



УДК 544.526+539.196
ББК Г552+22.344.1

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ДИНАМИКУ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СОСТОЯНИЯ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА¹

Р.Г. Федунов, А.И. Иванов

Рассчитана динамика сигнала нестационарного поглощения, измеряемого по схеме возбуждение – зондирование, а также динамика населенности состояния с переносом заряда для донорно-акцепторного комплекса в полярном растворителе. Исследовано влияние энергии реорганизации и свободной энергии реакции перехода электрона из состояния с переносом заряда в верхнее возбужденное состояние на скорость затухания сигнала нестационарного поглощения. Для модели среды с одной релаксационной модой показано, что вариация несущей частоты импульса возбуждения не влияет на динамику сигнала нестационарного поглощения при существенном влиянии на динамику населенности.

Ключевые слова: динамика нестационарного поглощения, схема возбуждение – зондирование, рекомбинация заряда, донорно-акцепторные комплексы, верхние возбужденные состояния.

Введение

Благодаря удобству манипулирования спектральными и временными характеристиками лазерных импульсов наиболее широкое распространение в изучении сверхбыстрых процессов находят эксперименты с применением техники возбуждение – зондирование [11; 14–16]. Однако информация, получаемая в подобных измерениях, только косвенно характеризует динамику системы. Такие важные с химической точки зрения величины, как зависящие от времени населенности реагентов и продуктов, могут быть извлечены из экспериментальных данных только с использованием адекватных теоретических моделей [5; 9; 13].

Прямая связь сигнала нестационарного поглощения и динамики населенности состояния с переносом заряда существует, если терм верхнего возбужденного состояния расположен строго вертикально над термом состояния с переносом заряда. Для донорно-акцепторного комплекса (ДАК) в полярном растворителе подобная ситуация практически невозможна. В таком случае важно, чтобы полоса поглощения с переносом заряда не перекрывалась с полосами флуоресценции и выжженного спектрального провала. Но это сильно ограничивает число систем, которые могут быть исследованы этим методом.

Дополнительные трудности связаны с координатой сольватации. В двухуровневой системе оптические и обратные им безызлучательные переходы описываются одной и той же координатой реакции. Но когда в системе задействовано три терма, то на этапе зондирования координата оптического перехода из состояния с переносом заряда в верхнее возбужденное состояние отличается от координаты обратного безызлучательного перехода. Отличие связано с различными направлениями этих координат реакции в пространстве ядерных степеней свободы. Угол между этими координатами определяется перераспределением заряда ДАК на каждом этапе переходов [1–3; 7; 12].

В медленно релаксирующих растворителях, таких как валеронитрил (VaCN), для комплекса IDU/TCNE наблюдалось изменение степени экспоненциальности динамики сигнала при вариации несущей частоты импульса возбуждения [10]. Для комплекса PMB/TCNE подобных изменений в динамике сигнала не наблюдалось. В работах [6; 8; 10] было использовано предположение о том, что полоса поглощения с переносом заряда не перекрывается ни с какими другими полосами, то есть населенность пропорциональна измеряемому сигналу. Для фитинга использовались модели среды с несколькими релаксационными модами. В случае одной релаксационной моды результаты получались неудовлетворительными, то есть предсказываемая динамика населенности, а также степень неэкспоненциальности, для комплексов с близкими энергетическими характеристиками, не различались, что находится в противоречии с результатами эксперимента [10].

Цель данной работы: 1) рассчитать динамику сигнала нестационарного поглощения, измеряемого по схеме возбуждение – зондирование и сопоставить ее с динамикой населенности возбужденного состояния для модели среды с одной релаксационной модой; 2) провести исследование динамики в зависимости от угла между направлениями координат реакции и энергетических характеристик ДАК.

1. Формула для расчета динамики нестационарного поглощения

Рассмотрим схему, когда возбуждающий импульс с несущей частотой ω_e прямо заселяет состояние с переносом заряда (самое нижнее возбужденное состояние) ДАК, а зондирующий импульс с несущей частотой ω_p воздействует на систему после некоторой временной задержки τ . Разность наблюдаемого сигнала и сигнала в отсутствие возбуждающего импульса называется нестационарным поглощением, ΔA . В случае хорошо разделенных импульсов, ΔA включает три основных компонента: стимулированная эмиссия (ΔA_{SE}), блич (ΔA_{BL}) и поглощение возбужденного состояния (ΔA_{ESA}) [14]. Компоненты, обусловленные стимулированным комбинационным рассеянием, также не менее важны в системах с несколькими активными квантовыми модами [4], и особенно важную роль эти компоненты играют для случая перекрывающихся импульсов [4; 14]. Переходы, которые формируют полосы поглощений SE, BL, и ESA соответствуют модели ДАК, включающей минимум три электронных состояния: $|1\rangle$ – основное состояние (DA), $|2\rangle$ – состояние с переносом заряда (D^+A^-), and $|3\rangle$ – высшее возбужденное состояние (D^+A^-)*, одно из множества состояний ДАК, оптически связанных с нижшим состоянием с переносом заряда D^+A^- .

Основываясь на стандартной технике теории возмущений, используя приближение хорошо разделенных коротких импульсов, ограничиваясь вторым порядком разложения по оператору дипольного оптического перехода для этапов возбуждения и зондирования и применяя разложение по коммулянтам на этапе рекомбинации, было получено выражение для сигнала при заданных характеристиках лазерных импульсов:

$$\Delta A(\omega_e, \omega_p, \tau) = [\Delta A_{ESA}(\omega_e, \omega_p, \tau) - \Delta A_{SE}(\omega_e, \omega_p, \tau) - \Delta A_{BL}(\omega_e, \omega_p, \tau)] P(\omega_e, \tau), \quad (1)$$

где

$$P(\omega_e, \tau) = \exp \left[- \int_0^\tau dt k_{21}^-(\omega_e, t) \right], \quad (2)$$

убывание населенности возбужденного состояния $|2\rangle$ с зависящей от времени константой скорости [10]:

$$k_{21}^-(\omega_e, t) = \frac{V_{mf}^2}{P} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma_{SE}(\tau)} \sum_{n,m} P_n \frac{e^{-S_2} S_2^m}{m!} \exp \left[- \frac{(\Delta G_{12} + E_{m12} + m\Omega_{hf} - Q_{nSE}(\tau))^2}{2\sigma_{SE}^2(\tau)} \right], \quad (3)$$

и вероятностью оптического перехода в электронное состояние с квантовым числом m высокочастотной колебательной моды на этапе зондирования:

$$\Delta A_i(\omega_e, \omega_p, \tau) = \frac{V_p^2}{P} \frac{\pi \tau_p}{\sigma_i(\tau)} \sum_{n,m} P_n \frac{e^{-S} S_i^m}{m!} \exp \left[-\frac{(\delta\omega_{mi} - Q_{ni}(\tau))^2}{2\sigma_i^2(\tau)} \right]. \quad (4)$$

Здесь

$$P_n = \frac{\pi V_e^2 \tau_e}{\sigma_e} \frac{e^{-S_{12}} S_{12}^n}{n!} \exp \left[-\frac{(\delta\omega_{ne})^2}{2\sigma_e^2} \right], \quad (5)$$

$$\sigma_i^2(\tau) = \tau_p^{-2} + 2E_{r\sigma i} k_B T - (2E_{r i} k_B T X(\tau) \sigma_e)^2, \quad (6)$$

$$Q_{ni}(\tau) = 2E_{r Q i} X(\tau) + 2E_{r i} X(\tau) \delta\omega_{en} k_B T \sigma_e, \quad (7)$$

индекс i пробегает значения $i = \{ESA, SE, BL\}$, и соответственно ему пробегают значения величины: $E_{ri} = \{E_{rm\theta}, E_{rm12}, E_{rm12}\}$, $E_{r\sigma i} = \{E_{rm23}, E_{rm12}, E_{rm12}\}$, $E_{r Q i} = \{E_{rm\theta}, E_{rm12}, 0\}$, $S_i = \{S_{23}, S_{12}, S_{12}\}$. P_n – вероятность возбуждения состояния с высокочастотным колебательным квантовым числом n на этапе возбуждения, $\sigma(t)$ и $Q(t)$ – зависящие от времени полуширина и координата центра тяжести волнового пакета. $\sigma_e^2 = \tau_e^{-2} + 2E_{rm12} k_B T$, $S_{ij} = E_{rhij}/\Omega_{hf}$ – фактор Хуана – Рииса; Ω_{hf} и E_{rhij} – частота и энергия реорганизации высокочастотной моды для соответствующего перехода, $E_{rm12} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha 2}^2$ и $E_{rm23} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 (q_{\alpha 2} - q_{\alpha 3})^2$ – энергия реорганизации среды для переходов $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$. $P = \sum P_n$, $\delta\omega_{ne} = \omega_e + \Delta G_{12} - E_{rm12} - n\Omega_{hf}$ – разность между энергией, соответствующей несущей частоте импульса возбуждения, и энергетической щелью, разделяющей 0-й колебательный уровень основного состояния и n -й колебательный подуровень состояния с переносом заряда, $\delta\omega_{mESA} = \omega_p + \Delta G_{23} - E_{rm23} - m\Omega_{hf}$, $\delta\omega_{mSE} = \omega_p + \Delta G_{12} + E_{rm12} + m\Omega_{hf}$, $\delta\omega_{mBL} = \omega_p + \Delta G_{12} - E_{rm12} - n\Omega_{hf}$, $X(t) = \exp(-t/\tau_1)$ – функция релаксации растворителя с характерным временем τ_1 , $E_{rm\theta} = -\sqrt{E_{rm12} E_{rm23}} \cos \theta$, θ – угол между направлениями координат реакции в многомерном пространстве ядерных координат осцилляторов q_{α} с частотами ω_{α} [7].

Величина $\Delta A_i(\omega_e, \omega_p, \tau)$, зависящая от ω_p , описывает форму линии i -го оптического перехода с колебательными повторениями, обусловленными влиянием эффективной высокочастотной квантовой моды. В представленной модели используется предположение о мгновенной релаксации высокочастотной колебательной моды, соответственно главные максимумы SE- и BL-спектра, сканируемые в начальный момент времени, расщеплены на величину порядка $2E_{rh12}$. Когда задержка между импульсами существенно превышает время релаксации $\tau \gg \tau_i$ величины $Q(\tau)_{nSE} - Q(\tau)_{nBL} \approx 0$ и сдвиг спектральных максимумов равен $2E_{rm12}$. Данный результат хорошо известен в стационарной теории, как Стоксов сдвиг.

2. Обсуждение и результаты

В этом разделе приведены расчеты динамики сигнала нестационарного поглощения ΔA и проведено сравнение полученных результатов с динамикой населенности возбужденного состояния. Параметры расчетов выбирались из области типичных значений для комплексов, состоящих из метилзамещенных бензолов и тетрацианэтилена.

Энергетические параметры для перехода $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ могут быть получены из спектров стационарного поглощения и комбинационного рассеяния ДАК в полярных растворителях: $E_{rm12} = 0,6$ эВ; $\Delta G_{12} = -1,35$ эВ; $E_{rh12} = 0,4$ эВ; $\Omega_{hf} = 0,17$ эВ (НМВ/ТСНЕ в ацетонитриле). В целях упрощения, вместо нескольких активных квантовых мод может использоваться одна эффективная высокочастотная мода.

В настоящее время существует довольно ограниченное количество информации о верхних возбужденных состояниях ДАК. Однако известно, что радикально-ионная пара НМВ⁺/ТСНЕ⁻ в

полярном растворителе имеет сильную полосу поглощения в области длин волн 400 нм. Поэтому величины E_{rm13} , E_{rm23} и ΔG_{23} могут быть варьированы произвольным образом, но сохраняя поглощающее окно для ESA в области 400 нм. Длина волны зондирующего импульса во всех расчетах оставалась $\lambda_{pr} = 400$ нм. Длина волны импульса возбуждения выбиралась такой же, как в эксперименте, $\lambda_{blue} = 480$ нм, $\lambda_{red} = 620$ нм. Длительность обоих импульсов не менялась и составляла $\tau_e = \tau_p = 50$ фс, величина электронного взаимодействия $V_{el} = 0.004$ эВ и температура 300 К.

Чтобы обеспечить возможность сравнения результатов расчета с экспериментом, вычислялась свертка теоретического сигнала $\Delta A(\omega_e, \omega_p, \tau)$ с функцией инструментального отклика:

$$\Delta \tilde{A}(\omega_e, \omega_p, \tau) = \int_{-\infty}^{\tau} \Delta A(\omega_e, \omega_p, t) \exp \left\{ -\frac{(t-t_0)^2}{2\Delta_0^2} \right\} dt.$$

Для всех расчетов использовались параметры: $t_0 = 500$ фс и $\Delta_0 = 100$ фс.

Рисунок 1 иллюстрирует три возможных конфигурации кривых свободной энергии для электронных состояний ДАК, которые могут быть реализованы при различных соотношениях энергий реорганизации: $E_{rm13} = E_{rm12}$ (панель 1), $E_{rm13} < E_{rm12}$ (панель 2) и $E_{rm13} > E_{rm12}$ (панель 3). Для того чтобы полоса ESA оставалась в одной и той же области длин волн, энергетический зазор ΔG_{13} варьировался одновременно с изменением E_{rm13} или E_{rm23} . Величины E_{rm13} , E_{rm12} и E_{rm23} связаны между собой соотношением [7]

$$E_{rm13} = E_{rm12} + E_{rm23} - 2\sqrt{E_{rm12}E_{rm23}} \cos \theta. \quad (8)$$

Динамика сигнала нестационарного поглощения и динамика населенности возбужденного состояния изображены на рисунках 2 и 3. Панели 1–3 соответствуют конфигурации термов, изображенных на рисунке 1, 1–3. Эволюция сигнала обусловлена двумя причинами: 1) перемещение распределения населенности на поверхностях возбужденного и основного состояния и 2) безызлучательные переходы между ними.

Как и ожидалось, на панели 1 рисунка 2 динамика населенности практически совпадает с динамикой сигнала $\Delta \tilde{A}$. Действительно, в этом случае движение волнового пакета не влияет на спектр ESA, а блич, зондируемый на длине волны 400 нм, не дает никакого вклада (рис. 1, панель 1). За исключением слабого влияния блича на динамику сигнала в случае фотовозбуждения на длине волны 620 нм. Следует также заметить, что приближение мгновенной релаксации высокочастотной моды, используемое в (1), способствует полному совпадению динамик, если же учесть конечное время релаксации, то можно ожидать различия в динамике на временах колебательной релаксации.

Следующие две конфигурации характеризуются одинаковыми значениями $E_{rm23} = 0.2$ эВ. Панель 2 на рисунке 2 ($\theta = 0$) показывает существенное отклонение сигнала $\Delta \tilde{A}$ от динамики населенности. Отрицательные значения $\Delta \tilde{A}$ на ранних временах обусловлены вкладом блича, тогда как вкладом SE можно полностью пренебречь. Последующий рост сигнала отражает два момента: достижение волновым пакетом области резонанса с зондирующим импульсом и подавление вклада блича.

Для такого медленного растворителя, как валеронитрил, динамика населенности возбужденного состояния и сигнал $\Delta \tilde{A}$ демонстрируют одинаково высокую чувствительность к вариации несущей частоты импульса возбуждения (см. рис. 2, 2). Волновой пакет, созданный импульсом возбуждения с короткой длинной волны (синий), оказывается выше на поверхности возбужденного состояния, и ему необходимо время Δt , чтобы прибыть в начальную позицию пакета, возбуждаемого на большей длине волны (красный). Соответственно, синему волновому пакету требуется больше времени, чем красному для достижения области стоков, где начинаются обратные электронные переходы. Поэтому населенность после возбуждения на большей длине волны убывает быстрее, а задержка Δt может быть порядка времени жизни возбужденного состояния.

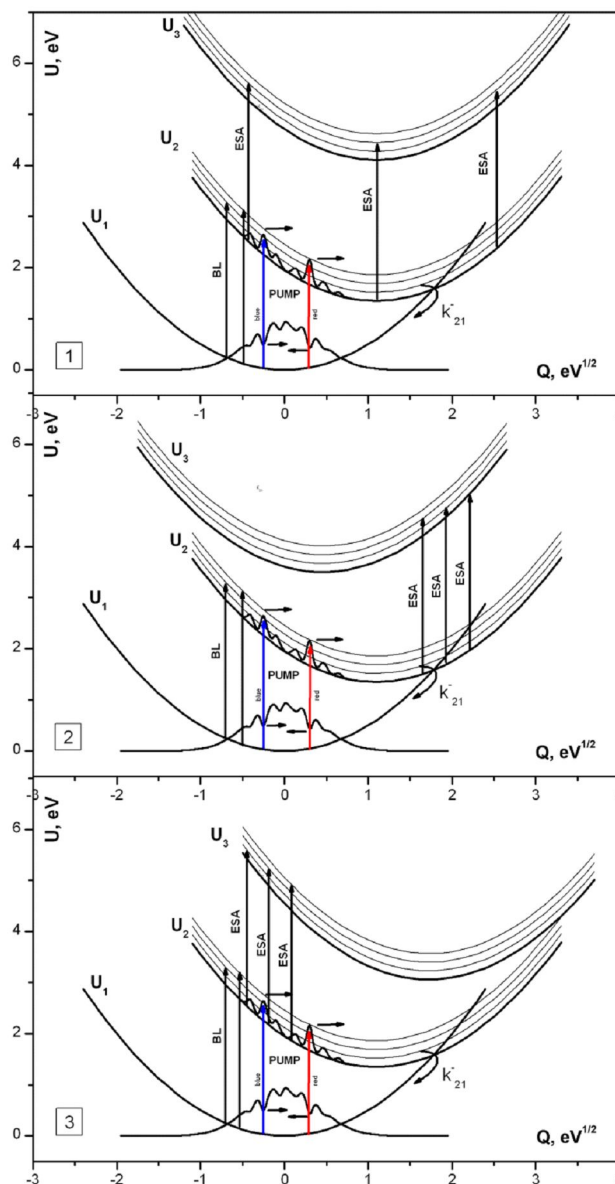


Рис. 1. Кривые основного состояния, $U_1 = Q^2/2$, состояния с переносом заряда, $U_2 = (Q - \sqrt{2E_{rm12}})^2/2 - \Delta G_{12}$, верхнего возбужденного состояния, $U_3 = (Q - \sqrt{2E_{rm13}})^2/2 - \Delta G_{13}$, $Q = \sum \omega_\alpha^2 q_{\alpha 2} q_\alpha / \sqrt{2E_{rm12}}$ – координата реакции. Тонкие кривые представляют колебательные подуровни соответствующего электронного состояния. Вертикальные стрелки показывают возможные оптические переходы, а их длины пропорциональны энергии фотонов, поглощенных на этапах возбуждения и зондирования. Направление перемещения волнового пакета и провала в распределении населенностей основного состояния обозначены горизонтальными линиями. Рекомбинация заряда в точке пересечения термов для основного колебательного подуровня обозначена круглой стрелкой, k_{21}^{-1} – скорость рекомбинации заряда. Угол θ следующий: 1) $\pi/2$; 2) 0; 3) π

Из рисунка 1, 2 очевидно, что подобного рода задержка Δt должна присутствовать и в случае убывания сигнала $\Delta \tilde{A}$, поскольку пакеты находятся на различном удалении от области оптических переходов в верхнее возбужденное состояние.

Панель 3 на рисунке 2 ($\theta = \pi$) также показывает большую разницу между сигналом $\Delta \tilde{A}$ и динамикой населенности. При данной конфигурации волновой пакет появляется в резонансной полосе ESA, и для оптических переходов никакой задержки нет, $\Delta t = 0$, в результате движение волнового пакета приводит к резкому ускоренному убыванию сигнала $\Delta \tilde{A}$ вследствие выхода волнового пакета из резонанса.

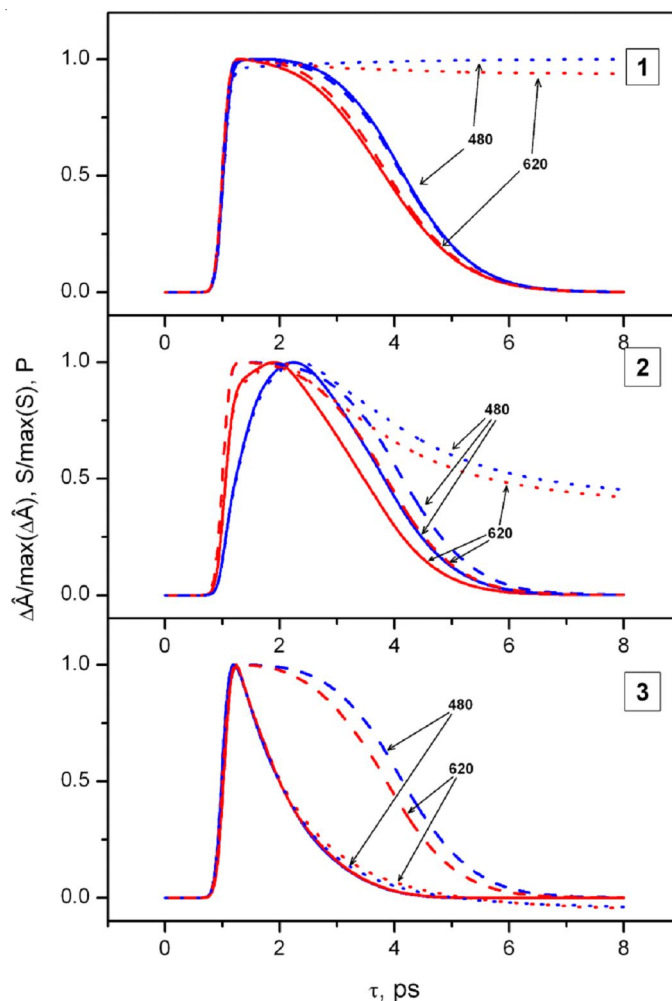


Рис. 2. Нормированный сигнал нестационарного поглощения, $\tilde{\Delta A}$ (сплошная), нормированный сигнал разности переходного поглощения без учета распада населенности, $\tilde{\Delta A}_i$ (пунктирная), динамика населенности состояния с переносом заряда, P (штрихованная), в зависимости от временной задержки τ , измеряемой на длине волны 400 нм. Угол θ принимает следующие значения: 1) $\pi/2$; 2) 0; 3) π . Кривые соответствуют возбуждению с длиной волны 620 и 480 нм. Время релаксации дебаевской моды $\tau_1 = 2$ пс (валеронитрил)

Следует отметить, что полный сигнал $\tilde{\Delta A}$ практически не меняется при вариации несущей частоты возбуждающего импульса по сравнению с динамикой населенности. Причина состоит в том, что уменьшение длины волны импульса возбуждения приводит к росту скорости убывания сигнала вследствие перемещения волнового пакета и подавлению скорости его убывания за счет истощения населенности. Эти две тенденции дают противоположный друг другу вклад в суммарный сигнал, и вариация несущей частоты импульса возбуждения не приводит к изменению динамики сигнала.

Таким образом, упомянутое выше ускорение в затухании сигнала требует выполнения нескольких условий: 1) начальная скорость волнового пакета увеличивается с ростом частоты импульса возбуждения; 2) начальная ширина волнового пакета становится больше для высоких частот, а ее последующая скорость сжатия вследствие термализации также увеличивается; 3) эволюция провала в распределении населенности основного состояния также способствует изменению сигнала.

Заключение

В работе рассмотрено влияние энергетических характеристик ДАК моделируемого тремя терминами на динамику сигнала нестационарного поглощения и динамику населенности состояния

с переносом заряда. Показано, что сверхбыстрое затухание сигнала на временах короче времени релаксации среды может быть достигнуто для углов θ в окрестности π . Затухание сигнала $\Delta\tilde{A}$, связанное с распадом возбужденного состояния ускоряется выходом волнового пакета из области оптического резонанса. Для такой конфигурации термов динамика нестационарного поглощения не изменяется при вариации несущей частоты возбуждающего импульса.

При тех же самых значениях энергии реорганизации и свободной энергии перехода электрона из состояния с переносом заряда в верхнее возбужденное состояние, но для углов θ , лежащих в окрестности нуля, наблюдается обратная ситуация. В этом случае время затухания сигнала оказывается сравнимым со временем релаксации растворителя, а динамика нестационарного поглощения становится чувствительной к вариации несущей частоты импульса возбуждения. Поскольку начальный волновой пакет находится так же далеко от области оптического резонанса, как и от области стоков, где происходят безызлучательные переходы, то динамика нестационарного поглощения повторяет все тенденции, характерные для динамики населенности.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, государственный контракт № 14.740.11.0374, РФФИ № 10-03-97007-Р_Поволжье_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлова, С. С. Влияние внутримолекулярного перераспределения заряда на стадии фотовозбуждения на скорость последующего переноса электрона / С. С. Хохлова, В. А. Михайлова, А. И. Иванов // Хим. физика. – 2007. – Т. 26. – С. 27–36.
2. Ando, K. Nonequilibrium oscillatory electron transfer in bacterial photosynthesis / K. Ando, H. Sumi // *J. Phys. Chem.* – 1998. – V. 102. – P. 10991–11000.
3. Cho, M. Nonequilibrium photoinduced electron transfer / M. Cho, R. J. Silbey // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – P. 595–606.
4. Dobryakov, A. L. Coherent and sequential contributions to femtosecond transient absorption spectra of a rhodamine dye in solution / A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernstring // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 044502–044509.
5. Domcke, W. Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time / W. Domcke, G. Stock / ed. by J. Jortner, M. Bixon // *Advances in Chemical Physics.* – N. Y. : Wiley, 1997. – V. 100. – 688 p.
6. Fedunov, R. G. Effect of the excitation pulse carrier frequency on the ultrafast charge recombination dynamics of donor-acceptor complexes: stochastic simulations and experiments / R. G. Fedunov, S. V. Feskov, A. I. Ivanov, O. Nicodet, S. Pagàs, E. Vauthey // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – P. 3643–3656.
7. Fedunov, R. G. Effect of the excitation pulse frequency on the ultrafast photoinduced electron transfer dynamics / R. G. Fedunov, A. I. Ivanov // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – P. 064501–064508.
8. Feskov, S. V. Solvent and spectral effects in the ultrafast charge recombination dynamics of excited donor-acceptor complexes / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov, H. Hagemann, E. Vauthey // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 594–601.
9. Egorova, D. Effects of intense femtosecond pumping on ultrafast electronic-vibrational dynamics in molecular systems with relaxation / D. Egorova, M. F. Gelin, W. Domcke [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – P. 214303–214313.
10. Ivanov, A. I. The effect of excitation pulse carrier frequency on ultrafast charge recombination dynamics of excited donor-acceptor complexes / A. I. Ivanov, F. N. Belikeev, R. G. Fedunov, E. Vauthey // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 372. – P. 73–81.
11. Jortner, J. Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules / J. Jortner, M. Bixon ; ed. by J. Jortner, M. Bixon // *Advances in Chemical Physics.* – N. Y. : Wiley, 1999. – V. 106. – 760 p.
12. Khohlova, S. S. Three-centered model of ultrafast photoinduced charge transfer: Continuum dielectric approach / S. S. Khohlova, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – P. 114507–114517.

13. Koch, C. P. A complete quantum description of an ultrafast pump-probe charge transfer event in condensed phase / C. P. Koch, T. Klüner, R. Kosloff // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 7983–7997.
14. Mukamel, S. *Nonlinear Optical Spectroscopy* / S. Mukamel. – N. Y. : Oxford University Press – New York, 1995. – 549 p.
15. Vauthey, E. Investigations of bimolecular photoinduced electron transfer reactions in polar solvents using ultrafast spectroscopy / E. Vauthey // *J. Photochem. Photobiol.* – 2006. – V. 179. – P. 1–12.
16. Zewail, A. Real-time laser femtochemistry: viewing the transition from reagents to products / A. Zewail, R. Bernstein // *The Chemical Bond: Structure and Dynamics* / ed A. Zewail. – San Diego, CA : Academic, 1992. – P. 223–279.

**THE INFLUENCE OF THE ENERGY PARAMETERS
OF DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES
ON TRANSIENT ABSORPTION DYNAMICS
OF CHARGE TRANSFER STATE**

R. G. Fedunov, A. I. Ivanov

Transient absorption dynamics and the charge transfer state depopulation dynamics of the donor-acceptor complexes have been calculated at the polar solvent. The influence of the reorganization energy and the free energy gap on the transient absorption rate decay has been analyzed for the electron transition from the charge transfer state to the high excited state. For a solvent with the single relaxation mode it has been shown that the variation of the carrier frequency of the pump pulse does not affect the transient absorption dynamics and changes the charge transfer state depopulation dynamics.

Key words: *transient absorption dynamics, pump – probe experiment, charge recombination, donor-acceptor complexes, high excited states.*