

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ПРЕДИССОЦИАЦИЯ В ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ КОМПЛЕКСАХ 9-ЦИАНОАНТРАЦЕНА С АРГОНОМ

И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников*, Д. С. Умрейко, В. А. Цвирко

УДК: 535.37

*Белорусский государственный университет,
220050, Минск, просп. Ф. Скорины, 4**(Поступила 6 февраля 1997)*

Исследованы процессы внутримолекулярного колебательного перераспределения и колебательной преддиссоциации в ван-дер-ваальсовских комплексах 9-цианоантрацена с аргоном, установлено их влияние на величины вероятностей безызлучательных переходов.

Ключевые слова: сложная молекула, ван-дер-ваальсовский комплекс, колебательное перераспределение, преддиссоциация, безызлучательные переходы.

Исследованию процессов преобразования энергии электронно-колебательного возбуждения в изолированных сложных молекулах и ван-дер-ваальсовских комплексах (ВВК) с лигандами различных типов уделяется в последние годы серьезное внимание [1—3] в связи с фундаментальной значимостью этих процессов для фотофизики молекулярных систем и перспективами развития селективных лазерно-химических методов и технологий. Отметим, что имеющийся на настоящее время экспериментальный материал по динамике возбужденных состояний ВВК не может считаться достаточным для создания целостной картины механизмов обсуждаемых процессов. Исследуемые механизмы достаточно многообразны, взаимозависимы и имеют в силу этого не всегда поддающиеся однозначной интерпретации экспериментальные проявления. Кроме того, для различного рода молекул (различной степени сложности, полярных либо неполярных, содержащих в наборе нормальных колебаний более или менее обширную группу колебаний низкочастотных и т. п.) и лигандов (атомных, молекулярных) характер процессов может существенно различаться [2, 4—8]. Качественные различия в протекании процессов имеют место при сообщении электронно-возбужденной молекуле различного запаса колебательной энергии. Сюда примыкает вопрос о модовой специфичности. Требуют прояснения вопросы взаимного влияния внутримолекулярного колебательного перераспределения (ВКП) и колебательной преддиссоциации (КП), а также роль этих процессов в безызлучательных переходах (БП) [9]. Представляет интерес практически не исследованный вопрос о характере распределения колебательной энергии между подансамблями внутри- и межмолекулярных мод комплекса в результате ВКП, а также вопрос о распределении энергии в продукте распада комплекса в результате КП.

В настоящей работе приведены результаты исследования обсуждаемых процессов в комплексах 9-цианоантрацена (9-CNA) с Ar. Подход базируется на анализе структуры спектров флуоресценции ВВК (в сопоставлении со спектрами изолированной молекулы), полученных при селективном возбуждении на определенные колебательные подуровни. Экспериментальная система и методика аналогичны описанным ранее [10, 11].

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции изолированных молекул 9-CNA при возбуждении на различные колебательные подуровни ($E'_{\text{кол}} = 0, 215, 377, 589, 751, 1155 \text{ см}^{-1}$). В [12] приведены результаты анализа колебательных частот возбужденного состояния 9-CNA, а также три спектра флуоресценции (для $E'_{\text{кол}} = 0, 376, 1159 \text{ см}^{-1}$). Значения колебательных частот совпадают с определенными нами с точностью $1\text{--}4 \text{ см}^{-1}$. В то же время отметим, что приведенные в [12] спектры флуоресценции получены с существенно более низким разрешением по

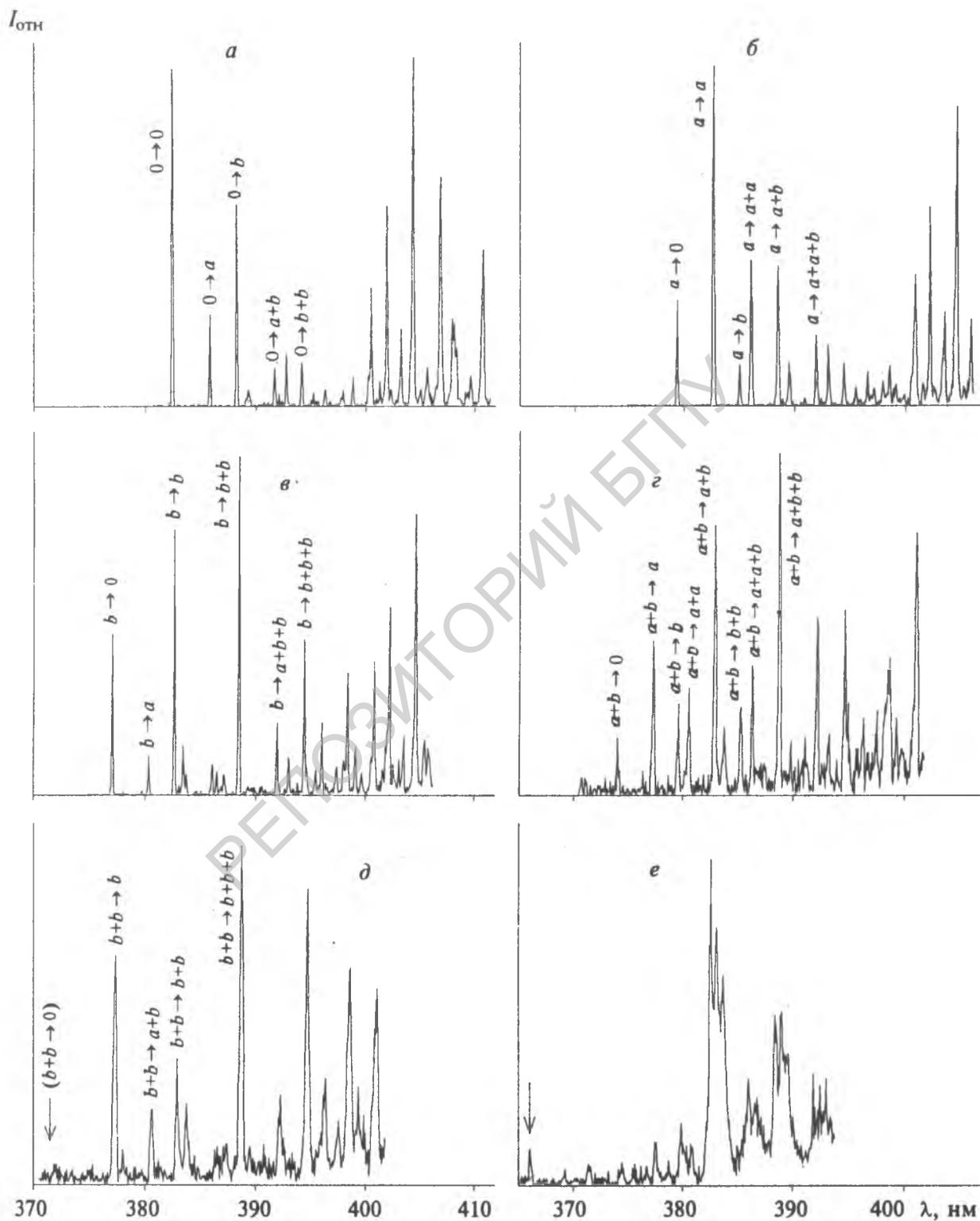


Рис. 1. Спектры флуоресценции молекул 9-CNA при возбуждении на колебательные подуровни с $E'_{кол} = 0$ (а), 215 (б), 377 (в), 589 (г), 751 (д), 1155 см^{-1} (е)

сравнению с приведенными на рис. 1. Кроме того, насколько можно судить по спектрам флуоресценции, использовавшаяся в [12] установка характеризовалась высоким уровнем рассеянного света, в результате чего резонансные полосы имеют резко завышенную интенсивность за счет вклада рассеянного излучения возбуждающего лазера. Вклад рассеянного света заметен также в спектрах, приведенных в более поздней работе [13]. В особенности это существенно для спектра при $E'_{\text{кол}} = 1159 \text{ см}^{-1}$: в нашем спектре (рис. 1, *e*) резонансная линия не содержит сколько-нибудь заметного вклада рассеянного света (это обстоятельство во всех случаях легко контролировалось путем сканирования монохроматором небольшого интервала, охватывающего частоту лазера, при выводе частоты возбуждения из точного резонанса с полосой поглощения), резонансная линия имеет весьма низкую интенсивность по сравнению с интенсивностью широкой полосы в окрестности частоты 0—0-перехода 9-CNA. В спектре, приведенном в [12], резонансная линия — самая интенсивная. Указанное обстоятельство является весьма существенным для корректной интерпретации результатов, в особенности в плане заключений о протекании ВКП в системе. Отметим, что во всех спектрах, приведенных на рис. 1, вклад рассеянного света в наблюдаемую интенсивность пренебрежимо мал.

Для $E'_{\text{кол}} = 0, 215, 377, 589, 751 \text{ см}^{-1}$ на рис. 1 при наиболее интенсивных полосах, представляющих интерес для дальнейшего анализа, приведены обозначения колебательных уровней верхнего и нижнего электронных состояний, формирующих данный переход. В области частот $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{фл}} > \nu_{\text{возб}} - 800 \text{ см}^{-1}$ абсолютное большинство полос в спектрах флуоресценции — результат переходов с участием колебаний, которые будем обозначать a (частота в возбужденном состоянии 215 см^{-1}) и b (377 см^{-1}). Частоты 589 и 751 см^{-1} интерпретированы как $a + b = 215 + 377 \text{ см}^{-1}$ и $2b$ соответственно. Отметим, что в [12] частота 593 см^{-1} (отвечающая в наших измерениях 589 см^{-1}) считается фундаментальной. По нашему мнению, анализ соотношения интенсивностей (методика его подробно описана в [14]) в полосах спектра флуоресценции позволяет считать эту частоту составной ($a + b$). В остальном будем основываться на отнесении полос, проведенном в [12], с привлечением данных по частотам антрацена. В частности, $\nu = 377 \text{ см}^{-1}$ — аналог 120 см^{-1} в антраcene, а $\nu = 215 \text{ см}^{-1}$ — колебание, ассоциированное с цианогруппой.

Отметим, что частоты некоторых переходов в 9-CNA в основном состоянии заметно отличаются от таковых в возбужденном. В особенности велик дефект частот для колебания a : $\nu' = 215 \text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 230 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ (определено непосредственно из спектра на рис. 1, *a*. Более низкое разрешение в спектрах флуоресценции приводит к большей ошибке в определении частот колебаний). В результате, например, частота перехода a — a в спектре при $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, *b*) сдвинута на $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область по отношению к частоте 0—0-перехода. Указанный дефект частот, как будет видно из дальнейшего, облегчает интерпретацию спектров при протекании в системе ВКП, так как позволяет делать заключение об исходных уровнях для переходов, формирующих ту или иную полосу.

С привлечением подхода, описанного ранее в [12], выполнен анализ распределения интенсивностей полос в спектрах флуоресценции 9-CNA, позволивший заключить, что для $E'_{\text{кол}} \leq 751 \text{ см}^{-1}$ спектры флуоресценции отвечают переходам из оптически заселяемых состояний, т. е. ВКП отсутствует. Спектр для $E'_{\text{кол}} = 1155 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, *e*) содержит все признаки эффективного ВКП: резкое ослабление интегральной интенсивности горячих полос (с $\nu > \nu_{00}$), значительное уширение полосы в окрестности 0—0-перехода. В то же время наличие структуры в указанной полосе, а также наличие структурных полос при $\nu > \nu_{00}$ позволяют высказать предположение, что ВКП в этом случае может реализовываться по “ступенчатому” механизму [15] с существенным заселением промежуточных по энергии внутримолекулярных уровней, активных в вибронных переходах с участием нулевого состояния. Для детального изучения этого вопроса требуются, однако, дополнительные исследования.

Отметим, что, по данным [16—18], в антраcene ВКП наблюдается для $E'_{\text{кол}} > 1300 \text{ см}^{-1}$. Снижение энергетической границы начала ВКП для 9-CNA связано с повышением плотности

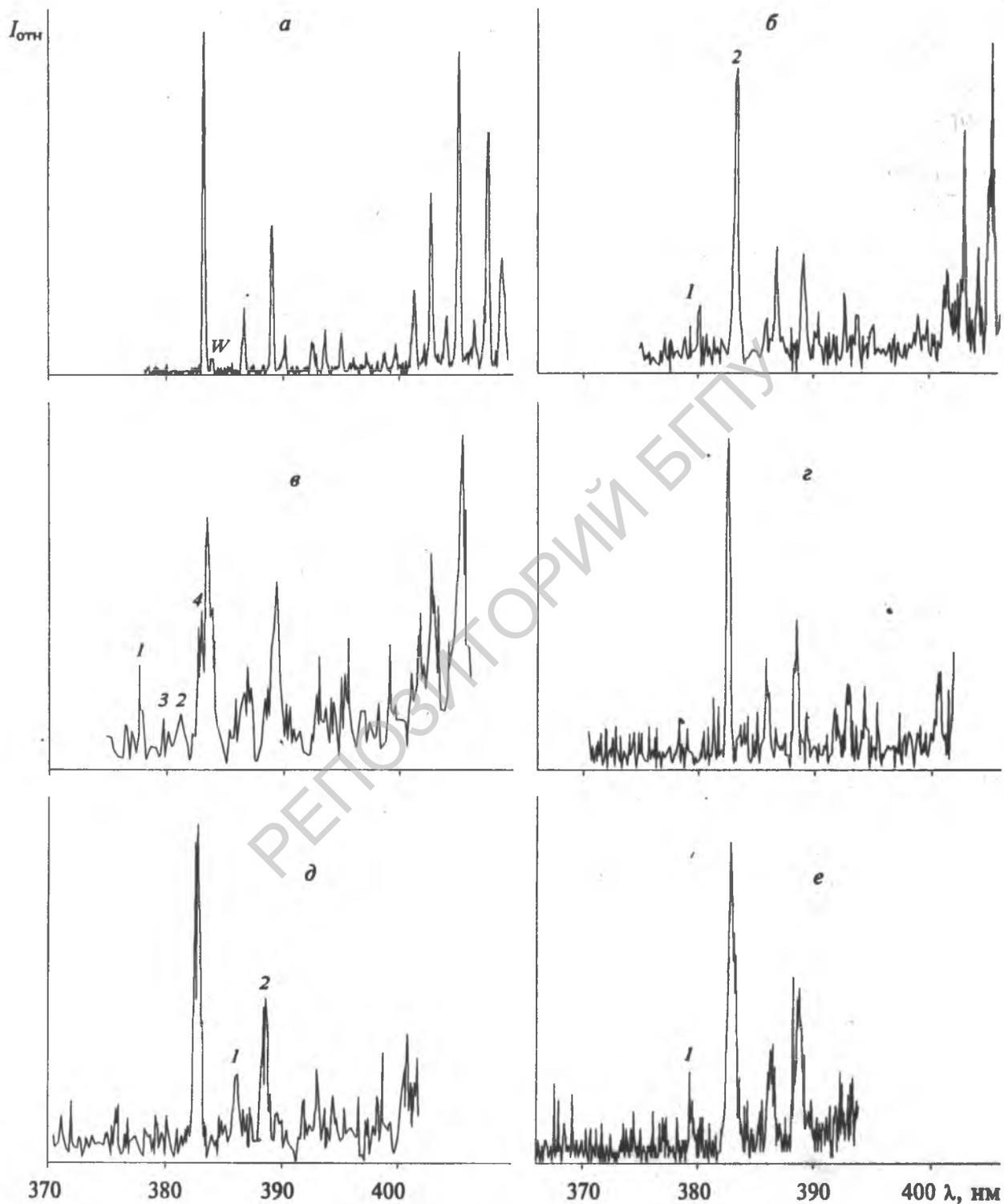


Рис. 2. Спектры флуоресценции комплексов 9-CNA с Ag при возбуждении на колебательные подуровни. Значения $E'_{\text{кол}}$ те же, что и на рис. 1

колебательных состояний за счет появления в структуре цианогруппы.

Перейдем к анализу спектров ВВК. Частота 0—0-перехода комплекса 9-CNA—Ag, определенная из спектра возбуждения, сдвинута на $\Delta\nu_k = 47 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область относительно ν_{00} изолированной молекулы 9-CNA. Соответственно сдвинут и спектр флуоресценции комплекса при возбуждении в 0—0-полосу (рис. 2, а) относительно спектра изолированной молекулы (рис. 1, а). Существенных изменений в распределении интенсивности полос при комплексообразовании не наблюдается. Единственным заслуживающим внимания различием спектров рис. 2, а и 1, а является появление в спектре ВВК слабой полосы W , отстоящей на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ от полосы 0—0-перехода. В пределах точности эксперимента эта частота отвечает частоте $\nu_z = 42 \text{ см}^{-1}$ ван-дер-ваальсовского колебания атома Ag в ВВК антрацен—Ag вдоль оси z , перпендикулярной плоскости молекулы [19], что позволяет и в нашем случае интерпретировать полосу W как ν_z . В силу близости ν_z с $\Delta\nu_k$ наблюдение полосы ν_z в спектре возбуждения ВВК невозможно из-за совпадения ее положения с интенсивной линией 0—0-перехода изолированной молекулы.

Спектр флуоресценции 9-CNA—Ag при $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б) внешне подобен спектру изолированного 9-CNA при возбуждении в то же состояние (рис. 1, б). Однако более внимательный анализ позволяет с уверенностью утверждать, что в комплексе имеет место достаточно эффективное ВКП. Действительно, соотношение интегральных интенсивностей горячей полосы и полосы в спектре изолированной молекулы равно 1:3, соотношение же интегральных интенсивностей аналогичных полос (обозначенных 1 и 2 на рис. 2, б) равно 1:8, причем полоса 2 существенно уширена. Естественным объяснением этой особенности является предположение, что спектр комплекса представляет собой суперпозицию спектра, формируемого переходами из оптически заселяемого состояния (“нерелаксированная” флуоресценция), со спектром, формируемым переходами из состояний, заселяемых в результате ВКП. В последнем спектре полоса в окрестности 0—0-перехода образуется за счет переходов типа $R_i' \rightarrow R_i''$, где в качестве R_i' и R_i'' выступают колебательные состояния, сформированные из “темных” (оптически неактивных) состояний системы, включающих и низкочастотные ван-дер-ваальсовы моды (ВВМ). Идентичность этих колебательных состояний для верхнего и нижнего электронных состояний обеспечивает в соответствии с принципом Франка—Кондона высокую вероятность переходов, имеющих частоты, близкие к ν_{00} , не совпадающие с ней за счет дефекта частот “темных” состояний. Отметим здесь же, что среди ВВМ, входящих в “темные” состояния, наряду с упоминавшейся $\nu_z \sim 42 \text{ см}^{-1}$ содержатся моды ν_x и ν_y , частоты которых для комплекса антрацен—Ag порядка 10 см^{-1} [19]. Комбинации низкочастотных ВВМ с низкочастотными оптически неактивными в электронном переходе модами 9-CNA обеспечивают высокую плотность колебательных состояний уже в окрестности $E'_{\text{кол}} \sim 200 \text{ см}^{-1}$. Это и является причиной резкого снижения границы появления ВКП в комплексе по сравнению с изолированной молекулой. В рамках высказанного предположения о структуре спектра ВВК при $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$ следует ожидать, что он может быть смоделирован как сумма взятых с определенными весами спектров свободной молекулы 9-CNA для $E'_{\text{кол}} = 0$ и 215 см^{-1} , сдвинутых в длинноволновую сторону на $\Delta\nu_k$. Такое моделирование правомочно в пренебрежении уширением полосы $R_i' \rightarrow R_i''$ релаксированной компоненты спектра ВВК за счет дефектов частот “темных” состояний, что на практике подразумевает малость упомянутого уширения по сравнению с аппаратной шириной отдельной вибронной полосы. С другой стороны, значительный ($\sim 15 \text{ см}^{-1}$) низкочастотный сдвиг частоты перехода 1—1 по отношению к частоте 0—0-перехода обеспечит уширение полосы с $\nu \sim \nu_{00}$ в смоделированном спектре. Результаты моделирования для равных весов образующих спектров приведены на рис. 3. Как следует из сравнения рис. 2, б и 3, смоделированный спектр весьма хорошо передает как распределение интенсивностей в полосах экспериментального спектра, так и соотношение ширин полос 1 и 2.

Отметим, что обнаруженное ВКП при $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$ в комплексе 9-CNA—Ag полностью коррелирует с приведенными в [20] результатами по зависимости квантовых выходов флуорес-

ценции 9-CNA—Ag для различных значений колебательной энергии и их интерпретацией. В частности, в [20] указывалось, что причиной существенного падения квантового выхода (КВ) комплекса при переходе от $E'_{\text{кол}} = 0$ к $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$ (от 0,9 до 0,18) является перевод в ходе ВКП заселенности с исходного оптически активного (в переходе $0-215 \text{ см}^{-1}$) уровня ВВК на “темные” состояния, сильнее связанные с триплетной подсистемой. Настоящие результаты непосредственно свидетельствуют о реализации ВКП при $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$. В свою очередь, данные по КВ флуоресценции позволяют сделать определенные заключения о КВ процесса ВКП. То обстоятельство, что смоделированный спектр (рис. 3) близок к наблюдаемому экспериментально при равных весах релаксированной и нерелаксированной компонент, вовсе не означает, что выход ВКП близок к 0,5. Действительно, с учетом того, что выход флуоресценции релаксированной компоненты существенно ниже, чем выход из нерелаксированного состояния, примерное равенство вкладов обеих компонент в общее свечение с неизбежностью указывает на то, что концентрация претерпевших ВКП молекул в несколько раз выше концентрации нерелаксированных, т. е. выход ВКП скорее близок к 1, чем к 0,5. К сожалению, точные количественные оценки требуют проведения и более точных измерений.

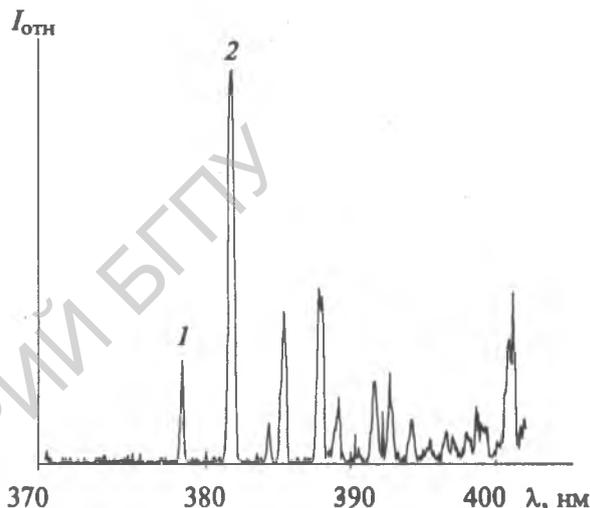


Рис. 3. Смоделированный спектр флуоресценции комплекса 9-CNA с Ag, полученный из спектров флуоресценции молекул 9-CNA при возбуждении на колебательные подуровни с $E'_{\text{кол}} = 0$ и 215 см^{-1} . Спектр на $\Delta\nu_k$ не сдвигался

Резкое изменение структуры спектра 9-CNA—Ag имеет место при переходе к $E'_{\text{кол}} = 377 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, в). Низкий уровень сигнала, связанный с резким снижением относительного КВ флуоресценции при $E'_{\text{кол}} = 377 \text{ см}^{-1}$ (0,09 [20]), является причиной весьма невысокого качества полученного спектра. При его анализе необходимо также учитывать, что спектр снимался при более широких щелях. Ширина аппаратной функции, определенная путем регистрации спектра флуоресценции 9-CNA при $E'_{\text{кол}} = 0$ (т. е. в условиях, когда истинная ширина полос существенно меньше ширины аппаратной функции) и при тех же ширинах щелей, что и для приведенного на рис. 2, в спектра, составляет 0,6 нм. Таким образом, очевидно, что в спектре на рис. 2, в ширина полосы в окрестности ν_{00} существенно превышает аппаратную.

Разумно предположить, что анализируемый спектр может включать следующие компоненты:

1. Нерелаксированную флуоресценцию комплекса. Распределение интенсивностей в этой компоненте должно быть аналогичным (с учетом сдвига $\Delta\nu_k$) распределению в спектре 9-CNA при $E'_{\text{кол}} = 377 \text{ см}^{-1}$. Вклад ее, по-видимому, весьма мал, насколько можно судить по наличию слабых, на уровне шумов, пиков 1 и 2, отмеченных на рис. 2.

2. Релаксированную флуоресценцию с распределением интенсивностей типа наблюдаемого при возбуждении с $E'_{\text{кол}} = 0$. Анализ спектра позволяет заключить, что эта компонента является, по-видимому, основной.

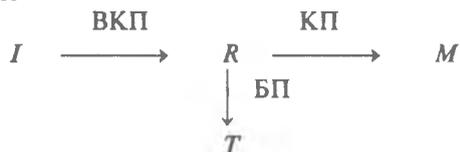
3. Релаксированную компоненту, характер распределения интенсивностей в полосах флуоресценции для которой определяется тем, что в результате ВКП определенная часть комплексов оказывается переведенной на колебательные подуровни, содержащие в наборе колебаний колебание с частотой 215 см^{-1} . Такого рода “ступенчатая” релаксация, сопровождающаяся сохранением энергии в одной из оптически активных внутримолекулярных мод, наблюдалась ранее [15] для изолированных молекул 3-амино- и 3-амино-N-метилфталимида. В данном случае спектр испускания для этой компоненты должен по распределению интенсивностей отве-

чать спектру 9-CNA при $\nu = 215 \text{ см}^{-1}$. Можно полагать, что пик 3 является свидетельством наличия этой компоненты в анализируемом спектре.

4. Наличие пика 4, по положению отвечающего 0—0-переходу изолированной молекулы 9-CNA, свидетельствует о включении процесса колебательной преддиссоциации ВВК при $E'_{\text{кол}} = 377 \text{ см}^{-1}$. Можно считать надежно показанным, что для комплексов антрацен—Ag энергия диссоциации для наиболее устойчивой конфигурации ВВК (атом Ag над центральным кольцом) составляет $\sim 520 \text{ см}^{-1}$ [18]. В то же время для этого ВВК предполагается существование менее устойчивого изомера, спектральный сдвиг $\Delta\nu_k$ которого лишь незначительно отличается от такового для изомера наиболее устойчивого, так что полосы в спектре возбуждения перекрываются, а энергия диссоциации, рассчитанная в [18], составляет 293 см^{-1} . В этой связи для нашего случая можно также предположить наличие неустойчивого изомера, способного диссоциировать при $E'_{\text{кол}} = 377 \text{ см}^{-1}$.

Обратим внимание на то, что усиление колебательного перераспределения при $E'_{\text{кол}} = 377 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$ (снижение вклада в результирующий спектр нерелаксированной компоненты) сопровождается, как отмечалось, дальнейшим снижением КВ (до 0,09), что находится в полном соответствии с предложенным в [20] механизмом, связывающим вероятности безызлучательных переходов с процессом ВКП.

В спектре ВВК 9-CNA—Ag при $E'_{\text{кол}} = 589 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, з) ширина полос близка к аппаратной, их положение и распределение интенсивностей совпадает с наблюдающимися для изолированной молекулы 9-CNA при $E'_{\text{кол}} = 0$. Таким образом, можно утверждать, что при весьма незначительном превышении колебательной энергии над энергией диссоциации (напомним оценку энергии диссоциации для устойчивого изомера комплекса антрацен—Ag $D_e = 520 \text{ см}^{-1}$) КВ преддиссоциации близок к единице. Последнее свидетельствует о том, что в предшествующем преддиссоциации процессе ВКП блуждание системы по ансамблю изоэнергетических $E'_{\text{кол}} = 589 \text{ см}^{-1}$ “темных” состояний, сопровождающееся выходом на диссоциативные состояния, весьма быстрое. Результатом диссоциации, после которой молекула 9-CNA оказывается либо без избытка колебательной энергии (если разность $E'_{\text{кол}} - D_e$ уносится в виде кинетической энергии атома аргона), либо с малым избытком, сосредоточенным на низкочастотных внутримолекулярных модах, должно явиться повышение КВ по сравнению с наблюдающимся для ВВК, в которых протекает интенсивное ВКП (при $E'_{\text{кол}} = 215, 377 \text{ см}^{-1}$). Действительно, по данным работы [20], относительный выход флуоресценции для $E'_{\text{кол}} = 589 \text{ см}^{-1}$ возрастает до 0,45. То, что относительный КВ не поднимается до 1, т. е. до значения для изолированной молекулы при $E'_{\text{кол}} = 0$, вполне объяснимо, если учесть, что процесс диссоциации реализуется по схеме



Здесь I — исходное состояние; R — состояния, заселяемые в ходе ВКП, которые могут с высокой вероятностью опустошаться за счет безызлучательных переходов в состояния триплетной подсистемы T ; M — состояния изолированной молекулы. Напомним значения КВ флуоресценции 0,18 и 0,09 для $E'_{\text{кол}} = 215$ и 377 см^{-1} , получаемые в эксперименте и представляющие (с учетом того, что вклад в упомянутые спектры дает также нерелаксированная компонента, характеризующаяся высоким КВ) верхние оценки выходов флуоресценции из релаксированных состояний. В результате в ходе “транзита” системы через состояния R со значениями вероятностей БП, превышающими, по-видимому, на порядок и более вероятности излучательного перехода, снижается КВ.

Спектр флуоресценции 9-CNA—Ag при $E'_{\text{кол}} = 751 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, д) в целом подобен спектру для $E'_{\text{кол}} = 589 \text{ см}^{-1}$, т. е. представляет собой спектр свободной молекулы 9-CNA. Одно-

значное решение вопроса о сохранении части избытка энергии $E'_{\text{кол}} - D_e$ на колебательных модах свободной молекулы требует повышения качества спектра (отношение сигнал/шум, разрешение); тем не менее отмечаемое увеличение интегральной интенсивности полосы 2 по отношению к 1 по сравнению с характерным для спектра изолированной молекулы при $E'_{\text{кол}} = 0$ позволяет высказать предположение, что часть свободных молекул может сохранять избыток колебательной энергии на уровне, содержащем $E'_{\text{кол}} = 377 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, что исходными ВВК в этом случае могут являться только менее устойчивые изомеры.

При возбуждении ВВК с $E'_{\text{кол}} = 1155 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, е) спектр флуоресценции также представляет собой спектр изолированной молекулы, при этом определенно часть свободных молекул остается на уровнях, содержащих $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$, о чем свидетельствует наличие в спектре полосы 1.

Таким образом, в зависимости от запаса колебательной энергии в вибронно-возбужденных комплексах 9-CNA—Ag развивается ряд взаимно влияющих процессов, определяющих динамику перераспределения энергии в комплексе и ее спектроскопические проявления:

1. Уже при низких значениях $E'_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$ включается эффективное ВКП, сопровождающееся переводом возбуждения на низкочастотные моды, что в свою очередь приводит к существенному повышению вероятностей безызлучательных переходов.

2. При повышении $E'_{\text{кол}}$ до 377 см^{-1} спектр флуоресценции в результате ВКП формируется как результат наложения компонент, включающих спектр нерелаксированный, возникающий в результате перехода системы на "темные" состояния, образованные набором низкочастотных мод, включая ВВМ, а также спектр испускания из состояний, в наборе колебательных квантов которых присутствует ВВМ 215 см^{-1} (ступенчатое перераспределение). Кроме того, открывается канал КП для менее устойчивого изомера. Ускорение колебательного перераспределения приводит к дальнейшему повышению вероятностей безызлучательных переходов.

3. При возбуждении с $E'_{\text{кол}} > D_e$ для устойчивого изомера даже в случае незначительного превышения границы диссоциации имеет место практически полная диссоциация ВВК. Часть избытка $E'_{\text{кол}} - D_e$ может оставаться в образующейся свободной молекуле на уровнях, содержащих оптически активные моды ВВК. Диссоциация сопровождается резким повышением КВ флуоресценции системы за счет быстрого "транзита" через релаксированные состояния, характеризующиеся повышенными вероятностями безызлучательных переходов.

Работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список цитируемой литературы

1. M. Ito, T. Ebata, N. Mikami. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **39** (1988) 123
2. A. Amirav, C. Horwitz, J. Jortner. *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 3092
3. A. Amirav, J. Jortner. *Stochasticity and Intramolecular Redistribution Energy: Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Orsay, June 23–July 4, 1986, Dordrecht et al.* (1987) 171
4. A. Amirav, M. Sonnenschein, J. Jortner. *Chem. Phys. Lett.*, **100** (1983) 488
5. F. Tanaka, S. Yamashita, S. Hirayama et al. *Chem. Phys.*, **131** (1989) 435
6. A. Amirav, M. Sonnenschein, J. Jortner. *Chem. Phys.*, **88** (1984) 199
7. A. Amirav, J. Jortner. *Chem. Phys. Lett.*, **132** (1986) 335
8. A. L. Motyka, S. A. Wittmeyer, R. J. Babbitt et al. *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 4586
9. T. Kobayashi, O. Kajimoto. *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 1118
10. И. М. Гулис, К. А. Саччииков, В. А. Цвирко. *Вестник БГУ. Сер. 1, № 2* (1989) 19
11. И. М. Гулис, К. А. Саччииков. *Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. наук, № 6* (1989) 63
12. S. Hirayama. *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 6867
13. A. Amirav. *Chem. Phys.*, **124** (1988) 163
14. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саччииков, В. А. Цвирко. *Журн. прикл. спектр.*, **50** (1989) 385
15. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саччииков, В. А. Цвирко. *Журн. прикл. спектр.*, **58** (1993) 58
16. W. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 2217
17. P. M. Felker, A. H. Zewail. *Advan. Chem. Phys.*, **70** (1988) 265
18. A. Heikal, L. Banares, D. H. Semmes, A. H. Zewail. *Chem. Phys.*, **157** (1991) 231
19. S. Leutwyler, J. Jortner. *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 5558
20. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саччииков. *Журн. прикл. спектр.*, **56** (1992) 793