное уравнению (7):

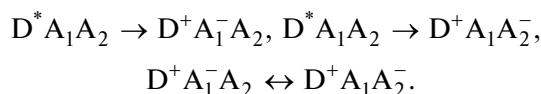
$$\lambda_{nn'}^{(i)} = \frac{1}{2} |\mathbf{d}_{nn'}^{(i)}|^2. \quad (8)$$

Здесь $\lambda_{nn'}^{(i)}$ — доля энергии реорганизации $\lambda_{nn'}$, приходящаяся на i -тую релаксационную моду, $\lambda_{nn'}^{(i)} \equiv x_i \lambda_{nn'}$. Соотношение (8) легко проверяется непосредственным суммированием по координатам Q_k .

Формулы (7) и (8) устанавливают связь между известными параметрами модели (величинами $\lambda_{nn'}$ и x_i) и неизвестными характеристиками $\check{q}_{ki}^{(n)}$. Как следует из (7), расстояние между минимумами двух параболических ПСЭ в расширенном пространстве равно $\sqrt{2\lambda_{nn'}}$, т.е. целиком определяется энергией реорганизации электронного перехода. Эта связь позволяет сформулировать общую схему расчета $\check{q}_{ki}^{(n)}$ и построения потенциальных поверхностей, описывающих многостадийный перенос электрона в макромолекуле. Далее мы покажем, как эта схема может быть применена на практике для относительно простой модели переноса электрона в молекулярной триаде, находящейся в среде с двумя компонентами релаксации.

ТРЕХЦЕНТРОВАЯ СИСТЕМА В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СРЕДЕ

Рассмотрим молекулярную триаду вида DA_1A_2 , в которой донорный фрагмент D выступает также в роли фотосенсибилизатора, т.е. при поглощении фотона переходит в локально возбужденное состояние D^* . Будем считать, что пространственное расположение фрагментов A_1, A_2 относительно D^* и энергетика системы допускают переход из возбужденного состояния $D^*A_1A_2$ в состояние с разделенными зарядами $D^+A_1^-A_2$ и/или в состояние $D^+A_1A_2^-$. Для общности будем также предполагать, что между фрагментами A_1 и A_2 тоже возможен перенос (сдвиг) заряда. Общая схема фотореакции, таким образом, включает в себя следующий набор электронных переходов:



Указанные процессы в общем случае могут протекать как последовательно, так и параллельно. Мы не рассматриваем здесь рекомбинацию зарядов в основное состояние DA_1A_2 , хотя этот процесс и оказывает влияние на кинетику разделения зарядов. Учет рекомбинации в данном случае не имеет прин-

ципиального значения, так как при таком учете мы увеличиваем число состояний в модели, но не изменяем количество центров локализации электрона. Включение в модель дополнительных состояний и электронных переходов не представляет сложности в случае, если при этом сохраняется трехцентровая структура.

Далее мы предполагаем, что триада находится в полярной среде с двухкомпонентной релаксацией, параметры которой $(x_1, \tau_1, x_2, \tau_2)$ известны. Задача состоит в том, чтобы построить общую модель фотореакции, учитывающую динамику релаксации среды к точкам локального равновесия и эффекты взаимного влияния отдельных стадий друг на друга. Отметим, что триада в двухкомпонентной среде может считаться простейшей модельной системой, которая до сих пор не исследована теоретически в рамках классической теории электронного переноса. С одной стороны, известны модели двустадийного переноса заряда в дебаевских растворителях [9, 10, 15], а с другой — разработаны методы описания электронного переноса в растворителях с несколькими временами релаксации [28]. Если в первом случае для описания используется набор поляризационных координат, то во втором рассмотрение ограничено несколькими релаксационными модами среды. Предлагаемая нами схема объединяет оба эти подхода.

Согласно выражению (5), минимальное конфигурационное пространство трехцентровой ($N=3$) молекулярной системы в двухмодовой ($R=2$) среде включает $(N-1)R=4$ независимые координаты. Вектор координат $\mathbf{q}$ в дальнейшем удобно представлять в виде матрицы:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} \\ q_{21} & q_{22} \end{pmatrix},$$

где, как и ранее, первый индекс связывает координату с номером поляризационной моды, а второй — с релаксационной компонентой среды. Построим в указанном пространстве систему диабатических ПСЭ, соответствующих электронным состояниям макромолекулы. Для состояний используем следующие обозначения:

$$|1\rangle = D^* A_1 A_2, \quad |2\rangle = D^+ A_1^- A_2, \quad |3\rangle = D^+ A_1 A_2^-,$$

Введем равновесные значения свободной энергии $\check{G}_1, \check{G}_2, \check{G}_3$, и энергии реорганизации всех электронных переходов в системе $\lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{23}$. Эти параметры мы считаем заданными.

Для нахождения неизвестных величин $\check{\mathbf{q}}^{(1)}, \check{\mathbf{q}}^{(2)}, \check{\mathbf{q}}^{(3)}$ в уравнении (6) используем соотношение (8). Имеющиеся в нашем распоряжении связи касаются только относительных расстояний $|\mathbf{d}_{nn'}^{(i)}|$, поэтому система ПСЭ инвариантна относительно сдвига и поворота в $\mathbf{q}$ -пространстве как единого целого. Используем это свойство и поместим минимум терма возбужденного состояния в начало координат:

$$\check{\mathbf{q}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Для нахождения $\check{\mathbf{q}}^{(2)}$ используем известное расстояние до точки $\check{\mathbf{q}}^{(1)}$, которое равно $\sqrt{2\lambda_{12}}$ согласно (7). Из двух поляризационных координат нам достаточно использовать одну, например Q_1 . Из соотношения (8) находим

$$|\check{q}_{11}^{(1)} - \check{q}_{11}^{(2)}| = \sqrt{2\lambda_{12}x_1} \quad \text{и} \quad |\check{q}_{12}^{(1)} - \check{q}_{12}^{(2)}| = \sqrt{2\lambda_{12}x_2}.$$

Учитывая уже найденные координаты $\check{\mathbf{q}}^{(1)}$, вычислим $\check{\mathbf{q}}^{(2)}$ и запишем результат в матричной форме:

$$\check{\mathbf{q}}^{(2)} = \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{12}x_1} & \sqrt{2\lambda_{12}x_2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Аналогичный алгоритм применяется для нахождения $\check{\mathbf{q}}^{(3)}$. Расположим точку $\check{\mathbf{q}}^{(3)}$ так, чтобы расстояния от этой точки до точек $\check{\mathbf{q}}^{(1)}$ и $\check{\mathbf{q}}^{(2)}$ удовлетворяли условию (8). Для этого нам потребуются обе координаты, Q_1 и Q_2 . В итоге получим

$$\check{\mathbf{q}}^{(3)} = \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{13}x_1} \cos \theta & \sqrt{2\lambda_{13}x_2} \cos \theta \\ \sqrt{2\lambda_{13}x_1} \sin \theta & \sqrt{2\lambda_{13}x_2} \sin \theta \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$$\cos \theta = \frac{\lambda_{12} + \lambda_{13} - \lambda_{23}}{\sqrt{\lambda_{12}\lambda_{13}}}. \quad (12)$$

Выражения (9)–(11) могут быть проверены путем непосредственного вычисления компонент векторов $\mathbf{d}_{12}^{(i)}, \mathbf{d}_{13}^{(i)}, \mathbf{d}_{23}^{(i)}$, и сравнения результатов с (8).

Поверхности свободной энергии $G_n(\mathbf{q})$, построенные на основе (6), (9)–(12), полностью определяют энергетику реакции, в том числе электронных переходов, протекающих в условиях неравновесности. Рассмотрим в качестве примера переходы вида $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, т.е. перенос электрона с фотовозбужденного донора D^* на акцептор A_1 . Необходимым условием для такого переноса является равенство энергий реагентов и продуктов: $G_1(\mathbf{q}) = G_2(\mathbf{q})$. Область пересечения параболических ПСЭ в 4-мерном пространстве в нашем случае представляет собой гиперплоскость, описываемую выражением

$$q_{11}\sqrt{2x_1\lambda_{12}} + q_{12}\sqrt{2x_2\lambda_{12}} = \lambda_{12} + \overset{\vee}{G}_2 - \overset{\vee}{G}_1, \quad (13)$$

а само сечение имеет форму трехмерного параболоида. Минимальное значение на этой поверхности дает энергию седловой точки (обозначим ее как $G(\mathbf{q}^\#)$) и позволяет далее рассчитать высоту энергетического барьера $H_{12}^\#$ для соответствующего электронного переноса. Величина $H_{12}^\#$ имеет важное значение для анализа механизмов термических (квазиравновесных) реакций, так как входит в известные выражения для констант скоростей ПЭ [1–3, 8]. Вместе с тем в общем случае ПЭ не ограничен седловой точкой, особенно в случае сверхбыстрых процессов на временах, сравнимых с временем релаксации среды. Особенности таких реакций являются отклонение реакционного потока от седловой точки [33] и изменение эффективного значения $H_{12}^\#$.

Для учета указанных особенностей в общем случае требуется решение динамической задачи в терминах движения волновых пакетов на поверхностях свободной энергии. Введем зависящую от времени функцию плотности частиц в состоянии $|n\rangle$, которую обозначим через $\rho_n(\mathbf{q}, t)$. Движение частиц вдоль координаты q_{ki} будем рассматривать как диффузионный процесс, а химические превращения — как обратимый квантовый переход между диабатическими поверхностями в области их пересечения (метод Зусмана [8]). В применении к рассматриваемой задаче получим следующее уравнение для $\rho_1(\mathbf{q}, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = & L_1^{(1)} \rho_1 + L_2^{(1)} \rho_1 + \\ & + \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar} \delta(G_1 - G_2)(\rho_2 - \rho_1) + \\ & + \frac{2\pi V_{13}^2}{\hbar} \delta(G_1 - G_3)(\rho_3 - \rho_1), \end{aligned} \quad (14)$$

где V_{12} и V_{13} — энергии электронных связей соответствующих состояний, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, а $L_1^{(n)}$ и $L_2^{(n)}$ — операторы диффузии частиц в потенциале G_n вдоль координат (q_{11}, q_{21}) и (q_{11}, q_{22}) соответственно, заданные выражением

$$\begin{aligned} \hat{L}_i^{(n)} = & \frac{1}{\tau_i} \left[1 + (q_{1i} - \overset{\vee}{q}_{1i}^{(n)}) \frac{\partial}{\partial q_{1i}} + 2k_B T \frac{\partial^2}{\partial q_{1i}^2} \right] + \\ & + \frac{1}{\tau_i} \left[1 + (q_{2i} - \overset{\vee}{q}_{2i}^{(n)}) \frac{\partial}{\partial q_{2i}} + 2k_B T \frac{\partial^2}{\partial q_{2i}^2} \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Два последних слагаемых в правой части уравнения (14) описывают электронные переходы вида $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$

и $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ в неадиабатическом пределе. Переходы локализованы в областях пересечения соответствующих ПСЭ, что видно из записи этих слагаемых, содержащих дельта-функции с аргументами вида $G_n - G_{n'}$.

Уравнения для $\rho_2(\mathbf{q}, t)$ и $\rho_3(\mathbf{q}, t)$ будут иметь структуру, аналогичную уравнению для $\rho_1(\mathbf{q}, t)$, поэтому мы их не выписываем. Полученная система уравнений завершает построение математической модели многостадийного ПЭ в молекулярной триаде. Она может быть также дополнена начальными условиями для функций $\rho_n(\mathbf{q}, t)$, которые обычно определяются особенностями формирования начального состояния. Например, в случае термически активированного ПЭ из состояния $|1\rangle$ начальное распределение частиц на терме G_1 принимается термодинамически равновесным:

$$\rho_1(\mathbf{q}, t=0) = \prod_{k,i} \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T}} \exp \left\{ -\frac{(q_{ki} - \overset{\vee}{q}_{ki}^{(n)})^2}{2k_B T} \right\}. \quad (16)$$

Для сверхбыстрых фотореакций, инициированных короткими лазерными импульсами длительностью в десятки и сотни фемтосекунд, начальное распределение в возбужденном состоянии может быть неравновесным. В общем случае это распределение может зависеть не только от энергетики молекулярной системы, но и от спектральных характеристик импульса.

АНАЛИЗ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ НА СООТВЕТСТВИЕ ИЗВЕСТНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ

Хорошим тестом корректности нового теоретического подхода может стать воспроизведение известных результатов, полученных ранее в частных или предельных случаях. В нашей ситуации в качестве таких результатов можно использовать: теорию Найбара–Тачии для двухстадийного ПЭ в дебаевском растворителе [10] и теорию Зусмана для ПЭ в растворителе с двухкомпонентной функцией релаксации [28]. По отношению к рассматриваемой здесь модели, теория Найбара–Тачии — частный случай однокомпонентной среды ($R=1$), а теория Зусмана — частный случай электронного переноса с участием только двух молекулярных центров — донорного и акцепторного ($N=2$). Покажем, что трехцентровая двухкомпонентная модель воспроизводит оба указанных результата как частные случаи.

Для сведения задачи к однокомпонентной теории Найбара–Тачии положим в нашей модели $\tau_1 = \tau_2$ и выполним “сворачивание” пространства релаксационных координат. Технически это реализуется

путем вычисления проекции композитного пространства $\mathbf{q}$ на подпространство $\mathbf{Q}$. Для координат минимумов ПСЭ получаем

$$\check{\mathbf{Q}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \check{\mathbf{Q}}^{(2)} = \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{12}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \check{\mathbf{Q}}^{(3)} = \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{13}} \cos \theta \\ \sqrt{2\lambda_{13}} \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Диабатические поверхности G_n в результате сворачивания принимают вид (1). Этот результат полностью соответствует модели [10], в которой двухстадийный перенос электрона рассматривается в терминах диффузионного движения на двумерных параболических поверхностях. Отметим также, что представление двумерных ПСЭ в форме (1), (17) неоднократно использовалось ранее и в других работах (см., например, [8, 17, 18]).

Для иллюстрации полученного результата проведем расчет простой 3-центральной модельной системы, прототипом которой являются цинк-порфири-имидные соединения типа A_1DA_2 [21]. В этих соединениях роль фотосенсибилизатора и донора электрона играет цинк-порфириновое кольцо, а роль акцепторов — два имида, ковалентно соединенные с донором. Данные соединения считаются перспективными элементами для устройств молекулярной электроники, в частности оптических переключателей и сенсоров. Пространственное расположение донорного и акцепторных центров внутри этих компонентов близко к линейному, а фотовозбуждение донора на различных частотах ведет к направленному переносу электрона на правую или левую акцепторную ветвь.

Используем формулу Маркуса для оценки энергии реорганизации межмолекулярного ПЭ в сплошной диэлектрической среде:

$$\lambda = \frac{c_p e^2}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{2}{r_{12}} \right), \quad (18)$$

где e — величина переносимого заряда, c_p — пекаровский множитель; r_1 и r_2 — радиусы сферических полостей, внутри которых распределен заряд в состояниях реагентов и продуктов; r_{12} — расстояние между центрами полостей. Эффективные радиусы и расстояния между молекулярными центрами D , A_1 и A_2 в цинк-порфирин-имидной триаде оценим следующим образом: $r_1 = 15 \text{ \AA}$, $r_2 = r_3 = 10 \text{ \AA}$, $r_{12} = r_{13} = 30 \text{ \AA}$, $r_{23} = 60 \text{ \AA}$. В качестве растворителя возьмем высокополярный ацетонитрил ($\epsilon_\infty = 1.806$, $\epsilon_0 = 36.64$) с двухкомпонентной диэлектрической релаксацией: $x_1 = 0.686$, $\tau_1 = 0.089 \text{ пс}$, $x_2 = 0.314$, $\tau_2 = 0.63 \text{ пс}$. Из выражений (12) и (18) получаем

$$\begin{aligned} \lambda_{12} &= \lambda_{13} = 0.379 \text{ эВ}, \\ \lambda_{23} &= 0.632 \text{ эВ}, \\ \theta &= 80^\circ. \end{aligned} \quad (19)$$

На рис. 1 показаны поверхности свободной энергии, соответствующие этим параметрам. На правой панели (б) также показаны векторы смещений диабатических термов $\mathbf{D}_{nn'}$ и угол θ между направлениями в пространстве, контролирующими переходы $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle$ (перенос электрона на левую ветвь) и $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_3\rangle$ (перенос на правую ветвь). Отметим, что стандартная одномерная картина ПЭ в терминах

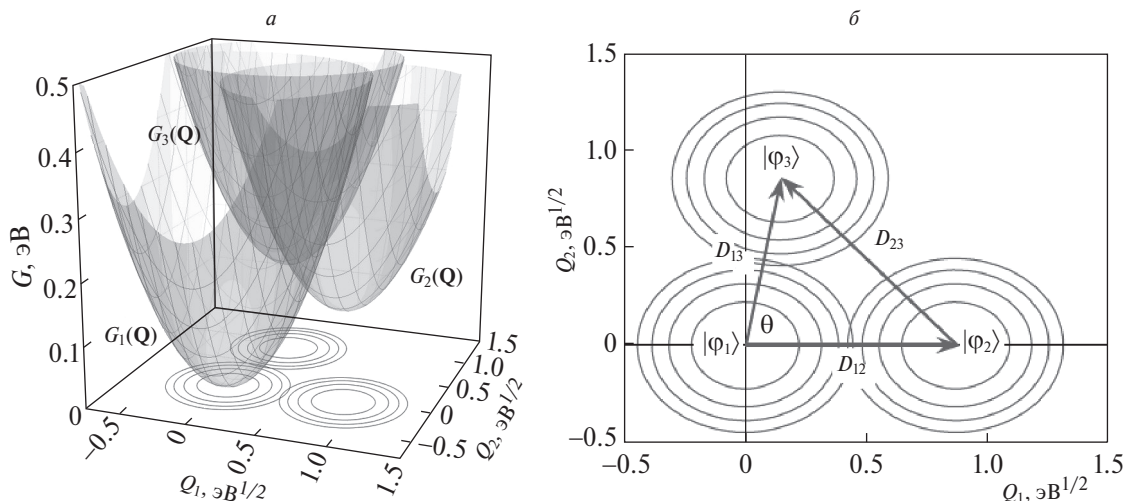


Рис. 1. *a* — Поверхности свободной энергии G электронных состояний трехцентральной системы $|\varphi_1\rangle = D^+A_1A_2$, $|\varphi_2\rangle = D^+A_1^-A_2$ и $|\varphi_3\rangle = D^+A_1A_2^-$ в пространстве поляризационных координат Q_1 и Q_2 , полученные путем ортогонального проецирования из расширенного пространства $\mathbf{q}$ в подпространство $\mathbf{Q}$, значения параметров модели указаны в тексте; *б* — расположение точек минимумов ПСЭ на плоскости (Q_1, Q_2) . Указаны векторы смещений $\mathbf{D}_{nn'}$ и угол θ , определяющий корреляцию между электронными переходами $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle$ и $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_3\rangle$.

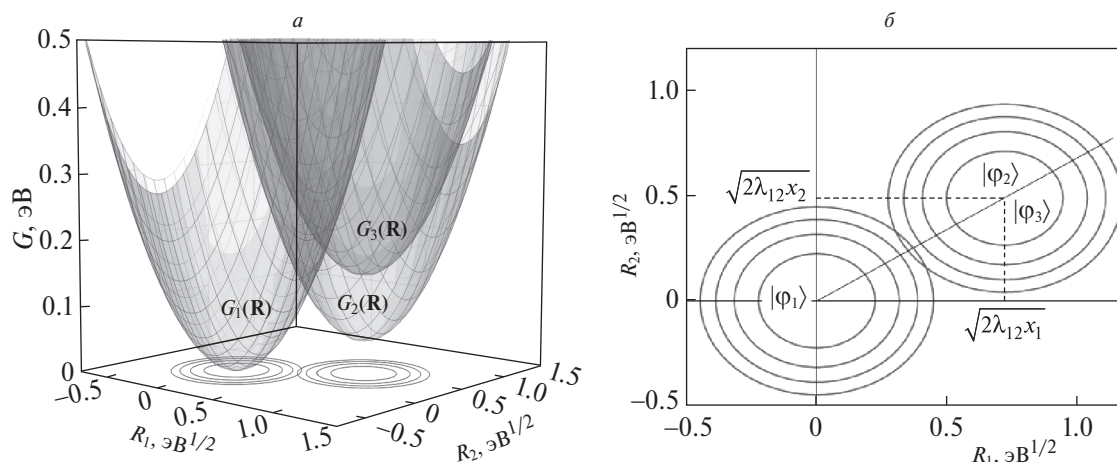


Рис. 2. *а* — Поверхности свободной энергии G системы в подпространстве релаксационных координат $\mathbf{R}$, полученные путем ортогонального проецирования из пространства $\mathbf{q}$. Значения параметров модели такие же, как и на рис. 1. Значения весовых коэффициентов x_1 и x_2 соответствуют ацетонитрилу (указаны в тексте). *б* — Расположение точек минимума ПСЭ на плоскости (R_1, R_2) — вдоль прямой линии, заданной уравнением $R_2/R_1 = x_2/x_1$.

энергоразностной координаты ΔE может быть получена путем сечения поверхностей на рис. 1*а* вертикальными плоскостями, проходящими через точки минимума термов реагентов и продуктов.

Далее проанализируем обобщенную модель на ее соответствие теории ПЭ в средах с двумя компонентами релаксации [28]. Для этого, наоборот, проведем “сворачивание” пространства поляризационных координат $\mathbf{Q}$ путем вычисления проекции на релаксационное подпространство $\mathbf{R}$. Из выражений (9)–(11) находим

$$\begin{aligned} \check{\mathbf{R}}^{(1)} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \check{\mathbf{R}}^{(2)} &= \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{12}x_1} \\ \sqrt{2\lambda_{12}x_2} \end{pmatrix}, \\ \check{\mathbf{R}}^{(3)} &= \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{13}x_1} \\ \sqrt{2\lambda_{13}x_2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (20)$$

Полученный результат полностью соответствует модели Зусмана [28]. В координатах R_1 и R_2 мы получаем систему ПСЭ, расположенных вдоль прямой линии, заданной уравнением $R_2 = R_1 x_2/x_1$ (рис. 2). Такое расположение обеспечивает одинаковое соотношение релаксационных компонент x_2/x_1 для всех электронных переходов в триаде. Этот результат ожидаем, так как является следствием наших исходных предположений о свойствах среды. Эволюционное уравнение (14) в пространстве $\mathbf{R}$ преобразуется к двумерному уравнению Смолуховского для диффузии в параболическом потенциале, причем значения коэффициентов диффузии вдоль координат

R_1 и R_2 различны: $D_1 = 2k_B T/\tau_1$ и $D_2 = 2k_B T/\tau_2$. Эти уравнения также воспроизводят результаты работы [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к исследованию фотоиндуцированного переноса заряда в электрон-донорно-акцепторных системах связан с перспективами использования этих систем в качестве компонентов для устройств молекулярной электроники, в частности солнечных элементов, органических светодиодов, оптических сенсоров и переключателей, молекулярных искусственных нейронных сетей. Для сверхбыстрых фотореакций в фемтосекундном временном диапазоне характерно существенно неравновесное состояние молекулярной системы и окружения, возникающее в ходе реакции и способное оказывать влияние на ее дальнейшее протекание. В этой связи особый интерес представляет многостадийный фотоперенос заряда в недебаевских средах, таких как полимерные смеси, белковые матрицы, наноразмерные агрегаты и др. Среда в таких реакциях — не только фон, влияющий на энергетику реакции, но и активный участник процесса. На первый план выходят ее динамические свойства, в частности, наличие двух-трех или большего количества времен диэлектрической релаксации.

Для учета эффектов неравновесности в таких реакциях в данной работе предложен способ построения конфигурационного пространства, основанный на расщеплении поляризационных координат на релаксационные компоненты. Метод может считаться обобщением двух известных подходов, один

из которых применяется для описания многостадийных процессов, а другой — для учета многокомпонентной релаксации среды. В работе исследованы свойства расширенного пространства поляризационных и релаксационных координат, установлена связь между энергией реорганизации электронного перехода, параметрами релаксации и взаимным расположением поверхностей свободной энергии различных электронных состояний. Показано, как предложенная общая схема может быть применена к задаче о переносе заряда в трехцентровой молекулярной системе с двухкомпонентной функцией релаксации среды. Подробно описан алгоритм построения адиабатических ПСЭ для всех электронных состояний системы, записана система уравнений для эволюции функций распределения частиц в этих состояниях. Корректность предложенного в работе подхода подтверждена результатами сравнения обобщенной трехцентровой двухмодовой модели с известными моделями в частных случаях.

Исследование выполнено при поддержке Российским научным фондом (проект № 22-23-01061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. Electron Transfer in Chemistry and Biology: An Introduction to the Theory. Wiley, 1999.
2. Blumberger J. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 20. P. 11191; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00298>
3. Fukuzumi S. Electron Transfer: Mechanisms and Applications. Wiley-VCH Verlag, 2020; <https://doi.org/10.1002/9783527651771>
4. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>
5. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1980. V. 49. № 2. P. 295; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85267-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85267-0)
6. Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K. et al. // Adv. Chem. Phys. 2002. V. 123. P. 511; <https://doi.org/10.1002/0471231509.ch9>
7. Misra R., Bhattacharyya S.P. Intramolecular Charge Transfer: Theory and Applications. Wiley, 2018.
8. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Photochem. Photobiol. C 2016 V. 29. P. 48; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.001>
9. Cho M., Silbey R.J. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 595; <https://doi.org/10.1063/1.470094>
10. Najbar J., Tachiya M. // J. Photochem. Photobiol. 1996. V. 95. P. 51; [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04232-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04232-6)
11. Khokhlova S.S., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 114507; <https://doi.org/10.1063/1.2178810>
12. Newton M.D. // Isr. J. Chem. 2004. V. 44. P. 83; <https://doi.org/10.1560/LQ06-T9HQ-MTLM-2VC1>
13. Hilczner M., Tachiya M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 8815; <https://doi.org/10.1021/jp953213x>
14. Motylewski T., Najbar J., Tachiya M. // Chem. Phys. 1996. V. 212. P. 193; [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(96\)00175-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(96)00175-9)
15. Tang J., Norris J.R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 5615; <https://doi.org/10.1063/1.467348>
16. Feskov S.V., Ivanov A.I. // Chem. Phys. 2016. V. 478. P. 164; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.013>
17. Феськов С.В., Иванов А.И. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 1. С. 97. <https://doi.org/10.7868/S0044453716010106>
18. Базлов С.В., Феськов С.В., Иванов А.И. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 39; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17030025>
19. Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Phys. Chem. C 2018. V. 122. P. 25247; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09097>
20. Feskov S.V., Ivanov A.I. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 104107; <https://doi.org/10.1063/1.5016438>
21. Wallin S., Monnereau C., Blart E. et al. // J. Phys. Chem. A 2010. V. 114. P. 1709; <https://doi.org/10.1021/jp907824d>
22. Robotham B., Lastman K.A., Langford S.J. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2013. V. 251. P. 167; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.11.002>
23. LeBard D.N., Martin D.R., Lin S. et al. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 4127; <https://doi.org/10.1039/C3SC51327K>
24. Савинцева Л.А., Авдошин А.А., Игнатов С.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 55; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060103>
25. Громов С.П., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 9; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040099>
26. Островский М.А., Надточенко В.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 76; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040117>
27. Гайдамака С.Н., Гладченко М.А., Мурыгина В.П. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 85; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2002003X>
28. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1988. V. 119. P. 51; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(88\)80005-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(88)80005-3)
29. Феськов С.В., Юданов В.В. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 9. С. 1600; <https://doi.org/10.7868/S0044453717090126>
30. Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V. et al. // Nature. 1994. V. 369. P. 471; <https://doi.org/10.1038/369471a0>
31. Maroncelli M., Kumar V.P., Papazyan A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13; <https://doi.org/10.1021/j100103a004>
32. Nazarov A.E., Ivanov A.I., Rosspeintner A. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 360. P. 119387; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119387>
33. Иванов А.И., Майгуров А. // ЖФХ. 2003. Т. 77. С. 297.

METHOD OF SPLITTING POLARIZATION COORDINATES FOR DESCRIPTION OF ULTRAFAST MULTISTAGE ELECTRON TRANSFER IN A NON-DEBYE MEDIUM

S. V. Feskov

Volgograd State University, Volgograd, Russia

A method for constructing the space of medium states in reactions of ultrafast multistage intramolecular electron transfer in media with several relaxation times is developed. The method uses the splitting of polarization coordinates into relaxation components, and is a generalization of two previously developed approaches used (1) to describe multistage reactions, and (2) to consider multicomponent relaxation. Within the suggested generalized scheme, a model of charge transfer in a three-center molecular system in the environment with a two-component relaxation function is considered, an algorithm for constructing the diabatic free energy surfaces of electronic states is described, a system of equations for the evolution of the distribution functions is written. The results of the general model are shown to reproduce well-known solutions in particular cases.

Keywords: photoinduced charge transfer, nonequilibrium reactions, macromolecular systems, non-Debye polar medium.

REFERENCES

1. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. *Electron Transfer in Chemistry and Biology: An Introduction to the Theory*. Wiley, 1999.
2. Blumberger J. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. No. 20. P. 11191. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00298>
3. Fukuzumi S. *Electron Transfer: Mechanisms and Applications*. Wiley-VCH Verlag, 2020. <https://doi.org/10.1002/9783527651771>
4. Marcus R.A. // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. P. 966. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>
5. Zusman L.D. // *Chem. Phys.* 1980. V. 49. № 2. P. 295. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85267-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85267-0)
6. Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K. et al // *Adv. Chem. Phys.* 2002. V. 123. P. 511. <https://doi.org/10.1002/0471231509.ch9>
7. Misra R., Bhattacharyya S.P. *Intramolecular Charge Transfer: Theory and Applications*. Wiley, 2018.
8. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Photochem. Photobiol. C* 2016 V. 29. P. 48. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.001>
9. Cho M., Silbey R.J. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 595. <https://doi.org/10.1063/1.470094>
10. Najbar J., Tachiya M. // *J. Photochem. Photobiol.* 1996. V. 95. P. 51. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04232-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04232-6)
11. Khokhlova S.S., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 114507. <https://doi.org/10.1063/1.2178810>
12. Newton M.D. // *Isr. J. Chem.* 2004. V. 44. P. 83. <https://doi.org/10.1560/LQ06-T9HQ-MTLM-2VC1>
13. Hilczer M., Tachiya M. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 8815. <https://doi.org/10.1021/jp953213x>
14. Motylewski T., Najbar J., Tachiya M. // *Chem. Phys.* 1996. V. 212. P. 193. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(96\)00175-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(96)00175-9)
15. Tang J., Norris J.R. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 5615. <https://doi.org/10.1063/1.467348>
16. Feskov S.V., Ivanov A.I. // *Chem. Phys.* 2016. V. 478. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.013>
17. Feskov S.V., Ivanov A.I. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. № 1. P. 144. <https://doi.org/10.1134/S0036024416010106>
18. Bazlov S.V., Feskov S.V., Ivanov A.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 11. № 2. P. 242. <https://doi.org/10.1134/S1990793117020026>
19. Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. C* 2018. V. 122. P. 25247. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09097>
20. Feskov S.V., Ivanov A.I. // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 104107. <https://doi.org/10.1063/1.5016438>
21. Wallin S., Monnereau C., Blart E. et al // *J. Phys. Chem. A* 2010. V. 114. P. 1709. <https://doi.org/10.1021/jp907824d>
22. Robotham B., Lastman K.A., Langford S.J. et al // *J. Photochem. Photobiol. A* 2013. V. 251. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.11.002>
23. LeBard D.N., Martin D.R., Lin S. et al // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. P. 4127. <https://doi.org/10.1039/C3SC51327K>
24. Savintseva L.A., Avdoshina A.A., Ignatov S.K. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. No. 3. P. 445. <https://doi.org/10.1134/S1990793122030216>
25. Zusman L.D. // *Chem. Phys.* 1988. V. 119. P. 51. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(88\)80005-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(88)80005-3)
26. Feskov S.V., Yudanov V.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. No. 9. P. 1816. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090102>
27. Gromov S.P., Chibisov A.K., Alfimov M.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. No. 2. P. 219. <https://doi.org/10.1134/S1990793121020202>

28. *Ostrovsky M.A., Nadtochenko V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. No. 2. P. 344.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121020226>
29. *Gaydamaka S.N., Gladchenko M.A., Murygina V.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. No. 1. P. 160.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120010200>
30. *Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V. et al* // Nature. 1994. V. 369. P. 471. <https://doi.org/10.1038/369471a0>
31. *Maroncelli M., Kumar V.P., Papazyan A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13.
<https://doi.org/10.1021/j100103a004>
32. *Nazarov A.E., Ivanov A.I., Rosspeintner A. et al* // J. Mol. Liq. 2022. V. 360. P. 119387.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119387>
33. *Ivanov A.I., Maigurov A.* // Khim. Fiz. 2003. V. 77. P. 297 [in Russian].