

02

## Определение релаксационных характеристик растворителей по нестационарным спектрам флуоресценции: роль длительности стробирующего импульса

© И.П. Ермоленко В.А. Михайлова,<sup>†</sup> А.И. ИвановВолгоградский государственный университет,  
400062 Волгоград, Россия<sup>†</sup> e-mail: mikhailova.va@volsu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

В окончательной редакции 15.07.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Развитый ранее подход к анализу экспериментальных спектров нестационарной флуоресценции усовершенствован путем учета влияния длительности стробирующего импульса и более точного описания начального этапа релаксации растворителя. Экспоненциальная функция, используемая для описания инерционной компоненты релаксации среды, заменена на функцию Гаусса. Данный подход явно учитывает реорганизацию и релаксацию растворителя и внутримолекулярных колебаний. Он включает явное описание формирования волнового пакета в возбужденном состоянии флуорофора. Усовершенствование подхода позволило уточнить релаксационные характеристики целого ряда растворителей: этиленгликоля, диметилсульфоксида, бутиронитрила, этилацетата, диэтилового эфира, дипропилового эфира.

**Ключевые слова:** неравновесность ядерной подсистемы, стоков сдвиг, релаксация внутримолекулярных колебаний, инерционная компонента релаксации растворителя.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53619.3924-22

### Введение

Стремительное развитие лазерной техники с фемтосекундным временным разрешением расширило возможности для регистрации и детального изучения динамики сверхбыстрых химических превращений, протекающих, как правило, в неравновесных условиях. Разработанные еще в 60-х годах прошлого столетия методы „горячей“ спектроскопии [1, 2] позволили измерять, например, релаксационные характеристики растворителя. Интерес экспериментаторов и теоретиков к исследованию фотоиндуцированных сверхбыстрых реакций, связанных, в частности, с переносом элементарного заряда (электрона и/или протона), в настоящее время продолжает возрастать, поскольку данный класс процессов широко распространен в живой и неживой природе [3–14]. Хорошо известно, что динамика сверхбыстрого переноса электрона в донорно-акцепторных системах в конденсированных средах сильно зависит от динамических свойств окружающей среды [2, 5, 7–12]. Поскольку переносимый электрон взаимодействует с большим числом ядерных степеней свободы донора, акцептора и окружающих их молекул среды, динамика реакции определяется многочисленными параметрами, определяемыми динамическими свойствами растворителя и характеристиками внутримолекулярных колебаний. Для количественного расчета динамики сверхбыстрых реакций переноса электрона необходимо знать все эти параметры. В полярных средах, где преобладает дальнедействующее кулоновское взаимодействие переносимого

заряда с поляризацией среды, необходимая информация о динамических свойствах среды содержится в одной величине — комплексной диэлектрической проницаемости среды  $\varepsilon(\omega)$  [15]. Через нее выражается константа скорости переноса электрона, диссипативные свойства среды (обобщенные коэффициенты трения электрона и координаты реакции) [16] и спектральная динамика флуоресценции [17–23]. Однако из-за пространственной дисперсии использование макроскопической диэлектрической проницаемости ведет к значительным ошибкам. Необходимая информация о микроскопических релаксационных характеристиках среды содержится в спектральной динамике флуоресценции.

Теоретические подходы к описанию спектральной динамики в настоящее время хорошо развиты [17–20] и успешно применяются для ее моделирования в реальных системах [21–25]. Информация о релаксации растворителя и фотовозбужденной молекулы содержится в спектральной динамике флуоресценции [26]. Динамика сдвига максимума спектра флуоресценции флуорофора, как правило, отождествляется с динамикой релаксации среды, хотя недавние исследования показывают значительный вклад и внутримолекулярной релаксации [26, 27]. Эксперименты и компьютерное моделирование молекулярной динамики свидетельствуют о том, что этот сдвиг хорошо аппроксимируется функцией [26–28]

$$Q(t) = x_1 \exp(-(t/\tau_1)^2) + \sum_{i=2}^N x_i \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

включающей функцию Гаусса для описания самой быстрой компоненты релаксации ( $\tau_1 < \tau_i, i > 1$ ). Данная компонента соответствует инерционному движению молекул растворителя [26,27].

Недавно в работе [24] в рамках теории возмущений по оператору взаимодействия молекулы с возбуждающим импульсом был развит подход к моделированию спектра нестационарной флуоресценции. Данный подход включает описание как релаксации растворителя, так и релаксации внутримолекулярных колебаний. Поскольку внутримолекулярная релаксация дает заметный вклад в спектральную динамику флуоресценции на малых временах, то этот подход позволяет существенно повысить точность определения времен релаксации быстрых мод растворителя [25].

В работах [24,25] инерционная релаксация растворителя моделировалась экспоненциальной функцией. Это могло быть одной из причин проблем описания спектральной динамики флуоресценции перилендиметиланилина на малых временах [25]. Целью данной работы является исследование: 1) проявления инерционного движения молекул растворителя в спектрах нестационарной флуоресценции, 2) масштаба изменений времен релаксации растворителя после замены экспоненциальной функции, описывающей самую быструю компоненту релаксации, на функцию Гаусса на примере анализа экспериментальных спектров флуоресценции кумарина 153 (C153), 3) влияния длительности стробирующего импульса, обеспечивающего временное окно, на времена релаксации растворителя. Это позволит улучшить методику определения истинных значений релаксационных параметров растворителя из экспериментальных спектров.

## Модель и теоретические аспекты динамики нестационарных спектров флуоресценции

В этом разделе представлено краткое описание модели, разработанной в [24]. Модель включает: 1) два электронных состояния ( $|1\rangle$  — возбужденное и  $|2\rangle$  — основное), 2) взаимодействие электронной подсистемы со средой считается линейным, 3) влияние среды и всех активных внутримолекулярных колебательных мод моделируется через взаимодействие с набором гармонических осцилляторов со специально подобранной спектральной плотностью. Спектральная плотность определяет динамические свойства среды и позволяет связать их со спектральной динамикой. Реорганизация внутримолекулярных колебаний и их релаксация также влияют на спектральную динамику флуоресценции. Поэтому разделение их вкладов в экспериментальных спектрах представляет все еще нерешенную задачу.

В диабатическом базисе гамильтониан рассматриваемой электронно-колебательной системы имеет

вид [29–34]

$$H = V_{12}\sigma_+ + V_{21}\sigma_- + \frac{(\sigma_z - 1)}{2} \times \left( \Delta E + \sum_j A_j x_j \right) + H_1, \quad \Delta E = E_1 - E_2 - E_r, \quad (2)$$

где  $E_r = \sum A_j^2/2\omega_j^2$  — энергия реорганизации всех ядерных степеней свободы,  $H_1 = \sum (p_j^2/2 + x_j^2\omega_j^2/2)$  — гамильтониан колебательной подсистемы для возбужденного электронного состояния  $|1\rangle$ . Матрицы Паули  $\sigma_z$ ,  $\sigma_\pm$  играют роль динамических переменных электронной подсистемы, собственные состояния матрицы соответствуют рассматриваемым состояниям электронной подсистемы ( $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ ) с собственными числами  $E_1$  и  $E_2$ . Далее задается только параметр  $\Delta E$ . Соответственно гамильтониан колебательной подсистемы для электронного состояния  $|2\rangle$  можно представить в виде

$$H_2 = H_1 - \sum_j A_j x_j - \Delta E.$$

$V_{12} = \langle 1|V(t)|2\rangle$  и  $V_{21}$  — электронные матричные элементы перехода между состояниями. В приближении Кондона оператор  $V(t)$  выбираем в виде  $V = \mathbf{dE} = V_0 \exp(i\omega_e t - t^2/\tau_e^2)$ ,  $\mathbf{d}$  — дипольный момент молекулы,  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля импульса возбуждения с несущей частотой  $\omega_e$  и длительностью  $\tau_e$ ,  $V_0$  — максимальное значение взаимодействия электрического поля импульса накачки с дипольным моментом растворенной молекулы. Параметры  $x_j$ ,  $p_j$ ,  $\omega_j$ ,  $A_j$  — обобщенные координаты, импульсы, частоты осцилляторов, моделирующих влияние среды и других ядерных степеней свободы системы (низко- и высокочастотных колебаний), и параметры электронно-колебательной связи.

Заметим, что для описания эволюции электронно-возбужденного состояния молекулы нет необходимости определять весь набор параметров, характеризующих ядерную подсистему и ее взаимодействие с электронной подсистемой. Вся необходимая информация содержится в спектральной плотности осцилляторов [30]

$$J(\omega) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{A_j^2}{\omega_j} \delta(\omega - \omega_j). \quad (3)$$

Далее, используя линейные преобразования вида  $y_1 = \sum A_j x_j/\lambda$ ,  $\lambda^2 = \sum A_j^2$ , можно перейти к модели, в которой только одна коллективная степень свободы, описываемая координатой реакции  $y_1$ , взаимодействует с электронной подсистемой [35,36]. Введенная коллективная степень свободы  $y_1$  может обмениваться энергией и импульсом с остальными ядерными степенями свободы. Спектр флуоресценции полностью определяется распределением частиц вдоль этой координаты.

В рамках модели (2) динамика нестационарных спектров флуоресценции молекулярных соединений в жидких средах может быть описана с помощью аналитического выражения, полученного ранее в рамках теории возмущений [24]:

$$I_0 \sim \omega^3 \sum_{n,m} F(\mathbf{n}, \mathbf{m}) \Phi(\omega, t, \mathbf{n}, \mathbf{m}). \quad (4)$$

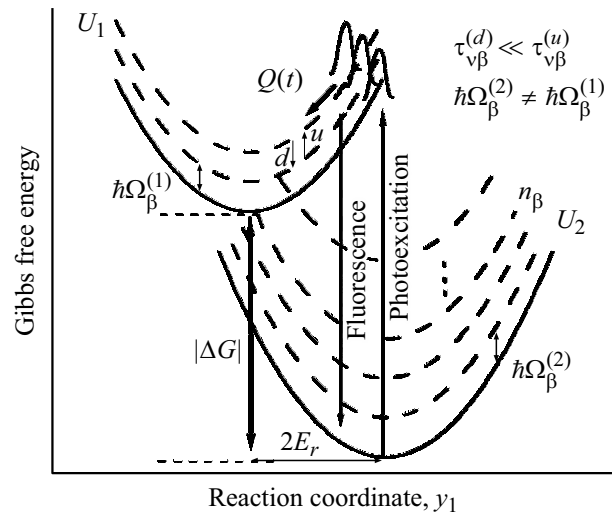
Здесь  $F(\mathbf{n}, \mathbf{m})$  — фактор Франка-Кондона [37], учитывающий различие частот внутримолекулярных колебаний  $\Omega_\beta^i$  в возбужденном ( $i = 1$ ) и основном ( $i = 2$ ) состояниях  $\Omega_\beta^{(1)} \neq \Omega_\beta^{(2)}$  [38]. Векторные аргументы  $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_\beta, \dots, n_M)$ ,  $\mathbf{m} = (m_1, \dots, m_\beta, \dots, m_M)$  обозначают множество колебательных подуровней,  $M$  — число активных высокочастотных внутримолекулярных колебаний в  $i$ -м электронном состоянии. Следует подчеркнуть, что далее учтены только высокочастотные колебания ( $\hbar\Omega_\beta^{(1)} \gg k_B T$ ). Здесь  $\hbar$  — постоянная Планка,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Проявление низкочастотных колебаний в нестационарных спектрах флуоресценции в рамках данной теории было исследовано в работе [39]. Функция  $\Phi$  в формуле (4)

$$\Phi(\omega, t, \mathbf{n}, \mathbf{m}) = \int_{-\infty}^t d\xi P \left( \hbar\omega + E_r + \Delta G + \sum_\beta n_\beta \hbar\Omega_\beta^{(2)} - \sum_\beta m_\beta \hbar\Omega_\beta^{(1)}, t, \xi, \mathbf{m} \right) \quad (5)$$

выражается через функцию  $P$ , для определения которой решается уравнение, описывающее релаксацию высокочастотных колебательных мод,

$$\begin{aligned} \frac{dP(y_1, t, \xi, \mathbf{m})}{d\xi} &= \sum_{\beta=1}^M \left[ \frac{m_\beta + 1}{\tau_{v\beta}} P(y_1, t, \xi, \mathbf{m}'_\beta) + \frac{m_\beta - 1}{\tau_{v\beta}^u} P(y_1, t, \xi, \mathbf{m}''_\beta) - m_\beta \left( \frac{1}{\tau_{v\beta}^u} + \frac{1}{\tau_{v\beta}^d} \right) \right. \\ &\times P(y_1, t, \xi, \mathbf{m}) \left. \right] + Z_e^{-1} \varphi_0(y_1, t, \xi, \mathbf{m}). \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь вектор  $\mathbf{m}$  отличается от  $\mathbf{m}'_\beta = (m_1, \dots, m_\beta + 1, \dots, m_M)$  и  $\mathbf{m}''_\beta = (m_1, \dots, m_\beta - 1, \dots, m_M)$  только дополнительным квантом в  $\beta$ -й колебательной моде, константы скорости колебательных переходов вниз и вверх равны  $m_\beta/\tau_{v\beta}^d$  и  $m_\beta/\tau_{v\beta}^u$  соответственно (на рис. 1 эти переходы схематично показаны стрелками с индексами:  $d$  — с уничтожением колебательного кванта,  $u$  — с рождением колебательного кванта). В условиях термодинамического равновесия  $\tau_{v\beta}^u$  и  $\tau_{v\beta}^d$  связаны соотношением  $\tau_{v\beta}^u/\tau_{v\beta}^d = \exp(\hbar\Omega_\beta^{(1)}/k_B T)$ . Далее



**Рис. 1.** Профили свободной энергии Гиббса вдоль координаты реакции  $y_1$  для возбужденного  $U_1$  и основного  $U_2$  электронных состояний. Штриховыми кривыми показаны колебательно-возбужденные состояния с частотой  $\Omega_\beta^{(i)}$  для рассматриваемых электронных состояний ( $\Omega_\beta^{(1)} \neq \Omega_\beta^{(2)}$ ). Схематично (вертикальные стрелки) показана колебательная релаксация высокочастотных мод (стрелки с индексами:  $u$  — с рождением колебательного кванта,  $d$  — с уничтожением колебательного кванта), а также фотовозбуждение и флуоресценция.

используется приближение (рис. 1), что позволяет не учитывать переходы с термическим порождением высокочастотного кванта (стрелка с индексом  $u$  на рис. 1).

Функция  $\varphi_0(y_1, t, \xi, \mathbf{m})$  в уравнении (6) описывает распределение „частиц“ вдоль координаты реакции  $y_1$  в колебательном состоянии  $\mathbf{m}$  возбужденного электронного состояния:

$$\begin{aligned} \varphi_0(y_1, t, \xi, \mathbf{m}) &= \frac{F(0, \mathbf{m})}{\sigma_e(t - \xi)} \\ &\times \exp \left\{ - \frac{\{y_1 - eE_{rm}Q(t - \xi)\}^2}{2E_{rm}k_B T} - \frac{2\xi^2}{\tau_e^2} - \frac{\hbar^2 \delta\omega_e^2(t - \xi, \mathbf{n})}{2\sigma_e^2(t - \xi)} \right\}, \quad (7) \end{aligned}$$

где  $\hbar\delta\omega_e(t) = \hbar\omega_e + \Delta G - E_{rm} - y_1 Q(t)$ ,  $y_1 = \hbar\omega + E_{rm} + \Delta G + \sum_\beta n_\beta \hbar\Omega_\beta^{(2)} - \sum_\beta m_\beta \hbar\Omega_\beta^{(1)}$ ,  $\sigma_e^2(t) = 2E_{rm}k_B T(1 - Q^2(t)) + \hbar^2 \tau_e^{-2}$ ,  $Z_e^{-1}$  — нормировочный множитель, а функция  $Q(t)$ , описывающая релаксацию растворителя, определяется через спектральную плотность осцилляторов

$$Q(t) = \frac{1}{\pi E_{rm}} \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega} \cos \omega t d\omega. \quad (8)$$

Здесь  $E_{rm}$  — энергия реорганизации растворителя. В случае многоэкспоненциальной релаксации

$$Q(t) = \sum_{i=1}^N x_i \exp(-t/\tau_i), \quad (9)$$

где  $x_i$  и  $\tau_i$  — веса и времена релаксации коллективных мод растворителя, спектральная плотность имеет вид

$$J_D(\omega) = 2E_{rm} \sum_{i=1}^N x_i \frac{\omega^2 \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}. \quad (10)$$

В реальных системах экспоненциальная стадия сдвига максимума спектра достигается только на значительных временах [26,40,41]. Для описания самой быстрой компоненты релаксации ( $\tau_1 < \tau_i$ ,  $i > 1$ ), связанной с инерционным движением молекул растворителя, следует использовать функцию Гаусса (1), поэтому функция  $J(\omega)$  должна иметь вид [26,27]

$$J_G(\omega) = E_{rm} x_1 \sqrt{\pi} \omega^2 \tau_1 \exp(-\omega^2 \tau_1^2 / 4) + E_{rm} \sum_{i=2}^N x_i \frac{2\omega^2 \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}. \quad (11)$$

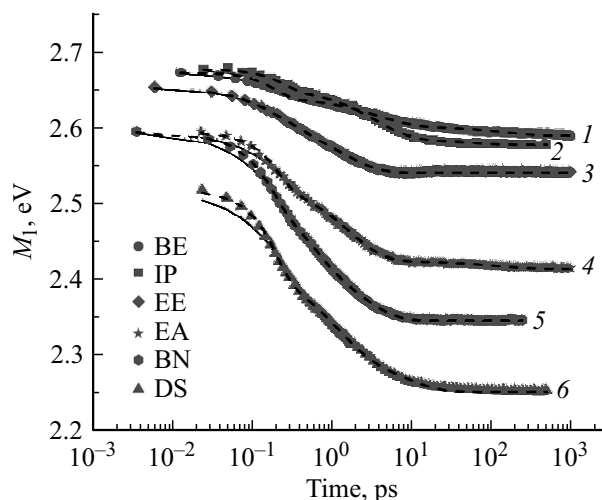
Разница в характере инерционного и диффузионного (9) движений отражается, например, в вероятностях „горячих“ безызлучательных электронных переходов [41].

В данной работе на основе фитинга экспериментальной спектральной динамики молекулы C153 методом многомерной оптимизации, выполненной в рамках модели с гауссовой формой для инерционной компоненты релаксации растворителя (1) и с учетом конечной длительности стробирующего импульса, уточнены параметры релаксационной функции  $Q(t)$ : времена релаксации  $\tau_i$  и веса  $x_i$  каждой компоненты для ряда растворителей. Кроме этого, определен масштаб ошибки в определении параметров функции релаксации среды, вносимой заменой функции Гаусса на экспоненциальную функцию для описания инерционной компоненты релаксации.

Программный код, реализующий данный подход, подробно изложен в [42]. Следует подчеркнуть, что в ходе этих расчетов энергия реорганизации растворителя  $E_{rm}$ , параметр экзергоничности  $-\Delta G$ , а также характеристики высокочастотных внутримолекулярных мод (частоты, их веса, суммарная энергия реорганизации  $E_{rv}$ ) не варьировались. Они были определены ранее по экспериментальным стационарным спектрам поглощения и флуоресценции [24].

## Результаты и их обсуждение

Основные результаты подгонки модельных спектров (4)–(8) к экспериментальным данным представлены на рис. 2–4, а также в дополнительном материале (ссылку на файл можно найти в онлайн-версии). Экспериментальные спектры были опубликованы в работе [24]. Как правило, для извлечения информации о релаксационной динамике растворителя спектры анализируются не полностью — исследуется только динамика их спектральных моментов и/или максимумов [26]. Считается, что динамика первого момента спектра флуоресценции  $M_1(t)$  практически не зависит от наличия или

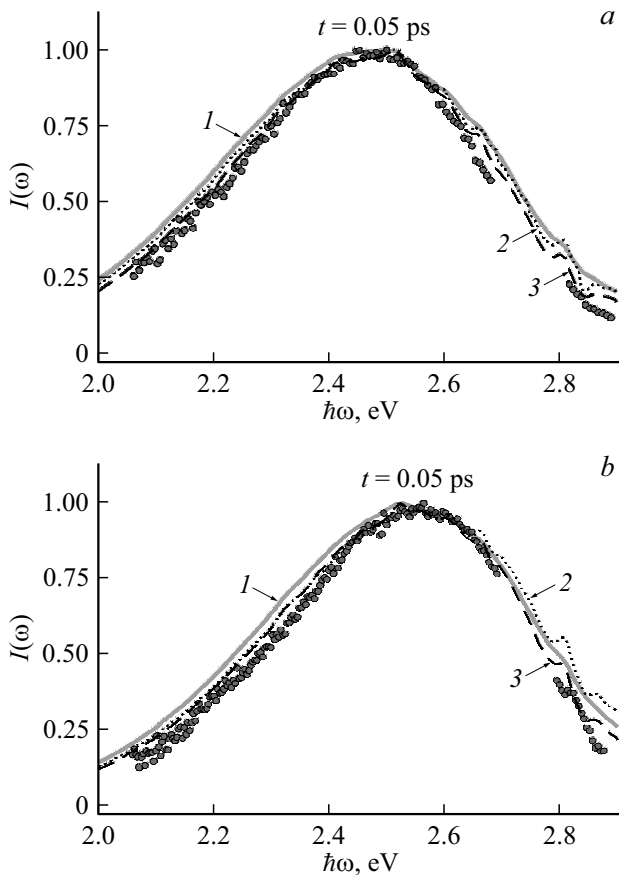


**Рис. 2.** Временные зависимости первых моментов  $M_1(t)$  спектров молекулы C153 в различных растворителях: 1 — дибутиловый эфир (BE), 2 — дипропиловый эфир (IP), 3 — диэтиловый эфир (EE), 4 — этилацетат (EA), 5 — бутиронитрил (BN), 6 — диметилсульфоксид (DS). Экспериментальные данные [24] показаны символами, аппроксимация — сплошные (модель (9)) и штриховые (модель (1)) кривые.

отсутствия колебательной релаксации [8], что может вносить значительные ошибки в получаемые значения релаксационных характеристик растворителя. В то же время форма нестационарного спектра (эволюция его ширины и асимметрии) зависит от состояния внутримолекулярных колебаний, поэтому моделирование всей спектральной динамики флуоресценции позволяет получить информацию не только о колебательной релаксации, но и уточняет релаксационные характеристики растворителя [24].

Для предварительной оценки возможности моделирования начального этапа релаксации среды в рамках моделей (1) и (9) была сделана аппроксимация временной зависимости первого момента экспериментальных спектров флуоресценции  $M_1(t)$  (рис. 2) в растворителях разной степени полярности. Численные расчеты показывают, что модели релаксации среды (9) (сплошные линии) и (1) (штриховые линии) на ранних временах предсказывают качественно разное поведение первого момента  $M_1(t)$ . Функция Гаусса дает квадратичную временную зависимость  $\ln M_1(t)$ , в то время как экспоненциальная функция — линейную. Экспериментальные данные однозначно подтверждают квадратичную зависимость (рис. 2 и S2, см. файл ESM1.pdf). Таким образом, выбор функции для описания релаксации растворителя на начальной стадии эволюции может качественно менять поведение спектральной динамики.

Результаты подгонки выражений (4)–(8) к экспериментальной динамике для спектров кумарина 153 в растворителях DS и BN представлены на рис. 3, 4. Это дает возможность „увидеть“ проявление инерционного движения молекул растворителя в спектрах флуоресцен-



**Рис. 3.** Профиль спектра флуоресценции в DS (a), в BN (b) через промежуток времени 0.05 ps после фотовозбуждения. Экспериментальные данные [24] показаны символами. Сплошная серая кривая 1 — аппроксимация с использованием модели (9), точечная кривая 2 — с помощью модели (1), штриховая кривая 3 — модель (1) с использованием свертки (12).

ции кумарина при малых временах задержки ( $t \ll 1$  ps). На начальной стадии эволюции спектров флуоресценции проявилась колебательная структура (пунктирные кривые 2 на рис. 3). В экспериментальных спектрах (символы) эта структура не видна. Данное отличие можно объяснить сопоставимостью времени релаксации внутримолекулярных колебаний с длительностью импульса накачки ( $\tau_e = 0.1$  ps) и стробирующего импульса. Для того чтобы учесть конечность времени затвора, была выполнена свертка профиля спектра (4) с профилем стробирующего импульса:

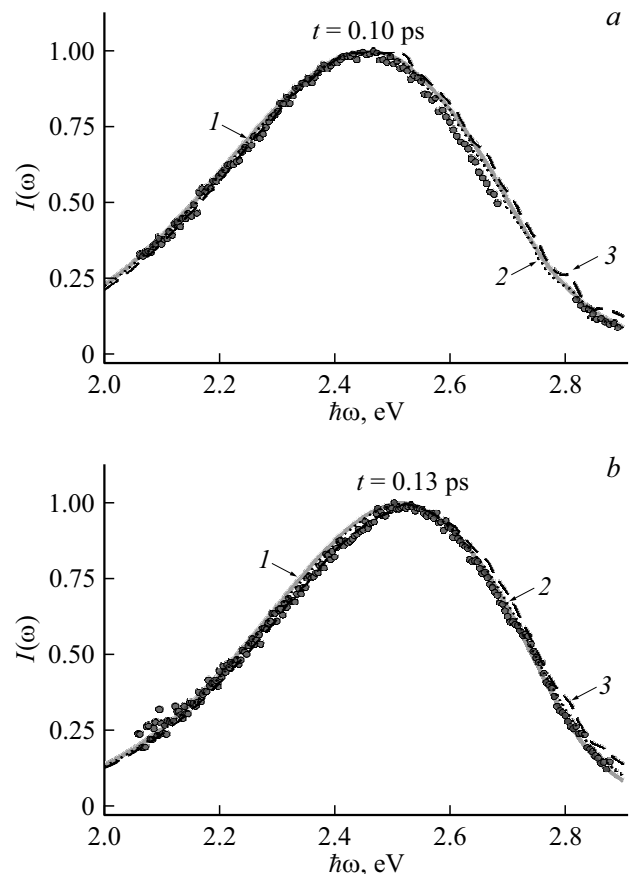
$$I(\omega, t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\omega, t - \eta) \exp\left(-\frac{\eta^2}{2\tau_f}\right) d\eta \quad (12)$$

( $\tau_f = 0.1$  ps — длительность используемого в эксперименте стробирующего импульса, обеспечивающего временное окно), что привело к сглаживанию формы спектра (штриховая кривая 3 на рис. 3). Эволюция спектров флуоресценции на больших временах хорошо

моделируется в рамках обеих моделей (1) и (9) (см. файл ESM1.pdf).

Выполненная по новому алгоритму подгонка расчетных нестационарных спектров флуоресценции (4)–(8) к экспериментальным позволила существенно улучшить качество фитинга. Погрешность аппроксимации спектров, наблюдаемых через промежуток времени 0.05 ps после фотовозбуждения, сократилась в среднем в 2 раза. Это позволило уточнить релаксационные параметры целого ряда растворителей (этиленгликоля, диметилсульфоксида, бутиронитрила, этилацетата, диэтилового эфира, дипропилового эфира) различной степени полярности (таблица).

Как следует из результатов (таблица), параметры  $x_i, \tau_i$  всех исследованных растворителей, за исключением диэтилового эфира (ЕЕ) и этиленгликоля (ЕГ), существенно изменились. Например, время релаксации первой компоненты диметилсульфоксида (DS) увеличилось на 19%, а ее вес уменьшился на 20%, но при этом изменились и остальные компоненты. Для бутиронитрила (BS) параметр  $\tau_1$  увеличился на 12%, а вес  $x_1$  уменьшился



**Рис. 4.** Профиль спектра флуоресценции в DS (a), в BN (b) через промежуток времени 0.10 и 0.13 ps после фотовозбуждения соответственно. Экспериментальные данные [24] показаны символами. Сплошная серая кривая 1 — аппроксимация с использованием модели (9), пунктирная кривая 2 — с помощью модели (1), штриховая кривая 3 — модель (1) с использованием свертки (12).

Сравнение параметров релаксационных мод растворителей

Растворитель	Модель	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\tau_1$ , ps	$\tau_2$ , ps	$\tau_3$ , ps
IP, дипропиловый эфир	(9) [24]	0.66	0.34		0.12	5.60	
	(1)	0.57	0.43		0.11	3.78	
EE, диэтиловый эфир	(9) [24]	0.53	0.47		0.05	0.89	
	(1)	0.52	0.48		0.04	0.87	
EA, этилацетат	(9) [24]	0.41	0.32	0.27	0.08	0.53	3.1
	(1)	0.34	0.34	0.32	0.06	0.35	2.5
BN, бутиронитрил	(9) [24]	0.54	0.41	0.05	0.17	1.40	18.0
	(1)	0.41	0.52	0.07	0.19	1.03	12.76
DS, диметилсульфоксид	(9) [24]	0.56	0.30	0.14	0.16	1.49	7.33
	(1)	0.46	0.35	0.19	0.19	0.95	6.43
	[26]	0.50	0.41	0.092	0.214	2.29	10.7
EG, этилен гликоль	(9) [24]	0.45	0.19	0.35	0.10	4.0	36.0
	(1)	0.43	0.20	0.37	0.11	3.4	35.01
	[26]	0.307	0.255	0.439	0.187	4.98	32.0

на 30%. Все эти изменения связаны с более точным описанием начального этапа релаксации растворителя и учетом влияния длительности стробирующего импульса.

Следует отметить, что аппроксимации первого момента  $M_1(t)$  и профиля спектров в растворителе EE с использованием обеих релаксационных моделей (1) и (9) дали удовлетворительный результат (рис. 2). Вероятно, это связано с тем, что время релаксации первой компоненты  $\tau_1$  слишком короткое. Разрешающая способность используемого оборудования (время отклика экспериментальной установки) примерно в 3 раза превышает  $\tau_1$ , что нивелирует разницу в поведении гауссовой и экспоненциальной компонент. Релаксационные характеристики этиленгликоля также практически не изменились, но изменился закон релаксации первой компоненты.

Предложенный в данной работе алгоритм определения релаксационных характеристик растворителей из нестационарных экспериментальных спектров флуорофора является более трудоемким и требует существенно больших временных и вычислительных ресурсов. Однако он позволяет заметно улучшить качество подгонки расчетных спектров к экспериментальным и существенно повысить точность определения релаксационных характеристик растворителей.

Дополнительный материал можно найти в онлайн-версии ESM1.pdf

## Заключение

Восстановление релаксационных характеристик растворителей по динамике максимума полосы флуоресценции на протяжении десятилетий сталкивалось с серьезной трудностью, обусловленной неопределенностью начального положения полосы флуоресценции [26]. Эту

трудность удалось недавно преодолеть путем моделирования полного нестационарного спектра флуоресценции и последовательного описания процесса накачки [24]. Однако в работе [24] длительностью стробирующего импульса полностью пренебрегали. В данной работе предложен подход с явным описанием огибающей стробирующего импульса в расчете нестационарного спектра флуоресценции. Выполненная подгонка таких спектров к экспериментальным показала, что пренебрежение конечной длительностью стробирующего импульса приводит к значительным ошибкам. На основе данного подхода уточнены релаксационные характеристики ряда широко используемых растворителей: этиленгликоля, диметилсульфоксида, бутиронитрила, этилацетата, диэтилового эфира и дипропилового эфира.

Время релаксации внутримолекулярных высокочастотных колебаний кумарина C153, активных в оптическом переходе  $S_0 \rightarrow S_1$ , намного короче разрешающей способности экспериментальной установки и определить его из нестационарных экспериментальных спектров затруднительно. Однако существует много молекул, для которых время колебательной релаксации существенно длиннее. Данный подход позволит определить время релаксации активных внутримолекулярных колебаний таких молекул.

## Благодарности

Авторы благодарят профессора Г. Ангуло (G. Angulo) (Институт физической химии Академии наук Польши) и доктора А. Росспайнтнера (A. Rosspeintner) (Женевский университет, Швейцария) за предоставленные экспериментальные данные, к.ф.-м.н. А.Е. Назарова за разработанный программный комплекс [42].

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00180, <https://rscf.ru/project/22-13-00180/>.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Н.Г. Бахшиев. Опт. и спектр., **16**, 821 (1964).
- [2] Ю.Т. Мазуренко, Н.Г. Бахшиев. Опт. и спектр., **28** (5), 905 (1970).
- [3] K. Tominaga, G.C. Walker, W. Jarzeba, P.F. Barbara. J. Phys. Chem., **95** (25) 10475 (1991). DOI: 10.1021/j100178a039
- [4] A.V. Barzykin, P.A. Frantsuzov, K. Seki, M. Tachiya. Adv. Chem. Phys., **123**, 511 (2002). DOI: 10.1002/0471231509.ch9
- [5] E. Vauthey. J. Photochem. Photobiol. A, **179**, 1 (2006). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.12.019
- [6] M. Glasbeek, H. Zhang. Chem. Rev., **104** (4), 1929 (2004). DOI: 10.1021/cr0206723
- [7] G. Angulo, J. Jeedrak, A. Ochab-Marcinek, P. Pasitsuparoad, C. Radzewicz, P. Wnuk, A. Rosspeintner. J. Chem. Phys., **146**, 244505 (2017). DOI: 10.1063/1.4990044
- [8] T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner, E. Vauthey. Chem. Rev., **117**, 10826 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00491
- [9] S.V. Feskov, V.A. Mikhailova, A.I. Ivanov. J. Photochem. Photobiol. C., **29**, 48 (2016). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.001
- [10] А.И. Иванов, В.А. Михайлова. Успехи химии, **79** (12), 1139 (2010). [A.I. Ivanov, V.A. Mikhailova. Russ. Chem. Rev., **79** (12), 1047 (2010). DOI: 10.1070/RC2010v079n12ABEH004167].
- [11] T. Asahi, N. Mataga. J. Phys. Chem., **95**, 1956 (1991). DOI: 10.1021/j100158a014
- [12] E. Akesson, G. Walker, P. Barbara. J. Chem. Phys., **95** (6), 4188 (1991). DOI: 10.1063/1.460774
- [13] S.M. Swicka, W. Zhua, M. Mattaa, T.J. Aldricha, A. Harbuzaruc, J.T.L. Navarretec, R.P. Ortizc, K.L. Kohlstedta, G.C. Schatzza, A. Facchetti, F.S. Melkonyana, T.J. Marks. Proc. Nat. Acad. Sc., **115** (36) E834 (2018). DOI: 10.1073/pnas.1807535115
- [14] G.D. Tainter, M.T. Hörantner, Luis M. Pazos-Outón, R.D. Lamboll, H. Āboliņš, T. Leijtens, S. Mahesh, R.H. Friend, H.J. Snaith, H.J. Joyce, F. Deschler. Joule. **3** (5), 1301 (2019). DOI: 10.1016/j.joule.2019.03.010
- [15] А.А. Овчинников, М.Я. Овчинникова. ЖЭТФ, **56** (4), 1278 (1969). [A.A. Ovchinnikov, M.Ya. Ovchinnikova. Sov. Phys. JETP, **29** (4), 688 (1969)].
- [16] H. Fröhlich. *Theory of dielectrics: Dielectric constant and dielectric loss*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1958).
- [17] Y. Tanimura, S. Mukamel. *Quantum brownian oscillator analysis of pump-probe spectroscopy in the condensed phase, Ultrafast Dynamics of Chemical Systems* (Springer, Dordrecht, 1994).
- [18] S. Mukamel. Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy, (Oxford university press, New York, 1995).
- [19] W. Domcke, G. Stock. Adv. Chem. Phys., **100**, 1 (1997). DOI:10.1002/9780470141595.ch1
- [20] D.-Y. Yang, S.-Y. Sheu. J. Chem. Phys., **106** (23), 9427 (1997). DOI:10.1063/1.473847
- [21] C.P. Koch, T. Kluner, R. Kosloff. J. Chem. Phys., **116** (18), 7983 (2002). DOI: 10.1063/1.1450124
- [22] S.A. Kovalenko, N. Eilers-Konig, T.A. Senyushkina, N.P. Ernsting. J. Phys. Chem. A, **105** (20), 4834 (2001). DOI: 10.1021/jp004007e
- [23] D. Egorova, M.F. Gelin, W. Domcke. J. Chem. Phys., **122** (13), 134504 (2005). DOI: 10.1063/1.1862618
- [24] R.G. Fedunov, I.P. Yermolenko, A.E. Nazarov, A.I. Ivanov, A. Rosspeintner, G. Angulo. J. Mol. Liq., **298**, 112016 (2020). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112016
- [25] A.E. Nazarov, A.I. Ivanov, A. Rosspeintner, G. Angulo. J. Mol. Liq., **360**, 119387 (2022). DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119387
- [26] M.L. Horng, J.A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli. J. Phys. Chem., **99**, 17311 (1995). DOI: 10.1021/j100048a004
- [27] M. Maroncelli, V.P. Kumar, A. Papazyan. J. Phys. Chem., **97**, 13 (1993). DOI: 10.1021/j100103a004
- [28] Л.Д. Зусман, А.Б. Гельман. Опт. и спектр., **53** (3), 248 (1982).
- [29] A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M. Gary. Rev. Mod. Phys., **59** (1), 1 (1987). DOI: 10.1103/RevModPhys.59.1
- [30] A.O. Caldeira, A.J. Leggett. Ann. Phys. (N.Y.), **149** (2), 374 (1983). DOI: 10.1016/0003-4916(83)90202-6
- [31] A. Garg, J.N. Onuchic, V. Ambegaoka. J. Chem. Phys., **83** (9), 4491 (1985). DOI: 10.1063/1.449017
- [32] А.И. Иванов, Г.С. Ломакин, В.А. Михайлова. Хим. физика, **10** (5), 638 (1991). [A.I. Ivanov, G.S. Lomakin, V.A. Mikhailova. Soviet J. Chem. Phys., **10** (5), 972 (1992)].
- [33] A.I. Ivanov, V.V. Potovoi. Chem. Phys., **247** (2), 245 (1999). DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00197-4
- [34] B.D. Fainberg, D. Huppert. Adv. Chem. Phys., **107**, 191 (1999).
- [35] L.D. Zusman. Chem. Phys., **49** (2), 295 (1980). DOI: 10.1016/0301-0104(80)85267-0
- [36] D.F. Calef, P.G. Wolynes. J. Phys. Chem., **87** (18), 3387 (1983). DOI: 10.1021/j100241a008
- [37] R. Kubo, Y. Toyozawa. Progress of Theoretical Physics, **13** (2), 160 (1955). DOI: 10.1143/PTP.13.160
- [38] J.-L. Chang. J. Mol. Spectrosc., **232**, 102 (2005). DOI: 10.1016/j.jms.2005.03.004
- [39] И.П. Ермоленко, В.А. Михайлова, А.И. Иванов. Известия УНЦ РАН, **27** (1), (2021). DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-27-32
- [40] B. Bagchi, R. Biswas. Adv. Chem. Phys., **109**, 207 (1999).
- [41] А.И. Иванов, А.О. Кичигина. Хим. физика, **31** (3), 3 (2012). [A.I. Ivanov, A.O. Kichigina. Russ. J. Phys. Chem. B, **6** (2), 175(2012). DOI: 10.1134/S1990793112020066]
- [42] A.E. Nazarov, A.I. Ivanov. Computer Physics Communications, **270**, 108178 (2022). DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108178