



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu1.2016.2.5>

УДК 541.14

ББК 24.54

УДАЛЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ: ВЛИЯНИЕ НЕСУЩЕЙ ЧАСТОТЫ ИМПУЛЬСА ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ¹

Сергей Владимирович Феськов

Доктор физико-математических наук,
доцент кафедры информационных систем и компьютерного моделирования,
Волгоградский государственный университет
serguei.feskov@volsu.ru, infomod@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В рамках теории возмущений по величине матричного элемента оптической связи донорного и акцепторного состояний ДАК получены выражения для плотности распределения ионных пар в конфигурационном пространстве, образованном маркусовой поляризационной координатой среды и расстоянием между реагентами. Проанализированы физические механизмы удаленного фотоиндуцированного переноса заряда в ДАК. Показано, что спектральный эффект в процессах сверхбыстрой рекомбинации зарядов может быть объяснен преимущественным образованием неконтактных ионных пар в процессе фотовозбуждения ДАК.

Ключевые слова: перенос заряда, сверхбыстрые фотохимические реакции, донорно-акцепторный комплекс, спектральный эффект.

Введение

Спектральный эффект в электрон-донорно-акцепторных комплексах (ДАК) проявляет себя как зависимость кинетики и квантового выхода сверхбыстрой рекомбинации зарядов в ДАК от несущей частоты лазерного импульса накачки. Такая зависимость неоднократно фиксировалась в экспериментах, проводимых по методике фемтосекундной спектроскопии накачки/зондирования. Среди примеров донорно-акцепторных молекулярных систем, в которых наблюдался выраженный спектральный эффект – комплексы алкилбензолов и тетрацианоэтилена [9], ароматических доноров и 9,10-дицианоантрацена [7], метилперилена и тетрацианоэтилена [8], 1,2,4-триметоксибензола и пиромеллитового диангидрида [5; 6; 10].

В настоящее время существуют два подхода к интерпретации данного явления. Первый из них объясняет спектральный эффект в терминах неравновесных волновых пакетов, образованных на электронном терме состояния с переносом заряда в результате оптической накачки ДАК [5]. В рамках этого подхода различия в кинетике рекомбинации зарядов при возбуждении ДАК на разных частотах связаны с различиями в траекториях движения этих волновых пакетов вдоль маркусовых поляризационных координат растворителя. Численные исследования показывают, что спектральный эффект в этой модели может быть как положительным (ускорение рекомбинации зарядов при синем смещении несущей частоты импульса накачки), так и отрицательным [5].

Другая интерпретация спектрального эффекта связана с возбуждением внутримолекулярных колебательных степеней свободы донорной и/или акцепторной молекул в ходе оптической накачки. Отличия в скоростях рекомбинации зарядов при фотовозбуждении ДАК на красной и синей границах полосы с переносом заряда в этом случае объясняются заселением различных колебательных подуровней донорного и акцепторного состояний. Математическая модель этого явления, разработанная для реакций фотоиндуцированного разделения и рекомбинации зарядов в донорно-акцепторных молекулярных системах, была предложена и численно исследована в работах [3; 6].

Вместе с тем механизм возникновения спектрального эффекта в ДАК может быть связан не только с неравновесной поляризацией растворителя и возбуждением внутримолекулярных колебаний. Активное участие в этом явлении могут принимать и другие степени свободы ДАК, влияющие на энергетику комплекса. Одной из таких степеней свободы является расстояние между реагентами. Известно, к примеру, что в полярном растворителе и энергия реорганизации среды E_{rm} , и свободная энергия рекомбинации ΔG_{CR} имеют выраженную зависимость от величины r – дистанции между центрами донорной и акцепторной молекул. Это, в частности, означает, что фотовозбуждение ДАК на различных частотах может приводить к преимущественному образованию контактных либо удаленных ионных пар. В свою очередь, форма распределения ионов по межчастичным расстояниям оказывает влияние на кинетику рекомбинации и квантовый выход свободных ионов в растворитель.

Отметим, что впервые описанный выше механизм влияния центральной частоты лазерного импульса на распределение образовавшихся ионных пар в жидкости исследовался в работе [9]. В данной работе нами рассмотрена простая модель образования неконтактных ионных пар $D^+ - A^-$ в результате резонансного оптического воздействия коротким лазерным импульсом на донорно-акцепторный комплекс. Модель позволяет оценить роль описанного механизма и его влияние на величину спектрального эффекта в ДАК.

1. Скорость фотоиндуцированных электронных переходов в двухуровневой системе

Для описания рекомбинации зарядов в контактных и растворо-разделенных ионных парах $[D^+ A^-]$, образованных в результате воздействия на донорно-акцепторный комплекс короткого лазерного импульса, воспользуемся известным двухуровневым приближением. В рамках этого приближения рассматриваются только два электронных состояния ДАК: основное состояние $[DA]$ (нейтральное) и состояние с переносом заряда $[D^+ A^-]$ (ионное).

Учтем возможную связь электронных переходов между донорным и акцепторным фрагментами ДАК с внутримолекулярными высокочастотными колебаниями. Введем эффективную квантовую внутримолекулярную моду с частотой Ω и энергией реорганизации E_{rv} . Поверхности свободной энергии n -го колебательного подуровня основного электронного состояния $|gr, n\rangle$ и m -го колебательного подуровня основного электронного состояния $|ex, m\rangle$ запишем в виде

$$G_{gr}^{(n)} = \frac{q^2}{4E_{rm}} + n\hbar\Omega + \Delta G_{CR}, \quad G_{ex}^{(m)} = \frac{(q - 2E_{rm})^2}{4E_{rm}} + m\hbar\Omega,$$

где q – поляризационная (маркусова) координата реакции растворителя.

Точку пересечения параболических термов $G_{gr}^{(n)}$ и $G_{ex}^{(m)}$ обозначим q/ρ . Из соотношения $G_{gr}^{(n)}(q/\rho) = G_{ex}^{(m)}(q/\rho)$ находим

$$q/\rho = E_{rm} - \Delta G_{CR} + \hbar\Omega(m - n).$$

В полярном растворителе энергия реорганизации E_{rm} и свободная энергия рекомбинации ΔG_{CR} зависят от расстояния r между частицами; $G_{gr}^{(n)} = G_{gr}^{(n)}(q, r)$ и $G_{ex}^{(m)} = G_{ex}^{(m)}(q, r)$. Для описания зависимости $E_{rm}(r)$ используем известное выражение Маркуса

$$E_{rm}(r) = E_{rm}^{(\sigma)} \left(2 - \frac{\sigma}{r} \right),$$

где $\sigma = R_D + R_A$ – контактный радиус реагентов, а $E_{rm}^{(\sigma)}$ – значение энергии реорганизации на контактном радиусе.

Зависимость $\Delta G_{CR}(r)$ будем описывать формулой Веллера, учитывающей кулоновское взаимодействие заряженных молекул донора и акцептора после переноса электрона

$$\Delta G_{CR}(r) = \Delta G_{CR}^{(\sigma)} - k_B T \left(\frac{r_c}{r} - \frac{r_c}{\sigma} \right).$$

Здесь $\Delta G_{CR}^{(\sigma)}$ – контактное значение свободной энергии рекомбинации; $k_B T$ – тепловая энергия; r_c – онзагеровский радиус взаимодействия частиц.

В рамках теории возмущения по величине V_{opt} спектральная плотность скорости переходов между двумя состояниями молекулярной системы записывается в виде

$$K(\omega) = \frac{2\pi |V_{opt}^{p/o}(\omega)|^2}{\hbar} \delta(\Delta E - \hbar\omega),$$

где $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака; $V_{opt}^{p/o}(\omega)$ – спектральная компонента матричного элемента оператора оптического перехода V_{opt} ; ΔE – энергия оптического перехода.

Пусть импульс накачки имеет форму гауссова пакета с несущей частотой ω_e и длительностью τ_e . Запишем V_{opt} в виде

$$V_{opt} = \frac{V_o^{p/o}}{\sqrt{2\pi\tau_e}} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau_e^2} + i\omega_e t\right) = V_o^{p/o}(t) e^{-i\omega_e t},$$

где $F(t)$ – форм-фактор лазерного импульса; t_0 – положение его центра на шкале времени.

Тогда спектральная плотность импульса накачки

$$V_{opt}^{p/o}(\omega) = V_o^{p/o} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_e)^2}{2\hbar^2/\tau_e^2}\right).$$

С учетом последнего соотношения, для скорости электронного перехода в двухуровневой системе получаем

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\omega) d\omega = \frac{2\pi |V_o^{p/o}|^2}{\hbar} \exp\left(-\frac{(|\Delta E| - \hbar\omega_e)^2}{\hbar^2/\tau_e^2}\right).$$

2. Распределение ионных пар в конфигурационном пространстве по окончании действия лазерного импульса

Воспользуемся полученным выражением для расчета населенностей различных колебательных подуровней возбужденного состояния ДАК по завершении действия импульса накачки.

Предположим при этом, что длительность лазерного импульса мала по отношению к характерным временам рекомбинации зарядов. Это позволяет пренебречь электронными переходами между донорным и акцепторным фрагментами ДАК в процессе накачки.

Из основного электронно-колебательного состояния системы $|gr, 0\rangle$ на m -й колебательный подуровень возбужденного состояния $|ex, m\rangle$. С учетом записанных ранее выражений для $G_{gr}^{(n)}$ и $G_{ex}^{(m)}$ получаем

$$\Delta E_m = G_{ex}^{(m)} - G_{gr}^{(0)} = E_{rm} - \Delta G_{CR} + m\hbar\Omega - q = \mathcal{E}_{0m} - q.$$

При малых интенсивностях лазерного излучения электронные переходы из состояния $|gr, 0\rangle$ в состояние $|ex, m\rangle$ ($m = 0, 1, 2, 3, \dots$) могут рассматриваться независимо. Тогда суммарная скорость накачки

$$K_{\Sigma} = \sum_m K_m = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m V_{0,m}^2 \exp\left(-\frac{(|\Delta E| - \hbar\omega_e)^2}{\hbar^2/\tau_e^2}\right),$$

$$V_{0,m}^2 = V_o^2 F_m = V_o^2 \frac{S^m e^{-S}}{m!},$$

где V_o – энергия оптической связи донорного и акцепторного состояний в ДАК; $S = E_{rv} / \hbar\Omega$ – параметр электронно-колебательной связи перехода (параметр Хуанга-Рис); F_m – фактор Франка-Кондона для перехода $|gr, 0\rangle \rightarrow |ex, m\rangle$.

Учтем зависимость V_o от дистанции между реагентами в ДАК. Так как величина этого параметра определяется перекрытием волновых функций электрона в донорном и акцепторном состояниях, используем простую экспоненциальную модель

$$V_o = V_o(r) = V_o^{(c)} \exp\left(-\frac{r - \sigma}{L_o}\right),$$

где $V_o^{(c)}$ – контактное значение энергии связи, а L_o – длина тунnelирования электрона при оптическом переходе.

В результате для суммарной скорости накачки получаем

$$K_{\Sigma}(r, q) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(V_o^{(c)}\right)^2 \exp\left(-2\frac{r - \sigma}{L_o}\right) \sum_m F_m \exp\left(-\frac{(\mathcal{E}_{0m}(r) - q - \hbar\omega_e)^2}{\hbar^2/\tau_e^2}\right).$$

В рамках теории возмущений по величине оптической связи донорного и акцепторного состояний ДАК населенность состояния $|ex, m\rangle$ по окончании действия лазерного импульса пропорциональна произведению населенности состояния $|gr, 0\rangle$ на скорость перехода $|gr, 0\rangle \rightarrow |ex, m\rangle$. С учетом того что ДАК и растворитель непосредственно перед воздействием лазерным импульсом находились в термодинамическом равновесии, для населенности основного состояния имеем

$$\rho_{gr}^{(0)}(r, q) = C \exp\left(-\frac{G_{gr}^{(0)}(r, q)}{k_B T}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D_q(r)}} \exp\left(-\frac{q^2}{2D_q(r)}\right),$$

$$D_q(r) = 2E_{rm}(r)k_B T.$$

Тогда распределение ионных пар в конфигурационном пространстве $\{r, q\}$ по завершении действия лазерного импульса описывается уравнением

$$\rho_{ex}^*(r, q) = \sum_m \rho_{ex}^{*(m)}(r, q) = A \cdot \rho_{gr}^{(0)}(r, q) \cdot V_o^2(r) \cdot S_{exc}(r, q),$$

$$S_{exc}(r, q) = \sum_m S_{exc}^{(m)}(r, q) = \sum_m F_m \exp\left(-\frac{(|q/\sigma_m(r) - q| - \mathbf{h}\omega_e)^2}{\mathbf{h}^2 / \tau_e^2}\right).$$

где A – константа; $S_{exc}(r, q)$ – имеет смысл профиля вероятности электронного перехода под действием импульса в координатах r и q .

3. Механизмы удаленного переноса электрона в ДАК

Для выяснения условий возникновения спектрального эффекта, связанного с образованием ионных пар вдали от контактного радиуса, проанализируем полученное выше выражение для $\rho_{ex}^*(r, q)$. Отметим, что множитель $V_o^2(r)$ в этом выражении зависит только от расстояния между реагентами и не зависит от поляризационной координаты растворителя. Структура зависимости этого множителя от параметра r также проста – это экспоненциальное уменьшение V_o^2 с ростом межчастичного расстояния между донорной и акцепторной молекулами в ДАК.

Множители $\rho_{gr}^{(0)}(r, q)$ и $S_{exc}(r, q)$ имеют более сложную структуру, так как формально зависят от обеих координат r и q . Однако равновесное распределение частиц в основном состоянии $\rho_{gr}^{(0)}(r, q)$ для любого фиксированного r представляет собой гауссиану, если рассматривать его как функцию q . Влияние параметра r на $\rho_{gr}^{(0)}(r, q)$ проявляется лишь в изменении дисперсии равновесного распределения $D_q(r)$. Отметим, что эта величина возрастает вдвое при увеличении r от контактного радиуса σ до бесконечности.

Наиболее интересной структурой обладает зависимость $S_{exc}(r, q)$. При фиксированном r эта функция представляет собой сумму гауссовых кривых, смещенных друг относительно друга на $m\mathbf{h}\Omega$, где $\mathbf{h}\Omega$ – величина колебательного кванта эффективной внутримолекулярной моды. Высота этих кривых нормирована на значение множителя Франка-Кондона F_m . Отметим, что положение максимума этих гауссиан на оси q может существенно изменяться при изменении параметра r в силу сильной зависимости $q/\sigma_m(r)$. Вместе с тем ширина гауссовых функций в выражении для $S_{exc}(r, q)$ является постоянной величиной и определяется только длительностью импульса фотовозбуждения ДАК. В качестве иллюстрации на рисунке 1 показаны графики зависимости $S_{exc}^{(m)}(r, q)$ ($m=1, 2, 3, \dots$) и $S_{exc}(r, q)$ от q при фиксированных значениях r [панель (а) соответствует контактному радиусу, панель (б) – удаленному переносу электрона на расстояние в 2 ангстрема].

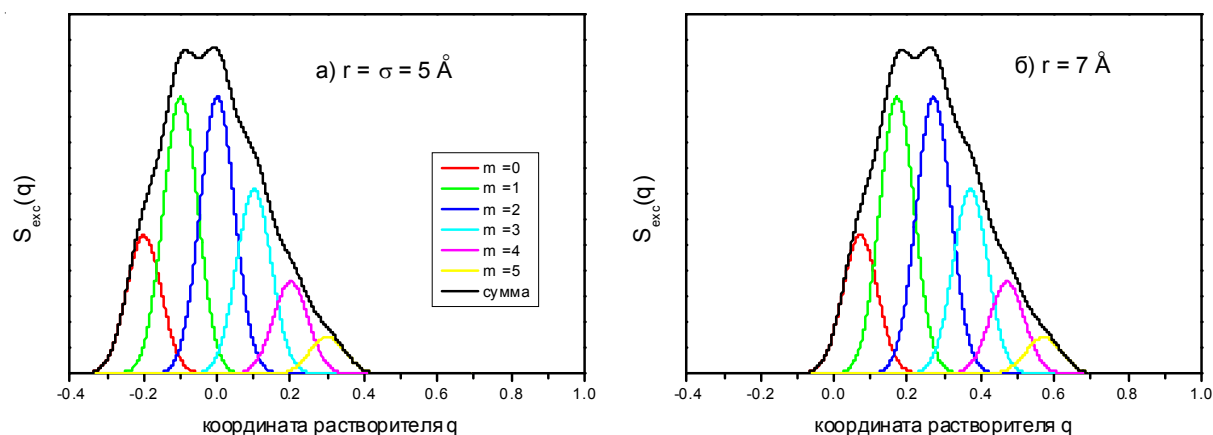


Рис. 1. Профили вероятности оптического электронного перехода $S_{exc}^{(m)}(r, q)$ из состояния $|gr, 0\rangle$ в состояние $|ex, m\rangle$ (тонкие линии) при фиксированном r (значения указаны на рисунке). Жирной линией обозначен суммарный профиль $S_{exc}(r, q)$

Анализ зависимостей $V_o^2(r)$, $\rho_{gr}^{(0)}(r, q)$ и $S_{exc}(r, q)$ позволяет сформулировать условия, при которых образующиеся при фотовозбуждении ДАК ионные пары будут иметь преимущественно неконтактную структуру. Обратим внимание на то, что энергия вертикального оптического перехода ΔE_m возрастает с увеличением расстояния между реагентами r , причем основной причиной роста ΔE_m является увеличение энергии реорганизации растворителя $E_{rm}(r)$. В результате фотоны с большими энергиями $\hbar\omega_e$ будут поглощаться в основном комплексами с удаленным расположением партнеров.

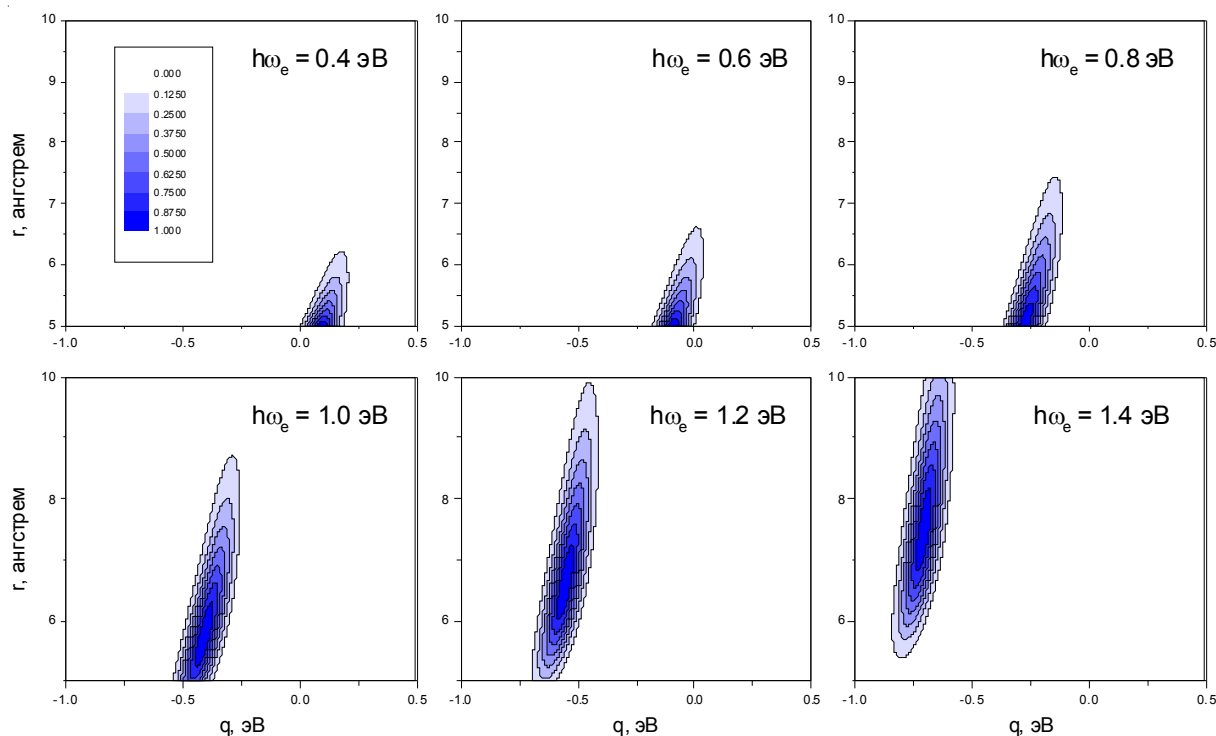


Рис. 2. Распределение ионных пар в пространстве $\{r, q\}$ при различных значениях несущей частоты накачивающего лазерного импульса (указаны на рисунке)

На рисунке 2 изображены нормированные профили распределения $\rho_{ex}^*(r, q)$ возбужденных донорно-акцепторных комплексов в координатах $\{r, q\}$ при различных значениях несущей частоты импульса накачки ($\hbar\omega_e = 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4$ эВ). Расчеты выполнены при следующих значениях параметров: $E_{rm}^{(0)} = 0,5$ эВ, $E_{rv} = 0$, $\Delta G_{CR}^{(0)} = 0$, $k_B T = 0,025$ эВ, $\tau_e = 10$ фс, $\sigma = 5$ ангстрем, $L_0 = 1,5$ ангстрем, $r_c = 10$ ангстрем. Результаты расчетов демонстрируют ярко выраженный спектральный эффект, который проявляется в смещении максимума распределения от контактного радиуса реагентов.

Заключение

Полученное в работе аналитическое выражение для плотности распределения ионных пар, образующихся при фотовозбуждении электрон-донорно-акцепторных комплексов в полярной растворителе, показывает принципиальную возможность управления кинетикой и квантовым выходом рекомбинации зарядов в ДАК за счет вариации частоты лазерного импульса. Физическим механизмом спектрального эффекта в данном случае является смещение плотности распределения образованных ионных пар в сторону больших межчастичных расстояний при увеличении центральной частоты импульса накачки.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-07-01265 и 16-47-340366).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Феськов, С. В. Компьютерное моделирование процессов фотовозбуждения донорно-акцепторных комплексов / С. В. Феськов, С. Н. Осипова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – 2014. – № 5. – С. 62–72.
2. Феськов, С. В. Об алгоритмах численного расчета спектров поглощения неравновесных молекулярных систем / С. В. Феськов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – 2014. – № 1. – С. 53–60.
3. Barykov, V. Yu. Effect of excitation pulse carrier frequency on ultrafast photoinduced charge transfer kinetics: Effect of intramolecular high frequency vibrational mode excitation / V. Yu. Barykov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – № 119. – P. 2989–2995.
4. Barykov, V. Yu. Excited states of the high-frequency vibrational modes and kinetics of ultrafast photoinduced electron transfer / V. Yu. Barykov, A. I. Ivanov // *Russ. J. Phys. Chem. A*. – 2016. – № 90. – P. 491–497.
5. Effect of the excitation pulse carrier frequency on the ultrafast charge recombination dynamics of donor-acceptor complexes: Stochastic simulations and experiments / R. G. Fedunov, S. V. Feskov, A. I. Ivanov, O. Nicolet, S. Pages, E. Vauthey // *J. Chem. Phys.* – 2004. – № 121. – P. 3643–3656.
6. Effect of the excitation wavelength on the ultrafast charge recombination dynamics of donor-acceptor complexes in polar solvents / O. Nicolet, N. Banerji, S. Pages, E. Vauthey // *J. Phys. Chem. A*. – 2005. – № 109. – P. 8236–8245.
7. Long distance photoinduced electron transfer in solutions: A mechanism for producing large yields of free ions by electron transfer quenching / J. Zhou, Shah R. P., B. R. Findley, C. L. Braun // *J. Phys. Chem. A*. – 2002. – № 106. – P. 12–20.
8. Mohammed, O. F. Simultaneous generation of different types of ion pairs upon charge-transfer excitation of a donor-acceptor complex revealed by ultrafast transient absorption spectroscopy / O. F. Mohammed, E. Vauthey // *J. Phys. Chem. A*. – 2008. – № 112. – P. 5804–5809.
9. The separation distance distribution in electron-donor-acceptor systems and the wavelength dependence of free ion yields / J. Zhou, B. R. Findley, C. L. Braun, N. Sutin // *J. Chem. Phys.* – 2001. – № 114. – P. 10448–10456.
10. Ultrafast photochemistry / A. Morandeira, A. Furstenberg, O. Nicolet, S. Pages, B. Lang, E. Vauthey // *Chimia*. – 2002. – № 56. – P. 690–694.

REFERENCES

1. Feskov S.V., Osipova S.N. Kompyuternoe modelirovanie protsessov fotovozbuzhdeniya donorno-aktseptornykh kompleksov [Computer Modeling of Photoexcitation Processes in Donor-Acceptor Complexes]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika* [Science Journal of Volgograd State University. Mathematics. Physics], 2014, no. 5, pp. 62-72.
2. Feskov S.V. Ob algoritmakh chislennogo rascheta spektrov pogloshcheniya neravnoesnykh molekulyarnykh sistem [On Algorithms for Numerical Calculation of Absorption Spectra of Nonequilibrium Molecular Systems]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika. Fizika*. [Science Journal of Volgograd State University. Mathematics. Physics], 2014, no. 1, pp. 53-60.
3. Barykov V.Yu., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Effect of Excitation Pulse Carrier Frequency on Ultrafast Photoinduced Charge Transfer Kinetics: Effect of Intramolecular High Frequency Vibrational Mode Excitation. *J. Phys. Chem. C*, 2015, no. 119, pp. 2989-2995.
4. Barykov V.Yu., Ivanov A.I. Excited States of the High-Frequency Vibrational Modes and Kinetics of Ultrafast Photoinduced Electron Transfer. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2016, no. 90, pp. 491-497.
5. Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I., Nicolet O., Pages S., Vauthey E. Effect of the Excitation Pulse Carrier Frequency on the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Donor-Acceptor Complexes: Stochastic Simulations and Experiments. *J. Chem. Phys.*, 2004, no. 121, pp. 3643-3656.
6. Nicolet O., Banerji N., Pages S., Vauthey E. Effect of the Excitation Wavelength on the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Donor-Acceptor Complexes in Polar Solvents. *J. Phys. Chem. A*, 2005, no. 109, pp. 8236-8245.
7. Zhou J., Shah R.P., Findley B.R., Braun C.L. Long Distance Photoinduced Electron Transfer in Solutions: A Mechanism for Producing Large Yields of Free Ions by Electron Transfer Quenching. *J. Phys. Chem. A*, 2002, no. 106, pp. 12-20.
8. Mohammed O.F., Vauthey E. Simultaneous Generation of Different Types of Ion Pairs Upon Charge-Transfer Excitation of a Donor-Acceptor Complex Revealed by Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 2008, no. 112, pp. 5804-5809.

9. Zhou J., Findley B.R., Braun C.L., Sutin N. The Separation Distance Distribution in Electron-Donor-Acceptor Systems and the Wavelength Dependence of Free Ion Yields. *J. Chem. Phys.*, 2001, no. 114, pp. 10448-10456.
10. Morandeira A., Furstenberg A., Nicolet O., Pages S., Lang B., Vauthey E. Ultrafast Photochemistry. *Chimia*, 2002, no. 56, pp. 690-694.

REMOTE ELECTRON TRANSFER IN DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES: THE INFLUENCE OF PHOTOEXCITATION PULSE CARRIER FREQUENCY

Sergey Vladimirovich Feskov

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor, Department of Information Systems and Computer Modeling,
Volgograd State University
serguei.feskov@volsu.ru, infomod@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. Spectral effect in ultrafast photochemistry reveals itself as dependence of kinetics and quantum yield of chemical reaction on the carrier frequency of excitation laser pulse. Such dependence is repeatedly observed experimentally in donor-acceptor complexes (DACs) – simple molecular compounds involving a pair of molecules acting as electron donor and electron acceptor upon excitation of the charge transfer (CT) absorption band.

Two general approaches exist so far for interpretation of this phenomenon. The first approach elucidates the spectral effect in terms of nonequilibrium wavepackets formed on the excited state electronic term as a result of DAC optical pumping. Within this approach, the differences in ultrafast recombination kinetics in DACs upon excitation at various frequencies are the result of different trajectories of their motion along the solvent relaxation coordinates. Numerical simulations show that the spectral effect in this case can be either positive (acceleration of charge recombination with the rise of excitation carrier frequency) or negative. Another interpretation of the spectral effect is tied up with excitation of intramolecular vibrational degrees of freedom in donor and acceptor compounds upon DAC absorption of a photon. Distinctions in recombination kinetics after the DAC excitation at the red or blue ends of the CT absorption band are then explained by population of different vibrational sublevel of the excited (ionic) state.

However the origin of the spectral effect in DACs can be associated not only with nonequilibrium solvent polarization or intramolecular high-frequency vibrations, but with any other energetic coordinates as well. The most obvious candidate for this role is the distance r between the donor and acceptor molecules. It is well-known that the solvent reorganization energy E_{rm} and the free energy of charge recombination ΔG_{CR} depend on r significantly. This implies that excitation of DACs at different wavelengths may result in predominant formation of ion pairs either at contact or noncontact distances and, thus, leads to different rates of charge recombination.

In this study we explore this mechanism of the spectral effect within a simple two-level model involving the ground (neutral) and excited (ionic) electronic states of the DAC, and a set of vibrational sublevels. Polar solvent around the reactants is taken into consideration through the Marcus energetic coordinate q . Using the resonant approximation for the excitation rate, analytic expression for the density of ion pairs in the $\{r, q\}$ space after optical pumping is derived. Analysis of this expression shows the principal possibility of control for the kinetics and quantum yield of ultrafast recombination in DAC by variation of carrier frequency of the laser pulse.

Key words: charge transfer, ultrafast photochemical reactions, donor-acceptor complex, spectral effect.