

Грант РФФИ №19-03-00175А «Проявление сверхбыстрых фотохимических процессов в нестационарных спектрах» (2000 г, рук. профессор А.И. Иванов)

Задачей данного проекта является разработка новых теоретических подходов и комплексов программ для моделирования спектральной динамики в молекулярных системах со сверхбыстрым фотоиндуцированным переносом заряда в растворах, и применение этих подходов для установления детального микроскопического механизма сверхбыстрых фотохимических процессов.

В 2020 году в рамках данного проекта были получены следующие результаты:

1. Исследовано влияние нарушения симметрии переносом заряда в возбужденных квадрупольных молекулах вида D-π-A-π-D или A-π-D-π-A, где A и D – электронно-акцепторная и электронно-донорная группы, на нестационарные спектры характеристических колебаний (валентные колебания – C≡N или – C≡C– групп). Асимметричный перенос заряда в таких молекулах протекает в неравновесном режиме параллельно с релаксацией растворителя с характерным временем порядка одной пикосекунды. В рамках разработанной ранее теории нарушения симметрии и ее проявлений в нестационарных ИК спектрах дана классификация типов возможных изменений ИК спектров с ростом степени асимметрии молекул. Представлена физическая интерпретация выявленных закономерностей и проведено их сравнение с имеющимися в настоящее время экспериментальными данными.

2. Выполненный анализ влияния параметра асимметрии на нестационарные ИК спектры возбужденных квадрупольных молекул показал, что имеется всего 8 типов изменений нестационарных ИК спектров с ростом степени асимметрии. Два типа из восьми наблюдались экспериментально. Следует отметить, что до настоящего времени были экспериментально исследованы нестационарные ИК спектры только трех молекул.

3. Предложена количественная шкала энергий взаимодействия молекул красителей с растворителями, основанная на величине расщепления частот симметричного и антисимметричного колебаний --C≡N групп в асимметричном состоянии в молекуле A-π-D-π-A, состоящей из ядра пирролопиррола D и двух акцепторов цианофенила, имеет такие параметры, что расщепление полос $\Delta\omega$ характеризуется монотонной зависимостью от степени асимметрии и хорошо аппроксимируется простым выражением $\Delta\omega = a + bD^2$, с положительными постоянными a и b, не зависящими от растворителя, D – степень асимметрии молекулы, равная разности зарядов на акцепторах в единицах заряда электрона. Поскольку величина параметра асимметрии D, а вместе с ней и величина расщепления $\Delta\omega$, очень чувствительны к энергии взаимодействия молекулы с растворителем, то это означает, что $\Delta\omega$ является мерой этой энергии взаимодействия. Если теперь измеренные значения $\Delta\omega$ в серии растворителей расположить в порядке их возрастания, то соответствующие им растворители тоже будут располагаться в порядке возрастания энергии их взаимодействия с молекулой. На качественном уровне этой шкалой можно пользоваться уже сейчас. В рамках модельных представлений возможно создание и количественной шкалы.

4. В рамках нестационарной теории возмущений по оператору взаимодействия электрического поля возбуждающего импульса накачки с молекулой в растворителе проанализировано влияние низкочастотного внутримолекулярного колебания на нестационарный спектр флуоресценции молекулы и динамику Стоксова сдвига. Низкочастотное внутримолекулярное колебание предполагается неперedefинованным. Получено аналитическое выражение для сигнала нестационарной флуоресценции, и выявлены условия, при выполнении которых могут проявляться осцилляции максимума нестационарных спектров флуоресценции. Показано, что реорганизация среды не подавляет осцилляции максимума спектра.

5. По результатам выполненных исследований в 2020 году опубликованы две статьи. В. Г. Ткачёв, А. И. Иванов. Влияние асимметричного переноса заряда на ИК спектры возбужденных квадрупольных молекул. *Оптика и спектр*. 2020, том 128, вып. 11, С. 1585-1591; 2. С. В. Феськов, С. С. Хохлова. Алгоритмы численного моделирования сверхбыстрого фотоиндуцированного межмолекулярного переноса заряда в жидкостях. // *Вычислительные методы и программирование*. 2020. Т. 21. С. 27-40. DOI: 10.26089/NumMet.v21r103.