



УДК 544.522
ББК 24.5

ТЕОРИЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ СПЕКТРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО СХЕМЕ НАКАЧКА – ЗОНДИРОВАНИЕ, В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ СО СВЕРХБЫСТРЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ¹

Федунов Роман Геннадьевич

Кандидат физико-математических наук,
старший преподаватель кафедры теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
gofedor@yandex.ru, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Плотникова Анастасия Викторовна

Аспирант кафедры теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
stasy-90@mail.ru, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Иванов Анатолий Иванович

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов,
Волгоградский государственный университет
anatoly.ivanov@volsu.ru, tf@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. Разработана теория нестационарных спектров молекулярных систем, в которых протекают сверхбыстрые химические превращения. Динамика химических превращений рассчитывается в рамках многоканальной стохастической модели, включающей реорганизацию среды и внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод. В качестве апробации теории рассмотрены донорно-акцепторные пары, возбуждение которых в полосу с переносом заряда сопровождается сверхбыстрой рекомбинацией зарядов в основное состояние пары. На этом примере показано возникновение положительного сигнала в нестационарном спектре, обусловленного поглощением из горячего основного состояния. Проведено качественное сравнение

результатов расчетов с экспериментальными данными для нестационарных спектров бетаина-30, исследованного ранее экспериментально.

Ключевые слова: фотоиндуцированный перенос электрона, многоканальная стохастическая модель, выжженный спектральный провал, стимулированная эмиссия.

Введение

В исследованиях динамики молекулярных систем широко используется схема накачка-зондирование [17]. Для ее реализации молекулы возбуждают коротким импульсом накачки, затем с варьируемой задержкой посылаются второй – менее мощный импульс, – называемый зондирующим. Интерес представляет разность спектров поглощения зондирующего импульса с накачкой и без нее, которая зависит от времени задержки между импульсами. В дальнейшем такие зависящие от времени спектры будем обозначать ΔA и называть нестационарным спектром или просто сигналом, поскольку он непосредственно измеряется в экспериментах. Эти спектры содержат богатую информацию о динамике молекулярных систем. Однако эту информацию можно извлечь только в рамках моделей, достаточно полно описывающих динамику молекулярных систем [4; 5; 13]. Вышеназванное делает особенно востребованной теорию таких спектров. Хотя формальная теория хорошо развита, ее применение к исследованию сверхбыстрых фотохимических процессов сталкивается с серьезными трудностями, вызванными несколькими причинами. Спектры, полученные в экспериментах, состоят из нескольких компонентов [4; 13; 17]. Обычно выделяют сигналы: (1) поглощение из возбужденного состояния (ESA), (2) стимулированная эмиссия (SE) и (3) выжженный провал (BL) [17]. В реальных молекулярных системах может быть несколько полос ESA, кроме того различные полосы перекрываются. Более того, относительно слабые полосы могут быть полностью невидимы вследствие перекрывания с сильными полосами. Все это сильно затрудняет интерпретацию сигналов, получаемых в экспериментах [4; 5; 11; 13; 17]. Сверхбыстрые фотохимические реакции еще более усложняют спектры, поскольку приводят к появлению новых полос, соответствующих полосам поглощения продуктов реакций.

Для расчета нестационарного спектра в системах со сверхбыстрыми химическими превращениями необходима подробная теория таких превращений. Обычно теории химических реакций направлены на расчет соответствующей константы скорости реакции [1; 3; 12; 15], в то время как описание спектральной эволюции нуждается в зависящей от времени функции распределения по состояниям молекулярной системы. Многоканальная стохастическая модель, включающая реорганизацию среды и внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод [2; 7; 8], опирается на расчет зависящих от времени функций распределения и, следовательно, хорошо подходит для расчета нестационарных спектров. Кроме того эта модель адекватно описывает все существенные закономерности, наблюдаемые в кинетике переноса электрона [19].

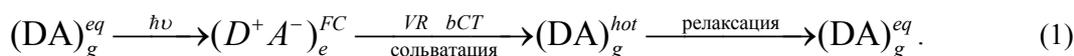
Наиболее простые сверхбыстрые фотохимические превращения реализуются в донорно-акцепторных парах при их возбуждении в полосу с переносом заряда. В этом случае фотохимическое превращение сводится к рекомбинации зарядов, то есть к безызлучательному переходу пары в основное электронное состояние. Эти переходы приводят к появлению новой полосы поглощения из основного состояния (GSA). Полоса GSA обусловлена поглощением систем, находящихся в основном состоянии, которые вернулись туда из возбужденного состояния. Эта полоса дает положительный вклад в сигнал накачки-зондирования и расположена между полосами BL и SE. Последние две полосы отрицательны и намного интенсивнее, поэтому обычно полоса GSA не видна в общем сигнале.

Цели данной работы:

- 1) получить общее выражение для нестационарного спектра в системах со сверхбыстрыми химическими превращениями;
- 2) исследовать условия появления положительной полосы GSA в нестационарном спектре;
- 3) провести качественное сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными для бетаина-30, опубликованными в статье [14].

1. Модель

Фотоиндуцированная эволюция донорно-акцепторной пары (далее – ДАП) может быть представлена следующим образом:



Здесь фотовозбуждение полосы с переносом заряда переводит ДАП из термализованного основного в возбужденное Франк-Кондоновское состояние (индекс FC). Тем самым запускаются несколько конкурирующих процессов: сольватация, конформационная перестройка ДАП, которая может включать в себя изменение дипольного момента ДАП, быструю релаксацию внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод (этот термин включает в себя перераспределение внутримолекулярной колебательной энергии и охлаждение колебательной подсистемы ДАП) и обратный перенос заряда (bCT) в основное электронное состояние. Вследствие обратного переноса заряда появляются горячие ДАП с неравновесной средой (горячее состояние). Наконец, эти ДАП релаксируют в равновесное состояние. Все описанные процессы визуализированы на рисунке 1.

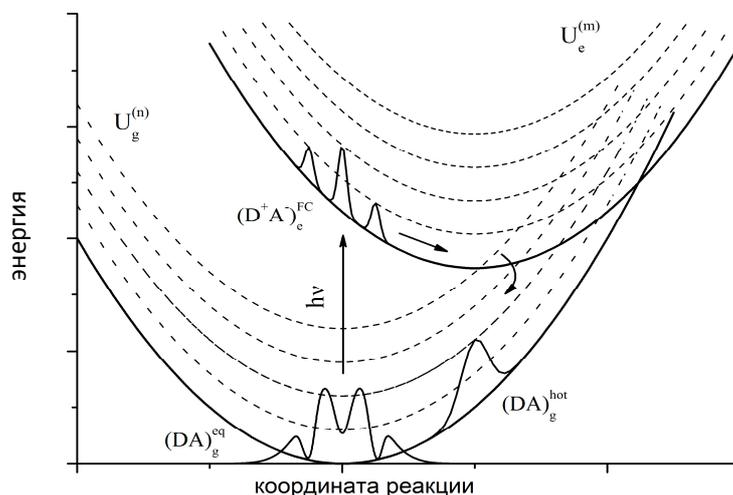


Рис. 1. Схема переходов на энергетических уровнях

Динамические свойства реальных растворителей с несколькими временами релаксации могут быть описаны функцией релаксации растворителя $X(t)$, представленной суммой экспонент [10; 16; 18]:

$$X(t) = \sum_{i=1}^N x_i e^{-t/\tau_i}, \quad (2)$$

где x_i , τ_i – вес и время релаксации i -й моды растворителя соответственно; N – число мод растворителя.

Конформационная перестройка ДАП может быть представлена в виде сильно затухающей колебательной моды и рассмотрена как одна из мод в функции релаксации.

Два параболических терма основного и возбужденного электронных состояний с колебательными подуровнями могут быть использованы для представления фотоиндуцированной эволюции системы в рамках линейной модели растворителя. Диабатические поверхности свободной энергии для электронных состояний в терминах координат Q_i могут быть представлены в следующем виде [2; 7]:

$$U_g^{(\vec{n})} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{4E_{ri}} + \sum_{\alpha=1}^M n_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha}, \quad (3)$$

$$U_e^{(\vec{m})} = \sum_{i=1}^N \frac{(Q_i - 2E_{ri})^2}{4E_{ri}} + \sum_{\alpha=1}^M m_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha} + \Delta G, \quad (4)$$

где ΔG – изменение свободной энергии системы при переходе из возбужденного состояния в основное, n_{α} ($n_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots$ и $n_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots, M$) – квантовые числа α -й внутримолекулярной высокочастотной моды с частотой Ω_{α} ; $E_{ri} = x_i E_{rm}$ – энергия реорганизации i -й релаксационной моды растворителя; E_{rm} – общая энергия реорганизации низкочастотных мод; вектор \vec{n} имеет M компонент $(n_1, n_2, \dots, n_{\alpha}, \dots, n_M)$ вектор \vec{m} подобен \vec{n} .

В рамках стохастического подхода [7; 8; 20] временная эволюция системы описывается системой уравнений для функций распределения вероятностей для \vec{n} -го подуровня основного электронного состояния $\rho_g^{(\vec{n})}(\vec{Q}, t)$ и \vec{m} -го подуровня возбужденного электронного состояния $\rho_e^{(\vec{m})}(\vec{Q}, t)$.

$$\frac{\partial \rho_g^{(\vec{n})}}{\partial t} = \hat{L}_g \rho_g^{(\vec{n})} - \sum_{\vec{m}} k_{\vec{n}\vec{m}}(\vec{Q}) (\rho_g^{(\vec{n})} - \rho_e^{(\vec{m})}) + \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha}^{(n_{\alpha}+1)}} \rho_g^{(\vec{n}'_{\alpha})} - \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha}^{(n_{\alpha})}} \rho_g^{(\vec{n})}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho_e^{(\vec{m})}}{\partial t} = \hat{L}_e \rho_e^{(\vec{m})} - \sum_{\vec{n}} k_{\vec{n}\vec{m}}(\vec{Q}) (\rho_e^{(\vec{m})} - \rho_g^{(\vec{n})}) + \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha}^{(m_{\alpha}+1)}} \rho_e^{(\vec{m}'_{\alpha})} - \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha}^{(m_{\alpha})}} \rho_e^{(\vec{m})}, \quad (6)$$

где \vec{Q} выступает как вектор с компонентами Q_1, Q_2, \dots, Q_N , \hat{L}_g и \hat{L}_e – операторы Смолуховского, описывающие диффузию на диабатических термах U_g и U_e соответственно:

$$\hat{L}_g = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \left[1 + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right], \quad (7)$$

$$\hat{L}_e = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \left[1 + (Q_i - 2E_{ri}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right], \quad (8)$$

где $\langle Q_i^2 \rangle = 2E_{ri}k_B T$ – дисперсия равновесного распределения вдоль i -й координаты. Вектор отличает \vec{n}'_α от \vec{n} только числом колебательных квантов для α -й моды $\vec{n}'_\alpha = (n_1, n_2, \dots, n_\alpha + 1, \dots, n_M)$. Таким образом, модель учитывает реорганизацию внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод, что приводит к появлению колебательных подуровней возбужденного и основного состояний, изображенных штрихованными линиями на рисунке 1.

Прямые и обратные электронные переходы между колебательными подуровнями возбужденного и основного состояния описываются Зусмановскими скоростями:

$$k_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{2\pi V_{\vec{n}\vec{m}}^2}{\hbar} \delta(U_g^{(\vec{n})} - U_e^{(\vec{m})}) = \frac{2\pi V_{\vec{n}\vec{m}}^2}{\hbar} \delta(Y - Y_{\vec{n}\vec{m}}), V_{\vec{n}\vec{m}} = V^2 F_{\vec{n}\vec{m}},$$

$$F_{\vec{n}\vec{m}} = \prod_\alpha \exp\{-S_\alpha\} n_\alpha! m_\alpha! \left[\sum_{r=0}^{\min(n_\alpha, m_\alpha)} \frac{(-1)^{n_\alpha-r} (\sqrt{S_\alpha})^{n_\alpha+m_\alpha-2r}}{r!(n_\alpha-r)!(m_\alpha-r)!} \right], S_\alpha = \frac{E_{rv_\alpha}}{\hbar\Omega_\alpha}, \quad (9)$$

где V – параметр электронной связи; $Y = \sum_i Q_i$ – общая энергетическая координата реакции; $Y_{\vec{n}\vec{m}} = E_{rm} + \Delta G + (n_\alpha - m_\alpha)\hbar\Omega_\alpha$ – точка пересечения термов $U_g^{(\vec{n})}$ и $U_e^{(\vec{m})}$; $F_{\vec{n}\vec{m}}$ – произведение факторов Франка-Кондона; $S_\alpha = E_{rv_\alpha} / \hbar\Omega_\alpha$ и E_{rv_α} – факторы Хуанга-Рис и энергия реорганизации α -й высокочастотной колебательной моды соответственно. $E_{rv} = \sum_\alpha E_{rv_\alpha}$ – общая энергия реорганизации высокочастотных колебательных мод. Предполагается одноквантовый механизм релаксации высокочастотных мод, а переходы $n_\alpha \rightarrow n_\alpha - 1$ происходят с константами скорости $1/\tau^{(n_\alpha)}$, где $\tau^{(n_\alpha)} = \tau^{(1)} / n_\alpha$.

Чтобы задать начальные условия мы полагаем, что импульс накачки имеет гауссову форму:

$$E(t) = E_0 \exp\left\{i\omega_e t - \frac{t^2}{\tau_e^2}\right\} \quad (10)$$

и его длительность достаточно короткая, так что среда может рассматриваться замороженной при возбуждении. Все высокочастотные колебательные моды первоначально предполагаются в основных состояниях. Это позволяет нам получить следующее общее выражение для начальной функции распределения вероятностей на возбужденном терме [6]:

$$\rho_e^{(\vec{m})}(Q, t=0) = AP_{\vec{m}} \exp\left\{-\frac{(\hbar\delta\omega_e^{(\vec{m})} - \sum \tilde{Q}_i)^2 \tau_e^2}{2\hbar^2} - \sum \frac{\tilde{Q}_i^2}{4E_{ri}k_B T}\right\} \quad (11)$$

$$P_{\vec{m}} = \left[\prod_{\alpha=1}^N \frac{S_\alpha^{m_\alpha} e^{-S_\alpha}}{m_\alpha!} \right] \exp\left\{-\frac{(\hbar\delta_e^{(\vec{m})})^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (12)$$

где $\tilde{Q}_i = Q_i - 2E_{ri}$, $\hbar\delta\omega_e^{(\vec{m})} = E_{rm} + \Delta G + \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \hbar\Omega_\alpha - \hbar\omega_e$, $\sigma^2 = (2E_{rm}k_B T) + \hbar^2 \tau_p^{-2}$, $P_{\vec{m}}$ – коэффициент пропорциональный доле возбужденных ДАП в колебательном состоянии с квантовыми числами колебательных мод, определяемыми вектором \vec{m} . Коэффициент A зависит от силы и длительности импульса накачки.

$$W_p = \int dQ \sum_{(m_1, m_2, \dots, m_N)} \rho_e^{(\bar{m})}(Q, t=0), \quad (13)$$

где W_p – вероятность электронного возбуждения ДАП импульсом накачки.

Начальное условие для функции распределения основного состояния, $\rho_g^{(\bar{n})}(Q, t=0)$, можно представить как разность:

$$\rho_g^{(\bar{n})}(Q, t=0) = \delta_{\bar{n}, \bar{0}} \left[\rho_g^{(eq)} - \rho_e^0(Q, t=0) \right], \quad (14)$$

где $\delta_{\bar{n}, \bar{0}}$ – символ Кронекера.

$$\rho_g^{(eq)} = \frac{1}{\sqrt{\pi E_{rm} k_B T}} \exp \left\{ \frac{Q^2}{2 E_{rm} k_B T} \right\}, \quad (15)$$

$$\rho_e^0(Q, t=0) = \sum_{(m_1, m_2, \dots, m_N)} \rho_e^{(\bar{m})}(Q, t=0) \quad (16)$$

– равновесная функция распределения в основном электронном состоянии и распределение населенности, перенесенной в возбужденное состояние, соответственно.

Система дифференциальных уравнений (5)–(6) с начальными условиями (11) и (14) решается численно, используя метод броуновского моделирования [6; 9].

Мы задаем от 10^5 до 10^6 траекторий для того, чтобы получить необходимую сходимость результатов. Сигнал нестационарного поглощения в рамках рассматриваемой модели определяется следующим выражением:

$$\Delta A = -A_{SE} + A_{GSA} - A_{BL}, \quad (17)$$

где

$$A_b(\omega_p, \tau) = C^{-1} \sum_{\bar{n}} \sum_{\bar{m}} F_{\bar{n}\bar{m}} \int_{-\infty}^{\infty} \prod_i dQ \rho_b(Q, \tau) \exp \left\{ - \frac{[U_g^{(\bar{n})} - U_e^{(\bar{m})} + \hbar \omega_p]^2}{2 \hbar^2 \tau_p^{-2}} \right\}. \quad (18)$$

Индекс b пробегает значения $\{SE, GSA, BL\}$, где $\rho_{SE}(Q, \tau) = \rho_e^{(\bar{m})}(Q, \tau)$, $\rho_{BL}(Q, \tau) = \rho_g^{(eq)}(Q, \tau) - \rho_g^{(\bar{n})}(Q, \tau)$ – распределение дырок на терме основного состояния, полученное вследствие действия импульса накачки, и $\rho_{GSA}(Q, \tau)$ – распределение частиц на терме основного состояния в момент времени τ , перенесенных из возбужденного состояния. Спектр нестационарного поглощения A_b является сверткой вероятности электронных переходов с пробным импульсом, действующим после времени задержки τ . Здесь ω_p и τ_p – несущая частота и длительность пробного импульса. C^{-1} – нормировочная константа, слабо зависящая от ω_p .

2. Расчет нестационарного спектра и обсуждение результатов

В данном разделе исследуется проявление полосы GSA в нестационарных спектрах поглощения для молекулярных систем со сверхбыстрыми фотоиндуцированными электронными переходами. Чтобы связать численные расчеты с реальными системами мы обращаемся к хорошо изученной молекулярной системе, а именно – бетаину-30 в растворе ацетонитрила (ACN). Параметры системы были определены в статье [14] и имеют следующие значения:

$\Delta G = -1.35$ эВ, $E_{rm} = 0.45$ эВ, $x_1 = 0.34$, $\tau_1 = 0.065$ пс, $x_2 = 0.6$, $\tau_2 = 0.6$ пс, $x_3 = 0.5$, $\tau_3 = 10.0$ пс, $E_{rv} = 0.18$ эВ, $\Omega = 0.17$ эВ, $\tau_v = 0.01$ пс, $\omega_e = 1.95$ эВ, $kT = 0.025$ эВ. Здесь низкочастотная (конформационная) внутримолекулярная реорганизация отражена в функции релаксации дополнительным слагаемым с весом x_3 и временем релаксации τ_3 . Поскольку нет явной информации о значении электронной связи V , данный параметр рассматривается как свободный.

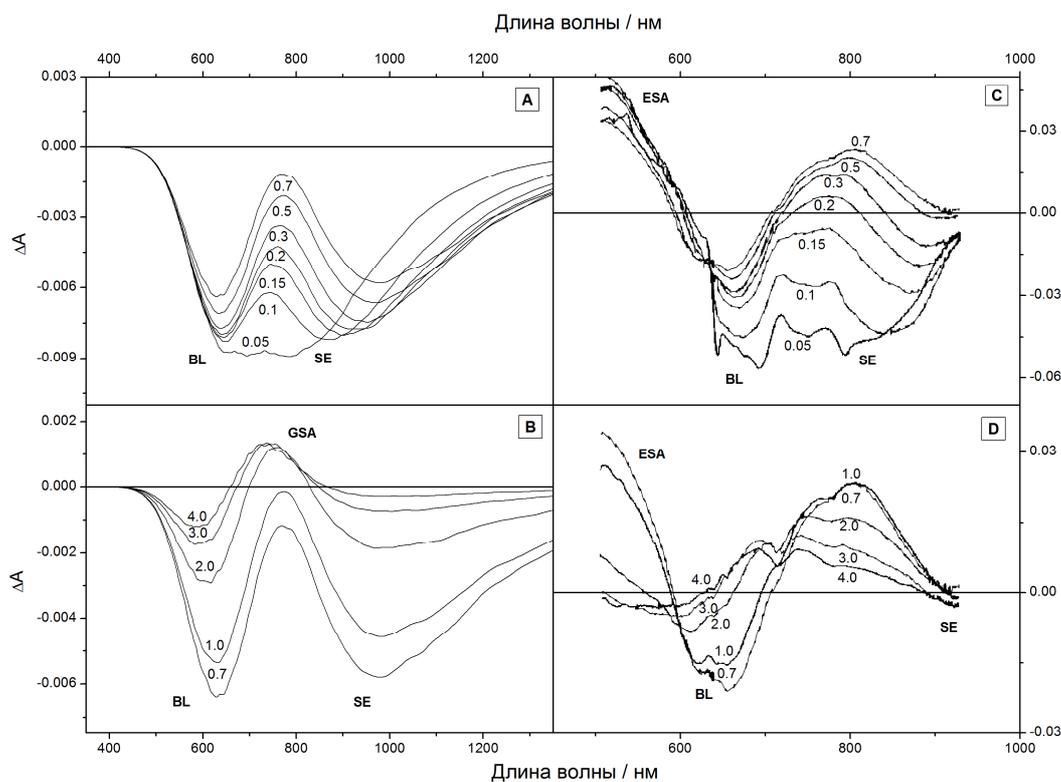


Рис. 2. Спектры нестационарного поглощения бетаина-30 в ACN для различных временных задержек

Примечание. Слева – расчетные спектры, справа – экспериментальные [14].

Рассчитанные и экспериментальные спектры нестационарного поглощения представлены на рисунке 2. Рисунок 2 А показывает общий спектр и положения его компонент (SE и BL) на ранних временных промежутках от 0.05 до 0.70 пс. Общий сигнал характеризуется двумя отрицательными полосами. Выжженный провал (BL) оказывается в области 630 нм. Широкая полоса стимулированной эмиссии (SE) расположена в красной области (при $\lambda > 700$ нм) с минимумом между 750 и 1000 нм. С ростом временной задержки минимум SE сдвигается в красную область в соответствии с экспериментом (рис. 2 С). Одновременно со сдвигом интегральная интенсивность сигнала снижается на одну треть. Это медленнее, чем, например, затухание сигнала BL в эксперименте. Другое несоответствие состоит в том, что экспериментальная полоса SE расположена в области от 800 до 950 нм и значительно уже полученной в расчетах. Кроме того, в области от 700 до 800 нм видна положительная полоса, которая доминирует на временах от 0,2 до 1,0 пс. Тогда как расчеты показывают (рис. 2 А), что на этом интервале времени сигнал GSA слаб и не может приводить к положительным значениям суммарного нестационарного спектра. Вероятно, в бетаине-30 имеется еще одно темное электронное состояние, дающее положительный вклад в эту спектральную область.

При больших временах от 0,7 до 4,0 пс интенсивности BL и SE (рис. 2 В) демонстрируют резкий спад от 0,006 до 0,001 для BL и 0,0003 для SE, что хорошо коррелирует с эксперимен-

тальными данными (рис. 2D). В экспериментальных спектрах появляется второй положительный максимум в области 750 нм спустя 1 пс. Аналогичный максимум, обусловленный GSA, появляется в расчетах на этих же временах. Это позволяет интерпретировать второй положительный максимум в экспериментальных результатах как проявление GSA.

Заключение

Построена теория нестационарных спектров поглощения в донорно-акцепторных системах со сверхбыстрыми фотохимическими превращениями. Проведен расчет нестационарных спектров донорно-акцепторных пар, возбуждаемых в полосу с переносом заряда и сопровождающихся сверхбыстрой рекомбинацией зарядов в основное состояние пары. В работе показано, что возникновение положительного сигнала в нестационарном спектре обусловлено поглощением систем, находящихся в основном состоянии, которые вернулись туда из возбужденного состояния. Эта полоса расположена между полосами выжженного провала и стимулированной эмиссии. На качественном уровне результаты расчетов совпадают с экспериментальными данными для нестационарных спектров бетаина-30.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-97062.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, А. И. Кинетика быстрых фотохимических реакций разделения и рекомбинации зарядов / А. И. Иванов, В. А. Михайлова // *Успехи химии*. – 2010. – № 79. – С. 1139–1163.
2. Bagchi, B. Interplay Between Ultrafast Polar Solvation and Vibrational Dynamics in Electron Transfer Reactions: Role of High-Frequency Vibrational Modes / B. Bagchi, N. Gayathri // *Adv. Chem. Phys.* – 1999. – № 107. – P. 1–80.
3. Barzykin, A. V. Solvent Effects in Nonadiabatic Electron-Transfer Reactions: Theoretical Aspects / A. V. Barzykin, P. A. Frantsuzov, K. Seki, M. Tachiya // *Adv. Chem. Phys.* – 2002. – № 123. – P. 511–616.
4. Domcke, W. Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited State Processes and Their Spectroscopic Detection in Real Time / W. Domcke, G. Stock // *Adv. Chem. Phys.* – 1997. – № 100. – P. 1–168.
5. Egorova, D. Time- and frequency-resolved fluorescence spectra of nonadiabatic dissipative systems: What photons can tell us / D. Egorova, M. F. Gelin, W. Domcke // *J. Chem. Phys.* – 2005. – № 122. – 134504–1–15.
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. Nicolet, S. Pages, E. J. Vauthey // *Chem. Phys.* – 2004. – № 121. – P. 3643–3656.
7. Feskov, S. V. Effect of High-Frequency Modes and Hot Transitions on Free Energy Gap Dependence of Charge Recombination / S. V. Feskov, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem.* – 2006. – № 110. – P. 11919–11925.
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.* – 2008. – № 112. – P. 594–601.
9. Gladkikh, V. Hot Recombination of Photogenerated Ion Pairs / V. Gladkikh, A. I. Burshtein, S. V. Feskov, A. I. Ivanov, E. Vauthey // *J. Chem. Phys.* – 2005. – № 123. – 244510–1–11.
10. Jimenez, R. Femtosecond Solvation Dynamics of Water / R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, M. Maroncelli // *Nature*. – 1994. – № 369. – P. 471.

11. Joo, T. Third-order nonlinear time domain probes of solvation dynamics / T. Joo, Y. Jia, J.-Y. Yu, M. J. Lang, G. R. Fleming // *J. Chem. Phys.* – 1996. – № 104. – P. 6087–6108.
12. Jortner, J. Electron Transfer: From isolated Molecules to Biomolecules / J. Jortner, M. Bixon // *Adv. Chem. Phys.* – Wiley : New York. – 1999. – №106. – P. 734. – №107. – P. 735.
13. Koch, C. P. A complete quantum description of an ultrafast pump-probe charge transfer event in condensed phase / C. P. Koch, T. Kluner, R. Koslo // *J. Chem. Phys.* – 2002. – № 116. – P. 7983–7996.
14. Kovalenko, S. A. Charge Transfer and Solvation of Betaine-30 in Polar Solvents – A Femtosecond Broadband Transient Absorption Study / S. A. Kovalenko, N. Eilers-Konig, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting // *J. Phys. Chem.* – 2001. – № 105. – P. 4834–4843.
15. Kuznetsov, A. M. Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology / A. M. Kuznetsov. – Amsterdam : Gordon & Breach – 1995. – 622 P.
16. Maroncelli, M. Simple Interpretation of Polar Solvation Dynamics / M. Maroncelli, V. P. Kumar, A. A. Papazyan // *J. Phys. Chem.* – 1993. – № 97. – P. 13–17.
17. Mukamel, S. Nonlinear Optical Spectroscopy / S. Mukamel. – New York : Oxford University Press. – 1995. – 576 P.
18. Rosenthal, S. J. Femtosecond Solvation Dynamics in Acetonitrile: Observation of the Inertial Contribution to the Solvent Response / S. J. Rosenthal, X. Xie, M. Du, G. R. Fleming // *J. Chem. Phys.* – 1991. – № 95. – P. 4715–4718.
19. Yudanov, V. V. Reorganization of Intramolecular High Frequency Vibrational Modes and Dynamic Solvent Effect in Electron Transfer Reactions / V. V. Yudanov, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem.* – 2012. – № 116. – P. 4010–4019.
20. Zusman, L. D. Outer-Sphere Electron Transfer in Polar Solvents / L. D. Zusman // *Chem. Phys.* – 1980. – № 49. – P. 295–304.

REFERENCES

1. Ivanov A.I., Mikhaylova V.A. Kinetika bystrykh fotokhimicheskikh reaktsiy razdeleniya i rekombinatsii zaryadov [Kinetics of Fast Photochemical Charge Separation and Charge Recombination Reactions]. *Uspekhi khimii*, 2010, no. 79, pp. 1139–1163.
2. Bagchi B., Gayathri N. Interplay Between Ultrafast Polar Solvation and Vibrational Dynamics in Electron Transfer Reactions: Role of High-Frequency Vibrational Modes. *Adv. Chem. Phys.*, 1999, no. 107, pp. 1-80.
3. Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K., Tachiya M. Solvent Effects in Nonadiabatic Electron-Transfer Reactions: Theoretical Aspects. *Adv. Chem. Phys.*, 2002, no. 123, pp. 511-616.
4. Domcke W., Stock G. Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited State Processes and Their Spectroscopic Detection in Real Time. *Adv. Chem. Phys.*, 1997, no. 100, pp. 1-168.
5. Egorova D., Gelin M.F., Domcke W. Time- and Frequency-Resolved Fluorescence Spectra of Nonadiabatic Dissipative Systems: What Photons Can Tell Us. *J. Chem. Phys.*, 2005, no. 122, 134504-1-15.
6. Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I., Nicolet O., Pages S., Vauthey E.J. Effect of the Excitation Pulse Carrier Frequency on the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Donor-Acceptor Complexes: Stochastic Simulations and Experiments. *Chem. Phys.*, 2004, no. 121, pp. 3643-3656.
7. Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. Effect of High-Frequency Modes and Hot Transitions on Free Energy Gap Dependence of Charge Recombination. *J. Phys. Chem.*, 2006, no. 110, pp. 11919-11925.
8. Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I., Hagemann H., Vauthey E. Solvent and Spectral Effects in the Ultrafast Charge Recombination Dynamics of Excited Donor-Acceptor Complexes. *J. Phys. Chem.*, 2008, no. 112, pp. 594-601.
9. Gladkikh V., Burshtein A.I., Feskov S.V., Ivanov A.I., Vauthey E. Hot Recombination of Photogenerated Ion Pairs. *J. Chem. Phys.*, 2005, no. 123, 244510-1-11.
10. Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V., Maroncelli M. Femtosecond Solvation Dynamics of Water. *Nature*, 1994, no. 369, pp. 471.
11. Joo T., Jia Y., Yu J.-Y., Lang M.J., Fleming G.R. Third-order nonlinear time domain probes of solvation dynamics. *J. Chem. Phys.*, 1996, no. 104, pp. 6087–6108.

12. Jortner J., Bixon M., eds. Electron Transfer: From isolated Molecules to Biomolecules. *Adv. Chem. Phys.*, 1999, no. 106, pp. 734, no. 107, pp. 735.
13. Koch C.P., Kluner T., Koslo R. A Complete Quantum Description of an Ultrafast Pump-Probe Charge Transfer Event In Condensed Phase. *J. Chem. Phys.*, 2002, no. 116, pp. 7983-7996.
14. Kovalenko S.A., Eilers-Konig N., Senyushkina T.A., Ernsting N.P. Charge Transfer and Solvation of Betaine-30 in Polar Solvents – A Femtosecond Broadband Transient Absorption Study. *J. Phys. Chem.*, 2001, no. 105, pp. 4834-4843.
15. Kuznetsov A.M. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology*. Amsterdam, Gordon & Breach, 1995. 622 p.
16. Maroncelli M., Kumar V.P., Papazyan A. A Simple Interpretation of Polar Solvation Dynamics. *J. Phys. Chem.*, 1993, no. 97, pp. 13-17.
17. Mukamel S. *Nonlinear Optical Spectroscopy*. New York, Oxford University Press, 1995. 576 p.
18. Rosenthal S.J., Xie X., Du M., Fleming G.R. Femtosecond Solvation Dynamics in Acetonitrile: Observation of the Inertial Contribution to the Solvent Response. *J. Chem. Phys.*, 1991, no. 95, pp. 4715-4718.
19. Yudanov V.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. Reorganization of Intramolecular High Frequency Vibrational Modes and Dynamic Solvent Effect in Electron Transfer Reactions. *J. Phys. Chem.*, 2012, no. 116, pp. 4010-4019.
20. Zusman L.D. Outer-Sphere Electron Transfer in Polar Solvents. *Chem. Phys.*, 1980, no. 49, pp. 295-304.

**THE THEORY OF TRANSIENT SPECTRA OBTAINED
IN PUMP-PROBE EXPERIMENTS FOR MOLECULAR SYSTEMS
WITH ULTRAFAST CHEMICAL TRANSITIONS**

Fedunov Roman Gennadyevich

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor,
Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
rofedor@yandex.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Plotnikova Anastasiya Viktorovna

Postgraduate Student, Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
stasy-90@mail.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Ivanov Anatoliy Ivanovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor, Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Volgograd State University
anatoly.ivanov@volsu.ru, tf@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062, Volgograd, Russian Federation

Abstract. In this paper we develop a theory of transient spectra of molecular systems in which superfast chemical reactions proceed. The dynamics of chemical reactions is calculated in the framework of multi-channel stochastic model which includes the reorganization of the medium and high-frequency intramolecular vibrational modes. This model is well adapted for the calculation of the spectral dynamics as it initially operates with the particle

distribution functions. To validate the theory we consider donor-acceptor pairs the excitation of which in the charge-transfer band is accompanied by ultrafast charge recombination in the ground state of the pair. In this case the photochemical transformation is reduced to the charge recombination that is the non-radiative transition of the pair into the electronic ground state. These transitions lead to the appearance of a new absorption band due to the absorption by the particles in the ground state, which returned there from the excited state. The band gives a positive contribution to the pump-and-probe signal and is located between two strong negative bands corresponding to bleach and excited state absorption. The conditions for the appearance of a positive signal in the total transient spectrum due to the ground state absorption are clarified. The results of simulations are compared with the transient spectra of betaine-30, previously studied experimentally.

Key words: photoinduced electron transfer, multichannel stochastic model, bleach, stimulated emission.