

Отсюда следует, что при больших концентрациях добавки в случае радиоллиза основным механизмом образования триплетов добавки является синглет-синглетный перенос, а значит G^T матрицы будет меньше G^S .

Эти результаты указывают на то, что если триплетные молекулы матрицы образуются не при синглет-триплетной конверсии, а в других процессах, то они эффективнее тушатся в треке, чем синглетные.

Литература

- [1] И. А. Лисовская, М. В. Алфимов. *Опт. и спектр.*, 31, 200, 1974.
- [2] И. Г. Батеха, М. В. Алфимов, Ю. Б. Шекк. *ХВЭ*, 3, 48, 1969.
- [3] М. В. Алфимов. Автореф. докт. дисс., М., 1972.

Поступило в Редакцию 10 мая 1972 г.

УДК 539.194

НЕПЛОСКИЕ КОЛЕБАНИЯ ПЕРИЛЕНА

Л. М. Бабков, М. А. Ковнер и В. Б. Ренц

В работе [1] на основании расчета частот и форм плоских колебаний дается интерпретация инфракрасного спектра [2] и колебательной структуры спектра флуоресценции [3, 4] перилена. Указанная интерпретация не является полной, так как в ИК спектре имеется большое число линий, оставшихся не интерпретированными, за исключением только тринадцати частот, четыре из которых отнесены в [2] к типу B_{1u} , активному в ИК спектре, (967, 813, 768, 544 см^{-1}), пять, по мнению тех же авторов, являются частотами неактивных колебаний (960 B_{2g} ; 900 A_u ; 879, 752, 625 см^{-1} B_{3g}), четыре частоты (1924, 1850, 1785, 1730 см^{-1}) интерпретируются как составные.

Для того чтобы дать полную интерпретацию ИК спектра, в настоящей работе проведен расчет частот и форм неплоских колебаний перилена: $7 A_u + 8 B_{1u} + 6 B_{2g} + 8 B_{3g}$.

Для решения задачи о нормальных колебаниях молекулы перилена было введено 59 естественных колебательных координат: 12 — типа ρ (СН), 8 — ρ (СС) (колебания типа «полет бабочки»), 30 — типа χ (колебания углеродного скелета). Между введенными координатами существует 21 дополнительное соотношение.

В расчете использованы данные о геометрии перилена, определенные в [5] методом рентгеноструктурного анализа. Длины связей С—Н брались равными 1.085 Å.

Так же как и в работе [1], при построении матрицы силовых постоянных перилена была использована полная система коэффициентов влияния нафталина [6], так как молекула перилена представляет собой два слабо взаимодействующих нафталиновых ядра, соединенные одинарными связями. Взаимодействие внутри таких ядер считалось равным соответствующему взаимодействию в нафталине. Матрица силовых постоянных перилена была затем получена обращением симметризованной матрицы коэффициентов влияния.

Решение вековых уравнений проводилось на ЭВМ по программе, любезно предоставленной нам Л. А. Грибовым.

В табл. 1 дана интерпретация инфракрасного спектра в области, ниже 1000 см^{-1} . Как видно из таблицы, согласно экспериментальных и вычисленных частот удовлетворительно. Заметим, однако, что совпадение опытных и теоретических частот № 10, 12, 15—18, для которых средняя квадратичная ошибка в нулевом приближении составляла 46 см^{-1} , получено после вариации силовых постоянных. Сделаем некоторые замечания.

В инфракрасном спектре имеются линии с частотами, которые могут быть отнесены сразу к двум типам симметрии. Такое положение обосновывается наличием в молекуле перилена двух слабозадействующих одинаковых частей (нафталиновых ядер). Например, двум неактивным колебаниям с частотами $\tilde{\nu}_5$ и $\tilde{\nu}_4$ может быть поставлена в соответствие линия с частотой 960 см^{-1} . То же самое можно сказать о колебаниях с частотами $\tilde{\nu}_7$, $\tilde{\nu}_8$ и $\tilde{\nu}_{13}$, $\tilde{\nu}_{14}$. Однако вполне вероятно, что одно из двух таких колебаний может и не проявляться в спектре.

Интерпретация частот колебаний типа B_{1u} (самые интенсивные линии ИК спектра), данная в [2], подтверждается нашим расчетом. Однако частота $\tilde{\nu}_2=996 \text{ см}^{-1}$ не обнаружена в ИК спектре, а три других: $\tilde{\nu}_{20}=453$, $\tilde{\nu}_{26}=203$ и $\tilde{\nu}_{29}=56 \text{ см}^{-1}$ лежат в области, где измерений не проводилось. Данная нами интерпретация частот $\tilde{\nu}_9=889$ и $\tilde{\nu}_{16}=628 \text{ см}^{-1}$ совпадает с предлагаемой в [2], а частота $\tilde{\nu}_{14}=752 \text{ см}^{-1}$, интерпретируемая в [2] как частота колебания B_{3g} , отнесена нами, как это было отмечено выше, к типам A_u и B_{2g} . Частоты $\tilde{\nu}_6=910$, $\tilde{\nu}_{11}=791$, $\tilde{\nu}_{15}=658$, $\tilde{\nu}_{18}=548 \text{ см}^{-1}$ интерпретированы впервые на основании расчета.

Частоты, помеченные звездочкой в табл. 1, измерены в спектре флуоресценции перилена [4]. В [1] они были предположительно отнесены нами к типам симметрии B_{2g}

Интерпретация ИК спектра перилена [2] в области, ниже 1000 см⁻¹

№ п./п.	$\bar{\nu}_{оп.}$ (I), см ⁻¹	$\bar{\nu}_{выч.}$, см ⁻¹	Тип симметрии	Форма колебания
1	—	1016	B_{3g}	ρ, χ
2	—	996	B_{1u}	χ, ρ, ρ (CC)
3	967 (50)	960	B_{1u}	ρ, χ
4	—	972	A_u	ρ
5	960 (30)	972	B_{2g}	ρ
6	910 (7)	921	B_{3g}	ρ
7	—	897	A_u	ρ
8	900 (30)	897	B_{2g}	ρ
9	889 (55)	895	B_{3g}	ρ
10	813 (180)	813	B_{1u}	ρ
11	791 (20)	807	B_{3g}	ρ, χ
12	768 (200)	768	B_{1u}	ρ, χ
13	—	746	A_u	ρ
14	752 (65)	744	B_{2g}	ρ
15	658 (5)	658	A_u	χ, ρ
16	625 (5)	625	B_{3g}	χ, ρ
17	548 (40)	548	B_{2g}	χ, ρ
18	544 (80)	544	B_{1u}	χ, ρ
19	—	480	A_u	χ
20	—	453	B_{1u}	χ, ρ
21	—	451	B_{3g}	χ, ρ
22	430 *	421	B_{2g}	χ, ρ
23	—	255	A_u	χ
24	249 *	210	B_{3g}	χ'
25	—	204	B_{2g}	χ
26	—	203	B_{1u}	χ'
27	—	161	B_{3g}	ρ (CC), ρ, χ'
28	—	68	A_u	χ'
29	—	56	B_{1u}	ρ (CC), χ'

и B_{3g} . Расчет частот и форм неплоских колебаний, проведенный в настоящей работе, подтверждает такое отнесение.

В работе [7], посвященной исследованию горячей люминесценции перилена, выделены дополнительно две новые по сравнению с работой [4], частоты 981 и 1252 см⁻¹. Первая соответствует, по-видимому, полносимметричному колебанию с частотой 973 см⁻¹, обнаруженной в более ранней работе [3], а вторая на основании проведенного в [1] расчета может быть отнесена к деформационному колебанию типа ССН симметрии B_{1g} (вычисленная частота равна 1239 см⁻¹).

Отметим также следующий факт: в работе [7] подчеркивается, что исследования горячей люминесценции, позволяющие получить ценную информацию о процессах колебательной релаксации в сложных молекулах, в частности в молекуле перилена, затруднены из-за отсутствия полного решения задачи о нормальных колебаниях и интерпретации его колебательного спектра. Отмечается также, что в настоящее время не решены задачи о нормальных колебаниях молекул, сложнее антрацена. Таким образом, настоящая работа вместе с работой [1] восполняют имеющийся в данной области пробел.

Теперь, после проведения полного решения задачи о нормальных колебаниях перилена и установления в ИК спектре и в колебательной структуре флуоресценции наборов фундаментальных частот, представляется возможным интерпретировать оставшиеся частоты ИК спектра в области, выше 1000 см⁻¹. В табл. 2 дана такая интерпретация. Все приведенные в табл. 2 частоты являются составными. Интерпретация частот 1924, 1850, 1785, 1730 см⁻¹, даваемая нами, совпадает с предложенной в [2].

В заключение авторы выражают благодарность Н. И. Давыдовой за помощь в проведении расчетов на ЭВМ.

Интерпретация составных колебательных частот ИК спектра [2] перилена

№ п.п.	$\bar{\nu}$, см ⁻¹ (<i>J</i>)	Тип симметрии	Интерпретация
1	1924 (40)	<i>B_{3u}</i>	960 (<i>B_{2g}</i>) + 967 (<i>B_{1u}</i>)
2	1875 (12)	<i>B_{1u}</i>	1104 (<i>A_g</i>) + 768 (<i>B_{1u}</i>)
3	1850 (8)	<i>B_{2u}</i>	889 (<i>B_{3g}</i>) + 967 (<i>B_{1u}</i>)
4	1810 (10)	<i>B_{3u}</i>	900 (<i>A_u</i>) + 910 (<i>B_{3g}</i>)
5	1785 (25)	<i>B_{3u}</i>	900 (<i>A_u</i>) + 889 (<i>B_{3g}</i>)
6	1772 (10)	<i>B_{2u}</i>	793 (<i>A_g</i>) + 980 (<i>B_{2u}</i>)
7	1730 (5)	<i>B_{3u}</i>	960 (<i>B_{2g}</i>) + 768 (<i>B_{1u}</i>)
8	1719 (5)	<i>B_{3u}</i>	752 (<i>B_{2g}</i>) + 967 (<i>B_{1u}</i>)
9	1660 (5)	<i>B_{2u}</i>	889 (<i>B_{3g}</i>) + 768 (<i>B_{1u}</i>)
10	1513 (10)	<i>B_{1u}</i>	973 (<i>A_g</i>) + 542 (<i>B_{1u}</i>)
11	1445 (5)	<i>B_{3u}</i>	658 (<i>A_u</i>) + 791 (<i>B_{3g}</i>)
12	1436 (2)	<i>B_{3u}</i>	973 (<i>A_g</i>) + 464 (<i>B_{3u}</i>)
13	1410 (4)	<i>B_{2u}</i>	658 (<i>A_u</i>) + 752 (<i>B_{2g}</i>)
14	1392 (40)	<i>B_{2u}</i>	768 (<i>B_{1u}</i>) + 625 (<i>B_{3g}</i>)
15	1378 (80)	<i>B_{3u}</i>	752 (<i>A_u</i>) + 625 (<i>B_{3g}</i>)
16	1325 (22)	<i>B_{1u}</i>	358 (<i>A_g</i>) + 967 (<i>B_{1u}</i>)
17	1187 (70)	<i>B_{2u}</i>	752 (<i>A_u</i>) + 430 (<i>B_{2g}</i>)
18	1137 (7)	<i>B_{2u}</i>	550 (<i>A_g</i>) + 585 (<i>B_{2u}</i>)

Литература

- [1] М. А. Ковнер, А. А. Терехов, Л. М. Бабков. Опт. и спектр., 33, 74, 1972.
 [2] F. Ambrosino, S. Califano. Spectrochim. Acta, 21, 1401, 1965.
 [3] Э. В. Шпольский, Р. И. Персонов. Опт. и спектр., 8, 328, 1960.
 [4] Н. М. Вальдман, Р. И. Персонов. Опт. и спектр., 19, 531, 1965.
 [5] D. M. Donaldson, J. M. Robertson, J. G. Whiete. Proc. Roy. Soc., 220, 311, 1953.
 [6] Е. П. Крайнов. Автореф. канд. дисс., СГУ, Саратов, 1964.
 [7] Т. Б. Тамм. Опт. и спектр., 32, 623, 1972.

Поступило в Редакцию 1 июня 1972 г.

УДК 535.375.01

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

С. Г. Раутиан и Я. С. Бобович

В работах [1-4] экспериментально обнаружено новое явление — комбинационное рассеяние (КР) на возбужденных молекулах. Для дальнейшего существования следующие из фактов, установленных в [1-4]: 1) начальное и конечное состояния молекул, участвующие в рассеянии, имеют большую энергию, чем промежуточное состояние; 2) некоторые из линий КР спектрально перекрываются с полосой люминесценции (Л); эти линии КР, как правило, оттеняются линиями «ослабления» или проявляются только в поглощении (в «негативе»); те же линии КР, которые лежат вне полосы Л, соответствуют испусканию, т. е. выглядят как обычно в «позитиве». Предварительная интерпретация «негативных» линий КР связывалась в [1-4] с обращенным КР и поглощением (см. также [5]). Отнюдь не исключая возможную роль этих причин, мы хотим обратить внимание на иную интерпретацию, тесно связанную с резко резонансным характером условий в [1-4]. Дело в том, что «привычные» свойства и критерии вторичного свечения и ответственных за него процессов относятся лишь к тем случаям, когда линии, отве-