

УДК 544.52

DOI: 10.31040/2222-8349-2022-0-1-30-34

**ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА НА ПАРАМАГНИТНЫЙ ЦЕНТР**

© Е.Н. Минакова, Е.А. Михайлова, В.А. Михайлова

В рамках стохастического подхода в квазистационарном приближении проведено исследование вероятности заселения триплетного состояния молекулы в ходе фотоиндуцированного переноса электрона на парамагнитный акцептор. Получено аналитическое выражение, позволившее определить область параметров, в которой вероятность наибольшая.

Ключевые слова: фотоиндуцированные реакции переноса электрона, вероятность заселения триплетного состояния.

**Введение.** Разработка различных электронных устройств, основными компонентами которых являются молекулярные системы, требует знания детального физического механизма сложных процессов, протекающих в них. Одним из наиболее распространенных элементарных актов химических, биохимических процессов в этих молекулярных структурах является перенос элементарного заряда (электрона, протона). Именно этот акт лежит, например, в основе принципа работы молекулярных фотовольтаических устройств, является ключевым в обеспечении процессов аккумуляции и дальнейшего преобразования энергии, способствуя эффективно протеканию таких сложных биохимических процессов как дыхание и фотосинтез.

Целью данной работы является теоретическое исследование механизма фотоиндуцированного переноса электрона в донорно-акцепторной паре, растворенной в жидкой полярной среде, когда один из компонентов пары обладает парамагнитными свойствами. В реальных энергопреобразующих системах парамагнитные частицы могут выполнять роль донора (акцептора), либо быть спиновыми катализаторами переноса электрона [1]. Далее считается, что парамагнитным центром является акцептор (его спин выбирается равным  $1/2$ ), а донор первоначально находится в основном синглетном состоянии. В этом случае после фотоиндуцированного переноса электрона с донора

на акцептор появляется возможность заселения триплетного состояния донора. Здесь сделано допущение, что триплетный уровень возбужденного донора лежит ниже синглетного. Таким образом, наличие парамагнитных частиц может принципиально изменить кинетику переноса электрона так как становятся разрешенными мультиплетные переходы с сохранением полного спина системы. Простейшие модели переноса электрона с участием спиновых состояний донорно-акцепторных частиц были предложены и проанализированы ранее, например, в работах [1–5]. Очевидно, что такой процесс может представлять собой перспективный механизм накопления триплетных молекул, что возможно зафиксировать в процессе излучения.

**Модель и теория.** Для количественного описания заселения триплетного состояния донора, обусловленного фотопереносом электрона из синглетного состояния донора на парамагнитный акцептор, используется хорошо апробированная стохастическая модель [6–8]. В рамках данного подхода, следуя работе [5], можно ограничиться рассмотрением только трех состояний: электронно-возбужденного состояния донорно-акцепторной пары ( $1, S$ ), сформированного в результате фотовозбуждения донора (донор в синглетном состоянии), состояния пары, когда электрон на доноре, но спиновое состояние донора триплетное ( $2, T$ ) и состояния,

МИНАКОВА Екатерина Николаевна, Волгоградский государственный университет,  
e-mail: minakova.en@volsu.ru

МИХАЙЛОВА Елена Александровна – к.ф.-м.н., Волгоградский государственный университет,  
e-mail: mixailova@volsu.ru

МИХАЙЛОВА Валентина Александровна – д.ф.-м.н., Волгоградский государственный университет,  
e-mail: mikhailova.va@volsu.ru

когда переносимый электрон локализован на акцепторе, спиновое состояние которого является синглетным (3,S). На рис. 1. демонстрируются зависимости свободной энергии Гиббса системы в заданных состояниях от координаты реакции:

$$U_1(Q) = Q^2 / 4E_r, U_2(Q) = Q^2 / 4E_r - 2J_D,$$

$$U_3(Q) = (Q - Q_{\min})^2 / 4E_r - \Delta G_{I3}.$$

Здесь  $\Delta G_{I3}$  – изменение свободной энергии для перехода между состояниями (1,S) и (3,S),  $J_D$  – величина расщепления между синглетным и триплетным состояниями донора,  $Q_{\min} = 2 E_r$ ,  $E_r$  – энергия реорганизации среды.

В рамках стохастического подхода [6–8] динамика системы «донорно-акцепторная пара + среда» описывается системой дифференциальных уравнений для функций распределения вероятностей  $\rho_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1(Q,t)}{\partial t} &= \frac{2\pi V_{13}^2}{\hbar} [(\rho_3(Q,t) - \rho_1(Q,t))] \times \\ &\times \delta(Q - Q_{13}^*) + L_1 \rho_1(Q,t) \\ \frac{\partial \rho_2(Q,t)}{\partial t} &= \frac{2\pi \Delta_{23}^2}{\hbar} [(\rho_3(Q,t) - \rho_2(Q,t))] \times \\ &\times \delta(Q - Q_{23}^*) + L_2 \rho_2(Q,t) \\ \frac{\partial \rho_3(Q,t)}{\partial t} &= -\frac{2\pi V_{31}^2}{\hbar} [(\rho_3(Q,t) - \rho_1(Q,t))] \times \\ &\times \delta(Q - Q_{13}^*) - \frac{2\pi \Delta_{32}^2}{\hbar} [(\rho_3(Q,t) - \rho_2(Q,t))] \times \\ &\times \delta(Q - Q_{23}^*) + L_3 \rho_3, \end{aligned} \quad (1)$$

где операторы  $L_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) описывают диффузионное движение вдоль координаты реакции на термах  $U_i$  и имеют вид [6–8]:

$$L_i = \frac{2E_r}{\tau_L} \left( \frac{\partial^2 U_i}{\partial Q^2} + \frac{\partial U_i}{\partial Q} \frac{\partial}{\partial Q} + k_B T \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \right), i = 1, 2, 3$$

где  $T$  – температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\delta$  – функция Дирака,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\tau_L$  – время продольной релаксации полярного растворителя,  $V_{13}$  и  $V_{23}$  ( $V_{13}=V_{31}=V_{el}$ ) – матричные элементы электронных переходов, локализованных в точках пересечения термов с координатами  $Q_{13}^*$  и  $Q_{23}^*$  (см. рис. 1) соответственно. Матричные элементы, соответствующие переходу между состояниями (3,S) и (2,T), учитывают интеграл перекрытия спиновых функций  $\Delta_{23} = (3/8)^{1/2} V_{23}$  ( $V_{23}=V_{32}=V_{el}$ ) [5]. Систему уравнений (1) необходимо решать с использованием начальных условий, соответствующих фотоиндуцированному переносу электрона. Поскольку

вероятность электронного перехода в точке пересечения термов  $Q_{13}^*$  не зависит от начальных условий, считается, что в начальный момент времени (сразу после фотовозбуждения донора) волновой пакет на терме  $U_1$  локализован в пространстве и расположен выше точки  $Q_{13}^*$ :  $\rho_1(Q,t=0) = \delta(Q - Q_{\min})$ . Все остальные состояния не заселены ( $\rho_2(Q,t=0) = \rho_3(Q,t=0) = 0$ ).

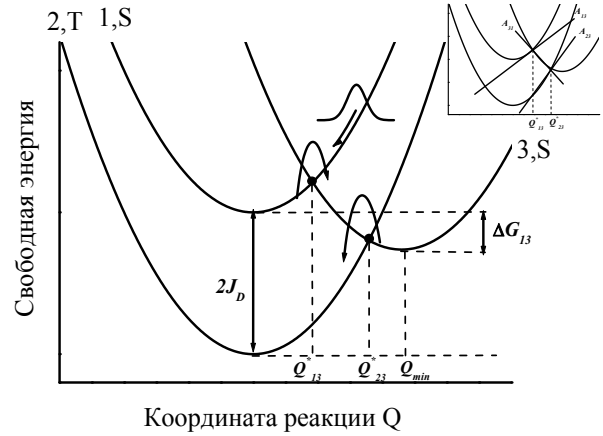


Рис. 1. Сечение поверхностей свободной энергии Гиббса вдоль координаты реакции  $Q$ . Состояния системы: (1,S) – переносимый электрон локализован на доноре, спиновое состояние донора – синглетное; (2,T) – переносимый электрон локализован на доноре, спиновое состояние донора – триплетное; (3,S) – переносимый электрон локализован на акцепторе, спиновое состояние акцептора – синглетное

Далее нас интересует только вероятность заселения триплетного состояния донора, поэтому можно при решении системы уравнений (1) воспользоваться квазистационарным приближением [9–11], выполнив линейаризацию потенциалы  $U_i$  в точках пересечения (см. рис. 1):

$$\begin{aligned} I \delta(Q - Q_0) - \frac{2\pi V_{13}^2}{\hbar} (\rho_3 - \rho_1) \delta(Q - Q_{13}^*) + \tilde{L}_1 \rho_1 &= 0 \\ \frac{2\pi \Delta_{32}^2}{\hbar} (\rho_3 - \rho_2) \delta(Q - Q_{23}^*) + \tilde{L}_2 \rho_2 &= 0 \\ \frac{2\pi V_{31}^2}{\hbar} (\rho_3 - \rho_1) \delta(Q - Q_{13}^*) - \\ - \frac{2\pi \Delta_{32}^2}{\hbar} (\rho_3 - \rho_2) \delta(Q - Q_{23}^*) + \tilde{L}_3 \rho_3 &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $I$  – мощность  $\delta$ -образного источника, расположенного в точке с координатой  $Q_{\min}$  и моделирующего процесс заселения возбужденного состояния доноров, операторы диффузии

$$\tilde{L}_i = A_{ij} \frac{\partial}{\partial Q} + \frac{k_B T}{\tau_L} \frac{\partial^2}{\partial Q^2}, i = 1, 2, 3,$$

записываются через параметры  $A_{ij}$ , определяемыми наклонами касательных к термам в точках их пересечения ( $Q_{13}^*$ ,  $Q_{23}^*$ ):

$$\begin{aligned} A_{13} &= (E_r - \Delta G_{13}) / (2E_r \tau_L), \\ A_{31} &= -(E_r + \Delta G_{13}) / (2E_r \tau_L), \\ A_{23} &= (E_r - \Delta G_{13} + 2J_D) / (2E_r \tau_L), \\ A_{32} &= -(E_r + \Delta G_{13} - 2J_D) / (2E_r \tau_L). \end{aligned}$$

Решая систему уравнений (2) [9–11], можно получить аналитическое выражение для вероятности заселения триплетного состояния, обусловленного последовательным переносом электрона с донора на акцептор (переход  $1 \rightarrow 3$ ) и обратно (переход  $3 \rightarrow 2$ ):

$$W_T = \frac{W_{13} W_{23}}{1 - W_{13} W_{23} \exp\left\{-\left|\Delta G_{13}^*\right| / k_B T\right\} \left(A_{13} / |A_{32}|\right)} \quad (3)$$

где параметр  $\Delta G_{13}^* = U_1(Q_{13}^*) - U_3(Q_{23}^*) = \left[(E_r + \Delta G_{13})J_D - J_D^2\right] / E_r$  определяет величину вертикального энергетического зазора между стоками, локализованными в точках с координатами  $Q_{13}^*$  и  $Q_{23}^*$  (см. рис. 1). Вероятности переходов на каждом из стоков рассчитываются по формулам [9–12]:

$$\begin{aligned} W_{13} &= 2\pi V_{13}^2 / \left[\hbar A_{13} (1 + g_{13})\right], \\ W_{23} &= 2\pi \Delta_{23}^2 / \left[\hbar |A_{32}| (1 + g_{23})\right], \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $g_{13}$  и  $g_{23}$  – параметры неадиабатичности переходов

$$\begin{aligned} g_{13} &= \frac{2\pi V_{13}^2}{\hbar} \left[ \frac{1}{|A_{13}|} + \frac{1}{|A_{31}|} \right], \\ g_{23} &= \frac{2\pi \Delta_{23}^2}{\hbar} \left[ \frac{1}{|A_{32}|} + \frac{1}{|A_{23}|} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Как и предполагалась, вероятности  $W_{13}$ ,  $W_{23}$ ,  $W_T$  не зависят от положения источника и его мощности. Следует подчеркнуть, что полученные аналитические выражения справедливы только, когда высоты активационных барьеров для переходов ( $1 \rightarrow 3$ ) и ( $3 \rightarrow 2$ ) не равны нулю [13, 14]:  $Q_{13}^{*2} \gg 4E_r k_B T$ ,  $(Q_{23}^* + Q_{\min})^2 \gg 4E_r k_B T$ . Формулы (3)–(5) позволяют количественно оценить влияние основных параметров модели на вероятность заселения триплетного состояния донора.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты исследования представлены на рис. 2–6. Расчеты

проводилось для типичных значений параметров  $k_B T = 1/40$  эВ,  $E_r = 1$  эВ, матричные элементы  $V_{el}$  варьировались в диапазоне от 0.001 эВ до 0.02 эВ, время продольной релаксации среды  $\tau_L$  – от 0.5 до 3 пс, изменение свободной энергии реакции переноса электрона (переход  $1 \rightarrow 3$ )  $\Delta G_{13}$  – от 0.2 до 0.9 эВ,  $J_D$  – от 0.4 до 0.9 эВ.

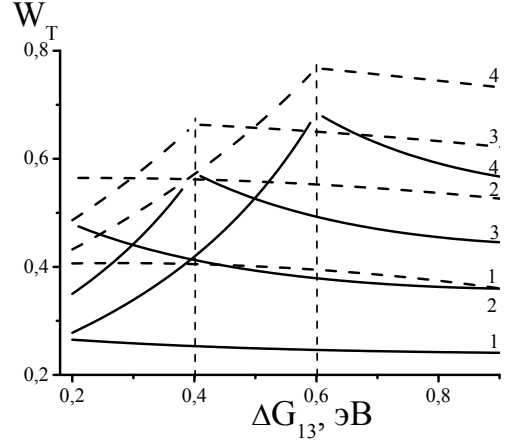


Рис. 2. Зависимости вероятности заселения триплетного состояния донора  $W_T$  от  $\Delta G_{13}$ . Расчетные параметры:  $\tau_L = 1$  пс;  $k_B T = 1/40$  эВ,  $E_r = 1$  эВ,  $V_{el} = 0.01$  эВ (сплошные линии), 0.02 эВ (пунктирные линии),  $J_D = 0.4$  эВ (серия 1), 0.6 эВ (серия 2), 0.7 эВ (серия 3), 0.8 эВ (серия 4)

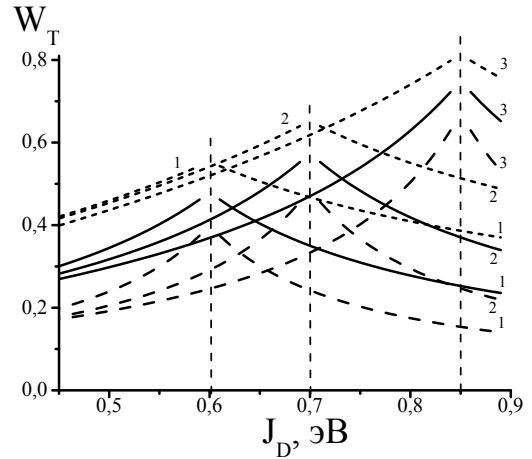


Рис. 3. Зависимости вероятности заселения триплетного состояния донора  $W_T$  от величины расщепления между синглетным и триплетным состояниями донора  $J_D$ . Расчетные параметры:  $\tau_L = 0.5$  пс (пунктирные линии), 1 пс (сплошные линии), 3 пс (мелкие пунктирные линии),  $E_{rm} = 1$  эВ,  $V_{el} = 0.01$  эВ (сплошные линии),  $\Delta G_{13} = 0.2$  эВ (серия 1), 0.4 эВ (серия 2), 0.7 эВ (серия 3)

Анализируя результаты, представленные на рис. 2–3, можно сделать вывод о том, что вероятность заселения триплетного состояния оказывается максимальной в области параметров, где  $A_{32}$  обращается в ноль [13–15]. Именно

при такой конфигурации создается наиболее благоприятная ситуация для заселения триплетного термина. Однако в этой области формулы неприменимы, но как было показано в [10–12], (3)–(5) дают удовлетворительную интерполяцию вплоть до этого предела ( $A_{32} \rightarrow 0$ ).

Исследуя влияние матричных элементов  $V_{el}$  (пунктирные линии на рис. 2) на перенос электрона видно, что при малых значениях  $V_{el}$  вероятность  $W_T$  зависит от  $V_{el}$  квадратично (рис. 4), но с его ростом происходит насыщение, зависимость исчезает (см. рис. 4, 5). Нетрудно показать, что в этом случае параметры  $g_{13} \gg 1$ ,  $g_{23} \gg 1$  и  $W_T$  принимает вид:

$$W_T = |A_{31}| |A_{23}| / \{(|A_{13}| + |A_{31}|)(|A_{23}| + |A_{32}|)\}.$$

Анализируя влияние времени продольной релаксации среды  $\tau_L$  (рис. 5), получаем, что в этом же пределе ( $g_{13} \gg 1$ ,  $g_{23} \gg 1$ ) динамические свойства среды ( $\tau_L$ ) перестают влиять на  $W_T$ , но для реакций, протекающих в неадиабатическом режиме ( $g_{13} \ll 1$ ,  $g_{23} \ll 1$ ), имеет место линейная зависимость  $W_T(\tau_L)$ . Большое синглетно-триплетное расщепление  $J_D$  также может ослабить зависимость  $W_T(\tau_L)$  (рис. 6). Следует отметить, что в данной работе не рассматривались внутримолекулярные колебания донорно-акцепторной системы, релаксация которых может существенно повлиять на кинетику переноса заряда, если она протекает в неравновесном режиме, как в рассматриваемых процессах [12,8]. Например, сверхбыстрая реорганизация внутримолекулярных колебаний для промежуточного состояния может затормозить обратный перенос электрона (3→2), а для конечного состояния ускорить.

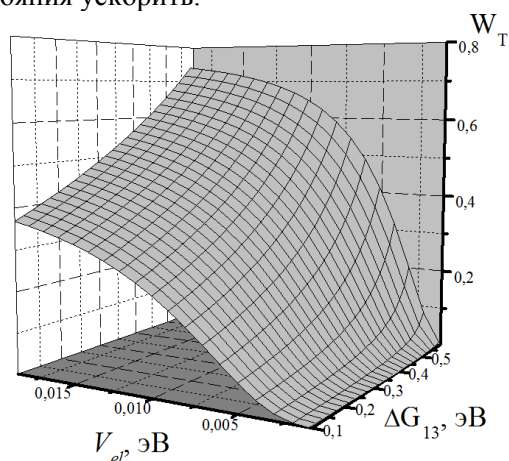


Рис. 4. Зависимость вероятности  $W_T$  от матричного элемента электронного перехода  $V_{el}$  и изменения свободной энергии  $\Delta G_{13}$

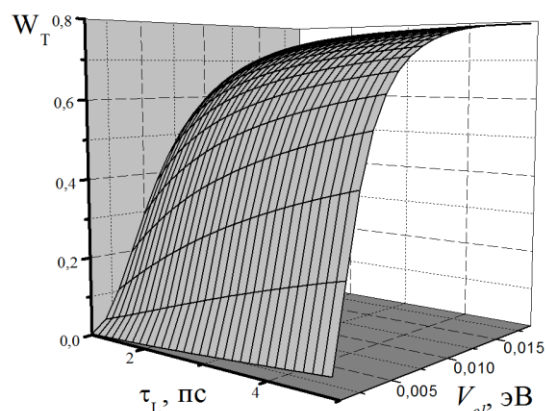


Рис. 5. Зависимость вероятности заселения триплетного состояния донора  $W_T$  от матричного элемента электронного перехода  $V_{el}$  и времени продольной релаксации полярного растворителя  $\tau_L$

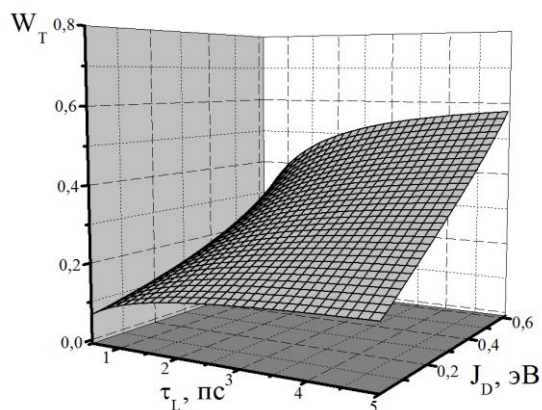


Рис. 6. Зависимость вероятности заселения триплетного состояния донора  $W_T$  от времени продольной релаксации полярного растворителя  $\tau_L$  и величины расщепления между синглетным и триплетным состояниями донора  $J_D$

Таким образом, установлено, что входе фотоиндуцированного переноса электрона на парамагнитный центр могут быть заселены триплетные состояния донора. Следует подчеркнуть, что в рассматриваемой модели это заселение не связано с процессом интеркомбинационной конверсии, вероятность которой предполагается малой, а обусловлена только последовательным переносом электрона с донора на акцептор и обратно.

### Литература

1. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 1123–1130.
2. Heiler D., McLendon G., Rogalskyj P. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109, № 2. P. 604–606.
3. Ivanov, A.I., Mikhailova, V.A., Volodin A.M. // Chem. Phys. 1995. V. 197. P. 19–36.

4. Иванов А.И., Михайлова В.А., Феськов С.В. // Журнал физической химии. 1998. Т. 72, № 118. С. 2027–2034.
5. Иванов А.И., Михайлова В.А., Феськов С.В. // Журнал физической химии. 1997. Т. 71, № 8. С.1487–1491.
6. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1980. V. 49. P. 295–304.
7. Иванов А. И., Михайлова В. А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 1139–1163.
8. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Photochem. Photobiol. C. 2016. V. 29. P. 48–72.
9. Ivanov A.I., Potovoi V.V. // Chem. Phys. 1999. V. 247. P. 245–259.
10. Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 4445–4451.
11. Михайлова Е.А., Михайлова В.А. // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2019. Т. 22, № 2. С. 76–85.
12. Иванов, А. И. В. А. Михайлова // Химическая физика. 2008. Т. 27. С. 18–25.
13. Rips I., Jortner J. // J. Chem. Phys.1987. V. 87. P. 6513–6519.
14. Rips I., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 818–822.
15. Burshtein A.I., Kofman A.G. // Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 289–300.
2. Heiler D., McLendon G., Rogalskyj P. // J. Amer. Chem. Soc., 1987, vol. 109, no. 2, pp. 604-606.
3. Ivanov, A.I., Mikhailova, V.A., Volodin A.M. // Chem. Phys., 1995, vol. 197, pp. 19-36.
4. Ivanov A.I., Mikhailova V.A., Feskov S.V. // Journal of Physical Chemistry, 1998, vol. 72, no. 118, pp. 2027-2034.
5. Ivanov A.I., Mikhailova V.A., Feskov S.V. // Journal of Physical Chemistry, 1997, vol. 71, no. 8, pp.1487-1491.
6. Zusman L.D. // Chem. Phys, 1980, vol. 49, pp. 295-304.
7. Ivanov A. I., Mikhailova V. A. // Successes of chemistry, 2010, vol. 79, pp. 1139-1163.
8. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Photochem. Photobiol., 2016, vol. 29, pp. 48-72.
9. Ivanov A.I., Potovoi V.V. // Chem. Phys.,1999, vol. 247, pp. 245-259.
10. Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Phys. Chem. 2007, vol. 111, pp. 4445-4451.
11. Mikhailova E.A., Mikhailova V.A. // Mathematical physics and computer modeling, 2019, vol. 22, no. 2, pp. 76-85.
12. Ivanov, A. I. , Mikhailova V.A. // Chemical Physics, 2008,vol. 27, pp. 18-25.
13. Rips I., Jortner J. // J. Chem. Phys, 1987, vol. 87, pp. 6513-6519.
14. Rips I., Jortner J. // J. Chem. Phys, 1988, vol. 88, pp. 818-822.
15. Burshtein A.I., Kofman A.G. // Chem. Phys., 1979, vol. 40, pp. 289-300.

#### References

1. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. // Successes of chemistry, 2004, vol. 73, pp. 1123-1130.



### ELECTRON TRANSFER TO PARAMAGNETIC CENTER

© E.N. Minakova, E.A. Mikhailova, V.A. Mikhailova

Volgograd State University,  
100, Prospect Universitetsky, 400062, Volgograd, Russian Federation

In this article, within the framework of the stochastic approach in the quasi-stationary approximation, the probability of settling the triplet state of a molecule during the photoinduced electron transfer to a paramagnetic acceptor is investigated. An analytical equation was obtained that allowed us to determine the region of parameters in which the probability is greatest.

Key words: photoinduced electron transfer reactions, probability of settlement of the triplet state.