ФИЗИКА

*УДК 544.52* DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-27-32

# ПРОЯВЛЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ В СПЕКТРАХ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

### © И.П. Ермоленко, В.А.Михайлова, А.И. Иванов

В рамках нестационарной теории возмущений по оператору энергии взаимодействия молекулы с электрическим полем возбуждающего импульса накачки проанализировано влияние низкочастотного внутримолекулярного колебания на нестационарный спектр флуоресценции молекулы и динамику Стоксова сдвига. С использованием хорошо апробированной спин-бозонной модели, учитывающей не только реорганизацию релаксационных поляризационных мод среды, но и внутримолекулярных колебаний, записано аналитическое выражение для сигнала флуоресценции с временным разрешением, и проанализированы условия, при выполнении которых осцилляции максимума нестационарных спектров флуоресценции могут проявляться. Показано, что реорганизация среды не подавляет осцилляции максимума спектра.

Ключевые слова: реорганизация полярной среды, Стоксов сдвиг, длительность импульса накачки.

Введение. Оптическое фотовозбуждение молекул в жидких растворах коротким лазерным импульсом приводит к формированию электронно-возбужденных состояний с неравновесной ядерной конфигурацией. Релаксация этого состояния экспериментально проявляется во временной зависимости стоксового сдвига полосы излучения молекул [1, 2]. На рис. 1, а такое фотовозбужденное состояние с неравновесной ядерной конфигурацией представлено схематично волновым пакетом, расположенным на терме  $U_1$ . Движение волнового пакета по этому терму от начального положения к точке минимума визуализирует релаксацию среды и внутримолекулярных колебаний. Отклик среды на сформированное фемтосекундным лазерным импульсом электронно-возбужденное состояние молекулы широко используется для изучения динамики окружающей ее полярной жидкости. Для иллюстрации на рис. 1, б продемонстрировано временное поведение спектра флуоресценции, обусловленное релаксацией среды.

Начиная с классической работы Дебая, предполагается, что релаксация среды описывается экспоненциальным законом. Более точная аппроксимация получается при моделировании

релаксации суммой нескольких экспонент [3]. Однако, как показывают эксперименты [4-7] с высоким временным разрешением, на начальном этапе спектральной эволюции могут наблюдаться слабые осцилляции максимума спектра, вероятно, свидетельствующие о возбуждении лазерным импульсом накачки внутримолекулярных колебательных мод. Эти и ряд других экспериментальных данных указывают на то, что осцилляции максимума нестационарных спектров являются широко распространенным явлением. В то же время они сравнительно редко наблюдаются в экспериментах. В исследовании в рамках нестационарной теории возмущений по оператору взаимодействия электрического поля возбуждающего импульса накачки с дипольным моментом растворенной молекулы проанализировано влияние низкочастотного внутримолекулярного колебания на нестационарный спектр флуоресценции молекулы и динамику Стоксова сдвига. Выявлены значения параметров, при которых осцилляции могут проявляться в спектрах флуоресценции молекул в растворах.

Модель и теория. Для описания оптического возбуждения молекулы, растворенной

ЕРМОЛЕНКО Игорь Петрович, Волгоградский государственный университет, e-mail: yermolenkoigor@volsu.ru

ИВАНОВ Анатолий Иванович – д.ф.-м.н., Волгоградский государственный университет, e-mail: anatoly.ivanov@volsu.ru

МИХАЙЛОВА Валентина Александровна – д.ф.-м.н., Волгоградский государственный университет, e-mail: mikhailova.va@volsu.ru

в полярной среде, а также последующей динамики ее возбужденного состояния используется двухуровневое приближение: рассматриваются только два электронных состояния – первое электронно-возбужденное (1) и основное (2) состояния молекулы (см. рис. 1, *а*). Гамильтониан рассматриваемой электронно-колебательной системы («молекула + окружающая ее полярная среда») в диабатическом базисе может быть записан в виде [8–12]

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & V_{12} \\ V_{21} & H_2 \end{pmatrix},$$
 (1)

где  $V_{12}(t) = V_0 \exp\left(i\omega_e t - t^2 / \tau_e^2\right)$  – оператор энергии взаимодействия электрического поля возбуждающего импульса накачки с дипольным моментом растворенной молекулы (ω<sub>e</sub> и τ<sub>e</sub> - несущая частота и длительность импульса накачки),  $H_1 = \sum (p_i^2 + \omega_i^2 x_i^2) / 2, H_2 = H_1 - \sum A_i x_i - \Delta E$ гамильтонианы колебательной полсистемы в возбужденном (с энергией  $E_1$ ) и основном (с энергией Е<sub>2</sub>) электронных состояниях соответственно. Здесь  $\Delta E = E_1 - E_2 - E_{rm},$  $E_{rm} = \sum A_j^2 / 2\omega_j^2$  – энергия реорганизации среды. Необходимо отметить, что колебательная система включает не только моды растворителя, но и внутримолекулярные колебания.

Следует подчеркнуть, что для линейных сред подход, основанный на моделировании влияния среды на изменение электронного состояния молекулы набором гармонических осцилляторов (колебательная подсистема, термостат), является точным [13]. Учитывая, что спектр колебаний в конденсированных средах достаточно плотный, в большинстве случаев его можно рассматривать как непрерывный. По этой причине в дальнейшем нет необходимости определять весь бесконечный набор параметров нормальных колебаний (координату *x<sub>i</sub>*, импульс  $p_i$ , частоту  $\omega_i$ , а также параметр взаимодействия электронной подсистемы с осцилляторами A<sub>i</sub>), достаточно определить только спектральную плотность осцилляторов [9-11]

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{j} \frac{A_{j}^{2}}{\omega_{j}} \delta\left(\omega - \omega_{j}\right).$$

Если осцилляторы в (1) моделируют полярную среду, то, как было показано в работе [14],  $J(\omega)$  связана с мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости среды  $\varepsilon(\omega)$  выражением

$$J(\omega) = \frac{2E_{rm}}{c_P} \frac{\mathrm{Im}\,\varepsilon(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2},$$

где Пекаровский множитель  $c_p = 1/\varepsilon_{\infty} - 1/\varepsilon_0$ определяется через статическую ( $\varepsilon_0$ ) и высокочастотную ( $\varepsilon_{\infty}$ ) диэлектрическую проницаемости. В простейшем случае флуктуации поляризации среды, обусловленные изменением электронного состояния молекулы, описываются дебаевской спектральной плотностью [15]

$$J_D(\omega) = 2E_{rm}\omega\tau_L / (1 + \omega^2 \tau_L^2), \qquad (2)$$

где  $\tau_L$  – время продольной релаксации среды. В рамках модели (1), учитывающей также внутримолекулярное колебание с частотой  $\Omega_r$  и коэффициентом затухания  $\gamma$ , спектральная плотность должна включать дополнительное слагаемое [9, 10]

$$J_{vib}(\omega) = 2E_{rvib} \frac{\Omega_r \gamma \omega}{(\omega^2 - \Omega_r^2) + \omega^2 \gamma^2}, \qquad (3)$$

где  $E_{rvib}$  – энергия реорганизации внутримолекулярного колебания. В этом случае полная спектральная плотность колебательной системы имеет вид  $J = J_D + J_{vib}$ .

Аналитическое выражение для сигнала флуоресценции с временным разрешением в рамках модели (1), учитывающей не только реорганизацию среды, но и реорганизацию высокочастотных колебаний ( $\hbar\Omega_r > k_B T$ ,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k_B$  – постоянная Больцмана, Т-температура), было получено в работе [8] в рамках нестационарной теории возмущений по оператору энергии взаимодействия электрического поля возбуждающего импульса накачки с дипольным моментом растворенной молекулы. В случае, когда присутствуют только низкочастотные классические колебания ( $\hbar \Omega_r < k_B T$ ), а возбуждающий импульс достаточно короткий  $(\tau_e < T = 2\pi/\Omega)$ , следуя методике, детально представленной в работе [8], выражение для сигнала флуоресценции можно переписать в виде

$$I(\omega,t) \propto \omega^{3} \rho_{1} (\hbar \omega + \Delta G + E_{r}, t), \qquad (4)$$

$$\rho_{1}(y,t) = Z^{-1} \int_{-\infty}^{t} \exp\left\{-\frac{\left[y - 2E_{r}X(t-\xi)\right]^{2}}{4b}\right\}$$
(5)  
$$\exp\left\{-\frac{2\xi^{2}}{\tau_{e}^{2}} - \frac{\hbar^{2}\delta\omega_{e}^{2}(t-\xi)}{2\sigma_{e}^{2}(t-\xi)}\right\} \sigma_{e}^{-1}(t-\xi)d\xi$$

плотность вероятности распределения частиц
 вдоль координаты реакции у, связанной с пара-

метрами среды линейным преобразованием  $y = \sum A_j x_j / \left(\sum A_j^2\right)^{1/2}$ [9]. В формулах (4) и (5) использованы обозначения:

$$\sigma_e^2(t) = 2b \lfloor 1 - X^2(t) \rfloor + \hbar^2 \tau_e^{-2},$$
  

$$\hbar \delta \omega_e(t) = \hbar \omega_e + \Delta G - E_r + X(t) [y + 2E_r X(t)],$$
  

$$b = E_r k_B T, \quad E_r = E_{rm} + E_{rvib},$$
  

$$Z = Z_0 \exp \left\{ -\left(\hbar \omega_e + \Delta G - E_r\right)^2 / \left(4b + 2\hbar^2 \tau_e^{-2}\right) \right\},$$

 $Z_0 = \tau_e \left( 2\pi^2 b / 2b + \hbar^2 \tau_e^{-2} \right)^{1/2}$ , а нормализованная функция релаксации классических мод поляр-

ной среды и внутримолекулярных колебаний [10] имеет вид

$$X(t) = \frac{1}{\pi E_r} \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega} \cos \omega t d\omega = a_1 X_D(t) + a_2 X_{Vib}(t),$$
(6)

где  $a_1 = E_{rm}/E_r$ ,  $a_2 = E_{rvib}/E_r$ ,

$$K_D(t) = \exp\left(-t/\tau_L\right),\tag{7}$$

$$X_{Vib}(t) = \exp(-\gamma t/2) \left(\cos\Omega t + (\gamma/2\Omega)\sin\Omega t\right),$$
$$\Omega = \left(\Omega_r^2 - \gamma^2/2\right)^{1/2}.$$
(8)

Следует подчеркнуть, что спектр флуоресценции полностью определяется распределением частиц вдоль координаты у (называемой коллективной координатой реакции или координатой реакции Маркуса), взаимодействуюшей с электронной подсистемой. Остальные степени свободы ядерной подсистемы (термостат) взаимодействуют только с координатой у. Интенсивность флуоресценции на частоте ю пропорциональна населенности возбужденного состояния в окрестности соответствующего значения координаты у и определяется выраже- $\hbar\omega = U_1 - U_1 = -\Delta G - E_r + y,$ нием: гле  $U_1 = y^2 / 4E_r$ ,  $U_2 = (y - 2E_r)^2 / 4E_r - |\Delta G|$ .

Релаксация большинства полярных растворителей, как правило, характеризуется суммой нескольких функций  $J_D$  (7). В рамках данного исследования мы ограничимся простейшим вариантом – одноэкспоненциальной функцией  $J_D$  (7) с временем релаксации  $\tau_L = 1$  пс, что характерно для сильных полярных растворителей, таких как ацетонитрил и легкие спирты. Далее предполагается, что частота возбуждаемого в ходе воздействия импульса накачки внутримолекулярного колебания удовлетворяет условию  $\hbar\Omega_r < k_BT$ , поэтому считается классической, спектральная плотность которого

описывается функций (7). Коэффициент затухания этой моды выбирается из условия  $4\Omega_r^2 >> \gamma^2$ , что соответствует непередемпфированному случаю. В противоположном случае передемпфированного осциллятора ( $4\Omega_r^2 << \gamma^2$ ) модель  $J_{Vib}$  приводит к экспоненциальному закону для функции релаксации X(t) с временем затухания  $\gamma/\Omega_r^2$  [10] (сплошная линия на рис. 2, *a*). Расчеты проводились при комнатных температурах  $k_BT$ =0.025 эВ с полной энергией реорганизации  $E_r=E_{rm}+E_{rvib}$ , не превышающей 1 эВ. Несущая частота импульса накачки ( $\hbar\omega_e$  = = 3 эВ) и параметр | $\Delta G$ | не варьировались, длительность импульса накачки изменялась в диапазоне от 0.1 до 0.4 пс ( $\tau_e < T = 2\pi/\Omega_r$ ).

Результаты и их обсуждение. Основные результаты исследования представлены на рис. 2-3. Следует отметить, что для описания релаксации растворителя вводят функцию  $S(t) = (v(t) - v(\infty))/(v(0) - v(\infty))$ , которая выражается через измеряемые величины v(t), v(0) и  $v(\infty)$ , – пиковые, либо средние (первый момент) значения частоты полосы флуоресценции в момент времени t, начальный момент времени и на бесконечности соответственно. Как правило, эту функцию отождествляют с функцией релаксации растворителя X(t) (6). Но это корректно только, если разрешающая способность приборов, связанная с длительностью импульса накачки те, высокая. На рис. 2 и 3 показана эволюция максимума спектра флуоресценции (4) при различных значениях длительности импульса накачки, который варьировался в диапазоне от 0.1 до 0.4 пс.

При учете только внутримолекулярного колебания (3), (8), как видно на рис. 2, а, временная эволюция максимума флуоресценции характеризуется ярко выраженными осцилляциями, если у<0.15 эВ (непередемпфированный осциллятор), и затухает по экспоненте (сплошная линия), если у>0.15 эВ (передемпфированный осциллятор). Уменьшение разрешающей способности экспериментальной установки (увеличение длительности импульса накачки  $\tau_e$ ) существенно ослабляет эти колебания и даже полностью их подавляет (рис. 2, б). Для реальной ситуации, когда функция (6) включает релаксационную поляризационную моду среды и одно внутримолекулярное колебание, динамика Стоксова сдвига продемонстрирована на рис. 3.



Рис. 1: a – профили свободной энергии для электронно-возбужденного  $U_1$  и основного  $U_2$  состояний вдоль координаты реакции у. Положения волнового пакета показаны в моменты времени  $t_0 < t_1 < t_2$ ;  $\delta$  – временная эволюция спектров флуоресценции  $t_0 < t_1 < t_2 < t_3$ 



Рис. 2. Динамика максимума спектра флуоресценции. Модель учитывает только одно внутримолекулярное колебание (7) с параметрами  $E_{rvib}$ =0.2 эВ,  $\Omega_r$ =0.01 эВ:  $a - \tau_e = 0.1$  рs. Варьируется коэффициент затухания;  $\delta - \gamma$ =0.002 эВ. Варьируется длительность импульса накачки в диапазоне от 0.1 до 0.4 пс ( $\tau_e$  < T)



Рис. 3. Динамика максимума спектра флуоресценции, модель (5):  $a - \tau_e = 0.1 \text{ ps} < T = 2\pi/\Omega_r$ ,  $\gamma = 0.002$  эВ. Варьируются параметры  $a_1$  и  $a_2$ ,  $a_1 + a_2 = 1$ ;  $\delta - a_1 = 0.7$ ,  $a_2 = 0.3$ ,  $\gamma = 0.002$  эВ. Варьируется  $\tau_e$  в диапазоне от 0.1 до 0.4 пс;  $e - a_1 = 0.5$ ,  $a_2 = 0.5$ ,  $\gamma = 0.002$  эВ. Варьируется  $\tau_e$  в диапазоне от 0.1с до 0.4 пс

При этом на начальной стадии эволюции (рис. 3, а) четко вилны осцилляции, связанные с возбуждением внутримолекулярного колебания. Эти осцилляции заметны даже при слабом электронно-колебательном взаимодействии  $(a_2 = 0.1)$ , что ведет к важному выводу: даже сильное взаимодействие со средой не подавляет осцилляции. Как показало численное моделирование (рис. 3, б и в), при длительной лазерной накачке (т<sub>е</sub> = 0.4 пс) эти осцилляции подавляются, что приводит к потере информации о динамических параметрах колебательных степеней свободы возбужденной молекулы, сохраняется информация только о релаксационных свойствах среды. Причем даже в случае, когда вклад колебательной моды ( $a_2 = 0.5$ ) сравним с релаксационной модой среды ( $a_1 = 0.5$ ), осцилляции могут быть подавлены (рис. 3, в). Следует также подчеркнуть, что при малой длительности импульса накачки (т. = 0.1 пс) динамика максимума спектра флуоресценции практически совпадает с функцией релаксации X(t), позволяя получить ценную информацию не только о динамических свойствах среды, но о частоте и коэффициенте затухания классических мод возбуждаемой молекулы.

Таким образом, в данном исследовании выявлены условия, при которых могут проявляться осцилляции максимума нестационарных спектров. Показана возможность извлекать информацию из нестационарных спектров флуоресценции как о релаксационных характеристиках растворителя, так и классических низкочастотных слабозатухающих внутримолекулярных колебаний молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00175.

#### Литература

1. Мазуренко Ю.Т., Бахшиев Н.Г. Влияние ориентационной дипольной релаксации на спектральные, временные и поляризационные характеристики люминесценции растворов // Оптика и спектр. 1970. Т. 28, В. 5. С. 905–913.

2. Зусман Л.Д., Гельман А.Б. К динамике спектров сольватирующих систем // Оптика и спектр. 1982. Т. 53, № 3. С. 421–428.

3. Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A., Maroncelli M. Subpicosecond measurements of polar salvation dynamics: Coumarin 153 revisited // Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17311–17337.

4. Sajadi M., Ernsting N.P. Excess dynamic Stokes shift of molecular probes in solution // Phys. Chem. B. 2013. V.117, № 25. P. 7675–7684.

5. Zhang X.-X., Liang M., Ernsting N.P., Maroncelli M. Complete solvation response of coumarin 153 in ionic liquids // Phys. Chem. B. 2013. V. 117, № 16. P. 4291–4304.

6. Braem O., Penfold T.J., Cannizzo A., Chergui M. A femtosecond fluorescence study of vibrational relaxation and cooling dynamics of UV dyes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14, № 10. P. 3513–3519.

7. Karunakaran V., Pfaffe M., Ioffe I., Senyushkina T., Kovalenko S.A., Mahrwald R., Fartzdinov V., Sklenar H., Ernsting N.P. Solvation oscillations and excited-state dynamics of 2-amino- and 2hydroxy-7-nitrofluorene and Its 2¢-deoxyriboside // Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 4294–4307.

8. Fedunov R. G., Yermolenko I.P., Nazarov A.E., Ivanov A.I., Rosspeintner A., Angulo G. Theory of fluorescence spectrum dynamics and its application to determining the relaxation characteristics of the solvent and intramolecular vibrations // Mol Liq. 2020. V. 298. P. 112016-1–112016-11.

9. Иванов А.И., Михайлова В.А. Однородная спектральная ширина излучения примесных молекул с сильным электронно-колебательным взаимодействием // Оптика и спектр. 1991. Т. 71, В. 3. С. 444–451.

10. Ivanov A.I., Potovoi V.V. Theory of nonthermal electron transfer // Chem. Phys. 1999. V. 247. P. 245–259.

11. Иванов А.И., Потовой В.В. Сверхбыстрые безызлучательные электронные переходы // Оптика и спектр. 1999. Т. 86. С. 755–760.

12. Fedunov R.G., Plotnikova A.V., Ivanov A.I., Vauthey E. Simulations of the ultrafast transient absorption dynamics of a donor-acceptor biaryl in solution // Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 471–481.

13. Caldeira A. O., Leggett A.J. Quantum tunneling in a dissipative system // Annals of Physics. 1983. V. 149. P. 374–456.

14. Овчинников А.А., Овчинникова М.Я. К теории элементарных реакций электронного переноса в полярной жидкости // ЖЭТФ. 1969. Т. 56, № 4. С. 1278–1289.

15. Frohlich H. Theory of dielectrics: Dielectric constant and dielectric loss. Clarendon Press, Oxford, 1959.

#### References

1. Mazurenko Yu.T., Bakhshiev N.G. Effect of orientation dipole relaxation on spectral, time, and polarization characteristics of the luminescence of solutions. Optika i spektroskpiya, 1970, vol. 28, pp. 490–494.

2. Zusman L. D., Gelman A. B. On the dynamics of the spectra of solvating systems. Optika i spektroskpiya, 1982, vol. 53, pp. 248–255.

3. Horng M.L., Gardecki J. A., Papazyan A., Maroncelli M. Subpicosecond measurements of polar solvation dynamics: Coumarin 153 revisited. J. Phys. Chem., 1995, vol. 99, pp. 17311–17337.

4. Sajadi M., Ernsting N. P., Excess dynamic Stokes shift of molecular probes in solution. J. Phys. Chem. B, 2013, vol.117, no. 25, pp. 7675–7684.

5. Zhang X.-X., Liang M., Ernsting N.P., Maroncelli M. Complete solvation response of coumarin 153 in ionic liquids. J. Phys. Chem. B, 2013, vol. 117, no. 16, pp. 4291–4304.

6. Braem O., Penfold T.J., Cannizzo A., Chergui M. A femtosecond fluorescence study of vibrational relaxation and cooling dynamics of UV dyes. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, vol.14, no. 10, pp. 3513–3519.

7. Karunakaran V., Pfaffe M., Ioffe I., Senyushkina T., Kovalenko S.A., Mahrwald R., Fartzdinov V., Sklenar H., Ernsting N.P. Solvation oscillations and excited-state dynamics of 2-amino- and 2hydroxy-7-nitrofluorene and Its 2¢-deoxyriboside. J. Phys. Chem. A, 2008, vol. 112, pp. 4294–4307.

8. Fedunov R.G., Yermolenko I.P., Nazarov A.E., Ivanov A.I., Rosspeintner A., Angulo G. Theory of fuorescence spectrum dynamics and its application to determining the relaxation characteristics of the solvent and intramolecular vibrations. J. Molecular Liquids, 2020, vol. 298, pp. 112016-1–112016-11.

9. Ivanov A.I., Mikhailova V.A. Uniform spectral width of radiation from impurity molecules with strong electron-vibrational interaction. Optika i spektroskopiya, 1991, vol. 71, pp. 444–451.

10. Ivanov A. I., Potovoi V.V. Theory of nonthermal electron transfer. Chem. Phys., 1999, vol. 247, pp. 245–259.

11. Ivanov A.I., Potovoi V.V. Ultrafast nonradiative electronic transitions. Optika i spektroskpiya, 1999, vol. 86, no. 5, pp. 672–677.

12. Fedunov R.G., Plotnikova A.V., Ivanov A.I., Vauthey E. Simulations of the ultrafast transient absorption dynamics of a donor-acceptor biaryl in solution. J. Phys. Chem. A, 2017, vol. 121, pp. 471–481.

13. Caldeira A. O., Leggett A.J. Quantum tunnelling in a dissipative system. Annals of Physics, 1983, vol. 14, pp. 374–456.

14. Ovchinnikov A.A., Ovchinnikova M.Ya. Contribution to the theory of elementary electron transfer reactions in polar liquids. JETP, 1969, vol. 29, no. 4, pp. 688–693.

15. Frohlich H. Theory of dielectrics: Dielectric constant and dielectric loss. Clarendon Press, Oxford, 1959.

# MANIFESTATION OF INTRAMOLECULAR VIBRATIONS IN THE FLUORESCENCE SPECTRA OF MOLECULES IN POLAR MEDIA

### © I.P. Yermolenko, V.A. Mikhailova, A.I. Ivanov

Volgograd State University, 100, Universitetskiy prospekt, 400062, Volgograd, Russian Federation

The effect of a low frequency intramolecular vibration on the nonstationary fluorescence spectrum of a molecule and the dynamics of the Stokes shift is analyzed in the framework of the nonstationary perturbation theory based on the operator of the interaction energy of the electric field of the exciting pump pulse with a dissolved molecule. Using a well-tested spin-boson model, which takes into account not only the reorganization of the relaxation polarization modes of the medium, but also intramolecular vibrations, an analytical expression for the time-resolved fluorescence signal is written, and the conditions under which the oscillations of the maximum of nonstationary fluorescence spectra can manifest themselves are analyzed. It is shown that the reorganization of the medium does not suppress the oscillations of the spectrum maximum.

Key words: reorganization of the polar environment, the Stokes shift, the duration of the pump pulse.