На кафедре ТФиВП в текущем 2020 году продолжались исследования в рамках гранта РНФ, номер проекта:
16-13-10122 «**Теория нестационарных спектров в системах со сверхбыстрыми фотохимическими процессами».**
Получены следующие результаты:
1. Развита последовательная нестационарная теория нарушения симметрии электронным переносом в возбужденных квадрупольных молекулах в полярных растворителях. В предложенной теории учитывается взаимодействие электронной подсистемы молекулы с внутримолекулярными степенями свободы и поляризацией растворителя, которое делится на взаимодействие с инерционными и безынерционными степенями свободы. Выяснена роль безынерционной поляризации растворителя на степень нарушения симметрии. Теория описывает эволюцию нарушения симметрии в терминах функции распределения молекул по параметру асимметрии. Теория является нелинейной вследствие самосогласованного описания безынерционных степеней свободы растворителя и электронного состояния молекулы. Показано, что Франк-Кондоновское состояние, созданное коротким импульсом накачки демонстрирует черты состояния с нарушенной симметрией для широкого диапазона параметров. Показано, что тепловые флуктуации поляризации растворителя существенно влияют на масштаб нарушения симметрии.
2. Разработана математическая модель, создан и отлажен пакет программ для ее компьютерной реализации, позволяющий моделировать адиабатический внутримолекулярный перенос заряда в диадах в полярных растворителях. Динамика внутримолекулярной колебательной подсистемы описывается набором квантовых гармонических осцилляторов. Стохастическая динамика растворителя представлена в терминах броуновских траекторий.
3. Разработан подход для моделирования динамики временно-разрешенных ИК спектров квадрупольных молекул, сопровождающей нарушение симметрии переносом заряда между донорно-акцепторными группами. Подход апробирован на молекуле вида A-π-D-π-A, где A – электронно-акцепторная и D – электронно-донорная группы, объединенные π-сопряженными связями, состоящей из ядра пирролопиррола D и двух акцепторов цианофенила. Для молекулы A-π-D-π-A получены численные значения параметра асимметрии в серии растворителей различной полярности, а также параметры самой молекулы, независящие от растворителя.
5. Выявлена сильная немонотонная (двугорбая) зависимость выхода состояния с разделенными зарядами и энергоэффективности разделения зарядов от величины свободной энергии процесса разделения заряда из второго возбужденного состояния. Сформулированы практические рецепты для создания молекулярных соединений с максимальными выходами разделения зарядов:
а. Энергия реорганизации низкочастотных мод, которые обычно связаны с реорганизацией растворителя, но могут включать и внутримолекулярные ядерные движения большой амплитуды, должна быть небольшой.
б. Энергия реорганизации высокочастотных внутримолекулярных колебаний также должна быть небольшой, что может быть достигнуто в молекулах с жесткой структурой.
в. Энергетическая щель для разделения зарядов должна быть больше, чем энергетическая щель между первым и вторым возбужденными состояниями.
г. Более предпочтительными являются быстро релаксирующие полярные растворители, поскольку они обычно ускоряют разделение зарядов в нормальной области Маркуса и слабо влияют на кинетику рекомбинации зарядов в инвертированной области Маркуса.
6. Установлено, что наличие нескольких активных в переносе заряда квантовых внутримолекулярных мод с разными частотами и значительными энергиями реорганизации создает мощный канал рекомбинации в основное состояние в реальных системах. Выявлена область контролирующих параметров, в которой рекомбинация зарядов подавляется. Сформулирована стратегия поиска эффективных молекулярных

соединений для фотоэлектрических устройств. Введено понятие энергоэффективности разделения зарядов, которая является более подходящей характеристикой для описания производительности фотоэлектрических устройств. Установлено, что зависимости квантового выхода и энергетической эффективности от основных параметров могут сильно различаться и даже быть противоположными.