

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ
ХЛОРОФИЛЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛIII. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ОКТАЭТИЛХЛОРИНА И ОКТАЭТИЛ-
ИЗОБАКТЕРИОХЛОРИНА¹

А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев и М. П. Цевирко

Исследованы поляризационные спектры флуоресценции и фосфоресценции, а также зависимость степени поляризации от длины волны испускания для металлокомплексов октаэтилхлорина (Mg, Cu, Zn, Pd) и октаэтил-изобактериохлорина (Zn, Pd). Установлено, что нижнее триплетное состояние T_1 имеет ту же симметрию координатной волновой функции, что и состояние S_1 , а именно B_1 (группа симметрии C_{2v}). Определена симметрия синглетных состояний, примешивающихся к состоянию T_1 . Показано, что из трех подуровней триплетного состояния T_1 исследованных комплексов с Zn и Pd только один (τ_z) дезактивируется с испусканием квантов света. На основании поляризационных измерений дана интерпретация электронно-колебательных спектров поглощения в видимой и ближней УФ областях.

Введение

Основным фактором, определяющим отличие спектров хлорофиллов от спектров металлопорфиринов, является наличие в макроцикле гидрированных пиррольных колец [2]. Исследование влияния гидрирования пиррольных колец на спектрально-люминесцентные свойства существенно

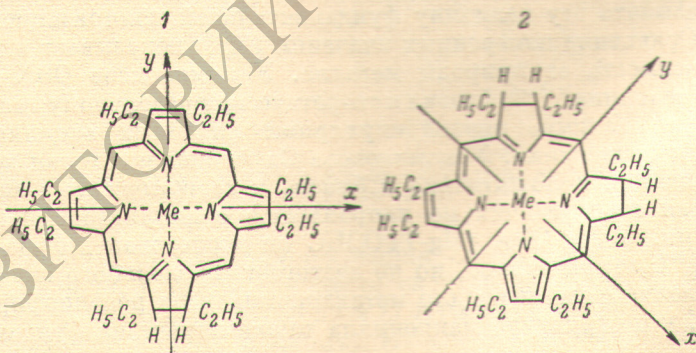


Рис. 1. Структурные формулы металлокомплексов октаэтилхлорина (1) и октаэтил-изобактериохлорина (2).

для понимания механизма фотофизических процессов в молекулах хлорофилла и бактериохлорофилла и их электронной структуры. В настоящей работе изучена поляризованная люминесценция комплексов 7,8-дигидрооктаэтилпорфина (октаэтилхлорина — ОЭХ) и 5,6,7,8-тетрагидрооктаэтилпорфина (октаэтил-изобактериохлорина, или тетрагидрооктаэтилпорфина с соседним расположением гидрированных пиррольных колец — ТГОЭПС) с магнием, цинком, медью и палладием. Структурные формулы исследованных соединений представлены на рис. 1.

¹ Часть II см. [1].

Тщательное исследование поляризационных спектров флуоресценции и фосфоресценции, а также зависимости степени поляризации люминесценции от длины волны испускания позволило дать интерпретацию электронных спектров исследованных соединений и установить симметрию синглетных состояний, примешивающихся к триплетному в результате спин-орбитального взаимодействия.

Методика эксперимента

Свободные основания ОЭХ и ТГОЭПС получали восстановлением октаэтилпорфина по [3], разделяли и очищали хроматографией на Al_2O_3 а, затем на MgO . Металлокомплексы ОЭХ и ТГОЭПС получали по аналогии с методом Адлера [4] в диметилформамиде с $ZnCl_2$, $PdCl_2$ и $Cu(NH_3)_2 \cdot (CH_3COO)_2$. Очистка производилась хроматографией на MgO .

Для поляризационных измерений при 77 К в качестве растворителей использовались петролейный эфир (фракция 70—100° С) или смесь диэтиловый эфир—петролейный эфир—изопропиловый спирт в соотношении 5 : 5 : 2 (ЭПИП).

Методика спектрально-поляризационных измерений подробно описана в [1].

Результаты

В соответствии с общими закономерностями фотофизики хлорофиллоподобных молекул комплексы ОЭХ и ТГОЭПС с Mg и Zn обладают флуоресценцией и фосфоресценцией, а комплексы с Cu и Pd — только фосфоресценцией (точнее у Pd -порфиринов наблюдается очень слабая флуоресценция [5]). Соответственно для флуоресцирующих соединений были измерены поляризационные характеристики как флуоресценции, так и фосфоресценции, а для нефлуоресцирующих — только фосфоресценции. Все измерения выполнены при 77 К. Результаты измерений представлены на рис. 2—4.

Величину степени поляризации фосфоресценции, измеренную при регистрации 0—0-полосы фосфоресценции и возбуждении в 0—0-полосе 1-го синглет-синглетного электронного перехода, мы обозначаем $P_{00}^{фосф.}$. Будем называть эту величину фундаментальной поляризацией фосфоресценции. Сравнение измеренных значений $P_{00}^{фосф.}$ показывает их существенную зависимость от природы металла. У комплексов ОЭХ и ТГОЭПС с Zn и Pd величина $P_{00}^{фосф.}$ близка к теоретически предельному значению — 1/3 для случая взаимно перпендикулярных линейных осцилляторов поглощения и испускания. У комплексов Cu фундаментальная поляризация фосфоресценции положительна и близка к теоретическому значению 1/2 для случая совпадающих по направлению осцилляторов поглощения и испускания. У Mg -ОЭХ (Mg -ТГОЭПС не исследован из-за нестабильности) $P_{00}^{фосф.}$ отрицательна, но не достигает предельного значения — 1/3. Сопоставление с данными для металлокомплексов родопорфирина [6] показывает, что структура макроцикла также влияет на фундаментальную

Положение 0—0-полос в спектрах поглощения и фосфоресценции и значения фундаментальной поляризации фосфоресценции металлокомплексов ОЭХ и ТГОЭПС

Вещество	λ_{Q_x} , нм	λ_{Q_y} , нм	λ_{B_y} , нм	λ_{B_x} , нм	$\lambda_{00}^{фосф.}$,	$\lambda_{00}^{фосф.}$, %
Cu-ОЭХ	612	528	398	385	825	+43.5
Zn-ОЭХ	613	544	407	400	822	-30
Pd-ОЭХ	597	512	395	380	785	-31.5
Cu-ТГОЭПС	591	530	392	380	—	—
Zn-ТГОЭПС	596	530	400	388	801	-30
Pd-ТГОЭПС	577	510	387	377	770	-30

поляризацию флуоресценции. Например, у Zn-родопорфина $P_{00}^{\text{фосф}}$ близка к нулю в отличие от цинковых комплексов ОЭХ и ТГОЭПС. В таблице приведены значения $P_{00}^{\text{фосф}}$ для всех исследованных соединений.

Спектры поглощения металлохлоринов имеют одну сравнительно интенсивную полосу в красной области спектра, слабые полосы в желто-зеленой области и интенсивную полосу Сорэ на границе видимой и УФ областей. Такой тип спектра характерен и для хлорофилла. Спектр флуоресценции металлохлоринов приблизительно зеркально симметричен соответствующей области спектра поглощения (рис. 2,3).

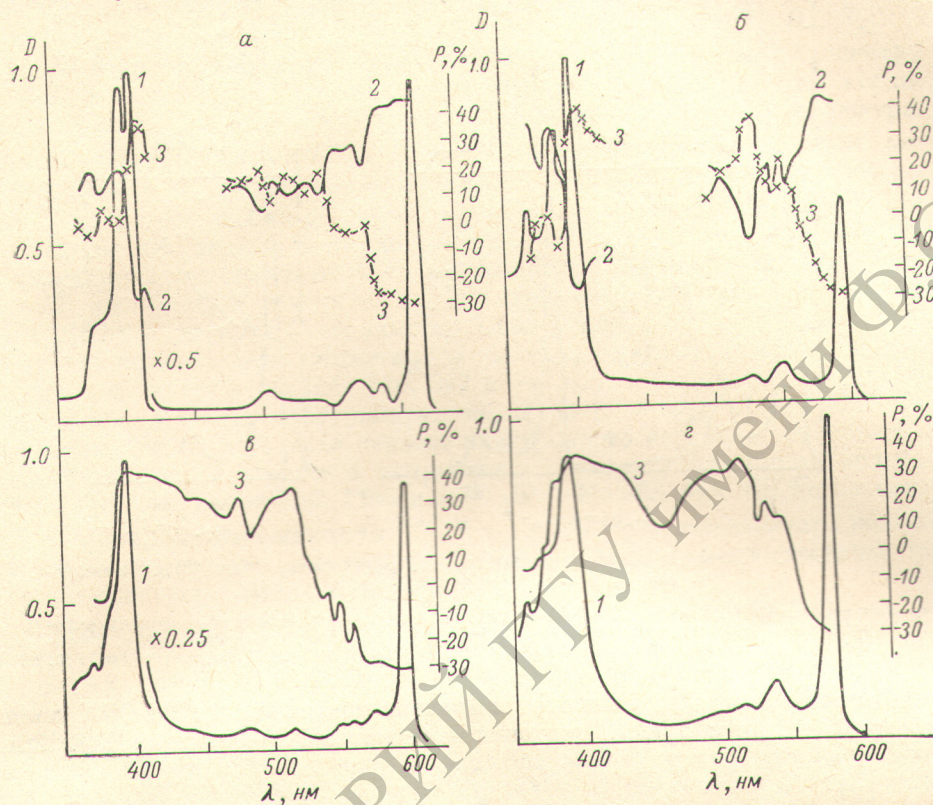


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и зависимости $P_{\text{фл.}}(\lambda_{\text{возб.}})$ (2) и $P_{\text{фосф.}}(\lambda_{\text{возб.}})$ (3).
 а — Zn-октаэтилхлорин, б — Zn-октаэтил-изобактериохлорин, в — Pd-октаэтилхлорин, г — Pd-изо-
 бактериооктаэтилхлорин; а, в — в смеси петролейный эфир, диэтиловый эфир, изопропиловый спирт
 5 : 5 : 2, б, г — в петролейном эфире; $T=77$ К.

Поляризационный спектр флуоресценции Zn-ОЭХ (рис. 2, а) свидетельствует о наличии в видимой области спектра двух электронных переходов (0—0-полосы при 613 и 544 нм и 77 К) и в области полосы Сорэ — тоже двух переходов (при 407 и 400 нм). Изменения степени поляризации в области первого электронного перехода (как в поглощении, так и в испускании) аналогичны наблюдаемому у безметального ОЭХ [1] и объясняются активностью неполносимметричных колебаний. То, что в минимуме поляризационного спектра при 544 нм не достигаются отрицательные значения $P_{\text{фл.}}$, можно объяснить наложением вибронных переходов в 1-е возбужденное состояние, поляризованных параллельно соответствующему чисто электронному переходу. Последовательность электронных уровней Zn-ОЭХ в символах Плетта [7] можно записать так: O_x, O_y, B_y, B_x .

Поляризационный спектр флуоресценции Zn-ОЭХ, как видно из рис. 2, а, имеет ход, обратный поляризационному спектру флуоресценции. Это означает, что переход $T_1 \rightarrow S_0$ можно моделировать линейным осциллятором, поляризованным в плоскости молекулы перпендикулярно моменту перехода $S_1 \rightarrow S_0$. Такой же вывод можно сделать и в случае Pd-ОЭХ,

у которого поляризационный спектр флуоресценции (рис. 2, в) аналогичен полученному для Zn-ОЭХ.

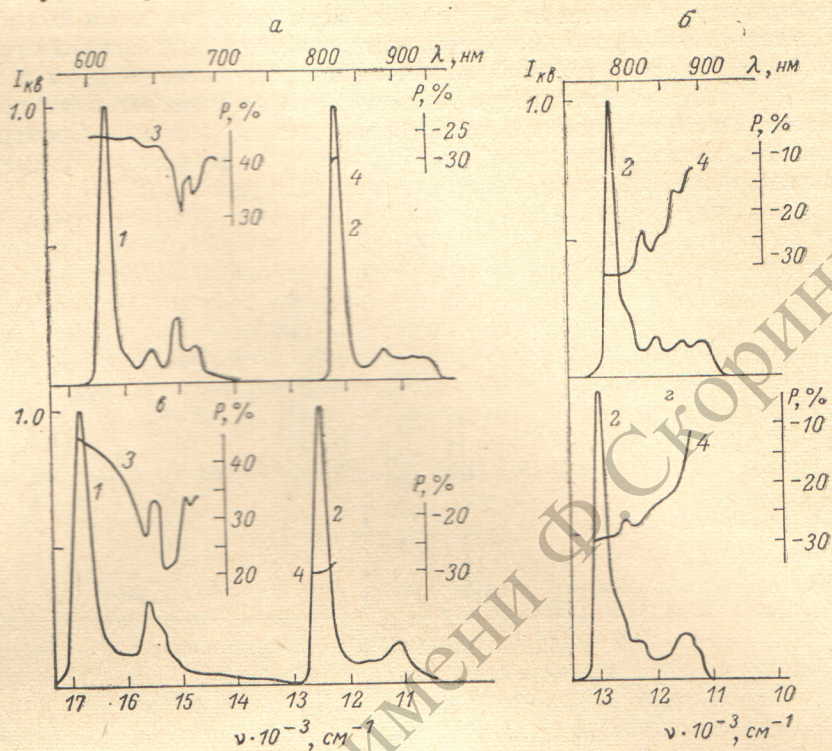


Рис. 3. Спектры флуоресценции (1), фосфоресценции (2) и зависимости $P_{\text{фл.}}(\lambda_{\text{всп.}})$ (3) и $P_{\text{фосф.}}(\lambda_{\text{всп.}})$ (4).

а — Zn-октаэтилхлорин, б — Pd-октаэтилхлорин, в — Zn-октаэтил-изобактериохлорин, г — Pd-октаэтил-изобактериохлорин, а, б — в смеси петролейный эфир, диэтиловый эфир, изопропиловый спирт 5 : 5 : 2, в, г — в петролейном эфире; $T=77$ К.

Второй электронный переход в спектре поглощения у Pd-ОЭХ проявляется отчетливо: при возбуждении в области его 0—0-полосы ($\lambda=512$ нм)

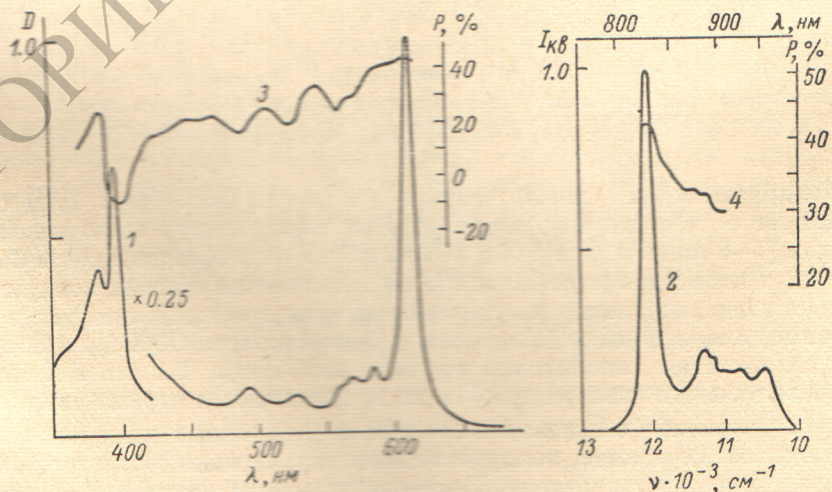


Рис. 4. Спектр поглощения (1), флуоресценции (2) и зависимости $P_{\text{фосф.}}(\lambda_{\text{возб.}})$ (3) и $P_{\text{фосф.}}(\lambda_{\text{всп.}})$ (4) Si-октаэтилхлорина в петролейном эфире при 77 К.

$P_{\text{фосф.}}$ достигает значения $+35\%$, т. е. не только меняет знак по отношению к первому электронному переходу, но и близка к предельному зна-

чению $+1/2$. В области вибронной полосы второго электронного перехода у Pd-ОЭХ более заметны, чем у Zn-ОЭХ, «осцилляции» поляризационного спектра, обусловленные проявлением неполносимметричных колебаний. В области полосы Соре также наблюдаются два электронных перехода, причем интенсивность перехода $S_0 \rightarrow S_4$ ($G \rightarrow B_x$) понижена.

Из значения фундаментальной поляризации фосфоресценции Cu-ОЭХ сразу следует, что осциллятор фосфоресценции параллелен осцилятору флуоресценции. Не удивительно поэтому, что поляризационный спектр фосфоресценции Cu-ОЭХ аналогичен поляризационному спектру Zn-ОЭХ и может быть интерпретирован подобным образом. Последовательность уровней у Cu-ОЭХ и Pd-ОЭХ та же, что и у Zn-ОЭХ: Q_x, Q_y, B_y, B_x .

Поляризационный спектр фосфоресценции Mg-ОЭХ подобен спектру Zn-ОЭХ, но в соответствии со значением $P_{00}^{\text{фосф.}} = -20\%$ он несколько сглажен. Полосам Q_y, B_y соответствуют максимумы поляризационного спектра. Это означает, что переход $T_1 \rightarrow S_0$ может быть моделирован частично анизотропным осциллятором с компонентами $M_y > M_x, M_z \approx 0$, т. е. неидеальным плоским осциллятором, расположенным в плоскости молекулы.

Спектры поглощения металлокомплексов ТГОЭПС подобны спектрам металлохлоридов и отличаются коротковолновым сдвигом видимых полос на ~ 20 нм. Следует отметить, что спектры свободных оснований ОЭХ и ТГОЭПС различаются более заметно. Спектр флуоресценции Zn-ТГОЭПС приближенно зеркально симметричен длинноволновому участку спектра поглощения (полосы при 596, 570, 547 и 543 нм), который следовательно, принадлежит первому электронному переходу ($G \rightarrow Q_x$). Изменения степени поляризации в области первого электронного перехода объясняются проявлением в поглощении и испускании неполносимметричных колебаний с частотами около 750, 1150 и 1500 см^{-1} . Полосе при 510 нм соответствует более заметный минимум ($P^{\text{фтор.}} = -10\%$), соответствующая полоса в спектре испускания отсутствует и поэтому естественно отнести ее ко второму электронному переходу $G \rightarrow Q_y$.

В области полосы Соре поляризационный спектр отчетливо показывает наличие двух электронных переходов (0—0-полосы при 400 и 388 нм), полосы при 368 и 350 нм, по-видимому, являются колебательными «спутниками» четвертого электронного перехода ($\Delta\nu \sim 1400 \text{ см}^{-1}$, полносимметричное колебание, проявляющееся по механизму Франка—Кондона). Аналогичные вибронные полосы наблюдаются и у металлокомплексов ОЭХ. Последовательность уровней Zn-ТГОЭПС та же, что и у металлохлоридов: Q_x, Q_y, B_y, B_x . Следует, однако, отметить, что поляризационные данные не исключают возможности того, что сравнительно интенсивная полоса Zn-ТГОЭПС при 368 нм принадлежит отдельному электронному переходу (аналогичная полоса имеется также в спектрах комплексов ТГОЭПС с медью и палладием).

Поляризационный спектр фосфоресценции Zn-ТГОЭПС антибатеи поляризационному спектру флуоресценции. При возбуждении в полосах, поляризованных по Y, степень поляризации фосфоресценции положительна, причем при возбуждении в 0—0-полосе B_y практически достигается теоретически предельное значение $1/2$ для совпадающих по направлению линейных осцилляторов поглощения и испускания. Следовательно, осциллятор фосфоресценции ориентирован по оси Y.

Поляризационный спектр фосфоресценции Pd-ТГОЭПС полностью аналогичен спектру цинкового комплекса и интерпретируется таким же образом. Последовательность возбужденных синглетных уровней у обоих комплексов одинакова.

Обсуждение

Начнем обсуждение с поляризационных спектров флуоресценции и интерпретации спектров поглощения гидрированных металлоорфиринов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в видимой и ближней УФ областях (до 350 нм) в спектрах поглощения всех исследованных

соединений проявляются четыре электронных перехода. Спектроскопическое проявление гидрирования одного или двух соседних пиррольных колец можно рассматривать как возмущение порфириновой сопряженной системы симметрии D_{4h} , приводящее к снятию двукратного вырождения двух возбужденных электронных состояний (Q и B).

Величина расщепления Q -состояний составляет $2400 \div 2800 \text{ см}^{-1}$ и зависит как от природы металла, так и от структуры макроцикла. Расщепление B -состояний значительно меньше — от 400 до 1000 см^{-1} . Это указывает на то, что определенную роль в формировании электронной структуры металлокомплексов хлоринов и изобактериохлоринов играет структура 18-членного полиена (аналогично случаю свободных оснований порфиринов [8]).

Ранее для металлокомплексов мезо-тетрафенилхлорина было показано [9], что расщепление Q -состояний имеет величину всего около 700 см^{-1} , т. е. значительно меньше, чем в случае ОЭХ. Это можно объяснить тем, что уровень Q_y при мезо-замещении понижается сильнее, чем уровень Q_x . Отметим, что последовательность возбужденных синглетных уровней, наблюдаемая у комплексов тетрафенилхлорина — Q_x, Q_y, B_x, B_y , — отличается от исследованных металлохлоринов. Следовательно, уровень B_x понижается при мезо-замещении сильнее, чем уровень B_y , что, по-видимому, обусловлено повышением энергии заполненной орбитали типа a_{2u} . Следует отметить, что в работе [10] описан поляризационный спектр флуоресценции никелевого комплекса хлорина- e_6 , который лишь качественно согласуется с нашими спектрами металлокомплексов ОЭХ и хлорина- e_6 . Вместе с тем известно, что никелевые комплексы порфиринов не флуоресцируют [2] и поэтому не ясно, какому веществу принадлежит поляризационный спектр, описанный в [10].

Представляет интерес сравнить экспериментальные данные о положении Q - и B -уровней с результатами квантовохимических расчетов. В работе [11] методом ППП с ограниченным числом взаимодействующих конфигураций (четырёхорбитальная модель) для слабых металлокомплексов (атом металла не учитывался как π -центр) предсказывается расщепление Q -полос на 1800 см^{-1} в случае хлорина и на 2050 см^{-1} в случае изобактериохлорина (в разумном согласии с экспериментом) и слабое расщепление B -полос (400 и 70 см^{-1} соответственно). Последовательность B -уровней не соответствует эксперименту, но, согласно новым данным [12], при учете большего числа конфигураций уровни B_x и B_y металлохлорина меняются местами и получается последовательность Q_x, Q_y, B_y, B_x (выбор осей, как на рис. 1).

В противоположность этому в работе [13] при ином выборе параметров расчета в методе ППП и большом числе конфигураций для металлохлоринов получена последовательность Q_x, Q_y, B_x, B_y , причем с уровнями B соседствуют еще два уровня, т. е. полосе $Sope$ приписываются четыре электронных перехода. В наших экспериментах два дополнительных перехода не обнаруживаются.

В случае ТГПС расширение числа конфигураций также увеличивает расщепление B -полосы [12], но, насколько можно судить по тексту [12], последовательность уровней остается Q_x, Q_y, B_x, B_y , что не соответствует эксперименту.

Современные методы квантовой химии не могут предсказать даже относительное расположение уровней с точностью 100 см^{-1} , и поэтому такие вопросы, как вопрос о последовательности уровней в полосе $Sope$ могут быть решены только экспериментально. Вместе с тем теория [11, 12] правильно предсказывает соотношение интенсивностей Q -полос для хлорина и их взаимное расположение (хуже для ТГПС — интенсивность второго Q -перехода завышается), и поэтому можно считать, что поляризация Q -переходов предсказывается правильно, что и использовано при выборе осей на рис. 1.

Сопряженная система молекул металлокомплексов ОЭП и ТГОЭПС имеет симметрию C_{2v} и π -электронные состояния могут быть классифицированы по неприводимым представлениям этой группы. Если абсолютная ориентация моментов переходов определена правильно, то нижнее синглетное состояние 1Q_x и состояние 1B_x принадлежат к типу симметрии B_1 , состояния 1Q_y и 1B_y — к типу симметрии A_1 .

Перейдем к рассмотрению поляризации фосфоресценции. Для комплексов ОЭХ и ТГОЭПС с цинком и палладием осциллятор фосфоресценции является линейным и ориентирован по оси Y . Это означает, что нижнее триплетное состояние T_1 эффективно смешивается только с синглетными состояниями симметрии A_1 , переходы в которые из основного состояния поляризованы по Y .

Из правила отбора для спин-орбитального взаимодействия

$$\Gamma_{\Phi_i} \times \Gamma_{R_x, R_y, R_z} \times \Gamma_{\Phi_j} = \Gamma_1,$$

где Φ_i и Φ_j — координатные волновые функции синглетного состояния S_i и триплетного состояния T_j , Γ_1 — полносимметричное неприводимое представление, R обозначает оператор вращения [13], следует, что смешение с состояниями 1A_1 разрешено только для триплетных $\pi\pi^*$ -состояний, координатная волновая функция которых имеет симметрию B_1 . Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют установить симметрию нижнего триплетного состояния молекул металлохлоринов и металло-изобактериохлоринов (3B_1). Можно полагать, что гидрирование пиррольного кольца понижает вместе с уровнем 1Q_x и уровень 3Q_x , т. е., по-видимому, имеется некоторое родство S_1 - и T_1 -состояний.

Отрицательная поляризация фосфоресценции была получена для ряда палладиевых комплексов асимметричных порфиринов: азапорфиринов [14,15], филоэритрина [16], родопорфирина [6].

Осциллятор фосфоресценции Zn-родопорфирина является трехмерным [6], что было объяснено низкой симметрией молекулы (в случае Pd-родопорфирина внутренний эффект тяжелого атома палладия настолько силен, что играет роль только симметрия центра C_{2v}). В противоположность Zn-родопорфиру цинковые комплексы ОЭХ и ТГОЭПС не отличаются от палладиевых по поляризации фосфоресценции. Это объясняется достаточно высокой симметрией сопряженной системы.

Можно показать также, что из трех подуровней триплетного состояния T_1 исследованных комплексов с Zn и Pd только один дезактивируется с испусканием квантов света. Спиновые волновые функции подуровней триплетного состояния обозначают обычно τ_x, τ_y, τ_z (в состоянии τ_x , например, вектор спинового момента перпендикулярен оси X и говорят, что он поляризован в плоскости YZ). В случае симметрии C_{2v} τ_x принадлежит к типу симметрии B_2 , τ_y — A_2 , τ_z — B_1 [17]. Следовательно, симметрия полной волновой функции подуровня τ_x состояния T_1 будет $B_1 \times B_2 = A_2$, для подуровня τ_y — $B_1 \times A_2 = B_2$, для подуровня τ_z — $B_1 \times B_1 = A_1$. Синглетные состояния имеют одинаковую симметрию полной и координатной волновых функций и поэтому состояние τ_z (T_1) может смешиваться с синглетными состояниями симметрии A_1 , что дает Y -компоненту осциллятора фосфоресценции, состояние τ_y может смешиваться с синглетными состояниями симметрии B_2 , давая Z -компоненту осциллятора фосфоресценции перпендикулярно к плоскости молекулы, а состояние τ_x — с состояниями 1A_2 , что не дает вклада в момент перехода.

Из экспериментальных данных следует, что для исследованных металлокомплексов Z -компонента $O-O$ -перехода очень слаба и, поскольку интенсивность вибронных переходов $T_1 \rightarrow S_0$ мала, можно заключить, что фосфоресценция обусловлена переходом с уровня τ_z .

В случае Mg-ОЭХ фундаментальная поляризация фосфоресценции, хотя и близка к $-1/3$, однако отличается от теоретического значения на заметную величину. Это позволяет сделать вывод о наличии у осциллятора

фосфоресценции наряду с Y-компонентой также и X-компоненты (в плоскости молекулы). Поскольку для $\pi\pi^*$ -состояний молекулы симметрии C_2 , это невозможно в силу правила отбора для спин-орбитального взаимодействия, мы полагаем, что объяснение следует искать в низкой симметрии молекулы Mg-ОЭХ. Имеются две причины асимметрии этой молекулы: 1) наличие гидрированного пиррольного кольца, в котором атомы углерода в β -положениях образуют две связи вне плоскости молекулы: с атомом водорода и этильной группой, что понижает симметрию молекулы металлохлорина до C_2 при транс-расположении Н и C_2H_5 ; 2) дополнительное комплексобразование атома магния с молекулами растворителя. Для выяснения роли этих факторов в деполяризации фосфоресценции Mg-ОЭХ потребуются дополнительные экспериментальные исследования. Вообще говоря, асимметрия пиррольного кольца имеется у всех исследованных металлохлоринов. Однако при сильном внутреннем эффекте тяжелого атома (комплексы с Zn и Pd) существенно только более или менее близкое окружение атома металла.

Анализ поляризационного спектра фосфоресценции Mg-ОЭХ показывает слабость Z-компоненты осциллятора фосфоресценции. В противоположность этому у свободных оснований октаэтилпорфина и октаэтилхлорина при примерно такой же вероятности излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$ наблюдается заметная неплоская компонента фосфоресценции [1], что было объяснено примешиванием $^1(n, \pi^*)$ -состояний. Отсутствие неплоской компоненты у Mg-ОЭХ дает косвенное подтверждение этого вывода.

Положительная поляризация фосфоресценции Cu-ОЭХ объясняется точно так же, как и в случае Cu-родопорфина [6]. В этом случае фосфоресцентным состоянием является «тридублетное», которое смешивается с «сингдублетными» состояниями не спин-орбитальным, а электростатическим взаимодействием. При этом разрешено смешение состояний с одинаковой симметрией координатной волновой функции. Примесь состояний симметрии B_1 дает X-компоненту момента перехода и высокую положительную фундаментальную поляризацию фосфоресценции.

Литература

- [1] K. N. Solov'ev, A. T. Gradyshko, M. P. Tsvirko, V. N. Knyshto. *J. Luminesc.*, **14**, 365, 1976.
- [2] Г. П. Гуринovich, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [3] U. Eisner. *J. Chem. Soc.*, 3461, 1957.
- [4] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, I. Kin. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443, 1970.
- [5] I. V. Callis, M. Gouterman, Y. M. Jones, M. H. Henderson. *J. Mol. Spectr.*, **39**, 410, 1972.
- [6] А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. *Опт. и спектр.*, **41**, 57, 1976.
- [7] J. R. Platt. In: *Radiation Biology*. Vol. III, 71, N, Y., 1956.
- [8] M. Gouterman. *J. Chem. Phys.*, **30**, 1139, 1959.
- [9] А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, В. А. Машенков, С. Ф. Шкирман, А. П. Лосев. *ДАН СССР*, **175**, 797, 1967.
- [10] J. V. Knor, H. Stichtenoth. *Z. Naturforsch.*, **27a**, 639, 1972.
- [11] C. Weiss, J. Kobayashi, M. Gouterman. *J. Mol. Spectrosc.*, **16**, 415, 1965.
- [12] C. Weiss. *J. Mol. Spectrosc.*, **44**, 37, 1972.
- [13] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. «Мир», М., 1972.
- [14] К. Н. Соловьев, В. А. Машенков, Т. Ф. Качура. *Опт. и спектр.*, **27**, 56, 1969.
- [15] В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, А. Е. Туркова, Н. А. Юшкевич. *Ж. прикл. спектр.*, **21**, 73, 1974.
- [16] Г. Д. Егорова, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, Н. А. Юшкевич. *Биофизика*, **18**, 40, 1973.
- [17] J. H. Van der Waals, M. S. de Groot. In: *The Triplet State*, 101. Cambridge, 1967.

Поступило в Редакцию 16 марта 1977 г.