

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### I. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СИНГЛЕТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ НА СТРУКТУРУ СПЕКТРА В ОБЛАСТИ I ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА

Т. Н. Болотникова и О. Ф. Ельникова

Проведен анализ относительных характеристик электронных переходов в молекулах ароматических углеводородов. Введен параметр, характеризующий возможный вклад моментов  $S_0-S_k^*$ -переходов ( $k > 1$ ) в интенсивность вибронных полос I электронного перехода. В зависимости от величины параметра молекулы разбиты на две группы. При малых значениях параметра (I группа) спектры флуоресценции и поглощения разрешенных переходов зеркально симметричны. Колебательную структуру спектров II группы удастся интерпретировать лишь с учетом вибронных возмущений. Для разрешенных по симметрии переходов в этом случае наблюдается нарушение зеркальной симметрии спектров флуоресценции и поглощения (в области I электронного перехода), что ранее было предсказано теоретически.

Колебательная структура низкотемпературных спектров флуоресценции и поглощения описывается с помощью сериальных формул вида  $\omega_{00} \pm m_1 \Omega_1 \pm m_2 \Omega_2 \pm \dots$ ,  $m_i = 1, 2, 3$ ,  $\omega_{00}$  — частота перехода между нулевыми колебательными уровнями разных электронных состояний (частота чисто электронного перехода),  $\Omega_i$  — частота нормального  $i$ -го колебания (знак «+» относится к поглощению, — «-» к флуоресценции). В случае разрешенных интенсивных переходов доминирующую роль в спектре играют несколько прогрессий частот полностью симметричных (п. с.) колебаний ( $\omega_{00} \pm m_i \Omega_i$ ). В спектрах слабых переходов, например запрещенных по симметрии, прогрессии частот п. с. колебаний развиваются от вибронных полос  $\omega_{00} \pm \Omega_\alpha$ , где  $\Omega_\alpha$  — частота колебания соответствующей симметрии. Проявление в спектрах вибронных полос, связанных с одноквантовым возбуждением неполносимметричного (н. п. с.) колебания  $\Omega_\alpha$ , как известно, обусловлено зависимостью электронных волновых функций и соответственно момента перехода от н. п. с. нормальной координаты  $Q_\alpha$ . Эта зависимость в рамках адиабатического приближения учитывается в теории Герцберга—Теллера [1] методом теории возмущения: к гамилтониану системы электронов в поле фиксированных в равновесных положениях ядер добавляется возмущающий член, обусловленный зависимостью полной энергии электронов от малого смещения ядер вдоль нормальной координаты  $Q_i W = (\partial H / \partial Q_i)_0 Q_i = (\partial H / \partial \rho_i)_0 \rho_i$ . Здесь  $\rho_i = Q_i / Q_{i0}$  — безразмерная координата,  $Q_{i0} = (\hbar / M \Omega_i)^{1/2}$  — амплитуда нулевых колебаний,  $M$  — приведенная масса. Тогда момент электронно-колебательного перехода с безвибрационного уровня основного электрического состояния на  $m$ -й колебательный уровень  $I$  возбужденного электронного состояния ( $00 \rightarrow 1m$ ) записывается в виде

$$M_{00, 1m}(\rho_i) = M_{01}(0) \int \varphi_0^0(\rho_i) \varphi_1^m(\rho_i) d\rho_i + \sum_k \frac{V_{ik}^i}{\Delta E_{1k}^0} M_{1k}(0) \int \varphi_0^0(\rho_i) \rho_i \varphi_1^m(\rho_i) d\rho_i. \quad (1)$$



Здесь  $\varphi(\rho_i)$  — колебательные волновые функции, нижним индексом отмечено электронное состояние, верхним — колебательное,  $V_{ik}^{(i)} = \int \psi_1(r, 0) \times (\partial H / \partial \rho_i)_0 \psi_k(r, 0) dr$ ,  $\psi(r, 0)$  — электронные волновые функции,  $r$  — совокупность координат электронов. Как правило, возмущение основного электронного состояния не учитывается из-за его удаленности от остальных.

Если  $\rho_i$  — п. с. координата, для разрешенного по симметрии интенсивного перехода структура спектра определяется главным образом первым слагаемым в (1). Для н. п. с. координат второе слагаемое в (1) определяет интенсивность одноквантовых вибронных полос и в случае запрещенного по симметрии перехода одна или несколько таких полос могут играть роль «ложного» начала спектра, от которого развиваются прогрессии частот п. с. колебаний.

Если можно пренебречь изменением частоты колебания при электронном переходе, то относительная интенсивность  $m$ -го члена прогрессии частоты  $\Omega_i$  полносимметричного колебания в нормированном спектре флуоресценции  $[W_m^\phi = (I_m/I_0) (\omega_{00}/\omega_{0m})^4]$  или поглощения  $[W_m^\alpha = (I_m/I_0) \times (\omega_{00}/\omega_{0m})]$  определяется величиной безразмерного параметра  $\lambda = \Delta Q_i / (\hbar/M\Omega_i)^{1/2}$ , характеризующего связь между колебаниями ядер и электронным состоянием:  $W_m^\phi = W_m^\alpha = \lambda^{2m}/m!$  [2, 3]. Здесь  $I_0$ ,  $I_m$  и  $\omega_{00}$ ,  $\omega_{0m}$  — соответственно интенсивности и частоты начальной полосы прогрессии и ее  $m$ -го члена,  $\Delta Q_i$  — смещение равновесного значения нормальной координаты  $Q_i$ , сопровождающее электронный переход. Приведенное соотношение справедливо, когда можно пренебречь зависимостью электронной волновой функции от нормальных координат колебаний ядер (для запрещенных переходов от п. с. нормальных координат). В этом случае спектры флуоресценции и поглощения должны быть зеркально симметричны.

Еще в работе [4] указывалось на возможность влияния вибронного возмущения [второе слагаемое в (1)] на интенсивность вибронных полос, связанных с п. с. колебаниями, так как электронные состояния одинаковой симметрии должны смешиваться именно за счет п. с. колебаний. В работе [5] было показано, что для п. с. колебаний дополнительный момент перехода, обусловленный колебаниями [второе слагаемое в (1)], имеет разные знаки в излучении и поглощении. Это в свою очередь неизбежно приводит к нарушению симметрии в распределении интенсивности в соответствующих прогрессиях частот п. с. колебаний в спектрах флуоресценции и поглощения.

Недавно это явление было учтено более точно [6]. В работе [6] показано, что в случае, когда момент перехода линейно зависит от нормальной координаты

$$M(\rho_i) = M(0) + m^{(1)}\rho_i, \quad (2)$$

интенсивность вибронной полосы существенно зависит от безразмерного параметра  $\alpha = m^{(1)}/M(0)$ . При этом относительные вероятности ( $W_m$ ) «симметричных» электронно-колебательных переходов ( $00 \rightarrow 1m$  и  $10 \rightarrow 0m$ ) различны

$$W_m^\alpha = \left\{ 1 + \frac{2m\alpha}{f(2-af)} \right\}^2 \left( \frac{f}{\sqrt{2}} \right)^2 \frac{1}{m!} \quad (\text{поглощение}), \quad (3)$$

$$W_m^\phi = \left\{ 1 - \frac{2m\alpha}{f(2-af)} \right\}^2 \left( \frac{f}{\sqrt{2}} \right)^2 \frac{1}{m!} \quad (\text{излучение}), \quad (4)$$

Здесь  $f = \sqrt{2}\lambda$  — безразмерный сдвиг равновесного значения нормальной координаты  $\rho_i$  при электронном переходе. Соотношения (3) и (4) записаны для  $\alpha\lambda > 0$ ; в случае, когда  $\alpha\lambda < 0$ , выражение (3) описывает интенсивность полосы в спектре излучения, а (4) — в спектре поглощения.

Анализ обширного экспериментального материала о колебательной структуре квазилинейчатых спектров флуоресценции и поглощения пока-



зывает, что отсутствие симметрии спектров флуоресценции и поглощения (область I электронного перехода) наблюдается достаточно часто. Качественно такая асимметрия спектров отмечалась для пирена [7], 3,4-бензпирена [8], 1,12-бензперилена [9], 1,2-бензантрацена и его метильных производных [10], фенантрена [5], хризена [11], фталоцианинов [12] и порфиринов [13]. Представлялось целесообразным проанализировать более детально распределение интенсивности в спектрах флуоресценции и поглощения тех соединений, квазилинейчатые спектры которых исследованы достаточно подробно.

Если потеря зеркальной симметрии спектров флуоресценции и поглощения обусловлена зависимостью момента перехода от координат ядер [6], то в соответствии с (1) структура спектров должна существенно зависеть от особенностей полного спектра поглощения молекулы: сил осцилляторов отдельных электронных переходов в молекуле и системы ее электронных уровней. Поэтому до рассмотрения распределения интенсивности в спектрах, соответствующих I электронному переходу, целесообразно проанализировать свойства электронных спектров в целом.

Сопоставление выражений (1) и (2) показывает, что безразмерный параметр  $\alpha$  может быть записан

$$\alpha = \sum_k \alpha_k = \sum_k \frac{V_{1k}^{(i)}}{\Delta E_{1k}^0} \left| \frac{M_{0k}(0)}{M_{01}(0)} \right|. \quad (5)$$

Для колебания определенной симметрии автоматически в сумме (5) учитываются только электронные переходы  $M_{0k}(0)$  одинаковой поляризации. Для п. с. колебаний в сумме остаются члены, содержащие моменты  $M_{0k}(0)$ , совпадающие по направлению с моментом  $M_{01}(0)$ . Из-за различия в поляризации электронных переходов качественно влияние их на первый переход тоже должно быть различным. Для молекул ароматических углеводородов синглетные переходы поляризованы параллельно плоскости молекулы. При симметрии молекул  $C_{2v}$  и выше возможные направления поляризации взаимно перпендикулярны. Обширный экспериментальный материал [14, 15] показывает, что для таких молекул направления моментов электронных переходов чередуются. Поэтому возмущение вторым электронным переходом должно реализовываться за счет соответствующего неполносимметричного колебания, которое может играть существенную роль в спектре лишь в случае слабых чисто электронных переходов.

Возмущение со стороны третьего электронного перехода, который для симметричных молекул обычно поляризован так же, как первый [14, 15], может осуществляться за счет полносимметричных колебаний. Это в свою очередь должно привести к нарушению симметрии в распределении интенсивности соответствующих прогрессий п. с. колебаний флуоресценции и поглощения.

Из соотношения (5) следует, что набор величин

$$\beta_k = \left| \frac{M_{0k}(0)}{M_{01}(0)} \right| / \Delta E_{1k}^0 \quad (6)$$

определяет возможный вклад каждого электронного перехода. Величина матричного элемента  $V_{1k}^{(i)}$  зависит от специфики колебательных и электронных волновых функций смешиваемых состояний.

Порядок величин параметров  $\beta_k$  для конкретной молекулы легко оценить из экспериментальных данных.

Для большинства ароматических углеводородов в оптическом диапазоне спектра проявляются 3—4 электронных перехода [14, 16]. Отношение моментов переходов можно оценить по коэффициентам экстинкции ( $\epsilon_k$ ) в области чисто электронного перехода:  $|M_{0k}/M_{01}| \sim \left( \frac{\epsilon_k \omega_{01}}{\epsilon_1 \omega_{0k}} \right)^{1/2}$  ( $\omega_{01}$  и  $\omega_{0k}$  — частоты чисто электронных переходов).



В таблице приведены данные, характеризующие систему первых электронных переходов для ряда наиболее полно исследованных ароматических углеводородов.

В V колонке таблицы приведено отношение частотного интервала ( $\Delta \omega_{k1}$ ) между первым и двумя последующими электронными переходами к частоте колебания, характеристичного для ароматических углеводородов  $\Omega_\alpha$  ( $1400 \text{ см}^{-1}$ , для бензола —  $1000 \text{ см}^{-1}$ ). Величина  $\Delta \omega_{21}/\Omega_\alpha$  может характеризовать степень перекрывания первых двух переходов. Для 1,2-бензантрацена, 3,4-бензпирена и 1,12-бензперилена  $\Delta \omega_{21}/\Omega_\alpha \sim 1$ , поэтому их следует выделить в отдельную группу. Для бензола, антрацена, нафтацена, перилена, антантрена и пентацена  $\Delta \omega_{21}/\Omega_\alpha \sim 10$ , тогда, как обычно, в спектрах проявляется 3—4 кванта колебания  $\Omega_\alpha$ . Эта группа молекул представляет соединения, для которых интервал между электронными переходами максимален. Для остальных соединений, приведенных в таблице, реализуется промежуточный случай  $\Delta \omega_{21}/\Omega_\alpha \sim 2-4$ .

В VIII колонке таблицы приведены значения параметров  $\beta_k$ . По величине параметра  $\beta_k$  соединения, приведенные в таблице, разбиваются на две группы. Отчетливо выделяется группа соединений с хорошо отделенным первым электронным переходом (I группа). Для этих соединений  $\beta_2 \sim 1-3 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ , что на порядок величины меньше значений  $\beta_2$  для остальных соединений. Исключение представляет молекула бензола, для которой при  $\Delta \omega_{21}/\Omega_\alpha \sim 10$   $\beta_2 \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ . Это естественным образом объясняется запрещенным по симметрии характером первого электронного перехода и, следовательно, большой величиной отношения моментов  $|M_2/M_1|$  (строго говоря, для бензола  $|M_2/M_1| \sim \infty$ ). Для всех остальных соединений (группы II и III) параметры  $\beta_2$  и  $\beta_3$  совпадают по порядку величины:  $\beta_2 \sim \beta_3 \sim 1-5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ , а  $\beta_4$ , как правило, на порядок меньше, чем  $\beta_2$ , т. е. фактически в этих случаях нельзя ограничиваться учетом влияния только II электронного перехода. Соединения, для которых имеет место значительное спектральное перекрывание двух первых электронных переходов должны быть рассмотрены отдельно (группа III), несмотря на то что значения параметров вибронного возмущения  $\beta_2$  и  $\beta_3$  для этих соединений по порядку величины не отличаются от значений для остальных соединений. Широкий набор собственных частот внутримолекулярных колебаний различной симметрии обуславливает большую вероятность резонанса между вибронными состояниями I и II электронных возбужденных состояний. При наличии даже незначительного взаимодействия это может приводить к заметному искажению спектра поглощения в области I электронного перехода по сравнению со спектром флуоресценции. Подобные возмущения в рамках теории Герцберга—Теллера не рассматриваются.

В группу II естественно вошли соединения, у которых I электронный переход слаб (из-за запрета по симметрии или малой величины момента перехода): бензол, нафталин, коронен, 1,2-бензпирен. Хорошо известно, что в формировании колебательной структуры спектров таких соединений (в области I электронного перехода) существенную роль играет вибронное возмущение с участием н. п. с. колебаний [17, 18]. Из соотношений (3) и (4) следует, что относительные интенсивности вибронных полос, связанных с одноквантовым проявлением н. п. с., колебания ( $f=0$ ) в нормированных спектрах поглощения и флуоресценции должны быть одинаковы:  $W_1^p = W_1^f = \alpha^2$ .

В работе [6] показано, что с учетом различия частот колебаний в разных электронных состояниях  $W_1^p/W_1^f = \Omega_n/\Omega_\phi$ . От таких полос в спектрах слабых электронных переходов развиваются прогрессии частот п. с. колебаний, поляризованные так же, как соседний электронный переход. Распределение интенсивности в таких прогрессиях должно соответствовать случаю  $\alpha=0$ , если поляризация III электронного перехода отличается от поляризации II перехода. Это означает, что распределение интенсивности в спектрах флуоресценции и поглощения для запрещенных переходов должно быть симметричным (с учетом изменения частот как н. п. с., так и п. с. колебаний). Этот факт хорошо известен для спектра



**Анализ относительных характеристик электронных переходов в молекулах ароматических углеводородов**

Соединение	Частоты электронных переходов, см <sup>-1</sup>		Интервалы между переходами Δω <sub>jk</sub> , см <sup>-1</sup>	Δω <sub>1/2</sub> /Σα	ε <sub>jk</sub> /ε <sub>i</sub>	$\left(\frac{\varepsilon_{jk}}{\varepsilon_i} \frac{\omega_{01}}{\omega_{jk}}\right)^{1/2}$	β <sub>jk</sub> , см
	II	III					
<b>I группа</b>							
Антрацен	26500	28800	—	—	—	—	—
	39500	46800	13000	9	1.6	3.2	2.5·10 <sup>-4</sup>
	45200	11400	18700	—	0.4	0.48	2.5·10 <sup>-5</sup>
	53700	32000	27200	—	1.1	0.73	2.5·10 <sup>-5</sup>
Нафтацен	21200	12600	—	—	—	—	—
	36400	340000	15200	11	27	4	2.5·10 <sup>-4</sup>
	43800	30600	22600	—	2.4	1.08	5·10 <sup>-5</sup>
	47500	31500	26300	—	2.5	1.06	4·10 <sup>-5</sup>
Перилен	23000	95500	—	—	—	—	—
	34300	11950	11300	8	0.22	0.12	1·10 <sup>-5</sup>
	38000	55000	15000	—	0.57	0.59	4·10 <sup>-5</sup>
	39600	53000	16600	—	0.55	0.57	3.5·10 <sup>-5</sup>
Антантрен	23100	83200	—	—	—	—	—
	32500	89200	9450	6	1.06	0.87	9·10 <sup>-5</sup>
	38900	38000	15810	—	0.46	0.51	3·10 <sup>-5</sup>
	43300	93000	20200	—	1.1	0.78	4·10 <sup>-5</sup>
<b>II группа</b>							
Бензол	37400	11	—	—	—	—	—
	49000	6300	14600	11	570	21	2·10 <sup>-3</sup>
	56300	19500	18900	—	1700	34	2·10 <sup>-3</sup>
Нафталин	31700	62	—	—	—	—	—
	34700	9100	3000	2	147	10	3.5·10 <sup>-3</sup>
	43300	100000	13600	—	1620	34	2.5·10 <sup>-3</sup>
	525500	10000	20800	—	162	10	5·10 <sup>-4</sup>
Фенантрен	28900	800	—	—	—	—	—
	34200	52500	5300	4	74	8	1.5·10 <sup>-3</sup>
	38500	106000	9600	—	132	10	1·10 <sup>-3</sup>
	47300	35500	18400	—	45	5	2.5·10 <sup>-4</sup>
Пирен	2700	1000	—	—	—	—	—
	29700	400000	2700	2	400	19	7·10 <sup>-3</sup>
	36500	320000	9500	—	320	15	1.5·10 <sup>-3</sup>
	41500	88000	14500	—	88	7.5	5·10 <sup>-4</sup>
Хризен	27700	1000	—	—	—	—	—
	31400	15500	3700	2.6	15.5	3.5	1·10 <sup>-3</sup>
	37400	160000	9700	—	160	11	1·10 <sup>-3</sup>
	45000	14400	17300	—	14.4	3	2·10 <sup>-4</sup>
1,2-Бензпирен	27400	100	—	—	—	—	—
	30100	33200	2700	2	332	17.5	6.5·10 <sup>-3</sup>
	34600	52600	7200	—	520	20	3·10 <sup>-3</sup>
	42100	30000	14700	—	300	14	1·10 <sup>-3</sup>
Коронен	23400	141	—	—	—	—	—
	29300	71000	5900	4	500	20	3.5·10 <sup>-3</sup>
	32800	315000	9400	—	2200	40	4·10 <sup>-3</sup>
	43800	7500	20400	—	33	5.5	2.5·10 <sup>-4</sup>
<b>III группа</b>							
1,2-Бензанитрацен	26000	1100	1900	1.3	5.25	2	1·10 <sup>-3</sup>
	27900	5750	7300	—	114	9.5	1.5·10 <sup>-3</sup>
	33300	126000	17800	—	35	4.5	2.5·10 <sup>-4</sup>
	43800	39000	—	—	—	—	—
3,4-Бензпирен	24700	4000	—	—	—	—	—
	26000	27600	1300	1	6.9	2.5	2·10 <sup>-3</sup>
	33700	57600	9000	—	14.4	3.3	3.5·10 <sup>-4</sup>
	37700	48500	13000	—	12	3	2.5·10 <sup>-4</sup>
1,12-Бензпирилен	24600	500	—	—	—	—	—
	25800	31700	1200	1	63	8	6.5·10 <sup>-3</sup>
	33000	57500	8400	—	115	9	1·10 <sup>-3</sup>



бензола. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены нормированные спектры флуоресценции и поглощения коронена. Отношение интенсивности вибронной полосы ( $\omega_{00} \pm 990$ )  $\text{см}^{-1}$  к интенсивности полосы  $\omega_{00}$  приблизительно равно 6.5, что соответствует параметру  $\alpha \sim 2.5$ .

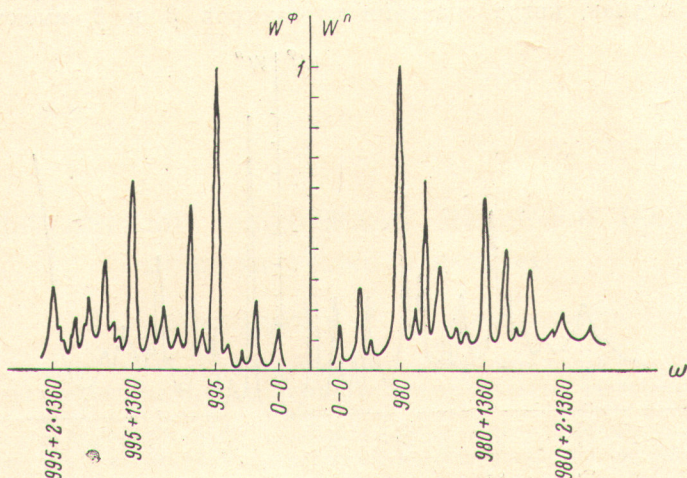


Рис. 1. Нормированные спектры флуоресценции и поглощения раствора коронена в н-нонанае,  $C=10^{-5}$  М/л, температура  $77^\circ \text{K}$ ,  $\omega_{00}=23\,400 \text{ см}^{-1}$ .

Из таблицы видно, что во II группу по величине параметров  $\beta_k$  включены молекулы с более интенсивными, разрешенными по симметрии переходами: фенантрен, хризен, пирен, пицен. В спектрах таких соединений можно ожидать отличные от

нуля значения параметров  $\alpha$  для прогрессий частот п. с. колебаний. Причем анализ соотношений (2) и (3) показывает, что даже при относительно небольших значениях параметров  $\alpha$  асимметрия распределения интенсивности в прогрессиях одного и того же п. с. колебания в спектрах флуоресценции и поглощения может быть весьма заметной. Это хорошо видно из рис. 2, где приведены семейства кривых, рассчитанных по формулам (2) и (3). Уже при значениях параметра  $\alpha=0.1$  при  $\lambda=1$  относительная вероятность одноквантовых вибронных переходов отличается от таковой при  $\alpha=0$  на 20%, а отношение  $W_1^{\pi}/W_{\phi}$  падает от 1 до 2/3. При значениях  $\alpha=0.2-0.3$  для не очень малых  $\lambda$  ( $\sim 0.7$ ) относительная

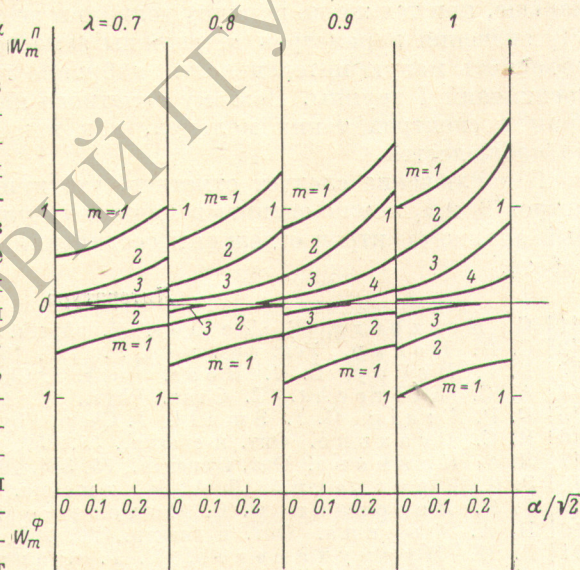


Рис. 2. Зависимость распределения интенсивности в прогрессиях частот п. с. колебаний в спектрах флуоресценции и поглощения в зависимости от параметров  $\lambda$  и  $\alpha$  ( $\alpha\lambda > 0$ ).

интенсивность первого члена прогрессии может быть в 3—5 раз меньше в спектре поглощения, чем в спектре флуоресценции (или наоборот).

На рис. 3 в качестве примера приведены нормированные спектры флуоресценции и поглощения хризена. В спектре флуоресценции доминирует прогрессия частоты  $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ , в спектре поглощения прогрессия



этой частоты заметно подавлена. Распределение интенсивности в этом случае удовлетворительно описывается параметрами  $\lambda \approx 0.9$ ,  $\alpha \approx 0.2$ . В спектрах других соединений этой группы (пирен, фенантрен), как уже отмечалось выше, тоже отсутствует зеркальная симметрия [5, 7]. Таким образом, в случае, когда значения параметров  $\beta_2$  и  $\beta_3$  имеют порядок

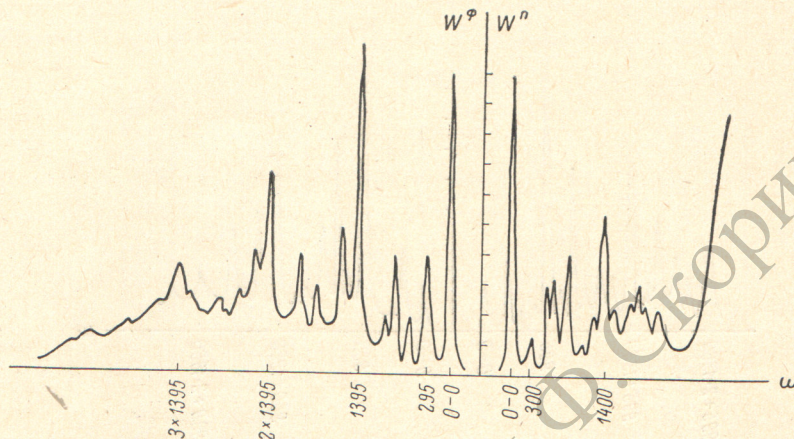


Рис. 3. Нормированные спектры флуоресценции и поглощения раствора хризена в н-гептане,  $C=10^{-5}$  М/л, температура  $77^\circ\text{K}$ ,  $\omega_{00} = 27\,720\text{ см}^{-1}$ .

$10^{-3}$ — $10^{-2}$  см, вибронное возмущение может играть заметную роль в формировании колебательной структуры не только запрещенных, но и разрешенных по симметрии переходов.

В случае, когда значения параметров  $\beta_2$  и  $\beta_3$  на порядок величины меньше, при тех же по порядку величины значениях матричных элементов  $V_{1k}^{(i)}$  значения параметров  $\alpha_k$  должны заметно уменьшиться. Этим можно объяснить малую интенсивность вибронно наведенных полос в спектрах соединений I группы. Поэтому заметного нарушения зеркальной симметрии в спектрах таких молекул, как например антрацен и нафтацен, не наблюдается.

В заключение следует отметить, что при известных значениях параметров  $\beta_k$  и  $\alpha_k$  можно оценить величины матричных элементов  $V_{1k}^{(i)}$ . Подробный анализ спектров отдельных соединений будет проведен в следующей работе.

#### Литература

- [1] G. Herzberg, E. Teller. *Z. physik. Chem.*, **B21**, 410, 1933.
- [2] С. И. Пекар. *Усп. физ. наук*, **50**, 197, 1953.
- [3] E. F. McCoу, L. G. Ross. *Austr. J. Chem.*, **15**, 773, 1962.
- [4] A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.*, **33**, 156, 1960.
- [5] D. P. Craig, G. J. Small. *J. Chem. Phys.*, **50**, 3827, 1969.
- [6] И. С. Осадько. *Опт. и спектр.*, **32**, 259, 1972.
- [7] Л. А. Климова. *Опт. и спектр.*, **15**, 344, 1963; *Опт. и спектр.*, **15**, 185, 1963.
- [8] Э. В. Шпольский, Л. А. Климова. *Опт. и спектр.*, **13**, 174, 1962.
- [9] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов. *Опт. и спектр.*, **23**, 590, 1967.
- [10] Н. А. Фенина. *Опт. и спектр.*, **20**, 768, 1966.
- [11] Р. Н. Нурмухаметов, Е. Г. Попова, Н. С. Докунихин. *Опт. и спектр.*, **9**, 593, 1960; *Опт. и спектр.*, **11**, 134, 1961.
- [12] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [13] А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, С. Ф. Шкирман. *ДАН СССР*, **169**, 77, 1966.
- [14] J. V. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. N. Y. 1970.
- [15] S. K. Chakrabarti. *J. Mol. Spectr.*, **37**, 571, 1971.
- [16] Э. Клар. *Полициклические углеводороды*. Изд. «Химия», М., 1971.
- [17] H. Sponer. *J. Chem. Phys.*, **7**, 207, 1939.
- [18] D. N. McClure. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1668, 1954.