

Научный отчет 2019-2021

Исследована спектральная динамика флуоресценции молекул, обладающих двумя возбужденными флуоресцирующими состояниями - прекурсором и продуктом. Наиболее важными примерами таких систем являются эксиплексы, ароматические пуш-пул-хромофоры и молекулы с протон-связанным внутримолекулярным переносом электрона в возбужденном состоянии. Выявлен эффект скорости переходов между прекурсором и продуктом на спектральную динамику флуоресценции: смещение и размытие изоэмиссионной точки, а также изменение формы полос. Сформулированы критерии существования изоэмиссионной точки в реальных молекулярных системах, где эти точки могут использоваться в качестве признаков химических реакций, протекающих без промежуточных соединений между прекурсором и продуктом. Моделирование спектральной динамики выполнено в рамках стохастической многоканальной модели, включающая последовательное описание динамики распределения частиц в возбужденных состояниях и переходов между ними.

Разработано расширение теории спектральной динамики флуоресценции (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112016>), когда возбужденное электронное состояние молекулы характеризуется поверхностью свободной энергии, имеющей несколько минимумов. Теория сформулирована в терминах функций плотности распределения вероятности вдоль поляризационных координат растворителя. Эволюция функций распределения описывается системой диффузионно-подобных уравнений. Разработан и представлен в деталях программный комплекс Fluorescence Spectral Dynamics Simulator (FSDS) - симулятор спектральной динамики флуоресценции. Компьютерная модель предназначена для исследования фотоиндуцированного сверхбыстрого переноса зарядов и его проявления во время-разрешенных спектрах флуоресценции многоатомных молекул в растворителях с разным значением полярности. Проект реализован на языке Си с использованием библиотеки MPI для параллельных вычислений. Компьютерная модель позволяет рассчитывать стационарные спектры поглощения и флуоресценции, а также эволюцию распределений населенностей вдоль координаты реакции для моделирования спектральной динамики. Возбуждение и релаксация внутримолекулярных высокочастотных колебаний описываются на квантовом уровне. Взаимодействие растворенного вещества с накачивающим лазерным импульсом описывается последовательно, с учетом конечной длительности импульса. Кроме того, FSDS дает возможность восстанавливать физические параметры молекул по экспериментальным данным. Программный код реализует две эволюционные модели: двухуровневая модель, выведенная по теории возмущений в пределах гармонического потенциала, и ее расширение для поверхности свободной энергии произвольной формы в терминах стохастической модели.