

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ И ВОЗМОЖНОСТЬ АНАЛИЗА МОЛЕКУЛ С БЛИЗКИМИ СПЕКТРАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2002 г. С. А. Астахов, В. И. Баранов

Институт геохимии и аналитической химии РАН, 117975 Москва, Россия

E-mail: baranov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 23.03.2001 г.

Методами компьютерного моделирования показана возможность использования вибронной спектроскопии с временным разрешением для спектрального анализа смесей химических соединений с близкими оптическими свойствами, когда традиционные методы ("стационарные" спектры) малоэффективны. Анализ проведен на примере молекул ряда полиенов (бутадиен, гексатриен, октатетраен, дикапентаен, декатетраен), из различных *цис-транс*-поворотных изомеров и фенилзамещенных. Определены диапазоны относительных концентраций близких по спектральным свойствам молекул, в которых возможна надежная интерпретация разрешенных во времени спектров смесей, качественный и количественный анализ. Показана перспективность использования методов компьютерного моделирования при оптимизации постановки натурального эксперимента в фемтосекундной спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений развития современной молекулярной электронно-колебательной спектроскопии является использование экспериментальных средств регистрации тонкоструктурных спектров поглощения и флуоресценции с высоким (пико- и фемтосекундным) временным разрешением [1, 2]. Интерпретация новых экспериментальных результатов с целью получения информации о молекулярных свойствах требует построения соответствующих теоретических моделей молекул, разработки методов прямого расчета разрешенных во времени спектров и проведения компьютерных экспериментов.

Ранее [3] была проанализирована возможность моделирования электронно-колебательных спектров многоатомных молекул с временным разрешением, предложен метод расчета таких спектров, использующий молекулярные модели, описываемые параметрами, не связанными непосредственно с каким-либо конкретным спектральным экспериментом (потенциальные поверхности основного и возбужденных состояний в естественных координатах), и разработано программное обеспечение для персональных компьютеров, позволяющее проводить быстрые (в масштабе реального времени) расчеты спектров с временным разрешением для сложных молекул, содержащих несколько десятков атомов, а также их смесей, включая построение как полных трехмерных спектральных "кривых", так и их различных сечений по шкалам частот и времени. Для расчета параметров адиабатических

потенциальных поверхностей в возбужденных состояниях применяется хорошо зарекомендовавший себя полуэмпирический метод, обеспечивающий количественное прогнозирование вибронных спектров с хорошей точностью (для наиболее характерных фундаментальных линий погрешности по частоте $\Delta\omega \leq 20\text{--}30\text{ см}^{-1}$, по интенсивности $\Delta I \leq 15\text{--}20\%$) [4–8].

Как известно, весьма часто структура обычных (не разрешенных во времени) спектров поглощения и флуоресценции рядов молекул (например, полиенов, фенил- и дифенилполиенов), их поворотных изомеров и замещенных форм (например, *цис-*, *транс*-изомеры, дейтеро-, метил-, фенилзамещенные) имеет очень сходный вид (см., например, данные в работах [4, 5, 7, 9–15]). Различия интенсивностей основных вибронных линий (~10%) сравнимы с точностью их расчета, поэтому интерпретация и анализ таких спектров, а тем более идентификация соединений (особенно в случае смесей) на основе спектральных данных крайне затруднена, что существенно ограничивает возможность использования спектральных методов при решении задач аналитической и фотохимии (в частности, процессов фотоизомеризации [16]).

Было показано, что использование разрешенных во времени вибронных спектров позволяет ставить и решать задачи безэталонного качественного и количественного анализа сложных соединений и смесей веществ с близкими спектральными свойствами [17, 18]. Например, при соизмеримых интенсивностях основных линий

спектров ($0.1 < I_i'/I_j'' < 10$) двухкомпонентной смеси за счет отличий от временных зависимостей в 3 раза можно уверенно определять концентрации в широком диапазоне их значений: порядка 1–110% [18].

Представляет интерес исследовать методами компьютерного моделирования (компьютерного эксперимента) возможности использования временной вибронной спектроскопии при молекулярном моделировании и решении спектроскопических задач для различных изомерных и замещенных форм сложных соединений. Проведение таких компьютерных экспериментов весьма важно, поскольку, с одной стороны, позволяет развить сами расчетные методы и четче определить их возможности, а с другой – выполнение натурального спектрального эксперимента такого рода весьма трудоемко, и поэтому требует при его постановке предварительного анализа и моделирования.

В качестве объектов данного анализа использованы молекулы ряда полиенов и их фенилзамещенных, так как их спектральные свойства и структура возбужденных состояний представляют самостоятельный интерес, в частности в фотохимии (см., например, [9, 10, 16]), а также хорошо воспроизводятся развитыми теоретическими методами [5, 6, 8, 14, 15].

МЕТОД РАСЧЕТА СПЕКТРОВ

Для моделирования зависящих от времени вибронных спектров полиенов, их фенил-, метилзамещенных и различных *цис*-, *транс*-изомеров использовался метод, предложенный и детально описанный в работе [3]. Суть метода заключается в следующем.

Предполагается, что молекула возбуждена коротким импульсом лазерного излучения длительностью много меньшей характерного времени релаксации возбужденных состояний. После окончания акта поглощения (начало отсчета времени) зависимость интенсивности каждой спектральной линии частоты ω_j от времени пропорциональна вероятности w_{ij} соответствующего электронно-колебательного перехода из состояния i в состояние j и населенности n_i уровня, с которого осуществляется данный переход,

$$I_{ij}(\omega_j, t) = \hbar \omega_j w_{ij} n_i(t).$$

Спектры с временным разрешением $I_{ij}(\omega_j, t)$ рассчитывались в пренебрежении безызлучательными переходами, поэтому величины w_{ij} , представляющие собой в этом случае вероятности оптических электронно-колебательных переходов, определялись параметрическим методом с использованием молекулярных моделей и фрагментов из специального банка данных [4, 5]. Рас-

чет проводился в приближении Франка–Кондона для всех вибронных переходов между нижними состояниями вплоть до 5-го электронно-возбужденного. Колебательные квантовые числа принимали значения до $v_{\max} = 3$, поскольку при $v_{\max} > 3$ результат существенно не менялся; учитывались не только обертона, но и составные колебания.

Временные зависимости населенностей $n_i(t)$ вибронных уровней находились как решения соответствующей системы кинетических уравнений

$$\frac{dn_i}{dt} = -w_i n_i + \sum_{j=i+1}^N w_{ji} n_j, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где $w_i = \sum_{j=i+1}^{N-1} w_{ij} + w_{i0}$ – полные суммарные вероятности переходов из i -го состояния во все нижележащие возбужденные и основное (w_{i0}).

В силу большой размерности системы (1) (в данном случае до $N \sim 30000$) и широкого диапазона значений w_i (в частности, и “вырожденных” $w_i = w_k$) для ее решения применялся численный метод, развитый в работе [3].

Для наглядности анализа и сопоставления получаемых спектральных данных результаты моделирования представлены для двухкомпонентных смесей исследуемых молекул и в виде трехмерных спектральных поверхностей, а также их различных сечений по временным и частотным осям.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Моделирование проводилось для молекул бутадиена, гексатриена, октатетрасна (ОТ), декапентаена, декатетраена, их различных *цис*–*транс*-поворотных изомеров и фенилзамещенных. Рассмотрим полученные результаты на ряде характерных примеров.

Обычные (“стационарные”) спектры флуоресценции поворотных изомеров полиенов, как уже отмечалось выше, различаются слабо, главным образом в интенсивности линии $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, отвечающей колебанию одинарных С–С-связей. Это подтверждают, в частности, и результаты *ab initio* расчетов [19]. Например, на рис. 1а показаны такие спектры для двух поворотных изомеров октатетраена. Хотя идентификация по спектру каждой из изомерных форм в принципе возможна (например, прогрессия по колебанию частоты 1200 см^{-1} *транс*-октатетрасна примерно вдвое интенсивнее, чем *цис*-октатетраена; линии первых компонент этой прогрессии помечены на рис. 1а звездочкой), но может быть сильно затруднена такими факторами, как значительное уширение линий спектра и их наложение, слабое

спектральное разрешение, наличие примесей (в качестве которых вполне могут выступать и другие изомерные формы) [10, 11], тем более что суммарная интенсивность компонент ~ 1200 и ~ 1600 см^{-1} меняется существенно меньше, на $\sim 10\%$ (здесь и далее за 100% принята интенсивность 0-0-перехода). Поскольку энергии чисто электронных переходов данных изомеров близки (34300 и 36200 см^{-1}), при одновременном высвечивании обеих изомерных форм в смеси их спектры будут накладываться друг на друга, и отнесение линий стационарного экспериментального спектра каждому из изомеров оказывается трудноразрешимой задачей даже для тонкоструктурных спектров.

Спектры флуоресценции с временным разрешением таких молекул оказываются существенно различными, поскольку время затухания линий спектров *цис*- и *транс*-изомеров отличается значительно (например, для *цис*- и *транс*-октатетраена соответственно 130 и 50 пс). В качестве примера на рис. 2 приведен трехмерный спектр смеси *цис*- и *транс*-октатетраена и его сечения в разные моменты времени. Хорошо видно, что структура спектра существенно изменяется во времени и линии легко интерпретируются по принадлежности к спектрам разных изомерных форм молекул (наиболее интенсивные из принадлежащих *транс*-форме на рис. 2 отмечены звездочками). Как показано в работе [18], такое по величине различие во временных зависимостях позволяет надежно выделить спектры разных компонент смеси и провести как качественный, так и количественный анализ в очень широком диапазоне относительных концентраций (в данном случае от $C_{\text{цис-OT}}/C_{\text{транс-OT}} = 0.45$ до $C_{\text{цис-OT}}/C_{\text{транс-OT}} = 45$).

Здесь и далее для оценок диапазонов концентраций в качестве необходимых условий такой интерпретации принимается не более чем десятикратное различие интенсивностей 1-й и 2-й компонент спектра смеси в начальный момент времени ($0.1 < I_1(0)/I_2(0) < 10$) и требование изменения их соотношения не менее чем в e раз за время наблюдения спектра, сравнимое со временами жизни электронно-возбужденных состояний. Первое требование отвечает проявлению в наблюдаемом спектре смеси вибронных линий каждой из компонент, а второе – необходимому для интерпретации значительному изменению их относительных интенсивностей (см. подробнее [18]).

Энергии чисто электронных переходов изомеров различаются, как правило, незначительно, на величину порядка одного–двух колебательных квантов (для *цис*- и *транс*-октатетраена – ~ 2000 см^{-1}), но при одновременном возбуждении молекул смеси импульсом неболь-

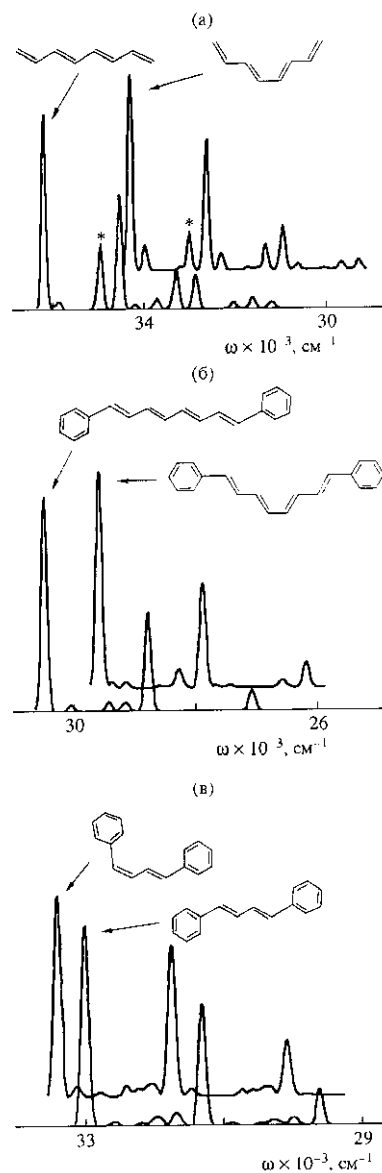


Рис. 1. Стационарные спектры флуоресценции ($S_1 \rightarrow S_0$) моделей поворотных изомеров октатетраена (а), дифенилоктатетраена (б) и фенилзамещенных бутадиена (в).

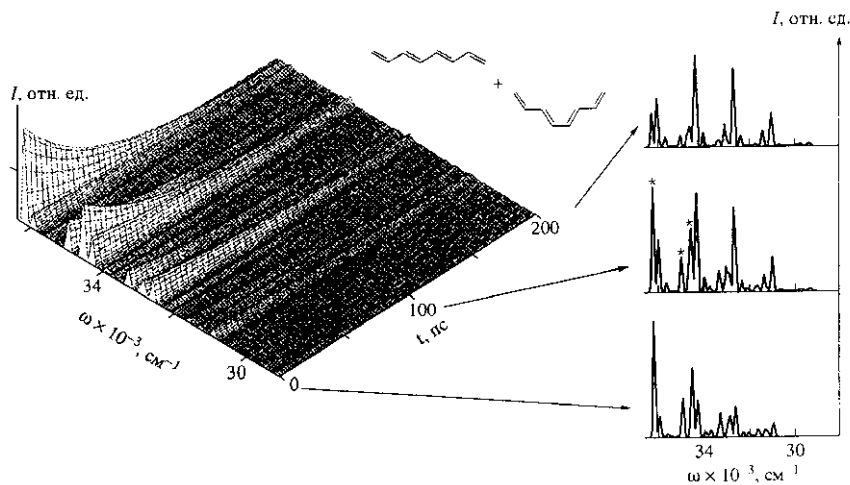


Рис. 2. Рассчитанные спектры флуоресценции с временным разрешением смеси поворотных изомеров октатетраена.

шой спектральной ширины у изомеров заселяются различные колебательные подуровни. Например, спектр на рис. 2 соответствует начальному возбуждению чисто электронного состояния *транс*-октатетраена и 10 колебательных подуровней (отвечающих полностью симметричным колебаниям с частотами $0 < \omega < 2000 \text{ см}^{-1}$) *цис*-октатетраена. Это приводит к еще одному заметному различию спектров изомеров, а именно – в спектре *цис*-октатетраена присутствуют линии с частотами, большими частоты чисто электронного перехода, что наряду с временной зависимостью является отличительной особенностью данной компоненты в спектре смеси.

Аналогичные результаты получены для других молекул ряда полиенов. Например, отличие интенсивностей линий стационарных спектров разных изомерных форм бутадиена не превышает 20%, а временные зависимости их спектров различаются в 3 раза, что вполне обеспечивает их надежную интерпретацию при диапазоне относительных концентраций от 1 до 110%. Причем при увеличении размера молекулы спектральные эффекты, связанные с изомеризацией, как правило, уменьшаются. Это вызвано уменьшением относительного влияния локальных изменений структуры молекулы (форм колебаний, электронной плотности) на значения вероятностей и энергий переходов. Особенно хорошо это проявляется на примере дифенилзамещенных полиенов.

Так, стационарные спектры поворотных изомеров дифенилоктатетраена (ДО) различаются

лишь в деталях, а именно малоинтенсивными линиями с относительной величиной интенсивности на уровне точности ее вычисления ($\leq 10\%$, рис. 1б). Хотя характер изомеризации здесь тот же, что и в рассмотренном выше случае октатетраена, в спектрах нет активных линий, интенсивности которых были бы у двух данных изомеров существенно различными. Моделирование спектров с временным разрешением показало, что рассчитанные характеристики первых электронно-возбужденных состояний и переходов из них в основные для *цис*- и *транс*-дифенилоктатетраена относительно близки (времена жизни – 90 и 60 пс, силы осцилляторов – 1.5 и 2.2, энергии – 29600 и 30500 см^{-1}), и спектр смеси молекул-изомеров, возбужденных в эти состояния (рис. 3), состоит из двух сильно перекрывающихся компонент с близкими временными зависимостями. Даже в такой ситуации отнесение линий отдельным компонентам смеси и, следовательно, определение присутствия в ней каждой из изомерных форм возможно, хотя и с меньшей точностью, т.е. в меньшем диапазоне возможных относительных концентраций ($C_{\text{цис-ДО}}/C_{\text{транс-ДО}} = 0.2-20$).

Результаты компьютерного моделирования показали, что эффективность анализа может быть существенно повышена при несколько иной постановке эксперимента. Если, как показывают расчеты, времена жизни низших возбужденных состояний изомеров дифенилоктатетраена различаются относительно слабо (в ~1.5 раза), то высоковозбужденные состояния более чувствительны к изменениям электронной структуры, связан-

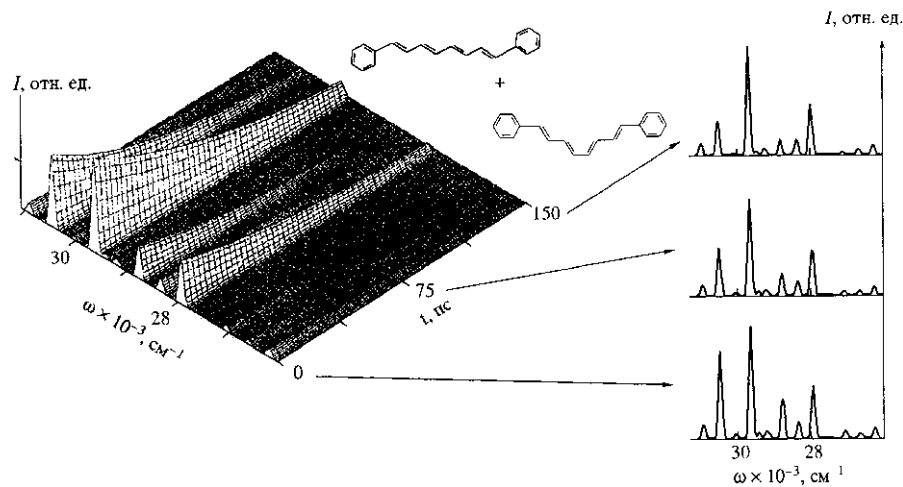


Рис. 3. Рассчитанные спектры флуоресценции с временным разрешением смеси поворотных изомеров дифенилоктатетраена.

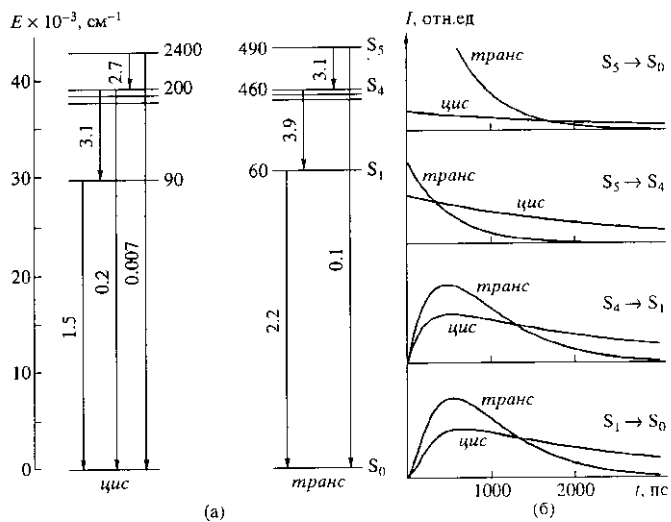


Рис. 4. Диаграмма уровней энергии (а) и временные зависимости интенсивностей флуоресценции (б) моделей изомеров молекулы дифенилоктатетраена. На диаграмме приведены силы осцилляторов переходов и времена жизни уровней в пикосекундах.

ным с изомеризацией. Это хорошо видно (рис. 4а) по отличиям сил осцилляторов переходов и времен жизни уровней (в 2–5 раз для состояний S_4 и S_5), в то время как их энергии (с точностью до ве-

личины порядка энергии колебательного кванта) совпадают. Поэтому при переходах из высоко-возбужденных электронных состояний изомеры будут высвечивать в одних и тех же частотных

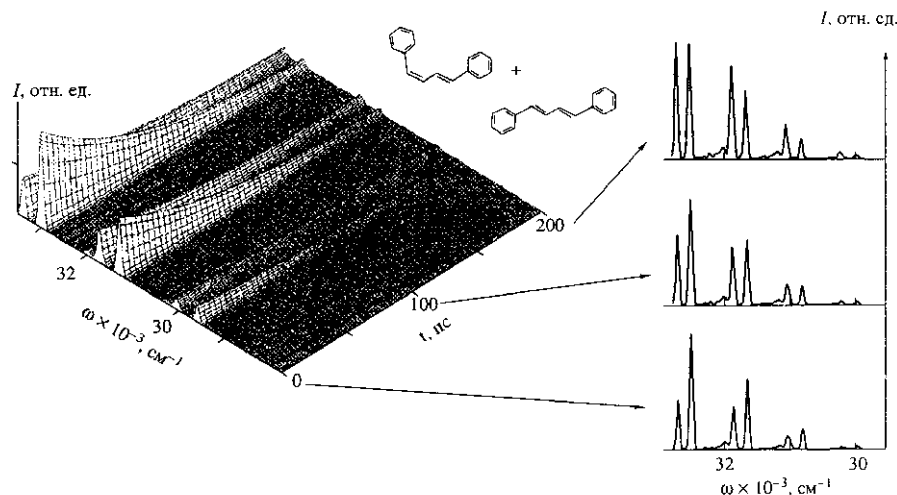


Рис. 5. Рассчитанные спектры флуоресценции с временным разрешением смеси фенилзамещенных бутадиена.

областях (колебательные структуры спектров будут перекрываться), но временные зависимости интенсивностей их линий будут существенно разными. Это и создает условия для проведения спектрального анализа и определения состава смесей таких изомеров по разрешенным во времени спектрам, зарегистрированным в широком спектральном диапазоне ($0 < \omega < 50000 \text{ см}^{-1}$). На рис. 4б показаны зависимости интенсивностей 0-0-компонент для наиболее интенсивных электронных переходов, которые могут быть зарегистрированы при возбуждении пятого электронного состояния S_5 доворотных изомеров дифенилоктатетраена. Хорошо видно, что при таком возбуждении сильно различаются временные зависимости не только спектров, отвечающих переходам из высоковозбужденных состояний ($S_5 \rightarrow S_0$, $S_5 \rightarrow S_4$, $S_4 \rightarrow S_1$), но и спектра $S_1 \rightarrow S_0$ (по сравнению со случаем возбуждения в состоянии S_1 эти различия возрастают в ~3 раза и диапазон возможных относительных концентраций $C_{\text{цис-ДО}}/C_{\text{транс-ДО}}$ увеличивается до 2.5–250, т.е. в ~10 раз).

Аналогичные по характеру данные получены и для других рассмотренных молекул. Эта наблюдаемая особенность обусловлена существенно большей чувствительностью к изомерным перестройкам высоких электронно-возбужденных состояний по сравнению с нижними и показывает более высокую для целей анализа эффективность применения методов регистрации временных спектров при возбуждении в высоколежащие электронные состояния.

Наличие в молекуле заместителей различного типа в разной степени отражается в спектрах. Например, эффект замещения достаточно хорошо можно зафиксировать при сравнении стационарных спектров дифенилбутадиена и бутадиена [5] (линии 1200 и 1600 см^{-1} в спектрах замещенных молекул приблизительно на 10–40% менее интенсивны), дифенилоктатетраена (рис. 1а) (различия интенсивностей основных линий ~20% для *цис*- и *транс*-форм). Однако для метилзамещенного октатетраена (декатетраена) в обычных спектрах эти различия составляют 5–10%, что сравнимо с точностью расчета самих интенсивностей, и не позволяют проводить уверенную идентификацию. Рассчитанные параметры временных зависимостей спектров октатетраена и декатетраена для переходов из нижнего электронно-возбужденного состояния тоже оказываются близкими (50 и 55 пс), тем не менее, как показывают оценки, сделанные в [18], и в этом случае уверенный количественный анализ может быть проведен, но при большем времени наблюдения спектра, порядка 500 пс. Заметим, что сам факт различия временных зависимостей может быть зафиксирован за гораздо меньшее время, и это служит дополнительной информацией, позволяющей качественно идентифицировать наличие компонент смеси.

Использование спектров с временным разрешением может быть весьма эффективным и при необходимости идентифицировать молекулы с различным положением заместителей, когда по

обычным спектрам это сделать трудно. К примеру, рассчитанные стационарные спектры флуоресценции *цис*- и *транс*-замещенных бутадиена (рис. 1в) трудно различить между собой (разница не более 10%), в том числе и по значениям энергий чисто электронных переходов (33 400 и 33 000 см⁻¹). Сходство спектров обусловлено в первую очередь тем, что данные молекулы отличаются только положением заместителей (фенильных колец), в то время как полиеновые цепи у них одинаковы. Структура же спектра (частоты и интенсивности линий) определяется отличием параметров моделей молекул (длин связей, силовых постоянных) нижнего возбужденного и основного состояний. Как показали расчеты, изменение электронной плотности при переходе в 1-е возбужденное состояние дифенилполиенов (и дифенилбутадиена, в частности) происходит главным образом в полиеновой части молекул и соответственно отличия для связей в полиеновых частях в 2–3 раза больше, чем в фенильных кольцах, поэтому обычные спектры фенилзамещенных бутадиена с одинаковыми полиеновыми цепями практически не зависят от положения заместителей.

Моделирование трехмерных спектров смеси замещенных бутадиена (рис. 5) показало, что идентификация молекул с различными положениями фенильных колец может быть осуществлена по временным зависимостям интенсивностей линий флуоресценции, которые оказываются различными (время жизни нижних возбужденных состояний 120 и 80 пс для заместителей в *цис*- и *транс*-положениях соответственно). Несмотря на то что спектры компонент сильно перекрываются, на сечении поверхности спектра смеси линии с разными скоростями затухания все же могут быть распознаны. Как и в рассмотренном выше случае изомеров дифенилоктатетраена, различия временных зависимостей компонент спектра смеси будут более заметными при возбуждении молекул в вышележащие электронные состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет трехмерных спектров изомеров и замещенных молекул в данной работе осуществлялся с использованием молекулярных моделей с параметрами, полученными ранее при сопоставлении их стационарных спектров с экспериментом. Использовано также приближение, заключающееся в пренебрежении безызлучательными переходами (колебательная релаксация, внутренняя и интеркомбинационная конверсия), переходами между изомерами и электронно-колебательным взаимодействием. Все эти факторы, часто играющие важную роль в фемтосекундной спектроскопии, могут заметно влиять на вид спектра и качествен-

но (многоэкспоненциальные временные зависимости), и количественно. Однако в силу того, что рассмотренные изомеры и замещенные молекулы имеют близкие структуры, можно с большой степенью уверенности ожидать сходного влияния неучтенных в данном анализе эффектов на значения величин, ответственных за вид спектров с временным разрешением (вероятностей и энергий переходов). Так, например, по экспериментальным данным [20] время жизни нижнего электронного состояния *транс*-дифенилбутадиена оценивается в 345 пс (в расчете 80 пс). Расхождение может быть связано, например, с пренебрегаемым в использованной франк-кондоновской модели вибранным взаимодействием данного электронного состояния (симметрии B_u) с другим близлежащим состоянием (симметрии A_g), переход из которого в основное запрещен. Результат же такого взаимодействия определяется взаимным расположением уровней энергии и величинами сил осцилляторов переходов, которые у сопоставляемых поворотных изомеров и замещенных молекул различаются слабо. Поэтому полученные количественные оценки временных характеристик могут претерпеть значительные изменения при переходе к более точным моделям, но качественно получаемая картина не изменится, включая выявленную в компьютерных экспериментах возможность уверенной интерпретации спектров и полученные оценки относительных концентраций компонент смеси.

Полученные результаты показали эффективность методов временной спектроскопии при спектральном анализе химических соединений с близкими оптическими свойствами, когда традиционные методы (стационарные спектры) малоэффективны. Для повышения надежности и точности полученных результатов при компьютерном моделировании необходимо уточнение используемых молекулярных моделей и приближений, включая и решение обратных задач. В настоящее время такие исследования проводятся, в том числе развиваются методы расчета вероятностей безызлучательных переходов, путей и вероятностей межизомерных превращений и химических реакций [21–25]. Это в совокупности с современными возможностями спектрального эксперимента с фемтосекундным временным разрешением (включая и случай межизомерных перестроек [2]) делает активное применение развиваемых средств моделирования трехмерных спектров сложных молекул весьма перспективным при качественном и количественном химическом анализе.

Сама по себе техника фемтосекундной спектроскопии весьма сложная, и получение динамических спектров является далеко не элементарным, особенно если оно направлено на решение конкретных аналитических задач для сложных молекул. Поэтому крайне важна возможность разум-

ного планирования такого эксперимента и адекватная решаемой конкретной задаче изначальная его постановка в оптимальных условиях. Это можно сделать только с помощью компьютерного эксперимента. Проведенное исследование показало, что современные достижения теоретической оптической спектроскопии вполне можно использовать в качестве базы для проведения массового компьютерного моделирования с целью оптимизации постановки натурального эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zewail A.H. // *Adv. in Chem. Phys.* 1997. V. 101. P. 892.
- Antipin S.A., Petrukhin A.N., Gostev F.E., Marevtsev V.S., Titov A.A., Varachevsky V.A., Strokach Yu.P., Sarkisov O.M. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 331. P. 378–386.
- Астахов С.А., Баранов В.И. // *Опт. и спектр.* 2001. Т. 90. № 2. С. 237–245.
- Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
- Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelentsov D.Yu. // *J. Mol. Struct.* 1997. V. 407. № 2–3. P. 177–216.
- Баранов В.И., Соловьев А.Н. // *Журн. структур. химии.* 1999. Т. 40. № 2. С. 242–250.
- Баранов В.И., Соловьев А.Н. // *Журн. структур. химии.* 2000. Т. 41. № 2. С. 369–378.
- Баранов В.И., Соловьев А.Н. // *Опт. и спектр.* 2001. Т. 90. № 2. С. 221–228.
- Bowman W.G., Jones A.C., Phillips D., Thibodeau P., Frie C.L., Christensen R.L. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 7429–7434.
- Leopold D.G., Pendley R.D., Roebber J.L., Hemley R.J., Vaida V., Granville M.F. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 4210–4217.
- Hemley R.J., Lasaga A.C., Vaida V., Karplus M. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 945–954.
- Yamamoto S., Okuyama K., Mikami N., Ito M. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 125. P. 1–4.
- Saltiel J., Zhang Y., Sears D.F. Jr. // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. P. 7053–7060.
- Баранов В.И. // *Опт. и спектр.* 2000. Т. 88. № 2. С. 216–223.
- Баранов В.И. // *ЖПС.* 2000. Т. 67. № 2. С. 148–153.
- Syage J.A., Felker P.M., Zewail A.H. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 4685–4705.
- Грибов Л.А., Баранов В.И., Астахов С.А. // *ДАН.* 2000. Т. 374. № 4. С. 493–498.
- Астахов С.А., Баранов В.И., Грибов Л.А. // *Журн. анал. химии.* 2001. Т. 56. № 7. С. 703–713.
- Zerbetto F., Zgierski M.Z. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 6. P. 4822–4829.
- Bachilo S.M., Spangler C.W., Gillbro T. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 283. P. 235–242.
- Баранов В.И., Грибов Л.А. // *ЖПС.* 2000. Т. 67. № 3. С. 289–295.
- Gribov L.A., Mastov I.V. // *J. Mol. Struct.* 2000. V. 521. № 1–3. P. 107–120.
- Грибов Л.А., Маслов И.В. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 3. С. 441–448.
- Грибов Л.А. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 1. С. 83–88.
- Грибов Л.А. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 2. С. 290–293.