



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2022.4.8>

УДК 544.52

ББК 24в631

Дата поступления статьи: 01.11.2022

Дата принятия статьи: 29.11.2022

## МЕТОД ФУНКЦИЙ ГРИНА ДЛЯ РАСЧЕТА НЕСТАЦИОНАРНЫХ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ<sup>1</sup>

**Сергей Владимирович Феськов**

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,  
Волгоградский государственный университет  
[serguei.feskov@volsu.ru](mailto:serguei.feskov@volsu.ru)  
<https://orcid.org/0000-0001-5020-8211>  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Аннотация.** В статье разработана математическая модель релаксационных процессов, сопровождающих многостадийный перенос заряда в макромолекулярных соединениях с множественными окислительно-восстановительными центрами. Исследовано влияние этих процессов на спектральную динамику люминесценции макромолекулы. Подробно рассмотрены известные релаксационные модели для классических (низкочастотных) и квантовых (высокочастотных) колебательных мод, получены аналитические выражения для функций Грина соответствующих эволюционных операторов. Разработаны эффективные схемы расчета нестационарных спектров, которые могут использоваться для анализа экспериментальных данных, полученных методами фемтосекундной спектроскопии.

**Ключевые слова:** спектральная динамика, фотохимические реакции, перенос заряда, функция Грина, численные методы.

## Введение

Интерес к сверхбыстрым фотохимическим процессам обусловлен их ролью в живой природе и возможностями использования в устройствах преобразования солнечной энергии. В настоящее время значительная часть экспериментальных исследований в этой области проводится с помощью спектроскопических методов и основана на регистрации динамического отклика системы на возбуждение коротким лазерным импульсом. Данный метод является базовым для фотохимии и применяется для исследования как небольших неорганических молекул в жидкостях или смесях, так и сложных биологических объектов, например, фотосинтетических реакционных центров бактерий и растений [1; 5; 9–12; 14; 15; 17; 18].

Время-разрешенные спектры поглощения и люминесценции содержат информацию о заселении электронных и колебательных состояний системы в ходе фотореакции, что дает возможность исследования ее механизмов. Вместе с тем вопрос о корректной интерпретации экспериментальных данных в случае сверхбыстрых реакций на пикосекундных временах остается актуальным. Традиционный подход, основанный на разложении нестационарных спектров на динамические компоненты, каждая из которых «привязывается» к некоторому электронному состоянию (*state-associated analysis*), оказывается неточным. В условиях неравновесности спектральная динамика системы зависит не только от химических превращений (то есть изменений населенностей состояний), но и от эволюции спектрального отклика каждого из регистрируемых состояний. В частности, релаксация высокочастотных внутримолекулярных колебаний в сверхбыстрых реакциях вызывает не только сдвиг спектра люминесценции (стоксов сдвиг), но и значительные изменения самого спектрального профиля [2]. Предположение о неизменности формы отдельных компонент в спектре в этом случае нельзя считать оправданным, а корректный анализ спектральной динамики требует учета неравновесности внутримолекулярных степеней свободы донорно-акцепторной системы и ее окружения. Разработка теоретических моделей неравновесных процессов (совместно с инструментами численного моделирования спектральной динамики и методов фитирования результатов эксперимента) может быть полезна с точки зрения повышения точности анализа экспериментальных данных.

Одним из ключевых методов экспериментального исследования релаксационных процессов в жидкостях является оптическое зондирование фотовозбужденных молекулярных соединений с переносом заряда. Эта группа соединений характеризуется широкой полосой поглощения, связанной с переносом электрона между функциональными центрами. Возбуждение полосы с переносом заряда формирует неравновесное франк-кондоновское состояние, которое можно рассматривать как электрический диполь в неравновесном окружении. Прямая связь между релаксацией среды и спектральной динамикой позволяет исследовать релаксационные процессы путем регистрации флуоресцентной динамики или с помощью пробных оптических импульсов. В настоящее время данный метод считается одним из самых надежных для изучения релаксации недебаевских растворителей, однако требует использования сложной техники для генерации сверхкоротких лазерных импульсов и специализированных методов обработки экспериментальных данных [9].

Данное исследование посвящено разработке математической модели спектральной динамики макромолекулярных систем, в которых фотовозбуждение запускает серию сверхбыстрых реакций электронного переноса в участии нескольких окислитель-

но-восстановительных центров. Основное внимание в работе уделено учету неравновесных состояний среды и внутримолекулярных степеней свободы, формируемых как на этапе фотовозбуждения, так и в ходе многостадийной реакции. Учет релаксационных процессов внутри макромолекулы и в ее окружении позволяет существенно расширить круг исследуемых явлений, в частности, использовать модель для интерпретации экспериментальных данных о многостадийном переносе заряда в биологических объектах. Математической основой разрабатываемой модели является полуклассическая теория многостадийного переноса электрона в многокомпонентном растворителе [4; 8] и метод функций Грина для классических (поляризационных) и квантовых (внутримолекулярных) координат системы.

## 1. Метод

Рассмотрим механизмы динамического влияния окружения макромолекулы на спектральный профиль люминесценции на временах, сравнимых с временем релаксации. Инициированное электронным туннелированием перераспределение плотности заряда внутри макромолекулы сопровождается реорганизацией среды и возбуждением внутримолекулярных колебаний. В силу более слабого взаимодействия окружения с переносимым электроном, моды растворителя, как правило, низкочастотны ( $\Omega \ll k_B T$ ), поэтому при моделировании традиционно рассматриваются как классические степени свободы. Внутримолекулярная реорганизация, наоборот, чаще связана с высокочастотными колебаниями ( $\Omega \geq k_B T$ ), поэтому внутримолекулярные координаты описываются квантово-механически. Количество задействованных в фотореакции колебательных состояний может достигать  $10^4$ – $10^6$  при суммарной энергии реорганизации  $\lambda_v = 0,2 - 0,6$  эВ [7].

С учетом большого числа активных внутримолекулярных и межмолекулярных мод, полуклассические модели электронного переноса традиционно используют «коллективные» координаты реакции, в частности, энергоразностную координату  $\Delta E$  (energy gap coordinate), вычисляемую путем проецирования множества ядерных степеней свободы на энергетический зазор между состояниями реагентов и продуктов [13; 19]. Для многостадийных реакций более характерно использование целого набора независимых поляризационных растворителей [4; 8]. В дальнейшем в этой работе мы используем математический аппарат общей теории многостадийных реакций в недебаевской среде, предполагающий построение многомерного конфигурационного пространства.

Рассмотрим макромолекулярное соединение со структурой, включающей  $I$  различных окислительно-восстановительных центров. Состояние с локализацией электрона на  $i$ -м центре обозначим как  $|\varphi_i\rangle$  ( $i = 1, \dots, I$ ), при этом будем предполагать, что в общем случае электронные переходы возможны между любыми состояниями  $|\varphi_i\rangle$  и  $|\varphi_j\rangle$ . Введем энергию реорганизации  $\lambda_{ij}$ , характеризующую отклик среды на смещение электронной плотности  $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_j\rangle$ . Поскольку  $\lambda_{ii} = 0$  и  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ , значения  $\lambda_{ij}$  образуют симметричную квадратную матрицу с нулевой главной диагональю. Введем набор независимых координат среды  $Q_k$ , где  $k$  пробегает значения от 1 до  $K = I - 1$ . В приближении линейного взаимодействия электрона со средой диабатическая поверхность свободной энергии (ПСЭ) электронного состояния  $|\varphi_i\rangle$  в координатах  $Q_k$  может быть записана в виде [4; 8]:

$$G_i^{(n)}(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^K (Q_k - \check{Q}_{k,i})^2 + \check{G}_i + \sum_{\alpha=1}^A \hbar \Omega_{\alpha} n_{\alpha}. \quad (1)$$

Здесь  $\check{Q}_{k,i}$  — координаты минимума ПСЭ в  $K$ -мерном пространстве;  $\check{G}_i$  — равновесное значение свободной энергии в  $i$ -м состоянии;  $\Omega_{\alpha}$  — частота  $\alpha$ -й высокочастотной квантовой моды ( $\alpha = 1, \dots, A$ ). Колебательное состояние системы описывается набором квантовых чисел  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_A)$ , задающих уровни возбуждения внутримолекулярных мод. Отметим, что при построении системы (1) значения  $\check{G}_i$ ,  $A$  и  $\Omega_{\alpha}$  считаются известными параметрами модели, а величины  $\check{Q}_{k,i}$  требуют определения на основе матрицы  $\hat{\lambda}$ . Общие алгоритмы расчета координат минимума ПСЭ описаны в работах [4; 8].

Энергия реорганизации электронного перехода  $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_j\rangle$  может быть определена соотношением  $\lambda_{ij} \equiv G_j^{(0)}(\check{\mathbf{Q}}_i) - G_i^{(0)}(\check{\mathbf{Q}}_i)$ , тогда для энергетического зазора между состояниями  $|\varphi_i, \mathbf{n}\rangle$  и  $|\varphi_j, \mathbf{m}\rangle$  в любой точке пространства справедлива формула

$$\Delta G_{ij}^{(\mathbf{n}, \mathbf{m})} = \lambda_{ij} + \Delta \check{G}_{ij} - 2 \sum_{k=1}^K (Q_k - \check{Q}_{k,i}) (\check{Q}_{k,j} - \check{Q}_{k,i}) + \sum_{\alpha=1}^A \hbar \Omega_{\alpha} (m_{\alpha} - n_{\alpha}). \quad (2)$$

Здесь  $\Delta \check{G}_{ij} = \check{G}_j - \check{G}_i$  — свободная энергия электронного перехода. Перепишем выражение (2) в более компактном виде, используя вектора

$$\mathbf{Q}_i \equiv (Q_1 - \check{Q}_{1,i}, Q_2 - \check{Q}_{2,i}, \dots, Q_K - \check{Q}_{K,i}),$$

$$\mathbf{D}_{ij} \equiv (\check{Q}_{1,j} - \check{Q}_{1,i}, \check{Q}_{2,j} - \check{Q}_{2,i}, \dots, \check{Q}_{K,j} - \check{Q}_{K,i}),$$

определяющие положение точек  $\mathbf{Q}$  и  $\check{\mathbf{Q}}_j$  в локальной системе координат, связанной с точкой  $\check{\mathbf{Q}}_i$ . С учетом этих обозначений

$$\Delta G_{ij}^{(\mathbf{n}, \mathbf{m})} = \lambda_{ij} + \Delta \check{G}_{ij} - 2 \mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} + \sum_{\alpha=1}^A \hbar \Omega_{\alpha} (m_{\alpha} - n_{\alpha}), \quad (3)$$

где точка обозначает скалярное произведение векторов.

Для скорости излучательных переходов вида  $|\varphi_i, \mathbf{n}\rangle \rightarrow |\varphi_j, \mathbf{m}\rangle$  используем выражение, полученное в рамках теории возмущений по величине оптической связи между начальным и конечным состояниями

$$K_{ij}^{(\mathbf{n}, \mathbf{m})}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ij}^{(\mathbf{n}, \mathbf{m})}|^2 \delta(\Delta G_{ij}^{(\mathbf{n}, \mathbf{m})} - \hbar \omega). \quad (4)$$

В отсутствие механизмов уширения излучательные переходы между этими состояниями характеризуются спектральной плотностью  $S_{ij}(\omega)$ , которая может быть рассчитана из уравнения [2]

$$S_{ij}(\omega) = A_0 \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} |V_{ij}^{(\mathbf{n}, \mathbf{m})}|^2 \int d\mathbf{Q} \varrho_i^{(\mathbf{n})}(\mathbf{Q}, t) \delta(\Delta G_{ij}^{(\mathbf{n}, \mathbf{m})} - \hbar \omega), \quad (5)$$

где интегрирование ведется по всему пространству. В этом выражении  $V_{ij}^{(\mathbf{n}, \mathbf{m})}$  — энергия связи;  $A_0$  — нормировочная константа;  $\varrho_i^{(\mathbf{n})}$  — плотность частиц в состоянии  $|\varphi_i, \mathbf{n}\rangle$ .

Вычислим далее  $\rho_i^{(n)}(\mathbf{Q}, t)$  с учетом релаксационных процессов в молекулярной системе, используя технику функций Грина. Эволюция функции плотности в состоянии с локализацией электрона на  $i$ -м молекулярном центре задана уравнением

$$\frac{\partial \bar{\rho}_i}{\partial t} = \hat{\mathcal{L}}_i \bar{\rho}_i, \quad (6)$$

где  $\hat{\mathcal{L}}_i$  — лиувиллиан системы. В отсутствие безызлучательных переходов  $\hat{\mathcal{L}}_i$  может быть представлен в виде суммы

$$\hat{\mathcal{L}}_i = \sum_k \hat{\mathcal{L}}_{i,k}^{(c)} + \sum_\alpha \hat{\mathcal{L}}_{i,\alpha}^{(q)}, \quad (7)$$

где  $\hat{\mathcal{L}}_{i,k}^{(c)}$  и  $\hat{\mathcal{L}}_{i,\alpha}^{(q)}$  соответствуют отдельным классическим (низкочастотным) и квантовым (высокочастотным) координатам. Предполагая независимость координат  $Q_k$  и  $n_\alpha$ , представим функцию Грина для оператора Лиувилля  $\hat{\mathcal{L}}_i$  в виде произведения

$$R(\mathbf{Q}, \mathbf{n}, t | \mathbf{Q}_0, \mathbf{n}_0) = \prod_k F(Q_k, t | Q_{k0}) \prod_\alpha P(n_\alpha, t | n_{\alpha 0}), \quad (8)$$

где  $F(Q_k, t | Q_{k0})$  и  $P(n_\alpha, t | n_{\alpha 0})$  — функции Грина для классического и квантового операторов Лиувилля соответственно

$$\partial_t F(Q, t | Q_0) - \hat{\mathcal{L}}^{(c)} F(Q, t | Q_0) = \delta(Q - Q_0) \delta(t), \quad (9)$$

$$\partial_t P(n, t | n_0) - \hat{\mathcal{L}}^{(q)} P(n, t | n_0) = \delta_{n, n_0} \delta(t). \quad (10)$$

Для упрощения записи в последних уравнениях опущены индексы классических и квантовых координат, а в правой части использованы стандартные обозначения для символа Кронекера и  $\delta$ -функции Дирака. Отметим, что квантово-классическое расщепление (8) возможно только при определенных условиях, накладываемых на лиувиллиан молекулярной системы. Далее мы рассмотрим несколько известных моделей динамики квантовых и классических степеней свободы, которые допускают такое расщепление. Модели являются стандартными и широко применяются для описания релаксационных процессов в электрон-донорно-акцепторных соединениях [7].

### 1.1. Модели внутримолекулярной релаксации и релаксации среды

Найдем выражения для  $F(Q, t | Q_0)$  и  $P(n, t | n_0)$ , отождествляя координаты  $Q$  и  $n$  с поляризационными модами среды и внутримолекулярными колебаниями. В модели Зусмана [19] эволюция системы вдоль координаты  $Q$  носит характер диффузии в гармоническом потенциале (1) с коэффициентом диффузии  $D = k_B T / \tau_L$ , где  $\tau_L$  — время релаксации классической моды. Вид функции Грина для соответствующего оператора известен [7]

$$F(Q, t | Q_0) = \mathcal{N}\left(Q - \check{Q}, (Q_0 - \check{Q})e^{-t/\tau_L}, 2k_B T(1 - e^{-2t/\tau_L})\right), \quad (11)$$

где  $\mathcal{N}(x, a, \sigma^2)$  — функция Гаусса

$$\mathcal{N}(x, a, \sigma^2) = \left(2\pi\sigma^2\right)^{-1/2} e^{-(x-a)^2/2\sigma^2}. \quad (12)$$

Уравнение (11) описывает релаксацию к равновесному состоянию системы, и при  $t \rightarrow \infty$  воспроизводит распределение Больцмана вдоль координаты  $Q$  на параболической поверхности. Функция  $F(Q, t|Q_0)$  также используется для программной генерации стохастических траекторий частиц на адиабатических поверхностях свободной энергии в рамках численного метода броуновского моделирования [3; 16].

Найдем далее функцию Грина  $P(n, t|n_0)$  для квантовой подсистемы, принимая во внимание возбуждение и релаксацию высокочастотных колебаний в ходе электронного переноса. Рассмотрим стандартный одноквантовый механизм внутримолекулярной релаксации, когда переход из колебательно-возбужденного состояния возможен только на ближайшее нижележащее состояние, переходы на все другие уровни запрещены. В этой модели  $P(n, t|n_0)$  удовлетворяет дифференциальному уравнению вида

$$\dot{P}(n, t|n_0) = -\frac{1}{\tau_v^{(n)}}P(n, t|n_0) + \frac{1}{\tau_v^{(n+1)}}P(n+1, t|n_0), \quad (13)$$

где  $\tau_v^{(n)}$  — скорость переходов из  $n$ -го колебательного состояния. Решение системы ОДУ (13) может быть найдено методом вариации постоянных. Представим это решение в виде

$$P(n, t|n_0) = C_n(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_v^{(n)}}\right), \quad (14)$$

где  $C_n(t)$  — неизвестная функция, подлежащая нахождению. Подставим (14) в (13) и получим общую рекуррентную формулу для определения  $C_n(t)$

$$C_n(t) = \frac{1}{\tau_v^{(n+1)}} \int_0^t C_{n+1}(t') \exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau_v^{(n+1)}} - \frac{1}{\tau_v^{(n)}}\right)t'\right\} dt'. \quad (15)$$

В модели Лина скорость колебательной релаксации пропорциональна номеру колебательного подуровня (фактически, амплитуде внутримолекулярных колебаний). Время распада населенности  $n$ -го уровня  $\tau_v^{(n)}$  в этой модели обратно пропорционально  $n$  и может быть представлено в виде

$$\tau_v^{(n)} = \frac{\tau_v^{(l)}}{n}. \quad (16)$$

Скорость внутримолекулярного перераспределения энергии колебаний здесь полностью определяется параметром  $\tau_v^{(l)}$ , имеющим смысл времени жизни 1-го колебательно-возбужденного состояния относительно безызлучательного перехода в основное состояние. С учетом зависимости (16) из уравнения (15) находим

$$C_n(t) = \frac{n+1}{\tau_v^{(l)}} \int_0^t C_{n+1}(t') e^{-t'/\tau_v^{(l)}} dt'. \quad (17)$$

Это уравнение может быть решено путем последовательного интегрирования для всех  $n$  от  $n_0$  до 1. В результате получим

$$P_l(n, t|n_0) = \frac{n_0!}{n!} \sum_{k=0}^{n_0-n} \frac{(-1)^k}{k!(n_0-n-k)!} e^{-(n+k)t/\tau_v^{(l)}}, \quad (n = 1, 2, \dots, n_0). \quad (18)$$

$$P_l(0, t|n_0) = \sum_{k=0}^{n_0-1} \frac{(-1)^k n_0!}{(k+1)!(n_0-k-1)!} \left(1 - e^{-(k+1)t/\tau_v^{(l)}}\right). \quad (19)$$

Индекс  $l$  здесь используется для обозначения релаксационной модели Лина. Выражения (18), (19) описывают внутримолекулярную релаксацию из  $n_0$ -го начального колебательного состояния путем последовательных переходов частиц на нижележащие колебательные уровни с накоплением в состоянии  $n = 0$ . Ниже мы рассмотрим методы расчета нестационарных спектров люминесценции с использованием этих выражений.

Проанализируем далее другую известную модель одноквантовой релаксации, в которой скорость колебательных переходов «вниз» не зависит от номера  $n$

$$\tau_v^{(n)} = \tau_v^{(s)} = \text{const}. \quad (20)$$

В литературе такая модель часто упоминается как «лестничная» модель колебательной релаксации (stepladder model). Применяя описанный выше метод интегрирования системы ОДУ (13) с учетом (20), получим следующий результат

$$P_s(n, t|n_0) = \frac{e^{-t/\tau_v^{(s)}}}{(n_0 - n)!} \left(\frac{t}{\tau_v^{(s)}}\right)^{n_0-n}, \quad (n = 1, 2, \dots, n_0). \quad (21)$$

$$P_s(0, t|n_0) = 1 - \sum_{k=0}^{n_0-1} \frac{e^{-t/\tau_v^{(s)}}}{(n_0 - k - 1)!} \left(\frac{t}{\tau_v^{(s)}}\right)^{n_0-k}. \quad (22)$$

### 1.2. Спектральная функция Грина

Рассчитаем профиль спектра люминесценции  $S(\omega, t|Q_0, n_0)$ , формируемый излучательными переходами между выделенными электронными состояниями  $|\varphi_i\rangle$  и  $|\varphi_j\rangle$ , в случае, когда динамика распределения частиц в начальном электронном состоянии задана функцией вида  $\varrho(Q, n, t|Q_0, n_0) = F(Q, t|Q_0)P(n, t|n_0)$ . Здесь и далее для упрощения записи мы опускаем индексы электронных состояний, а также квантовых и классических мод. Профиль  $S(\omega, t|Q_0, n_0)$  в этом случае может интерпретироваться как спектральная функция Грина, так как представляет собой отклик выделенного оптического перехода на резонансное возбуждение в состоянии  $(Q_0, n_0)$ . Согласно (5), функция  $S(\omega, t|Q_0, n_0)$  рассчитывается как интеграл

$$S(\omega, t|Q_0, n_0) = A_0 \sum_{n=0}^{n_0} |V_{n,m}|^2 \int dQ \varrho(Q, n, t|Q_0, n_0) \sum_m \delta(\Delta G_{n,m} - \hbar\omega). \quad (23)$$

Данный интеграл может быть вычислен аналитически с использованием известных свойств дельта-функции, результат вычисления имеет вид

$$S(\omega, t|Q_0, n_0) = A_0 \sum_{n=0}^{n_0} \sum_m |V_{n,m}|^2 \varrho(Q_{n,m}^\# + \hbar\omega, n, t|Q_0, n_0). \quad (24)$$

Здесь  $Q_{n,m}^\#$  — координата точки пересечения двух ПСЭ, вычисляемая из соотношения (3). Используем теперь разложение функции  $\varrho(Q, n, t|Q_0, n_0)$  на отдельные компоненты. Подстановка  $F(Q, t|Q_0)$  и  $P(n, t|n_0)$  вместо  $\varrho(Q, n, t|Q_0, n_0)$  в уравнение (24)

дает следующий результат

$$S(\omega, t|Q_0, n_0) = A_0 \sum_{n=0}^{n_0} P(n, t|n_0) \sum_m |V_{n,m}|^2 \times \\ \times \mathcal{N}\left(Q_{n,m}^\# - \check{Q} + \hbar\omega, (Q_0 - \check{Q})e^{-t/\tau_L}, 2k_B T(1 - e^{-2t/\tau_L})\right). \quad (25)$$

Полученное выражение представляет собой искомую функцию Грина. В зависимости от модели колебательной релаксации, для  $P(n, t|n_0)$  в уравнении (25) могут использоваться выражения (18)–(19) или (21)–(22). При наличии нескольких оптических переходов в системе функция  $S(\omega, t|Q_0, n_0)$  вычисляется как сумма соответствующих компонент.

Выражение (25) может использоваться для расчета полного спектрального профиля люминесценции системы  $s(\omega, t)$ . Пусть распределение частиц в возбужденном состоянии в момент  $t = 0$  (непосредственно после импульса накачки) задано функцией  $\rho_{ex}(Q, n)$ . Тогда величина  $s(\omega, t)$  может быть вычислена через интеграл по начальному распределению

$$s(\omega, t) = \sum_{n_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dQ_0 \rho_{ex}(Q_0, n_0) S(\omega, t|Q_0, n_0). \quad (26)$$

В качестве иллюстрации метода рассмотрим стандартную ситуацию, когда фотовозбуждение системы может быть представлено как вертикальный электронный переход из равновесного основного в неравновесное возбужденное состояние. Под действием короткого импульса накачки в такой системе формируется начальное распределение вида

$$\rho_{ex}(Q, n) = \delta_{n,n_0} \mathcal{N}\left(Q, \check{Q}, 2k_B T\right), \quad (27)$$

где величина  $\check{Q}$  обозначает координату минимума ПСЭ основного состояния, а параметр  $n_0$  определяет номер колебательного подуровня, на который происходит оптический переход. Задача сводится к вычислению интеграла (26) с подынтегральной функцией, представляющей собой произведение двух гауссиан. Интеграл может быть рассчитан аналитически, в итоге получим следующее выражение

$$s(\omega, t) = A_0 \sum_{n=0}^{n_0} P(n, t|n_0) \sum_m |V_{n,m}|^2 \exp \left[ - \left( \frac{Q_{n,m}^\# + \hbar\omega}{\sqrt{2k_B T}} - \sqrt{\frac{\lambda}{k_B T}} e^{-t/\tau_L} \right)^2 \right]. \quad (28)$$

Структура выражения позволяет легко интерпретировать полученный результат. Согласно (28) спектральный профиль неравновесной системы представляет собой набор люминесцентных полос, соответствующих излучательным переходам между состояниями  $|\varphi_i, n\rangle$  и  $|\varphi_j, m\rangle$ . Ожидаемым результатом здесь является зависимость интенсивности этих полос от кинетики населенности колебательных состояний  $P(n, t|n_0)$ , что отражает внутримолекулярную релаксацию системы. Другое важное следствие уравнения (28) — это смещение и изменение профиля самих полос во времени. Легко видеть, что это явление связано с релаксационными процессами в окружении макромолекулы, так как динамический компонент спектра  $s(\omega, t)$  напрямую зависит от величины  $\tau_L$ .

### Заключение

Люминесценция молекулярных систем со сверхбыстрыми реакциями переноса электрона часто характеризуется сложной динамикой, на которую оказывают влияние не только многостадийный внутримолекулярный перенос заряда, но и релаксационные процессы в реагентах и среде. Результаты спектроскопических экспериментов в этих случаях могут быть корректно интерпретированы только в рамках моделей, учитывающих все основные механизмы спектральной динамики. Данное исследование посвящено построению математической модели релаксационных процессов внутри макромолекулы и в окружающей среде, позволяющей оценить влияние этих процессов на спектры люминесценции. В работе рассмотрен ряд стандартных подходов к описанию релаксации классических (низкочастотных) и квантовых (высокочастотных) колебательных координат, получены аналитические выражения для функций Грина соответствующих эволюционных операторов. Разработаны эффективные схемы расчета нестационарных спектров, которые могут использоваться для анализа экспериментальных данных, полученных методами фемтосекундной спектроскопии.

### ПРИМЕЧАНИЕ

<sup>1</sup> Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01061, <https://rscf.ru/project/22-23-01061/>).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вотэ, Э. Объединение теории и эксперимента для понимания процесса сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса заряда (на англ.) / Э. Вотэ // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2020. — Т. 23, № 2. — С. 91–99. — DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2020.2.8
2. Феськов, С. В. Влияние среды и внутримолекулярной релаксации на динамику спектров люминесценции донорно-акцепторных комплексов / С. В. Феськов // Оптика и спектроскопия. — 2017. — Т. 123, № 5. — С. 697–703. — DOI: 10.7868/S0030403417090112
3. Феськов, С. В. Метод броуновского моделирования в задачах расчета динамики электронного переноса / С. В. Феськов // Вычислительные методы и программирование. — 2009. — Т. 10, вып. 2. — С. 202–210.
4. Феськов, С. В. Модель многостадийного переноса электрона в одномодовой полярной среде / С. В. Феськов, В. В. Юданов // Журн. физ. химии. — 2017. — Т. 91, № 9. — С. 1600–1608. — DOI: 10.7868/S0044453717090126
5. Blankenship, R. E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis* / R. E. Blankenship. — Hoboken : Wiley, 2021. — 352 p.
6. Feskov, S. V. The Green's function technique for numerical simulations of multichannel electron transfer reactions in electron-donor-acceptor complexes / S. V. Feskov // *Comput. Theor. Chem.* — 2018. — Vol. 1145. — P. 15–21. — DOI: 10.1016/j.comptc.2018.10.007
7. Feskov, S. V. Non-equilibrium effects in ultrafast photoinduced charge transfer kinetics / S. V. Feskov, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Photochem. Photobiol. C.* — 2016. — Vol. 29. — P. 48–72. — DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.001
8. Feskov, S. V. Solvent-assisted multistage nonequilibrium electron transfer in rigid supramolecular systems: Diabatic free energy surfaces and algorithms for numerical simulations / S. V. Feskov, A. I. Ivanov // *J. Chem. Phys.* — 2018. — Vol. 148. — P. 104107. — DOI: 10.1063/1.5016438

9. 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. — Article ID: 119387. — DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119387
10. Kim, W. Tracking ultrafast reactions in organic materials through vibrational coherence: vibronic coupling mechanisms in singlet fission / W. Kim, A. J. Musser // *Adv. Phys.-X.* — 2021. — Vol. 6. — Article ID: 1918022. — DOI: 10.1080/23746149.2021.1918022
11. Kumpulainen, T. Ultrafast elementary photochemical processes of organic molecules in liquid solution / T. Kumpulainen, B. Lang, E. Vauthey // *Chem. Rev.* — 2017. — Vol. 117. — P. 10826–10939. — DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00491
12. Lu, Y. Effects of nonequilibrium fluctuations on ultrafast short-range electron transfer dynamics / Y. Lu, M. Kundu, D. Zhong // *Nat. Comm.* — 2020. — Vol. 11. — Article ID: 2822. — DOI: 10.1038/s41467-020-15535-y
13. Marcus, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer / R. A. Marcus // *J. Chem. Phys.* — 1956. — № 5 (24). — P. 966–978. — DOI: 10.1063/1.1742723
14. Martin, C. Ultrafast and fast charge separation processes in real dye-sensitized solar cells / C. Martin, M. Ziolek, A. Douhal // *J. Photochem. Photobiol. C.* — 2016. — Vol. 26. — P. 1–30. — DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.12.001
15. Mondal, S. From structure and dynamics to biomolecular functions: The ubiquitous role of solvent in biology / S. Mondal, B. Bagchi // *Curr. Opin. Struct. Biol.* — 2022. — Vol. 77. — P. 102462. — DOI: 10.1016/j.sbi.2022.102462
16. Nazarov, A. E. Principals of Simulation of Ultrafast Charge Transfer in Solution within the Multichannel Stochastic Point-Transition Model / A. E. Nazarov, R. G. Fedunov, A. I. Ivanov // *Comp. Phys. Comm.* — 2017. — Vol. 210. — P. 172–180. — DOI: 10.1016/j.cpc.2016.09.015
17. Petersson, J. Ultrafast Electron Transfer Dynamics in a Series of Porphyrin/Viologen Complexes: Involvement of Electronically Excited Radical Pair Products / J. Petersson, L. Hammarström // *J. Phys. Chem. B.* — 2015. — Vol. 119. — P. 7531–7540. — DOI: 10.1021/jp5113119
18. Rosspeintner, A. Ultrafast photochemistry in liquids / A. Rosspeintner, B. Lang, E. Vauthey // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 2013. — Vol. 64. — P. 247–271. — DOI: 10.1146/annurev-physchem-040412-110146
19. Zusman, L. D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents / L. D. Zusman // *Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 49, № 2. — P. 295–304. — DOI: 10.1016/0301-0104(80)85267-0

## REFERENCES

1. Vauthey E. Obyedinenie teorii i eksperimenta dlya ponimaniya protsessa sverkhbystrogo fotoindutsirovannogo perenosa zaryada (na angl.) [Combining Theory and Experiment for Understanding of Ultrafast Photoinduced Charge-Transfer Processes]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2020, vol. 23, no. 2, pp. 91-99. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2020.2.8
2. Feskov S.V. Vliyanie sredy i vnutrimolekulyarnoy relaksatsii na dinamiku spektrov lyuminesentsii donorno-aktseptornykh kompleksov [Influence of Solvent and Intramolecular Relaxation on Dynamics of Luminescence Spectra in Donor — Acceptor Complexes]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 2017, vol. 123, no. 5, pp. 697–703. DOI: 10.7868/S0030403417090112
3. Feskov S.V. Metod brounovskogo modelirovaniya v zadachakh rascheta dinamiki elektronogo perenosa [Brownian Simulation Method for Calculations of Electron Transfer Dynamics]. *Vychislitelnye metody i programmirovaniye* [Numerical Methods and Programming], 2009, vol. 10, iss. 2, pp. 202-210.
4. Feskov S.V., Yudanov V.V. Model mnogostadiynogo perenosa elektrona v odnomodovoy polyarnoy srede [Model of Multistep Electron Transfer in a Single-Mode Polar Medium]. *Zhurn.*

- fiz. khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2017, vol. 91, no. 9, pp. 1600-1608. DOI: 10.7868/S0044453717090126
5. Blankenship R.E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Hoboken, Wiley, 2021. 352 p.
  6. Feskov S.V. The Green's Function Technique for Numerical Simulations of Multichannel Electron Transfer Reactions in Electron-Donor-Acceptor Complexes. *Comput. Theor. Chem.*, 2018, vol. 1145, pp. 15-21. DOI: 10.1016/j.comptc.2018.10.007
  7. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. Non-Equilibrium Effects in Ultrafast Photoinduced Charge Transfer Kinetics. *J. Photochem. Photobiol. C*, 2016, vol. 29, pp. 48-72. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.001
  8. Feskov S.V., Ivanov A.I. Solvent-Assisted Multistage Nonequilibrium Electron Transfer in Rigid Supramolecular Systems: Diabatic Free Energy Surfaces and Algorithms for Numerical Simulations. *J. Chem. Phys.*, 2018, vol. 148, pp. 104107. DOI: 10.1063/1.5016438
  9. 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, article ID: 119387. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119387
  10. Kim W., Musser A.J. Tracking Ultrafast Reactions in Organic Materials Through Vibrational Coherence: Vibronic Coupling Mechanisms in Singlet Fission. *Adv. Phys-X*, 2021, vol. 6, article ID: 1918022. DOI: 10.1080/23746149.2021.1918022
  11. Kumpulainen T., Lang B., Vauthey E. Ultrafast Elementary Photochemical Processes of Organic Molecules in Liquid Solution. *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, pp. 10826-10939. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00491
  12. Lu Y., Kundu M., Zhong D. Effects of Nonequilibrium Fluctuations on Ultrafast Short-Range Electron Transfer Dynamics. *Nat. Comm.*, 2020, vol. 11, article ID: 2822. DOI: 10.1038/s41467-020-15535-y
  13. Marcus R.A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. *J. Chem. Phys.*, 1956, no. 5 (24), pp. 966-978. DOI: 10.1063/1.1742723
  14. Martin C., Ziolk M., Douhal A. Ultrafast and Fast Charge Separation Processes in Real Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C*, 2016, vol. 26, pp. 1-30. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.12.001
  15. Mondal S., Bagchi B. From Structure and Dynamics to Biomolecular Functions: The Ubiquitous Role of Solvent in Biology. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 2022, vol. 77, pp. 102462. DOI: 10.1016/j.sbi.2022.102462
  16. Nazarov A.E., Fedunov R.G., Ivanov A.I. Principals of Simulation of Ultrafast Charge Transfer in Solution Within the Multichannel Stochastic Point-Transition Model. *Comp. Phys. Comm.*, 2017, vol. 210, pp. 172-180. DOI: 10.1016/j.cpc.2016.09.015
  17. Petersson J., Hammarsröm L. Ultrafast Electron Transfer Dynamics in a Series of Porphyrin/Viologen Complexes: Involvement of Electronically Excited Radical Pair Products. *J. Phys. Chem. B*, 2015, vol. 119, pp. 7531-7540. DOI: 10.1021/jp5113119
  18. Rosspeintner A., Lang B., Vauthey E. Ultrafast Photochemistry in Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2013, vol. 64, pp. 247-271. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040412-110146
  19. Zusman L.D. Outer-Sphere Electron Transfer in Polar Solvents. *Chem. Phys.*, 1980, vol. 49, no. 2, pp. 295-304. DOI: 10.1016/0301-0104(80)85267-0

## THE GREEN'S FUNCTION METHOD FOR EVALUATING THE TRANSIENT SPECTRA OF NON-EQUILIBRIUM MOLECULAR SYSTEMS

**Sergey V. Feskov**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher,  
Volgograd State University  
serguei.feskov@volsu.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-5020-8211>  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Abstract.** Interest in ultrafast photochemical processes is due to their role in wildlife and the possibility of using them in solar energy conversion devices. Significant part of experimental research in this area is carried out using different spectroscopic techniques, for example, based on recording the dynamic response of the system to optical excitation by a short laser pulse. This method is basic for photochemistry and is used for studying both small inorganic molecules in liquids or mixtures, and complex biological objects, such as photosynthetic reaction centers of bacteria and plants. Time-resolved luminescence/absorption spectra contain information about the processes of population of the electronic and vibrational states of the system, and therefore make it possible to study the mechanisms of photoreactions. At the same time, the question of the correct interpretation of experimental data in the case of ultrafast reactions at picosecond timescales is still relevant. The traditional approach is based on the decomposition of transient spectra into the dynamic components, associated with different electronic states. This state-associated analysis turns out to be much less accurate in ultrafast nonequilibrium reactions. The spectral dynamics of the system in this case depends not only on chemical transformations (that is, changes in state populations), but also on the evolution of the spectral response for each of the states. Particularly, relaxation of high-frequency intramolecular vibrations in ultrafast reactions was shown to cause not only a shift in the luminescence spectrum, but also significant changes in spectral profiles themselves. An assumption about the invariable shape of individual spectral components cannot be justified here. Relevant analysis of spectral dynamics in such systems thus requires taking into account the nonequilibrium state of intramolecular degrees of freedom and the environment. Development of theoretical models of nonequilibrium processes, as well as software tools for numerical simulation of spectral dynamics and the fitting techniques for experimental results data, allows us to improve the relevance of the analysis. This study is devoted to the development of a mathematical model of spectral dynamics of macromolecular systems, in which photoexcitation triggers a series of ultrafast electron transfer reactions involving several redox centers. The main attention is paid to accounting for nonequilibrium states of the medium and intramolecular degrees of freedom formed both at the stage of photoexcitation and in the course of a multistage reaction. This allows us to expand the range of phenomena under study and apply the model for interpretation of experimental data on multistage charge transfer in biological objects. The model is based on the semiclassical theory of multistage electron transfer in a multicomponent non-Debye solvent, as well as the Green's function method for the classical (polarization) and quantum (intramolecular) coordinates of the system.

**Key words:** spectral dynamics, photochemical reactions, charge transfer, Green's function, numerical methods.