



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2024.4.5>

УДК 544.52
ББК 24.5

Дата поступления статьи: 23.09.2024
Дата принятия статьи: 30.10.2024



ПОЛНОСТЬЮ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ПЕРВОГО СПЕКТРАЛЬНОГО МОМЕНТА РАСТВОРА ФЛУОРОФОРА

Игорь Петрович Ермоленко

Кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры
теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
ermolenkoigor@volsu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9085-7005>
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Татьяна Владимировна Михайлова

Кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры
теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
mikhailova.tv@volsu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9135-0262>
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Валентина Александровна Михайлова

Доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой
теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
mikhailova.va@volsu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9123-0391>
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. Одним из распространенных способов оценки динамики сольватации флуорисцирующей системы в полярной среде является анализ поведения первого спектрального момента. Существует потребность в построении модели, которая учитывает важные физические процессы и в то же время не требовательна с точки зрения вычислений. В данной работе предложен подход, который при построении динамики сольватации позволяет учитывать параметры возбуждающего лазерного импульса и внутримолекулярную колебательную релаксацию. Показан способ построения аналитического решения для динамики первого спектрального момента. Данная модель не требует использования численных методов и представляет собой простую конструкцию, использующую базовые функции и дополнительную функцию ошибок. Проиллюстрировано влияние всех ключевых параметров на релаксацию системы и показано, что делокализованность во времени импульса накачки, а также увеличение вклада в энергию реорганизации диффузионных и инерционных процессов на ранних этапах релаксации подавляют осциллирующее поведение первого момента и скрывают информацию о затухающей внутримолекулярной моде. Представленная модель может быть обобщена для учета квантовых переходов между колебательными подуровнями высокочастотных внутримолекулярных колебаний.

Ключевые слова: динамика сольватации, первый спектральный момент, несущая частота, моды растворителя, релаксация внутримолекулярных колебаний.

Введение

Передача энергии в химических реакциях критически зависит от поступательных, вращательных и колебательных типов движения молекул растворителя. Одним из шагов к более полному пониманию механизмов, стоящих за химическими превращениями, является анализ сольватационной релаксации, поскольку это обеспечивает доступ к временным масштабам динамики растворителя. Релаксация растворителя – это простой процесс, посредством которого среда приспосабливается к электронному возбуждению и сопутствующему внезапному изменению распределения заряда в молекуле растворенного вещества. Соответственно, эта тема привлекала значительное внимание экспериментаторов, теоретиков и специалистов в области компьютерного моделирования на протяжении многих лет, и ей были посвящены исследования все более сложных систем, таких как среды, в которых происходит перенос ионов [4; 43; 49], ионные жидкости [18; 53], белки и биомолекулы [9; 25; 27; 41; 57], неорганические комплексы [20; 44; 47], и активные вещества [13].

Теоретические и вычислительные методы полезны для получения недоступной для экспериментов информации о переносе энергии в растворах. Моделирование молекулярной динамики (МД) является типичным методом получения такой информации. Динамика сольватации небольших молекул растворенных веществ, таких как кумарин, до сих пор широко изучалась с помощью МД-моделирования [33; 37; 52]. Последние достижения в области компьютерного моделирования позволяют исследовать динамику сольватации макромолекул, таких как дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) [19] и белки [40] в водных растворах. Ab initio МД моделирование [36] также является мощным

инструментом для реалистичного описания динамики сольватации [7; 58]. Например, применение этого метода к динамике сольватации бетаина N-метил-6-оксихинолиния (N-methyl-6-oxiquinolinium betaine) в воде показало, что доминирующий режим движения в растворителе варьируется в зависимости от масштаба времени, и коллективная перегруппировка растворителя играет важную роль в пикосекундном масштабе [58]. Однако точное вычисление зависящих от времени корреляционных функций в длительном масштабе времени часто страдает из-за недостаточной выборки.

Теории, позволяющие описать динамику системы с помощью интегральных уравнений, широко используются для исследования динамики сольватации различных растворенных веществ в молекулярных жидкостях. Этот класс моделей имеет математически замкнутую форму как для статических, так и для динамических свойств решений, а, следовательно, и информация о динамике может быть получена путем решения уравнений алгебраическим способом, а это означает, что полученные результаты свободны от проблемы выборки [17; 28; 32; 62]. Применение этих теорий к описанию релаксации растворителя возможна с помощью модифицированной теории линейного отклика или теории зависящего от времени функционала плотности (TD-DFT) [63–65]. Однако из-за ориентационного среднего молекул растворителя, введенного во избежание явного рассмотрения ориентационных степеней свободы, такого рода формализмы применимы только к простым многоатомным растворителям. Кроме того, в этих теориях предполагается жесткость молекул. Однако, как известно, гибкость молекул влияет на динамическое поведение растворов [55].

Движение молекул растворителя вокруг растворенного вещества отличается от простой диффузии из-за неоднородности среды, создаваемой растворенным веществом [50]. Полезную информацию о взаимодействии растворенного вещества с растворителем в большинстве случаев можно получить с помощью методов спектроскопии. Локальную среду растворителя можно определить по спектрам флуоресценции чувствительных к растворителю зондов — флуорофоров. Спектры часто описываются с использованием таких физико-химических характеристик, как стоксовы сдвиги и полярность [16; 23], связанных напрямую с реакцией растворителя на изменение электронной структуры растворенного вещества в результате фотовозбуждения. Динамика сольватации или динамический стоксов сдвиг отражает нестационарные свойства растворителей [8; 38; 50].

Фотовозбуждение флуорофора вызывает последующую люминисценцию, претерпевающую батохромный сдвиг, который отражает в целом сложную динамику, обеспечивающую минимизацию свободной энергии — процесс установления равновесия растворителя с новым распределением заряда. Этот зависящий от времени сдвиг стал основной наблюдаемой величиной, имеющей важную роль при изучении процесса сольватации. В связи с этим стандартной практикой является как экспериментально, так и теоретически сосредоточиться на функции нормированного динамического сдвига частоты:

$$S(t) = \frac{\omega(t) - \omega(\infty)}{\omega(0) - \omega(\infty)}, \quad (1)$$

где $\omega(t)$ обозначает зависящую от времени частоту излучения флуоресценции, которая определяется величиной энергетической щели ΔG между возбужденным и основным электронными состояниями растворенной молекулы. Эта несущая частота определяется как пик на спектре либо как спектральный первый момент, вычисляемый для, во многих случаях, размытого и имеющего сложную структуру профиля спектра флуоресценции.

Важной особенностью $S(t)$, впервые обнаруженной при численном моделировании,

является ее мультимодальный характер: быстрое субпикосекундное начальное затухание, за которым следуют медленные компоненты в пикосекундном диапазоне. Экспериментальное подтверждение этого характера произошло в работе Хименес Р., Марончелли М. и др. [22] по возбуждению кумаринового красителя в воде, где сообщалось о начальном доминирующем распаде с временным масштабом менее 50 фс. Такая мультимодальность была учтена при моделировании с помощью идеализированной модели нейтрального одноатомного растворенного вещества, которое мгновенно приобретает положительный/отрицательный единичный заряд в полярном растворителе — часто воде [45].

Поскольку сам по себе стоксов сдвиг (экспериментальный или смоделированный) предоставляет только косвенную (в отличие от подробной информации на молекулярном уровне) информацию о динамике сольватации, численное моделирование было незаменимо для его теоретической интерпретации. Обычный подход основан на вычислении зависящих от времени корреляционных функций, которые являются приближением к подходу прямой неравновесной динамики. Но даже при наличии этих методов остается ряд нерешенных вопросов, касающихся сольватационной динамики, особенно относительно начальных этапов релаксации. Это вызывает особую озабоченность, по крайней мере, по двум причинам: во-первых, потому что эта динамика часто может составлять значительную часть релаксации растворителя, и, во-вторых, этот начальный режим часто является ключевым для динамического влияния растворителя на скорость химических реакций [3; 11; 15; 26; 31; 35].

1. Аналитическое описание сольватации

Как правило, описание сольватационной динамики осуществляется в терминах координаты реакции, связанной с поляризацией растворителя. Эволюция системы вдоль этой фиктивной степени свободы описывается в рамках формализмов, изначально возникших для описания макропроцессов в сплошных средах. Это уравнения Зусмана [24; 39], Смолуховского — Власова [48], обобщенной диффузии [30] и пр. Но наибольшую распространенность получило обобщенное уравнение Ланжевена [10; 14; 29; 30; 42; 46]:

$$\ddot{z} = -\frac{1}{m_L} \frac{\partial V(z)}{\partial z} - \int_0^t \eta(t - \tau) \dot{z} d\tau + R(t), \quad (2)$$

где $R(t)$ — внешняя сила стохастической природы (шум); $\eta(t)$ — ядро трения. Ассоциируемая с координатой реакции переменная z может быть нормализована так, чтобы принимать значение $z = 0$ в состоянии реагентов и $z = 1$ в состоянии продуктов. Эти состояния соответствуют минимумам поверхности потенциальной энергии V . Масса m_L связана с «инертностью» поляризации среды и может быть извлечена из моделирования вращательного движения отдельных молекул растворителя [30]. Слагаемое с интегралом обозначает немарковское трение против движения вдоль координаты реакции и реализует эффект «памяти». Следует иметь в виду, что в данном контексте это трение не является чисто механическим, а отражает сопротивление диэлектрика изменению электрического поля, вызванного перераспределением заряда в растворенном веществе.

Это трение имеет то же происхождение, что и шум, который представляет собой колебание конфигурации растворенное вещество-растворитель. Трение и шум связаны второй флуктуационно-диссипационной теоремой [34; 61]. В простейшем гармоническом

приближении для электронных состояний первое слагаемое в правой части (2) будет равно $-\omega_L^2 z$, где продольная («longitudinal») частота растворителя, определяющая колебания вдоль координаты реакции вблизи минимумов энергетических термов, задается как:

$$\omega_L^2 = \frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + 1)}{3\epsilon_0(2\epsilon_\infty + 1)} \omega_f^2, \quad (3)$$

$$\omega_f^2 = 2 \frac{k_B T}{J}. \quad (4)$$

Здесь ϵ_∞ и ϵ_0 — высоко- и низкочастотные диэлектрические постоянные [4], а ω_f^2 — среднеквадратичная частота термического вращения диполя растворителя, рассматриваемого как линейная молекула с моментом инерции J .

Динамику координаты реакции часто можно охарактеризовать зависящей от времени корреляционной функцией. Согласно теории линейного отклика, эта релаксация описывается формулой

$$S(t) \approx \Delta(t) = \frac{\langle z(0)z(t) \rangle}{\langle z^2 \rangle}. \quad (5)$$

В случае простейшего приближения Дебая — Онзагера, рассматривающего среду как диэлектрический континуум, корреляционная функция имеет вид:

$$\Delta(t) = e^{-t/\tau_s}, \quad (6)$$

где τ_s — характерное время достижения средой равновесного состояния. С другой стороны, для чисто дебаевских растворителей характерно пренебрежение эффектами памяти [29], так что отклик описывается тривиальнейшим образом с помощью дельта-функции Дирака ($\eta(t) = \gamma\delta(t)$), и тогда уравнение Ланжевена превращается в известное уравнение для затухающего осциллятора, дающего решение:

$$\Delta(t) = e^{-\omega_L^2 \tau_L t/2} \left[\cos(\omega_L \gamma t) + \left(\frac{\omega_L \tau_L}{2\gamma} \right) \sin(\omega_L \gamma t) \right], \quad (7)$$

$$\gamma = \sqrt{1 - (\omega_L \tau_L/2)^2}. \quad (8)$$

где параметр γ характеризует демпфирование («трение») испытываемое системой.

Такое поведение соответствует случаю, когда дипольная релаксация растворителя имеет инерционную составляющую: диполи могут переориентироваться за счет свободного инерционного движения [59]. При явном учете слагаемого отвечающего за шум (внешняя стохастическая сила) блуждающее движение вдоль координаты реакции описывается броуновским осциллятором, чья автокорреляционная функция также имеет вид (7).

В случае передемпфированного растворителя, $\omega_L \tau_L > 2$ (сильное «трение»), когда диполи среды релаксируют за счет вращательной диффузии, корреляционная функция имеет экспоненциальную форму:

$$\Delta(t) = e^{-t/\tau_L}, \quad (9)$$

$$\tau_L = \frac{2\epsilon_\infty + 1}{2\epsilon_0 + 1} \tau_D. \quad (10)$$

Такое экспоненциальное поведение чаще всего и наблюдается в экспериментах. Здесь τ_L – время продольной релаксации. В сильнополярных растворителях оно значительно меньше времени дебаевской релаксации одиночной молекулы τ_D . Этот факт иногда упускается из виду в экспериментальных исследованиях, которые пытаются соотнести времена сдвига из корреляционной функции со временем дебаевской диэлектрической релаксации. Такой эффект возникает из-за электрических взаимодействий между диполями в растворителе, которые ускоряют релаксацию.

Наиболее важным моментом является то, что значительная часть начальной релаксации хорошо описывается простым гауссовым поведением [45; 51]:

$$\Delta(t) = \exp(-\omega_L^2 t^2 / 2), \quad (11)$$

$$\omega_L^2 = \frac{\langle \dot{z}^2 \rangle}{\langle z^2 \rangle}. \quad (12)$$

Эта важная особенность динамики сольватации была впервые указана Картером И. и Хайнсом Дж. [14] и многократно подтверждалась моделированием и экспериментально [45]. Гауссовый распад физически возникает из начального простого инерционного движения молекул растворителя: в момент времени $t = 0$ эти молекулы будут двигаться со своими поступательными и вращательными скоростями, определяемыми максвелловскими распределениями, и тем самым изменят значение $z(t = 0)$. Следует обратить внимание, что никакие межмолекулярные силы или крутящие моменты не управляют этим начальным движением (хотя $z(t)$ зависит от межмолекулярных взаимодействий). Как отмечалось в [46], поскольку каждый раз корреляционная функция изначально должна быть гауссовой, примечательно не существование этой компоненты; скорее важна степень, в которой этот компонент доминирует в $\Delta(t)$. Эта гауссова составляющая также наблюдается экспериментально [15; 18; 22; 50]. Сейчас считается, что эта компонента динамики сольватации, ранее не наблюдаемая в экспериментах из-за проблем с временным разрешением, важна для ряда физических систем.

В марковском приближении ($\eta(t) = \gamma\delta(t)$) уравнение Ланжевена полностью игнорирует зависящие от времени аспекты $\eta(t)$, предполагая, что они быстрые по сравнению с временным масштабом скорости $\dot{z}(t)$, так что все трение действует мгновенно. Хотя в этом приближении инерция сохраняется, на практике гауссова составляющая $\Delta(t)$ в значительной степени подавляется мгновенным действием суммарного трения. Дальнейшим и более частным приближением было бы предположить, что $\dot{z}(t)$ изменяется быстро по сравнению с самим $z(t)$ таким образом, что «потенциальные» силы и силы трения сокращаются в уравнении (2), так что результирующее ускорение незначительно и его можно игнорировать; теперь нет никаких инерционных эффектов. Это сильно затухающий диффузионный предел, в котором $\Delta(t)$ затухает экспоненциально (9). Таким образом, возникает необходимость более детального анализа функции памяти в обобщенном уравнении Ланжевена, так как она имеет непосредственную связь с наблюдаемой релаксацией.

В начале восьмидесятых Леггеттом А. и Калдеиром А. был предложен способ описания квантовой диссипативной динамики в рамках обобщенного уравнения Ланжевена [12; 21; 61]. Начиная с гамильтониана некоторой избранной степени свободы (в частном случае – координаты реакции), связанной с термостатом из гармонических осцилляторов, они открыли новый путь для трактовки решения уравнения Ланжевена и его диссипативного ядра имеющего смысл функции памяти. Общность подхода позволяет рассматривать как квантовые, так и классические степени свободы систем.

Согласно недавнему теоретическому подходу [56], точное решение обобщенного уравнения Ланжевена для нормированной автокорреляционной функции классической системы многих тел может быть выражено как бесконечная сумма экспоненциальных (действительных и/или комплексных) функций как

$$\Delta(t) = \sum_j^{\infty} A_j e^{\omega_j t}, \quad (13)$$

где A_j и ω_j — амплитуды и частоты мод. Информация о связи этих собственных мод с каналами релаксации в системе содержится в диссипативном ядре, явный вид которого задается подобранной специальным образом либо полученной из моделирования молекулярной динамики спектральной плотностью.

В общем, использование обобщенного уравнения Ланжевена для оценки вкладов и времен различных каналов релаксации предполагает получение зависимости от времени некоторой эволюционирующей к новому положению равновесия наблюдаемой величины (в частности, динамику несущей частоты или первого момента спектра флуоресценции) с последующей аппроксимацией полученной кривой путем подбора параметров в ядре трения, представленном суммой затухающих экспонент или более общих функций. Так, например, использование ядра в виде функции Миттега-Леффлера [60] позволяет воспроизводить все распространенные типы релаксации.

Тем не менее, в спектрах флуоресценции фотовозбужденного красителя, находящегося в жидкой полярной среде, содержится информация о множестве конкурирующих процессов, которые сложно идентифицировать и оценить, используя лишь обобщенное уравнение Ланжевена. Этой проблемой была мотивирована недавняя работа [1; 2; 54], в которой представлена модель, учитывающая параметры возбуждающего и стробирующего лазерных импульсов и которая позволяет оценивать важные стационарные энергетические и релаксационные переменные, в частности времена релаксации мод растворителя и внутримолекулярных колебаний флуорофора.

1.1. Новый теоретический подход

Модель, представленная в работах [1; 2; 54], базируется на предложенном ранее [21; 61] способе представления гамильтониана открытой квантовой системы, но вместо построения обобщенного уравнения Ланжевена для координаты реакции записывается решение уравнения фон Неймана для двухуровневой системы в рамках теории возмущения по оператору взаимодействия электронной подсистемы с электрическим полем возбуждающего импульса. Методика подразумевает решение систем дифференциальных уравнений со слагаемыми, содержащими интегралы, что при анализе экспериментальных данных требует существенных временных затрат при выполнении расчетов. С другой стороны, модель учитывает переходы между колебательными подуровнями внутримолекулярных мод растворенного вещества, а также релаксацию растворителя, что позволяет весьма точно воспроизводить как форму, так и динамику спектра флуоресценции [54]. Также, учет высокочастотных внутримолекулярных колебаний играет важную роль при построении моделей нарушения симметрии в возбужденных квадрупольных молекулах [5].

В некоторых случаях учитываемая в модели информация избыточна. Такое происходит, когда экспериментальные данные не позволяют однозначно идентифицировать

проявление в спектре внутримолекулярных колебаний растворенной молекулы. Также в ряде приложений достаточно использовать информацию, содержащуюся только в зависящем от времени положении первого спектрального момента

$$M_1(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega I(\omega, t) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega, t) d\omega}. \quad (14)$$

Здесь $I(\omega, t)$ определяет нормированную интенсивность флуоресценции [2; 54] на частоте ω в момент времени t :

$$I(\omega, t) = \omega^3 Z^{-1} \int_{-\infty}^t \sigma_e^{-1}(t - \tau) \Phi(\hbar\omega + E, t - \tau) d\tau, \quad (15)$$

$$\Phi(y, t) = \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 \tilde{\omega}^2}{\varepsilon} - \frac{2\tau^2}{\tau_e^2} - \frac{(U - \hbar\tilde{\omega}Q)^2}{2\sigma_e^2} \right\},$$

$$Z = \tau_e \pi \sqrt{\varepsilon/\sigma} \exp \{ -U^2/\sigma \},$$

$$\sigma_e^2(t) = \varepsilon/2 (1 - Q^2(t)) + \hbar^2 \tau_e^{-2},$$

$$\sigma = 2\sigma_e^2(\infty) = \varepsilon + 2\hbar^2 \tau_e^{-2},$$

$$\hbar\tilde{\omega}(t) = y - 2E_r Q(t),$$

где $\varepsilon = 4E_r k_B T$; $U = \hbar\omega_e + \Delta G - E_r$; $E = \Delta G + E_r$. Здесь k_B — постоянная Больцмана; \hbar — редуцированная постоянная Планка (в работе используется натуральная система единиц, в которой $\hbar = 1$); T — температура среды; $y = \hbar\omega + E$ — координата реакции; τ_e и ω_e — длительность и частота импульса накачки («excitation»); ΔG — разность между энергетическими уровнями основного и возбужденного состояний электронной подсистемы флуорофора; E_r — суммарная энергия реорганизации среды и внутримолекулярных колебаний. Функция $Q(t)$ содержит в себе информацию о релаксации среды и классических внутримолекулярных колебаний. Она задается аналогично диссипативному ядру $\eta(t)$ обобщенного уравнения Ланжевена посредством выбора спектральной плотности. Для данного этапа исследования ограничимся видом:

$$Q(t) = w_1 \exp \left(-\frac{t^2}{\tau_1^2} \right) + w_2 \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) + w_3 \exp(-\gamma t) \left(\cos \Omega t + \frac{\gamma}{\Omega} \sin \Omega t \right), \quad (16)$$

$$\Omega = \sqrt{\Omega_r^2 - \gamma^2}, \quad (17)$$

где весовые коэффициенты $w_1 + w_2 + w_3 = 1$ определяют вклад каждой моды в общую энергию реорганизации; τ_1 и τ_2 — характерные времена релаксации, связанные с инерционными и диффузионными процессами в растворителе соответственно, а γ и Ω_r — коэффициент затухания и резонансная частота классического внутримолекулярного колебания. Установление детальной связи $Q(t)$, $\eta(t)$ и $\Delta(t)$ требует отдельного тщательного обсуждения, что выходит за рамки данной работы.

Как нетрудно заметить, выражение (14) подразумевает решение двойных интегралов. В работе [2], посвященной проявлению низкочастотных внутримолекулярных

колебаний в динамике сольватации, строилась динамика спектра в заданном частотном окне с помощью выражения (15), а затем определялось положение максимума (частота) на каждом временном шаге. В ряде случаев динамика максимума спектра не совпадает с поведением первого момента, особенно на ранних этапах релаксации. И хотя нахождение максимума может быть проще с вычислительной точки зрения (скорость и точность поиска максимума можно улучшить с использованием численных методов минимизации), определение первого момента предпочтительнее. Это возможно осуществить полностью аналитическим способом.

Для этого подынтегральное выражение в (15) можно представить в форме:

$$\begin{aligned}\phi(\omega, t, \tau) &= \exp \{-Ay^2 + \beta y - \xi\} = \exp \{-A\omega^2 - B\omega - C\}, & (18) \\ A &= \frac{1}{\varepsilon} + \frac{Q^2}{2\sigma_e^2}, \\ B &= 2AE - \beta, \\ C &= AE^2 - \beta E + \xi, \\ \beta &= \frac{4E_r Q}{\varepsilon} + \frac{Q(U + 2E_r Q^2)}{\sigma_e^2}, \\ \xi &= \frac{(U + 2E_r Q^2)^2}{2\sigma_e^2} + \frac{4E_r^2 Q^2}{\varepsilon} + \frac{2\tau^2}{\tau_e^2}.\end{aligned}$$

Воспользовавшись теоремой Фубини — Тонелли и поменяв порядок интегрирования, запишем выражение для динамики первого момента как частное $M_1(t) = F_1(t)/F_2(t)$, где:

$$F_{1,2}(t) = \int_{-\infty}^t \sigma_e^{-1}(t - \tau) \Phi_{1,2}(t - \tau, \tau) d\tau, \quad (19)$$

$$\begin{aligned}\Phi_1(t, \tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} \omega^4 \phi(\omega, t, \tau) d\omega = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{16} A^{-9/2} (12A^2 + 12AB^2 + B^4) \exp \left\{ \frac{B^2}{4A} - C \right\}, & (20)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_2(t, \tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} \omega^3 \phi(\omega, t, \tau) d\omega = \\ &= -\frac{\sqrt{\pi}}{8} A^{-7/2} B (6A + B^2) \exp \left\{ \frac{B^2}{4A} - C \right\}. & (21)\end{aligned}$$

Интегралы в $\Phi_{1,2}$ легко берутся с использованием известного решения интеграла Гаусса — Пуассона и формулы Лейбница. Выполнив ряд преобразований, нетрудно получить:

$$F_1(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{16} \int_{-\infty}^t (3G^2 + 6GD^2 + D^4) \exp \left\{ -\frac{2\tau^2}{\tau_e^2} \right\} d\tau, \quad (22)$$

$$F_2(t) = -\frac{\sqrt{\pi}}{8} \int_{-\infty}^t D (3G + D^2) \exp \left\{ -\frac{2\tau^2}{\tau_e^2} \right\} d\tau, \quad (23)$$

$$G(t) = \varepsilon (2 - \kappa Q(t)^2),$$

$$D(t) = B/A = 2E - WQ(t),$$

где $W = 4E_r + \kappa U$, $\kappa = 2\varepsilon/\sigma$.

Данные интегралы можно решать, используя численные методы и, в принципе, этот способ нахождения зависимости от времени первого момента уже быстрее предложенного ранее, и он применим для произвольной функции $Q(t)$. К тому же, как числитель $F_1(t)$, так и знаменатель $F_2(t)$ в функции $M_1(t)$ определены на одном временном интервале, их можно вычислять одновременно, передавая их в имплементацию метода численного интегрирования парой. С другой стороны, в случае учета низкочастотных колебаний следует соблюдать осторожность, так как для большинства методов численного интегрирования осциллирующее подынтегральное выражение приводит к быстрому росту ошибки. Дальнейшие преобразования помогают избежать этих проблем. Представим выражения (22) и (23) в виде полиномов:

$$F_1(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{16} \int_{-\infty}^t \left(\sum_{n=0}^4 p_n Q(t - \tau)^n \right) \exp \left\{ -\frac{2\tau^2}{\tau_e^2} \right\} d\tau, \quad (24)$$

$$F_2(t) = -\frac{\sqrt{\pi}}{8} \int_{-\infty}^t \left(\sum_{n=0}^3 q_n Q(t - \tau)^n \right) \exp \left\{ -\frac{2\tau^2}{\tau_e^2} \right\} d\tau, \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} K &= 3\kappa\varepsilon - W^2, & L &= 2E^2 + \varepsilon, \\ p_0 &= 4(L^2 + 2\varepsilon(L + 2E^2)), & q_0 &= 4E(L + 2\varepsilon), \\ p_1 &= -16EW(L + 2\varepsilon), & q_1 &= -6WL, \\ p_2 &= -4L(K - 2L^2), & q_2 &= -2E(K - 2W^2), \\ p_3 &= 8EWK, & q_3 &= KW, \\ p_4 &= K^2 - 6\kappa^2\varepsilon^2. \end{aligned}$$

Функция $Q(t)$ представима в виде четырех слагаемых, содержащих экспоненты:

$$\begin{aligned} Q(t) &= Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = \\ &= w_1 \exp \left(\frac{-t^2}{\tau_1^2} \right) + w_2 \exp \left(\frac{-t}{\tau_2} \right) + \\ &+ \frac{w_3}{2} \exp(\gamma t) \left\{ \left(1 + \frac{i\gamma}{\Omega} \right) \exp(-i\Omega t) + \left(1 - \frac{i\gamma}{\Omega} \right) \exp(i\Omega t) \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Тогда, воспользовавшись мультиномиальной теоремой, решим полученные интегралы в терминах дополнительной функции ошибок:

$$P(t, N) = \int_{-\infty}^t Q^N(t - \tau) \exp \left\{ -\frac{2\tau^2}{\tau_e^2} \right\} d\tau = \quad (27)$$

$$= \sum_{k+l+m+n=N} \frac{N!}{k!!l!!m!!n!!} \Xi(t, k, l, m, n), \quad (28)$$

где

$$\begin{aligned} \Xi(t, k, l, m, n) &= \int_{-\infty}^t Q_1^k Q_2^l Q_3^m Q_4^n \exp \left\{ -\frac{2\tau^2}{\tau_e^2} \right\} d\tau = \\ &= w_N \int_{-\infty}^t \exp \{ -a\tau^2 - b(t - \tau) - c(t - \tau)^2 \} d\tau = \\ &= \frac{1}{2} w_N \sqrt{\frac{\pi}{a+c}} \exp \left\{ \frac{b^2 - 4abt - 4act^2}{4(a+c)} \right\} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{b - 2at}{2\sqrt{a+c}} \right\}. \end{aligned} \quad (29)$$

И, таким образом, выражение для динамики первого момента имеет вид:

$$M_1(t) = -\frac{1}{2} \frac{\sum_{N=0}^4 p_N P(t, N)}{\sum_{N=0}^3 q_N P(t, N)}, \quad (30)$$

$$a = 2/\tau_e^2,$$

$$c(k) = k/\tau_1,$$

$$b(m, n) = (m + n)\gamma + i\Omega(m - n) + l/\tau_2,$$

$$w_N(k, l, m, n) = w_1^k w_2^l (w_3/2)^{m+n} (1 + i\gamma/\Omega)^m (1 - i\gamma/\Omega)^n.$$

Выражение (30) является точным решением для (14) и (15). В результате, построение $M_1(t)$ сводится к многократному вызову функции `erfc`, доступной во множестве вычислительных программных пакетов. Число слагаемых в (27) определяется как число различных мультимножеств мощности m , состоящих из элементов, выбранных из множества мощности N , и может быть вычислено как биномиальный коэффициент C_{m-1}^{N+m-1} , где в нашем случае $m = 4$ количество слагаемых в $Q(t)$. Например, в $P(t, 4)$ будет 35 слагаемых, а в $P(t, 3)$ – 20. Это нужно иметь ввиду при попытке обобщить $Q(t)$ на большее количество мод, хотя для многих растворителей достаточно использовать три моды [24; 54].

2. Результаты и обсуждение

На рисунках 1–3 представлена динамика первого спектрального момента в зависимости от различных параметров. Аргументы по умолчанию для всех графиков: $\tau_e = 0, 1$ пс, $\hbar\omega_e = 3$ эВ, $\Delta G = -2, 5$ эВ, $E_r = 0, 2$ эВ, $\tau_1 = 1$ пс, $\tau_2 = 2$ пс, $\hbar\gamma = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ, $\hbar\Omega_r = 0, 01$ эВ и $w_i = (0, 3, 0, 3, 0, 4)$.

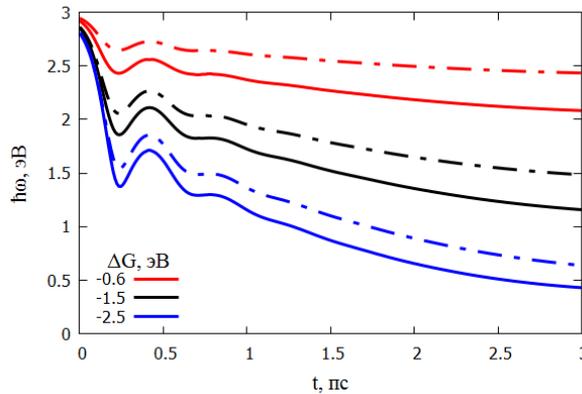


Рис. 1. Зависимость положения несущей частоты от времени.
 $E_r = 0, 5$ эВ – сплошные линии, $E_r = 0, 1$ эВ – штрих-пунктирные линии

На рисунке 1 проиллюстрировано влияние энергетического зазора ΔG и суммарной энергии реорганизации E_r на зависящее от времени положение несущей частоты. Эти параметры коррелируют с полярностью среды [1; 54], и, как видно, с ростом полярности и, следовательно, параметров $|\Delta G|$ и E_r , все сильнее проявляется батохромный сдвиг, а также явственнее проступает осцилляция первого момента, что дает информацию о характеристиках затухающей внутримолекулярной моды.

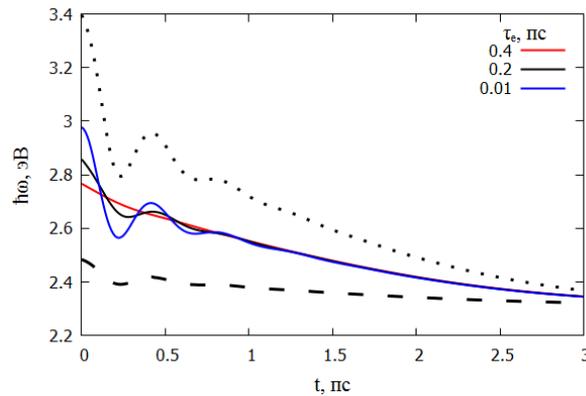


Рис. 2. Зависимость положения несущей частоты от времени.

$\hbar\omega_e = 3$ эВ — сплошные линии;

$\hbar\omega_e = 3,5$ эВ, $\tau_e = 0,2$ пс — пунктирная линия;

$\hbar\omega_e = 2,5$ эВ, $\tau_e = 0,2$ пс — штриховая линия

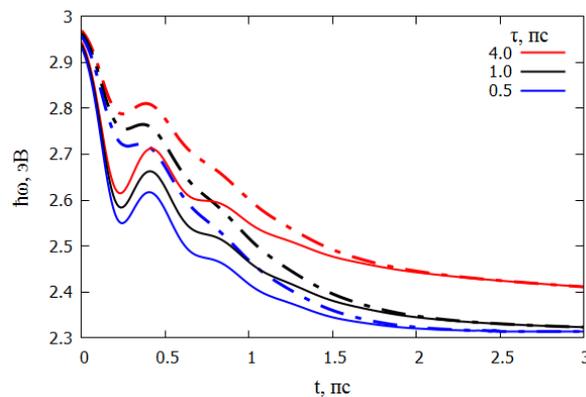


Рис. 3. Зависимость положения несущей частоты от времени.

$w_i = (0, 3; 0, 3; 0, 4)$ — сплошные линии;

$w_i = (0, 5; 0, 3; 0, 2)$ — штрих-пунктирные линии

На рисунке 2 показано влияние на динамику сольватации параметров имеющего гауссову форму импульса накачки. Изменение частоты возбуждения ω_e изображено черными линиями различных типов. Примечательно, что чем больше энергия возбуждающего импульса, тем менее положение несущей частоты спектра $M_1(t=0)$ совпадает с ω_e (в случае $\hbar\omega_e = 3,5$ эВ разница составляет 0,1 эВ), но при этом сильнее проявляется внутримолекулярная колебательная мода. Действительно, возбуждение некоторых молекул в ультрафиолетовом диапазоне позволяет наблюдать колебательное поведение в сольватационной динамике первого момента [6]. Влияние длительности воздействия импульса накачки τ_e обсуждалось в [2]. Там было показано, что чем более лазерный импульс делокализован по времени, тем меньше шансов наблюдать колебательное поведение в динамике релаксации.

Графики на рисунке 3 иллюстрируют влияние вклада каждого типа мод на проявление внутримолекулярного колебания в динамике сольватации. Сплошные линии соответствуют почти равному вкладу с предпочтением к моде, ответственной за релаксацию

внутримолекулярного колебания, а штрихпунктирные линии показывают более типичный случай, когда гауссов и экспоненциальный спад имеют большую долю в энергии реорганизации. Такое поведение весьма ожидаемо, так как инерция в отклике во время действия лазерного импульса и диффузионные процессы во время релаксации конкурируют и даже подавляют процессы, происходящие в молекуле флуорофора. Также линиями разного цвета показаны случаи с разной длительностью экспоненциальной релаксации (τ_2), что характерно для веществ с разной полярностью и вязкостью. Время гауссова экспоненциального спада (τ_1) не варьировалось, так как эта ответственная за начальные инерционные процессы мода является самой быстрой [1] и не превышает 1 пс.

Выводы

В данной работе предложен теоретический подход для анализа динамики сольватации фотовозбужденных молекул в полярной среде. Полностью аналитическим способом построено выражение для динамики первого спектрального момента. Данная модель, в отличие от распространенных методик, основанных на решении обобщенного уравнения Ланжевена или на использовании тривиальной мультимодальной функции релаксации, позволяет учитывать влияние характеристик возбуждающего импульса и связанных с реорганизацией полярных сред параметров, получаемых из анализа стационарных спектров поглощения и излучения. По сравнению с предыдущими результатами [2] текущая реализация повысила скорость вычисления динамики первого момента на несколько порядков (до сотых долей секунды на ноутбуке базовой архитектуры), что позволит использовать данную методику для анализа и аппроксимации экспериментальных данных. Также предложенные выражения могут быть легко обобщены для использования функции релаксации с варьируемым количеством мод и для учета релаксации высокочастотных внутримолекулярных колебаний. Весь использованный код опубликован на github [66].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермоленко, И. П. Определение релаксационных характеристик растворителей по нестационарным спектрам флуоресценции: роль длительности стробирующего импульса / И. П. Ермоленко, В. А. Михайлова, А. И. Иванов // Оптика и спектроскопия. — 2022. — Т. 130, № 10. — С. 1499–1505. — DOI: 10.21883/OS.2022.10.53619.3924-22
2. Ермоленко, И. П. Проявление внутримолекулярных колебаний в спектрах флуоресценции молекул в полярных средах / И. П. Ермоленко, В. А. Михайлова, А. И. Иванов // Известия Уфимского научного центра РАН. — 2021. — № 1. — С. 27–32. — DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-27-32
3. Ермоленко, И. П. Ускоренный расчет интегралов в теории нетермического переноса электрона / И. П. Ермоленко, Р. Г. Федун // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2018. — Т. 21, № 3. — С. 48–57. — DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2018.3.5
4. Махмадбегов, Р. С. Исследование диэлектрических свойств водного раствора иодида лития с учетом обобщенной потенциальной энергии взаимодействия / Р. С. Махмадбегов // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2023. — Т. 26, № 1. — С. 75–88. — DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2023.1.6
5. Сипливый, Н. Б. Особенности электронного строения возбужденных квадрупольных молекул в неполярных растворителях / Н. Б. Сипливый, А. М. Иванов // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2021. — Т. 24, № 2. —

C. 68–84. — DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2021.2.6

6. A Femtosecond Fluorescence Study of Vibrational Relaxation and Cooling Dynamics of UV Dyes / O. Braem, T. J. Penfold, A. Cannizzo, M. Chergui // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 14. — P. 3513–3519. — DOI: 10.1039/c2cp23167k

7. An Ab Initio Microscope: Molecular Contributions to the Femtosecond Time-Dependent Fluorescence Shift of a Reichardt-Type Dye / C. Allolio, M. Sajadi, N. P. Ernsting, D. Sebastiani // *Angew. Chem., Int. Ed.* — 2013. — Vol. 6. — P. 1813–1816. — DOI: 10.1002/anie.201204532

8. Bagchi, B. Solvation Dynamics in Dipolar Liquids / B. Bagchi, B. Jana // *Chem. Soc. Rev.* — 2010. — Vol. 39. — P. 1936–1954. — DOI: 10.1039/B902048A

9. Broad-Band Pump-Probe Spectroscopy Quantifies Ultrafast Solvation Dynamics of Proteins and Molecules / C. C. Jumper, P. C. Arpin, D. B. Turner, S. D. McClure, S. Rafiq, J. C. Dean, J. A. Cina, P. A. Kovac, T. Mirkovic, G. D. Scholes // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2016. — Vol. 7. — P. 4722–4731. — DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b02237

10. Bruehl, M. Dielectric friction and solvation dynamics: a molecular dynamics study / M. Bruehl, J. T. Hynes // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96. — P. 4068–4074. — DOI: 10.1021/j100189a028

11. Burghardt, I. On the Dissociation of Aromatic Radical Anions in Solution. II. Reaction Path and Rate Constant Analysis / I. Burghardt, D. Laage, J. T. Hynes // *J. Phys. Chem. A.* — 2003. — Vol. 107. — P. 11292–11306. — DOI: 10.1021/jp035638m

12. Caldeira, A. O. Path integral approach to quantum Brownian motion / A. O. Caldeira, A. J. Leggett // *Physica A.* — 1983. — Vol. 121. — P. 587. — DOI: 10.1016/0378-4371(83)90013-4

13. Calero, C. Self-thermophoresis at the nanoscale using light induced solvation dynamics / C. Calero, E. L. Sibert, R. Rey // *Nanoscale.* — 2020. — Vol. 12. — P. 7557–7562. — DOI: 10.1039/D0NR01169J

14. Carter, E. A. Solvation dynamics for an ion pair in a polar solvent: Time-dependent fluorescence and photochemical charge transfer / E. A. Carter, J. T. Hynes // *J. Chem. Phys.* — 1991. — Vol. 94. — P. 5961–5979. — DOI: 10.1063/1.460431

15. Castner, E. W. Solvent dynamics derived from optical Kerr effect, dielectric dispersion, and timeresolved stokes shift measurements: an empirical comparison / E. W. Castner, M. Maroncelli // *J. Mol. Liq.* — 1998. — Vol. 77. — P. 1–36. — DOI: 10.1016/S0167-7322(98)00066-X

16. Cho, M. Electron Transfer and Solvent Dynamics in Two- and Three-State Systems / M. Cho, G. R. Fleming // *Adv. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 107. — P. 311–370.

17. Chong, S.-H. Mode-coupling theory for molecular liquids based on the interaction-site model / S.-H. Chong, F. Hirata // *Phys. Rev. E.* — 1998. — Vol. 58. — P. 6188. — DOI: 10.1103/PhysRevE.58.6188

18. Conductivity and Solvation Dynamics in Ionic Liquids / X. X. Zhang, M. Liang, N. P. Ernsting, M. Maroncelli // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2013. — Vol. 4. — P. 1205–1210. — DOI: 10.1021/jz400359r

19. DNA Solvation Dynamics / S. Mukherjee, S. Mondal, S. Acharya, B. Bagchi // *J. Phys. Chem. B.* — 2018. — Vol. 122. — P. 11743–11761. — DOI: 10.1021/acs.jpccb.8b08140

20. Dynamical and Environmental Effects on the Optical Properties of an Heteroleptic Ru(II)-Polypyridine Complex: A Multilevel Approach Combining Accurate Ground and Excited State QM-Derived Force Fields, MD and TD-DFT / G. Prampolini, F. Ingrosso, A. Segalina, S. Caramori, P. Foggi, M. Pastore // *J. Chem. Theor. Comp.* — 2019. — Vol. 15. — P. 529–545. — DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01031

21. Dynamics of the dissipative two-state system / A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, P. A. Fisher, A. Garg, W. Zwerger // *Rev. Mod. Phys.* — 1987. — Vol. 1. — P. 59. — DOI: 10.1103/RevModPhys.59.1

22. Femtosecond Solvation Dynamics in Water / R. J. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, M. Maroncelli // *Nature.* — 1994. — Vol. 369. — P. 471–473. — DOI: 10.1038/369471a0

23. Fleming, G. R. Chromophore-Solvent Dynamics / G. R. Fleming, M. H. Cho // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 1996. — Vol. 47. — P. 109–134. — DOI: 10.1146/annurev.physchem.47.1.109
24. Full relaxation dynamics recovery from ultrafast fluorescence experiments by means of the stochastic model: Does the solvent response dynamics depend on the fluorophore nature? / A. E. Nazarov, A. I. Ivanov, A. Rosspeintner, G. Angulo // *J. Mol. Liq.* — 2022. — Vol. 360. — P. 119387. — DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119387
25. Golosov, A. A. Probing Polar Solvation Dynamics in Proteins: A Molecular Dynamics Simulation Analysis / A. A. Golosov, M. Karplus // *J. Phys. Chem. B.* — 2007. — Vol. 111. — P. 1482–1490. — DOI: 10.1021/jp065493u
26. Grote, R. F. The Stable States Picture of Chemical Reactions.II. Rate Constants for Condensed and Gas Phase Reaction Models / R. F. Grote, J. T. Hynes // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 73. — P. 2715–2732. — DOI: 10.1063/1.440485
27. Halle, B. Does the Dynamic Stokes Shift Report on Slow Protein Hydration Dynamics? / B. Halle, L. Nilsson // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — Vol. 113. — P. 8210–8213. — DOI: 10.1021/jp9027589
28. Hirata, F. Interaction-site representation of the Smoluchowski-Vlasov equation: The space-time correlation functions in a molecular liquid / F. Hirata // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 96. — P. 4619–4624. — DOI: 10.1063/1.462797
29. How good is the generalized Langevin equation to describe the dynamics of photo-induced electron transfer in fluid solution? / G. Angulo, J. Jedrak, A. Ochab-Marcinek, P. Pasitsuparoad, C. Radzewicz, P. Wnuk, A. Rosspeintner // *J. Chem. Phys.* — 2017. — Vol. 146. — P. 244505. — DOI: 10.1063/1.4990044
30. Hynes, J. T. Outer-sphere electron-transfer reactions and frequency-dependent friction / J. T. Hynes // *J. Phys. Chem.* — 1986. — Vol. 90. — P. 3701–3706. — DOI: 10.1021/j100407a044
31. Importance of fast solvent relaxation components to electron-transfer rates: comparisons between barriercrossing frequencies and subpicosecond time-resolved solvation dynamics / M. J. Weaver, G. E. McManis, J. Wlodzimiez, P. F. Barbara // *J. Phys. Chem.* — 1990. — Vol. 94. — P. 1715–1719. — DOI: 10.1021/j100368a001
32. Kasahara, K. A theory of diffusion controlled reactions in polyatomic molecule system / K. Kasahara, H. Sato // *J. Chem. Phys.* — 2016. — Vol. 145. — P. 194502. — DOI: 10.1063/1.4967400
33. Kobrak, M. N. Characterization of the Solvation Dynamics of a Room-Temperature Ionic Liquid via Molecular Dynamics Simulation / M. N. Kobrak // *J. Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 125. — P. 064502. — DOI: 10.1063/1.2227026
34. Kubo, R. The fluctuation-dissipation theorem / R. Kubo // *Rep. Prog. Phys.* — 1966. — Vol. 29. — P. 255. — DOI: 10.1088/0034-4885/29/1/306
35. Malhado, J. Dynamical Friction Effects on the Photoisomerization of a Model Protonated Schiff Base in Solution / J. Malhado, R. Spezia, J. T. Hynes // *J. Phys. Chem. A.* — 2011. — Vol. 115. — P. 3720–3735. — DOI: 10.1021/jp106096m
36. Marx, D. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods* / D. Marx, J. Hutter. — Cambridge : Cambridge University Press, 2009. — 578 p.
37. Molecular Dynamics Simulation of Solvation Dynamics in Methanol-Water Mixtures / M. Horng, J. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, M. S. Skaf, B. M. Ladanyi // *J. Phys. Chem.* — 1996. — Vol. 100. — P. 18258–18268. — DOI: 10.1021/jp961634o
38. Nandi, N. Dielectric Relaxation and Solvation Dynamics of Water in Complex Chemical and Biological Systems / N. Nandi, K. Bhattacharyya, B. Bagchi // *Chem. Rev.* — 2000. — Vol. 100. — P. 2013–2045. — DOI: 10.1021/cr980127v
39. Nazarov, A. E. Principles of modeling the fluorescence spectral dynamics of dye molecules in solutions / A. E. Nazarov, A. I. Ivanov // *Comp. Phys. Comm.* — 2022. — Vol. 270. — P. 108178. — DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108178
40. Nilsson, L. Molecular origin of time-dependent fluorescence shifts in proteins

- / L. Nilsson, B. Halle // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. — 2005. — Vol. 102. — P. 13867–13872. — DOI: 10.1073/pnas.0504181102
41. Origin of Slow Solvation Dynamics in DNA: DAPI in Minor Groove of Dickerson-Drew DNA / D. Sardana, K. Yadav, H. Shweta, N. S. Clovis, P. Alam, S. Sen // J. Phys. Chem. B. — 2019. — Vol. 123. — P. 10202–10216. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b09275
42. Raineri, F. O. The power law aspect of solvation dynamics, based on the convolutionless generalized Langevin equation / F. O. Raineri, H. L. Friedman // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 101. — P. 6111–6115. — DOI: 10.1063/1.467326
43. Rasaiah, J. C. Computer Simulation Studies of the Structure and Dynamics of Ions and NonPolar Solutes in Water / J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. — 2001. — Vol. 359. — P. 1545–1574. — DOI: 10.1098/rsta.2001.0865
44. Remsing, R. C. Solvation dynamics in water confined within layered manganese dioxide / R. C. Remsing, M. L. Klein // Chem. Phys. Lett. — 2017. — Vol. 683. — P. 478–482. — DOI: 10.1016/j.cplett.2017.02.082
45. Rey, R. Solvation Dynamics in Water. 4. On the Initial Regime of Solvation Relaxation / R. Rey, J. T. Hynes // J. Chem. Phys. B. — 2020. — Vol. 124. — P. 7668–7681. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05706
46. Smith, B. B. Well and barrier dynamics and electron transfer rates. A molecular dynamics study / B. B. Smith, A. Staib, J. T. Hynes // Chem. Phys. — 1993. — Vol. 176. — P. 521–537. — DOI: 10.1016/0301-0104(93)
47. Solution Structure and Ultrafast Vibrational Relaxation of the PtPOP Complex Revealed by Delta SCFQM/MM Direct Dynamics Simulations / G. Levi, M. Papai, N. E. Henriksen, A. O. Dohn, K. B. Moller // J. Phys. Chem. C. — 2018. — Vol. 122. — P. 7100–7119. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00301
48. Solvation dynamics on the diffusion timescale elucidated using energy-represented dynamics theory / K. Okita, N. Ito, H. Umakoshi, K. Kasahara, N. Matubayasi // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2024. — Vol. 26. — P. 12852–12861. — DOI: 10.1039/D4CP00235K
49. Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 C / S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, S. H. Lee // J. Phys. Chem. B. — 1998. — Vol. 102. — P. 4193–4204. — DOI: 10.1021/jp980642x
50. Stratt, R. M. Nonreactive Dynamics in Solution: The Emerging View of Solvation Dynamics and Vibrational Relaxation / R. M. Stratt, M. Maroncelli // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P. 12981–12996. — DOI: 10.1021/jp9608483
51. Stratt, R. M. The short-time dynamics of solvation / R. M. Stratt, M. Cho // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 100. — P. 6700–6708. — DOI: 10.1063/1.467030
52. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics Coumarin 153 Revisited / M. Horng, J. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli // J. Phys. Chem. — 1995. — Vol. 99. — P. 17311–17337. — DOI: 10.1021/j100048a004
53. Terranova, Z. L. Decompositions of Solvent Response Functions in Ionic Liquids: A Direct Comparison of Equilibrium and Nonequilibrium Methodologies / Z. L. Terranova, S. A. Corcelli // J. Phys. Chem. B. — 2018. — Vol. 122. — P. 6823–6828. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04235
54. Theory of fluorescence spectrum dynamics and its application to determining the relaxation characteristics of the solvent and intramolecular vibrations / R. G. Fedunov, I. P. Yermolenko, A. E. Nazarov, A. I. Ivanov, A. Rosspeintner, G. Angulo // J. Mol. Liq. — 2020. — Vol. 298. — P. 112016. — DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112016
55. Stadelmaier, D. Thermal Diffusion of Dilute Polymer Solutions: The Role of Chain Flexibility and the Effective Segment Size / D. Stadelmaier, W. Kohler // Macromolecules. — 2009. — Vol. 42. — P. 9147–9152. — DOI: 10.1021/ma901794k
56. Time dependence of the velocity autocorrelation function of a fluid: An eigenmode analysis of dynamical processes / S. Bellissima, M. Neumann, E. Guarini, U. Bafile, F. Barocchi // Phys. Rev. E. — 2015. — Vol. 92. — P. 042166. — DOI: 10.1103/PhysRevE.92.042166
57. Ultrafast Dielectric Response of Proteins from Dynamics Stokes Shifting of Coumarin

in Calmodulin / P. Changenet-Barret, C. T. Choma, E. F. Gooding, W. F. DeGrado, R. M. Hochstrasser // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104. — P. 9322–9329. — DOI: 10.1021/jp001634v

58. Understanding THz and IR Signals beneath Time-Resolved Fluorescence from Excited-State Ab Initio Dynamics / A. Petrone, G. Donati, P. Caruso, N. Rega // *J. Am. Chem. Soc.* — 2014. — Vol. 136. — P. 14866–14874. — DOI: 10.1021/ja507518k

59. Van der Zwan, G. Time-dependent Fluorescence Solvent Shifts, Dielectric Friction, and Nonequilibrium Solvation in Polar Solvents / G. Van der Zwan, J. T. Hynes // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89. — P. 4181–4188. — DOI: 10.1021/j100266a008

60. Vinales, A. D. Anomalous Diffusion Induced by a Mittag-Leffler Correlated Noise / A. D. Vinales, M. A. Desposito // *Phys. Rev. E.* — 2007. — Vol. 75. — P. 042102. — DOI: 10.1103/PhysRevE.75.042102

61. Weiss, U. Quantum Dissipative Systems / U. Weiss. — Singapore : World Scientific, 3rd ed., Series in Modern Condensed Matter Physics, 2008. — 588 p.

62. Yamaguchi, T. Interaction-site Model Description of the Reorientational Relaxation of Molecular Liquids: Incorporation of the Interaxial Coupling into the site-site Generalized Langevin/Mode-coupling Theory / T. Yamaguchi, F. Hirata // *J. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 117. — P. 2216–2224. — DOI: 10.1063/1.1488586

63. Yamaguchi, T. Solvation Dynamics in Electronically Polarizable Solvents: Theoretical Treatment Using Solvent-polarizable Three-dimensional Reference Interaction-site Model Theory Combined with Time-dependent Density Functional Theory / T. Yamaguchi, N. Yoshida // *J. Chem. Phys.* — 2021. — Vol. 154. — P. 044504. — DOI: 10.1063/5.0036289

64. Yoshimori, A. Time-Dependent Density Functional Methods and Their Application to Chemical Physics / A. Yoshimori // *J. Theor. Comput. Chem.* — 2004. — Vol. 3. — P. 117–144. — DOI: 10.1142/S0219633604000878

65. Yoshimori, A. Time-Dependent Density Functional Theory Formulated Using the Interaction-Site Model / A. Yoshimori // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2011. — Vol. 80. — P. 034801. — DOI: 10.1143/JPSJ.80.034801

66. код на github. — Электрон. текстовые дан. — Режим доступа: <https://github.com/YermolenkoIgor/RelaxFuns>. — Загл. с экрана.

REFERENCES

1. Ermolenko I.P., Mikhaylova V.A., Ivanov A.I. Opredelenie relaksatsionnykh kharakteristik rastvoriteley po nestatsionarnym spektram fluorestsentsii: rol dlitelnosti strobiruyushchego impulsa [Determination of the Relaxation Characteristics for Solvents From Non-Stationary Spectra: the Role of the Gating Pulse Duration]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 2022, vol. 130, no. 10, pp. 1499-1505. DOI: 10.21883/OS.2022.10.53619.3924-22

2. Ermolenko I.P., Mikhaylova V.A., Ivanov A.I. Proyavlenie vnutrimolekulyarnykh kolebaniy v spektrakh fluorestsentsii molekul v polyarnykh sredakh [Manifestation of Intramolecular Vibrations in the Fluorescence Spectra of Molecules in Polar Media]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2021, no. 1, pp. 27-32. DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-27-32

3. Ermolenko I.P., Fedunov R.G. Uskorennyy raschet integralov v teorii netermicheskogo perenosa elektrona [Accelerated Calculation of Integrals in the Theory of Non-Thermal Electron Transfer]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2018, vol. 21, no. 3, pp. 48-57. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2018.3.5

4. Makhmadbegov R.S. Issledovanie dielektricheskikh svoystv vodnogo rastvora iodida litiya s uchetom obobshchennoy potentsialnoy energii vzaimodeystviya [Investigation of the Dielectric Properties of Aqueous Solution of Lithium Iodide Taking Into Account the Generalized Potential Interaction Energy]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2023, vol. 26, no. 1, pp. 75-88. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2023.1.6

5. Siplivyy N.B., Ivanov A.M. Osobennosti elektronnoy stroeniya vzbuzhdennykh kvadrupolnykh molekul v nepolyarnykh rastvoritelyakh [Features of the Electronic Structure of Excited Quadrupolar Molecules in Non-Polar Solvents]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2021, vol. 24, no. 2, pp. 68-84. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2021.2.6
6. Braem O., Penfold T.J., Cannizzo A., Chergui M. A Femtosecond Fluorescence Study of Vibrational Relaxation and Cooling Dynamics of UV Dyes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, pp. 3513-3519. DOI: 10.1039/c2cp23167k
7. Allolio C., Sajadi M., Ernsting N.P., Sebastiani D. An Ab Initio Microscope: Molecular Contributions to the Femtosecond Time-Dependent Fluorescence Shift of a Reichardt-Type Dye. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, vol. 6, pp. 1813-1816. DOI: 10.1002/anie.201204532
8. Bagchi B., Jana B. Solvation Dynamics in Dipolar Liquids. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, pp. 1936-1954. DOI: 10.1039/B902048A
9. Jumper C.C., Arpin P.C., Turner D.B., McClure S.D., Rafiq S., Dean J.C., Cina J.A., Kovac P.A., Mirkovic T., Scholes G.D. Broad-Band Pump-Probe Spectroscopy Quantifies Ultrafast Solvation Dynamics of Proteins and Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, pp. 4722-4731. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b02237
10. Bruehl M., Hynes J.T. Dielectric Friction and Solvation Dynamics: a Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, pp. 4068-4074. DOI: 10.1021/j100189a028
11. Burghardt I., Laage D., Hynes J.T. On the Dissociation of Aromatic Radical Anions in Solution. II. Reaction Path and Rate Constant Analysis. *J. Phys. Chem. A*, 2003, vol. 107, pp. 11292-11306. DOI: 10.1021/jp035638m
12. Caldeira A.O., Leggett A.J. Path Integral Approach to Quantum Brownian Motion. *Physica A*, 1983, vol. 121, pp. 587. DOI: 10.1016/0378-4371(83)90013-4
13. Calero C., Sibert E.L., Rey R. Self-Thermophoresis at the Nanoscale Using Light Induced Solvation Dynamics. *Nanoscale*, 2020, vol. 12, pp. 7557-7562. DOI: 10.1039/D0NR01169J
14. Carter E.A., Hynes J.T. Solvation Dynamics for an Ion Pair in a Polar Solvent: Time-Dependent Fluorescence and Photochemical Charge Transfer. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, pp. 5961-5979. DOI: 10.1063/1.460431
15. Castner E.W., Maroncelli M. Solvent Dynamics Derived From Optical Kerr Effect, Dielectric Dispersion, and Timeresolved Stokes Shift Measurements: an Empirical Comparison. *J. Mol. Liq.*, 1998, vol. 77, pp. 1-36. DOI: 10.1016/S0167-7322(98)00066-X
16. Cho M., Fleming G.R. Electron Transfer and Solvent Dynamics in Two- and Three-State Systems. *Adv. Chem. Phys.*, 1999, vol. 107, pp. 311-370.
17. Chong S.-H., Hirata F. Mode-Coupling Theory for Molecular Liquids Based on the Interaction-Site Model. *Phys. Rev. E*, 1998, vol. 58, pp. 6188. DOI: 10.1103/PhysRevE.58.6188
18. Zhang X.X., Liang M., Ernsting N.P., Maroncelli M. Conductivity and Solvation Dynamics in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, pp. 1205-1210. DOI: 10.1021/jz400359r
19. Mukherjee S., Mondal S., Acharya S., Bagchi B. DNA Solvation Dynamics. *J. Phys. Chem. B*, 2018, vol. 122, pp. 11743-11761. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08140
20. Prampolini G., Ingrosso F., Segalina A., Caramori S., Foggi P., Pastore M. Dynamical and Environmental Effects on the Optical Properties of an Heteroleptic Ru(II)-Polypyridine Complex: A Multilevel Approach Combining Accurate Ground and Excited State QM-Derived Force Fields, MD and TD-DFT. *J. Chem. Theor. Comp.*, 2019, vol. 15, pp. 529-545. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01031
21. Leggett A.J., Chakravarty S., Dorsey A.T., Fisher P.A., Garg A., Zwerger W. Dynamics of the Dissipative Two-State System. *Rev. Mod. Phys.*, 1987, vol. 1, pp. 59. DOI: 10.1103/RevModPhys.59.1
22. Jimenez R.J., Fleming G.R., Kumar P.V., Maroncelli M. Femtosecond Solvation Dynamics in Water. *Nature*, 1994, vol. 369, pp. 471-473. DOI: 10.1038/369471a0
23. Fleming G.R., Cho M.H. Chromophore-Solvent Dynamics. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1996, vol. 47, pp. 109-134. DOI: 10.1146/annurev.physchem.47.1.109
24. Nazarov A.E., Ivanov A.I., Rosspeintner A., Angulo G. Full Relaxation Dynamics

Recovery From Ultrafast Fluorescence Experiments by Means of the Stochastic Model: Does the Solvent Response Dynamics Depend on the Fluorophore Nature?. *J. Mol. Liq.*, 2022, vol. 360, pp. 119387. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119387

25. Golosov A.A., Karplus M. Probing Polar Solvation Dynamics in Proteins: A Molecular Dynamics Simulation Analysis. *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 1482-1490. DOI: 10.1021/jp065493u

26. Grote R.F., Hynes J.T. The Stable States Picture of Chemical Reactions.II. Rate Constants for Condensed and Gas Phase Reaction Models. *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 73, pp. 2715-2732. DOI: 10.1063/1.440485

27. Halle B., Nilsson L. Does the Dynamic Stokes Shift Report on Slow Protein Hydration Dynamics?. *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, pp. 8210-8213. DOI: 10.1021/jp9027589

28. Hirata F. Interaction-Site Representation of the Smoluchowski-Vlasov Equation: The Space-Time Correlation Functions in a Molecular Liquid. *J. Chem. Phys.*, 1992, vol. 96, pp. 4619-4624. DOI: 10.1063/1.462797

29. Angulo G., Jedrak J., Ochab-Marcinek A., Pasitsuparoad P., Radzewicz C., Wnuk P., Rosspeintner A. How Good Is the Generalized Langevin Equation to Describe the Dynamics of Photo-Induced Electron Transfer in Fluid Solution?. *J. Chem. Phys.*, 2017, vol. 146, pp. 244505. DOI: 10.1063/1.4990044

30. Hynes J.T. Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions and Frequency-Dependent Friction. *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, pp. 3701-3706. DOI: 10.1021/j100407a044

31. Weaver M.J., McManis G.E., Wlodzimierz J., Barbara P.F. Importance of Fast Solvent Relaxation Components to Electron-Transfer Rates: Comparisons Between Barriercrossing Frequencies and Subpicosecond Time-Resolved Solvation Dynamics. *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, pp. 1715-1719. DOI: 10.1021/j100368a001

32. Kasahara K., Sato H. A Theory of Diffusion Controlled Reactions in Polyatomic Molecule System. *J. Chem. Phys.*, 2016, vol. 145, pp. 194502. DOI: 10.1063/1.4967400

33. Kobrak M.N. Characterization of the Solvation Dynamics of a Room-Temperature Ionic Liquid Via Molecular Dynamics Simulation. *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 125, pp. 064502. DOI: 10.1063/1.2227026

34. Kubo R. The Fluctuation-Dissipation Theorem. *Rep. Prog. Phys.*, 1966, vol. 29, pp. 255. DOI: 10.1088/0034-4885/29/1/306

35. Malhado J., Spezia R., Hynes J.T. Dynamical Friction Effects on the Photoisomerization of a Model Protonated Schiff Base in Solution. *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, pp. 3720-3735. DOI: 10.1021/jp106096m

36. Marx D., Hutter J. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge, Cambridge University Press, 2009. 578 p.

37. Horng M., Gardecki J., Papazyan A., Maroncelli M., Skaf M.S., Ladanyi B.M. Molecular Dynamics Simulation of Solvation Dynamics in Methanol-Water Mixtures. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, pp. 18258-18268. DOI: 10.1021/jp961634o

38. Nandi N., Bhattacharyya K., Bagchi B. Dielectric Relaxation and Solvation Dynamics of Water in Complex Chemical and Biological Systems. *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, pp. 2013-2045. DOI: 10.1021/cr980127v

39. Nazarov A.E., Ivanov A.I. Principles of Modeling the Fluorescence Spectral Dynamics of Dye Molecules in Solutions. *Comp. Phys. Comm.*, 2022, vol. 270, pp. 108178. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108178

40. Nilsson L., Halle B. Molecular Origin of Time-Dependent Fluorescence Shifts in Proteins. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, vol. 102, pp. 13867-13872. DOI: 10.1073/pnas.0504181102

41. Sardana D., Yadav K., Shweta H., Clovis N.S., Alam P., Sen S. Origin of Slow Solvation Dynamics in DNA: DAPI in Minor Groove of Dickerson-Drew DNA. *J. Phys. Chem. B.*, 2019, vol. 123, pp. 10202-10216. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b09275

42. Raineri F.O., Friedman H.L. The Power Law Aspect of Solvation Dynamics, Based on the Convolutionless Generalized Langevin Equation. *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 101, pp. 6111-6115. DOI: 10.1063/1.467326

43. Rasaiah J.C., Lynden-Bell R.M. Computer Simulation Studies of the Structure and

Dynamics of Ions and NonPolar Solutes in Water. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2001, vol. 359, pp. 1545-1574. DOI: 10.1098/rsta.2001.0865

44. Remsing R.C., Klein M.L. Solvation Dynamics in Water Confined Within Layered Manganese Dioxide. *Chem. Phys. Lett.*, 2017, vol. 683, pp. 478-482. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.02.082

45. Rey R., Hynes J.T. Solvation Dynamics in Water. 4. On the Initial Regime of Solvation Relaxation. *J. Chem. Phys. B*, 2020, vol. 124, pp. 7668-7681. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05706

46. Smith B.B., Staib A., Hynes J.T. Well and Barrier Dynamics and Electron Transfer Rates. A Molecular Dynamics Study. *Chem. Phys.*, 1993, vol. 176, pp. 521-537. DOI: 10.1016/0301-0104(93)

47. Levi G., Papai M., Henriksen N.E., Dohn A.O., Moller K.B. Solution Structure and Ultrafast Vibrational Relaxation of the PtPOP Complex Revealed by Delta SCFQM/MM Direct Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, pp. 7100-7119. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00301

48. Okita K., Ito N., Umakoshi H., Kasahara K., Matubayasi N. Solvation Dynamics on the Diffusion Timescale Elucidated Using Energy-Represented Dynamics Theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, vol. 26, pp. 12852-12861. DOI: 10.1039/D4CP00235K

49. Koneshan S., Rasaiah J.C., Lynden-Bell R.M., Lee S.H. Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 C. *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, pp. 4193-4204. DOI: 10.1021/jp980642x

50. Stratt R.M., Maroncelli M. Nonreactive Dynamics in Solution: The Emerging View of Solvation Dynamics and Vibrational Relaxation. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, pp. 12981-12996. DOI: 10.1021/jp9608483

51. Stratt R.M., Cho M. The Short-Time Dynamics of Solvation. *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 100, pp. 6700-6708. DOI: 10.1063/1.467030

52. Horng M., Gardecki J., Papazyan A., Maroncelli M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, pp. 17311-17337. DOI: 10.1021/j100048a004

53. Terranova Z.L., Corcelli S.A. Decompositions of Solvent Response Functions in Ionic Liquids: A Direct Comparison of Equilibrium and Nonequilibrium Methodologies. *J. Phys. Chem. B*, 2018, vol. 122, pp. 6823-6828. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04235

54. Fedunov R.G., Yermolenko I.P., Nazarov A.E., Ivanov A.I., Rosspeintner A., Angulo G. Theory of Fluorescence Spectrum Dynamics and Its Application to Determining the Relaxation Characteristics of the Solvent and Intramolecular Vibrations. *J. Mol. Liq.*, 2020, vol. 298, pp. 112016. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112016

55. Stadelmaier D., Kohler W. Thermal Diffusion of Dilute Polymer Solutions: The Role of Chain Flexibility and the Effective Segment Size. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, pp. 9147-9152. DOI: 10.1021/ma901794k

56. Bellissima S., Neumann M., Guarini E., Bafile U., Barocchi F. Time Dependence of the Velocity Autocorrelation Function of a Fluid: An Eigenmode Analysis of Dynamical Processes. *Phys. Rev. E*, 2015, vol. 92, pp. 042166. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.042166

57. Changenet-Barret P., Choma C.T., Gooding E.F., DeGrado W.F., Hochstrasser R.M. Ultrafast Dielectric Response of Proteins From Dynamics Stokes Shifting of Coumarin in Calmodulin. *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, pp. 9322-9329. DOI: 10.1021/jp001634v

58. Petrone A., Donati G., Caruso P., Rega N. Understanding THz and IR Signals Beneath Time-Resolved Fluorescence From Excited-State Ab Initio Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, pp. 14866-14874. DOI: 10.1021/ja507518k

59. Van der Zwan G., Hynes J.T. Time-Dependent Fluorescence Solvent Shifts, Dielectric Friction, and Nonequilibrium Solvation in Polar Solvents. *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, pp. 4181-4188. DOI: 10.1021/j100266a008

60. Vinales A.D., Desposito M.A. Anomalous Diffusion Induced by a Mittag-Leffler Correlated Noise. *Phys. Rev. E*, 2007, vol. 75, pp. 042102. DOI: 10.1103/PhysRevE.75.042102

61. Weiss U. *Quantum Dissipative Systems*. Singapore, World Scientific, 3rd ed., Series in Modern Condensed Matter Physic, 2008. 588 p.

62. Yamaguchi T., Hirata F. Interaction-Site Model Description of the Reorientational

Relaxation of Molecular Liquids: Incorporation of the Interaxial Coupling Into the Site-Site Generalized Langevin/Mode-Coupling Theory. *J. Chem. Phys.*, 2002, vol. 117, pp. 2216-2224. DOI: 10.1063/1.1488586

63. Yamaguchi T., Yoshida N. Solvation Dynamics in Electronically Polarizable Solvents: Theoretical Treatment Using Solvent-Polarizable Three-Dimensional Reference Interaction-Site Model Theory Combined with Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.*, 2021, vol. 154, pp. 044504. DOI: 10.1063/5.0036289

64. Yoshimori A. Time-Dependent Density Functional Methods and Their Application to Chemical Physics. *J. Theor. Comput. Chem.*, 2004, vol. 3, pp. 117-144. DOI: 10.1142/S0219633604000878

65. Yoshimori A. Time-Dependent Density Functional Theory Formulated Using the Interaction-Site Model. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2011, vol. 80, pp. 034801. DOI: 10.1143/JPSJ.80.034801

66. *kod na github* [Github Code]. URL: <https://github.com/YermolenkoIgor/RelaxFuns>

FULLY ANALYTICAL SOLUTION FOR THE FIRST SPECTRAL MOMENT OF A FLUOROPHORE IN SOLUTION

Igor P. Ermolenko

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Assistant,
Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
yermolenkoigor@volsu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9085-7005>
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Tatyana V. Mikhaylova

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Lecturer,
Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
mikhailova.tv@volsu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9135-0262>
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Valentina A. Mikhaylova

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Head of the Department
of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
mikhailova.va@volsu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9123-0391>
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. One of the common methods for assessing the solvation dynamics of a fluorescent system in a polar medium is the analysis of the first spectral moment behavior. So there is a need to build a model that takes into account important physical processes and at the same time is not demanding in terms of calculations. In this paper, an approach is proposed that considers the parameters of the exciting laser pulse and intramolecular vibrational relaxation for constructing

the solvation dynamics. A method for building an analytical solution for the dynamics of the first spectral moment is presented. This model is free of numerical methods using, and it is a simple construction built by basics functions and an additional error function. The influence of all key parameters on the system relaxation is illustrated. It is shown that delocalization in time of the pump pulse suppresses the oscillatory behavior of the first moment and hides information about the damped intramolecular mode. The similar effect is also observed with the diffusion and inertial processes contribution insreasion to the reorganization energy at early stages of relaxation. The presented model can be generalized to take into account quantum transitions between vibrational sublevels of high-frequency intramolecular vibrations.

Key words: solvation dynamics, first spectral moment, carrier frequency, solvent modes, relaxation of intramolecular vibrations.