

УДК 543.42.063

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Р. Н. Нурмухаметов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Электронные состояния и электронно-колебательные спектры многоатомных молекул	1129
2. Бензол и полиацены	1140
3. Ангулярные катаконденсированные углеводороды	1143
4. Периконденсированные углеводороды	1147

1. Электронные состояния и электронно-колебательные спектры многоатомных молекул

Известно, что полный электронный спектр молекулы возникает в результате изменений электронной, колебательной и вращательной энергий¹⁻⁷. Энергия вращательных квантов в многоатомных молекулах сравнительно мала (соответствующие вращательным квантам волновые числа, пропорциональные энергии, $\bar{\nu}_{вр} \sim 1 \text{ см}^{-1}$), вид электронной полосы определяется практически наложением на электронный переход колебательных подуровней (рисунок). Электронные состояния молекул классифицируются на основе значений полного спина электронов^{1-3, 5, 6}. Как и в случае атомов, состояние с компенсированными спинами называется синглетным (*S*), со спином, равным единице — триплетным (*T*) и т. д. На оптические переходы между электронными состояниями в молекуле распространяется интеркомбинационный запрет, согласно которому переходы разрешены между состояниями одной мультиплетности и запрещены между термами разной мультиплетности. Дальнейшая классификация состояний молекул связана с рассмотрением симметрии потенциального поля ее ядерного скелета. Симметрия волновых функций, описывающих то или иное состояние молекулы, может не совпадать с симметрией скелета.

При операциях симметрии электронные и колебательные волновые функции будут испытывать однозначное преобразование, вследствие чего возможна классификация этих функций и описываемых ими состояний. Отметим, что сведения о симметрии волновых функций молекул являются единственно точными сведениями о них, так как получить точный вид волновых функций, описывающих молекулярное состояние, практически невозможно. Классификация состояний по симметрии легче всего осуществляется с помощью теории точечных групп^{1-4, 6-9}. Каждая молекула относится к определенной группе симметрии в зависимости от характеристических элементов симметрии молекулы и операций симметрии. Свойства преобразований волновых функций задаются непосредственно представлениями групп. Они получены для всех групп, с которыми могут быть идентифицированы известные молекулы. Определен-

ное энергетическое состояние молекулы с установленной симметрией называется термом. Классификация электронных и колебательных состояний позволяет получить правила отбора для электронно-оптических переходов между термами. Вероятность дипольного перехода между двумя состояниями определяется интегралом

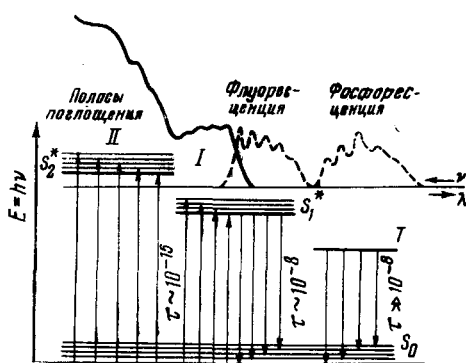
$$\int \psi^* \hat{M} \psi^0 dv \quad (1)$$

где ψ^* — волновая функция состояния, в которое молекула переходит, ψ^0 — волновая функция начального состояния, \hat{M} — оператор дипольного момента перехода.

Интеграл (1) будет отличен от нуля, если полная подынтегральная функция (или один из ее членов, если функция представлена суммой)

полносимметрична, т. е. если ее свойства симметрии совпадают с симметрией скелета молекулы. Подынтегральная функция может быть полносимметричной в том случае, если прямое произведение термов подынтегральных функций ($\psi^* \hat{M} \psi^0$) дает полносимметричный терм.

Согласно теореме Яна — Теллера^{1,2,7}, основное состояние нелинейной многоатомной молекулы должно быть невырожденным и, следовательно, полносимметричным. Поэтому подынтеграль-



ной функции (1) будет соответствовать полносимметричный терм, если состояние, в которое переходит молекула из основного, будет относиться к тому же типу симметрии, что и одна из компонент вектора \mathbf{M} (M_x , M_y , M_z — в декартовой системе координат). Правила отбора электронно-колебательных переходов получаются из рассмотрения формулы (1) с подстановкой в нее волновых функций в виде $\psi = \psi_{эл.} \cdot \psi_{кол.}$ (считается, что вращательное состояние не меняется)

$$\int \psi_{эл.}^* \cdot \psi_{кол.}^* \hat{M} (\psi_{эл.}^0 \cdot \psi_{кол.}^0) dv \quad (2)$$

Чисто электронный переход происходит без изменения колебательного состояния, т. е. $\psi_{кол.}^0 = \psi_{кол.}^*$. При умножении колебательного терма самого на себя получается полносимметричный терм. Следовательно, электронный переход будет разрешен, если симметрия терма $\psi_{эл.}^*$ и одной из компонент \mathbf{M} будут совпадать (а переход поляризован вдоль соответствующей оси). При разрешенном по симметрии электронном переходе оказываются разрешенными и переходы на колебательные подуровни с полносимметричными термами. Активными могут оказаться и колебания, меняющие симметрию состояния так, что симметрия функции $\psi_{эл.}^* \cdot \psi_{кол.}^*$ будет совпадать с симметрией одной из двух других компонент вектора \mathbf{M} , меняя соответственно поляризацию перехода на 90° .

Если электронный переход запрещен по симметрии (и соответственно, чисто электронная полоса слаба или вовсе не проявляется в спектре), то колебание определенной симметрии может снять запрет. Для этого необходимо, чтобы произведение электронного и колебательного термов принадлежало к системе, описывающей преобразование одной из компонент \mathbf{M} , т. е. сов-

падало с симметрией одной из этих компонент. Из формулы (2) видно, что интенсивные прогрессии могут давать только полносимметричные колебания, поскольку они и в обертонах не меняют терма подынтегральной функции. Рассмотрим в качестве примера группу симметрии D_{2h} , к которой относятся многие из рассматриваемых в обзоре молекул. Группа D_{2h} включает семь элементов симметрии (три взаимно перпендикулярные плоскости $\sigma(x, y)$, $\sigma(x, z)$ и $\sigma(y, z)$, три оси симметрии второго порядка C_2^z , C_2^y , C_2^x и центр симметрии), три из которых могут быть независимыми. Соответственно возможны восемь различных типов симметрии, т. е. столько, сколько получается комбинаций знаков «+» и «-», взятых по три. В табл. 1 указано поведение возможных термов молекулы по отношению к операциям симметрии.

ТАБЛИЦА 1

D_{2h}	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	i	C_2^z	C_2^y	C_2^x	
A_g	+	+	+	+	+	+	+	
A_u	-	-	-	-	+	+	+	
B_{1g}	+	-	-	+	+	-	-	R_z
B_{1u}	-	+	-	-	+	-	-	T_z
B_{2g}	-	+	-	+	-	+	-	R_y
B_{2u}	+	-	+	-	-	+	-	T_y
B_{3g}	-	-	+	+	-	-	+	R_x
B_{3u}	+	+	-	-	-	-	+	T_x

В последнем столбце табл. 1 приводится отнесение к типам симметрии ненастоящих колебаний—поступательных движений T_x , T_y , T_z и поворотов R_x , R_y , R_z . Термы оператора дипольного момента \hat{M} совпадают с термами вектора T . Как видно из табл. 1, для молекул симметрии D_{2h} разрешены переходы в состоянии B_{1u} (поляризация вдоль оси z), B_{2u} (вдоль оси y) и B_{3u} (вдоль оси x). По табл. 2 прямых произведений для группы симметрии можно найти произведения различных термов.

ТАБЛИЦА 2 *

A_{1g}	A_{1u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u}	
A_{1g}	A_{1u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u}	A_{1g}
	A_{1g}	B_{1u}	B_{1g}	B_{2u}	B_{2g}	B_{3u}	B_{3g}	A_{1u}
		A_{1g}	A_{1u}	B_{3g}	B_{3u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{1g}
			A_{1g}	B_{3u}	B_{3g}	B_{2u}	B_{2g}	B_{1u}
				A_{1g}	A_{1u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}
					A_{1g}	B_{1u}	B_{1g}	B_{2u}
						A_{1g}	A_{1u}	B_{3g}
							A_{1g}	B_{3u}

* По работе 7.

Согласно табл. 2, при разрешенном электронном переходе, например $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ (с поляризацией вдоль оси x), могут помимо полносимметричных колебаний проявляться колебания симметрии B_{1g} и B_{2g} , которые будут при этом менять поляризацию полосы: $B_{3u} \cdot B_{1g} = B_{2u}$ (вдоль оси y) и $B_{3u} \cdot B_{2g} = B_{1u}$ (вдоль оси z).

Шпонер и Теллер проанализировали электронно-колебательные спектры ряда многоатомных молекул на основе свойств симметрии и привели таблицы характеров и прямых произведений ряда точечных групп симметрии⁷.

И, наконец, еще одно существенное влияние движения и положения ядер на оптические переходы в молекуле отражено в принципе Франка — Кондона: за время перехода молекулы из одного электронного состояния в другое не могут заметно измениться ни относительное положение ядер, ни их скорость, так как переход осуществляется за время, более короткое (10^{-15} сек.), чем период колебания молекулы (10^{-12} сек.). Из этого принципа следует, что в молекуле осуществляются только переходы по вертикали на диаграмме потенциальных кривых электронных состояний. Так как большая часть времени молекула пребывает в точках возврата, то наиболее вероятны вертикальные переходы, соединяющие точки потенциальных кривых. Если равновесные расстояния r основного и возбужденного состояний одинаковы, то в спектре более интенсивно выступают полосы, близкие к чисто электронной полосе. При заметном изменении r чисто электронная полоса даже разрешенного перехода будет малоинтенсивна.

Из принципа Франка — Кондона, сформулированного в представлениях классической физики с одновременным рассмотрением конфигураций ядер и их скоростей, вытекает, что в электронно-колебательных спектрах могут быть активными лишь полносимметричные колебания. Квантовомеханический анализ принципа Франка — Кондона, выполненный Тавгером¹⁰, привел к заключению, что среди активных частот могут быть и неполносимметричные колебания. По-видимому, число активных неполносимметричных колебаний должно ограничиваться правилами отбора по симметрии и структурными особенностями молекул.

Спектры поглощения и испускания

В нормальных условиях (при комнатной температуре) практически все молекулы пребывают в основном электронном состоянии с минимальным значением электронной энергии. Больцмановский фактор kT для $T = 20^\circ$ (293°K) порядка 200 см^{-1} . Следовательно, большинство молекул находится на нулевом колебательном подуровне основного состояния. Для подавляющего числа известных молекул основное состояние является синглетным (S_0). Вследствие правила интеркомбинации наибольшей вероятностью будут обладать $S_i \rightarrow S_k$ -переходы (синглет-синглетные). Опыт показывает, что возбужденная молекула может пребывать в низшем возбужденном S_1^* -состоянии время $\tau \sim 10^{-8}$ сек., а на более высоких электронных уровнях — еще более короткое время. Вследствие этого в процессе поглощения света системой молекул не будет создаваться заметной концентрации молекул в возбужденных состояниях и при нормальных условиях в поглощении не выступают переходы $S_{i>0} \rightarrow S_k^*$, а только переходы из основного состояния в возбужденные: $S_0 \rightarrow S_i^*$. Колебательная структура полосы поглощения будет определяться преимущественно колебательными подуровнями возбужденного состояния (рис. 1).

В результате неоптических и, частично, оптических переходов в молекуле может реализоваться метастабильное T -состояние (подробности о T -состояниях в молекуле см. ниже). При предварительном возбуждении молекул на T -уровень возможно измерение полос поглощения $T \rightarrow T_i^*$ -переходов (см. обзор¹¹). Гораздо труднее наблюдать слабые полосы

запрещенных $S_0 \rightarrow T$ -переходов. Значения частот нормальных колебаний зависят от электронного состояния молекулы. Поэтому колебательные разности, полученные из спектров поглощения, будут отличаться по значениям от частот тех же колебаний, полученных в колебательных спектрах.

Время жизни молекулы в возбужденном состоянии и ее способность излучать энергию возбуждения существенно определяются безызлучательными процессами дезактивации. Последние сильно зависят от среды, температуры, структуры молекулы и других факторов. Испускание света молекулой возможно при условии пребывания ее в возбужденном состоянии в течение времени $\geq 10^{-10}$ сек. Опыт показывает, что молекула может пребывать столь длительно лишь в низшем S_1^* возбужденном состоянии на нулевом колебательном (безвибрационном) уровне. Более высокие возбужденные S_i^* -состояния и колебательные подуровни безызлучательно дезактивируются за меньший промежуток времени и испускание света молекулой происходит лишь из низшего возбужденного S_1^* -состояния (в основном с безколебательного уровня) и T -состояния. Испускание, обусловленное $S_1^* \rightarrow S_0$ -переходом, называют флуоресценцией. Структура спектра флуоресценции определяется активными колебаниями молекул в основном состоянии; поэтому значения их частот должны быть близки к значениям частот тех же колебаний, активных в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения. Начальная чисто электронная полоса флуоресценции (если она проявляется) должна примыкать к длинноволновому краю спектра поглощения (частично перекрываясь с самой длинноволновой полосой поглощения), а весь спектр испускания расположен в более длинноволновой области спектра (Стоксово смещение полос испускания, рисунок, стр. 1130). Выход флуоресценции не связан прямым образом с интенсивностью длинноволновой и других полос поглощения. При сильном ослаблении безызлучательных переходов возбужденная молекула может более долгое (больше, чем 10^{-8} сек.) время пребывать в метастабильном T -состоянии. На триплетную природу метастабильного состояния впервые указал Теренин^{5, 12} и, несколько позднее, Льюис¹³. Экспериментально она доказана по измерению магнитной восприимчивости метастабильного состояния ряда молекул^{14, 15} и в последнее время — по измерениям методом электронного парамагнитного резонанса для молекул класса ароматических полициклических углеводов и некоторых других^{16–18}.

При благоприятных условиях возможно наблюдение полосы испускания, обусловленной излучательным $T \rightarrow S_0$ -переходом и называемой фосфоресценцией. Время фосфоресценции может составлять несколько секунд, так как $T \rightarrow S_0$ -переход запрещен по правилу интеркомбинации. Снятие запрета связано со спин-орбитальным взаимодействием. Спектры испускания возможно исследовать на непрозрачных, рассеивающих образцах, и, что очень важно, при очень малых концентрациях (в некоторых случаях до 10^{-12} моль/л). Эмиссионные спектры имеют то ограничение, что не все молекулы могут люминесцировать. Важной задачей эмиссионной спектроскопии молекул является отыскание условий, благоприятных появлению люминесценции. На многих соединениях замечено, что твердая фаза и низкие температуры уменьшают безызлучательную дезактивацию и усиливают люминесцентную способность молекул.

Влияние среды на спектры. Квазилинейная структура

Реально исследуются спектры не одной изолированной молекулы, а большой совокупности молекул, испытывающих то или иное внешнее воздействие. Казалось бы, спектры паров должны быть наиболее близки-

ми к спектру индивидуальной молекулы. Однако спектры паров многоатомных молекул, как правило, размыты вследствие высоких температур (что приводит к усилению внутримолекулярных взаимодействий, способствующих размытию полос). Не останавливаясь на причинах размытия спектров паров, отметим лишь очевидный фактор «размытия» колебательного подуровня квазинепрерывной системой вращательных подуровней. В сочетании с действием других факторов паробразная система молекул приобретает такой спектр, структуру которого не удастся разрешить должным образом даже при высокой дисперсии прибора. Следует, кроме того, указать, что ряд соединений не устойчив в паробразном состоянии. Из сказанного можно понять причины столь малого количества сведений по спектрам поглощения и люминесценции с хорошо разрешенной структурой паров сложных молекул, в частности, полициклических ароматических углеводородов.

Более многочисленны исследования спектров ароматических соединений в конденсированной фазе: жидких и твердых растворах, чистых и смешанных кристаллах. В этих условиях на спектры оказывает существенное влияние межмолекулярное взаимодействие, которое также приводит зачастую к размытию структуры спектров. Наилучшее разрешение структуры спектров в конденсированной фазе получено при низких температурах для чистых и смешанных кристаллов и в нейтральных, сильно разбавленных кристаллических растворах. В последнем случае имеют дело, образно говоря, с «замороженным газом». Спектры таких растворов по положению либо совпадают, либо незначительно смещены в длинноволновую область по сравнению со спектрами паров. В конденсированной фазе осуществляется близкое расположение молекул, затрудняющее или исключаящее вовсе вращение молекул. Начало исследований квазилинейных электронно-колебательных спектров кристаллов положено работами Обреимова и Прихотько^{19, 20}. Изучение спектров чистых и смешанных монокристаллов с известной структурой кристаллических решеток в поляризованном свете позволяет определить направление моментов электронных переходов по отношению к осям молекулы. Применительно к ароматическим углеводородам имеются такого рода исследования Мак Клур (нафталин в дуроле²¹, фенантрен²²), Сидмана (антрацен²³, антрацен в нафталине и фенантрене²⁴, нафтацен в нафталине²⁵), Пестейля с сотрудниками (см. обзор²⁶) и др.

Получение структурных спектров испускания кристаллов многих ароматических углеводородов ограничено эффектом фотодимеризации возбужденной молекулы с невозбужденной (образование эксимера), приводящей к трансформации структурной молекулярной полосы испускания в более длинноволновую бесструктурную полосу испускания кристаллов. Подробное рассмотрение этого явления сделано, например, в работе Стивенса²⁷. Природа этого явления была выявлена в работах Ферстера с сотрудниками²⁸⁻³¹, наблюдавших его в концентрированных растворах. Образование эксимеров из молекул ароматических углеводородов в растворах при концентрациях выше 10^{-3} моль/л указывает на наличие сильного взаимодействия между флуоресцирующими молекулами. Следовательно, только спектры разбавленных растворов приближаются к спектрам невозмущенных молекул. Для растворов также возможны поляризационные измерения спектров, позволяющие определять относительную поляризацию различных электронных переходов.

В серии работ Циммермана и Юоопа³²⁻³⁸ были исследованы поляризационные спектры поглощения и флуоресценции при -180° спиртовых растворов бензола, нафталина, антрацена, тетрацена, фенантрена, тетрафена, хризена, пирена, перилена, трифенилена, коронена и азулена. Для

всех перечисленных соединений было показано, что синглет-синглетные полосы поляризованы в плоскости молекул. Дерр с сотрудниками показал на ряде ароматических углеводородов, что момент $T \rightarrow S_0$ -перехода в них поляризован вдоль перпендикуляра к плоскости молекулы³⁹⁻⁴¹.

Задача получения спектров с наилучшим разрешением колебательной структуры не имеет общего рецепта решения и представляет собой предмет экспериментального исследования для каждого индивидуального соединения. Существенный вклад в этом направлении внесли работы Шпольского с сотрудниками, получившими в 1952 г. квазилинейные спектры флуоресценции коронена, 3,4-бензпирена⁴² в кристаллических растворах при 77° К. При этом было обнаружено явление расщепления полос в мультиплеты, получившие названия эффекта Шпольского. Мы не будем останавливаться на особенностях и природе мультиплетности полос, отослав интересующихся к обзорам⁴³.

Класс инертных растворителей — *n*-углеводородов оказался очень удачным для разрешения структуры спектров многих соединений, а исследования структурных спектров в *n*-углеводородах при низких температурах 77, 20 и 4° К получило название метода Шпольского. Автором метода, его учениками и последователями были исследованы квазилинейные спектры многих ароматических углеводородов⁴⁴⁻⁶⁶, результаты которых используются в настоящем обзоре. В ряде работ Шпонера, Канда и сотрудников⁶⁷⁻⁶⁹ показано, что хорошей матрицей для разрешения структуры спектров флуоресценции ряда соединений является замороженный циклогексан. Автором обзора было показано на примере пирена в полиизобутилене^{62, 63}, что квазилинейная структура может быть получена и в полимерной матрице. Метод Шпольского применили для получения квазилинейных спектров ряда ароматических углеводородов Боуэн и Броклхерст⁷⁰, а также Пестейль с сотрудниками⁷¹.

Из органических соединений, поглощающих в видимой и ближней ультрафиолетовой области, ароматические углеводороды представляют более простыми в том отношении, что их электронные полосы в указанной области связаны с одним типом перехода $\pi \rightarrow \pi^*$. Задача установления связи между строением и спектрами сводится к выявлению зависимости между характером сопряжения (включая и геометрию сопряженной системы π -электронов) и электронными полосами. Полициклические, конденсированные углеводороды обладают плоской жесткой структурой, что способствует проявлению колебательной структуры полос. Колебательная структура полос этого класса соединений обусловлена преимущественно полносимметричными колебаниями углеродного скелета молекулы (ν_{C-C}). В этих случаях возможно применение классификации по симметрии энергетических состояний и установление правил отбора для рассматриваемой молекулы. Практически все известные углеводороды обладают флуоресценцией, а многие — в определенных условиях — и фосфоресценцией. В литературе имеются сведения как по спектрам поглощения, так и спектрам люминесценции этого класса соединений. При рассмотрении связи спектров со структурой молекул было замечено, что в ароматических углеводородах имеет место тенденция к длинноволновому смещению полос поглощения и флуоресценции, когда число бензольных колец и сопряженных связей в цепи молекулы возрастает. При нелинейном расположении бензольных ядер это правило смещения длин волн электронных полос не проявляется столь просто. Клар описал спектры поглощения и дал эмпирическую классификацию полос поглощения ароматических углеводородов на основе различия их интенсивностей, различия в степени длинноволнового смещения с увеличением

ТАБЛИЦА 3

Частоты (см^{-1}) электронных $S_1^* - S_0$ - и $T - S_0$ -переходов ароматических углеводородов



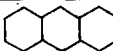
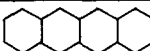
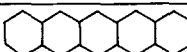
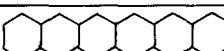
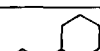

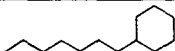
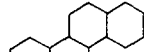
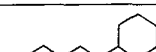
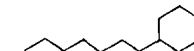
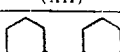
Формула	$\nu S_1^* - S_0$, среда	Ссылки на литературу	$\nu T - S_0$, среда	Ссылки на литературу	$\nu S_1^* - T$
 (I)	37800, Фл и П г-н	90	29500 ц-г-н	67	8300
 (II)	31730 Фл и П п-н	51	21300 Эп	102	10430
 (III)	26240 Фл гп	52	14930 ЭПА	107	11310 5490/6370
 (IV)	21160 Фл н-н	51	10500	80	10660 5080/4430
 (V)			8000	80	
 (VI)	14430 П				
 (VII)	28820 Фл п-н	71	21770 гн 21800 п-н 21640	71 78	7020
 (VIII)	26000 П и Фл сп	35	16520 16700	78	9300
 (IX)					
 (X)	27800 Фл окт. 27900 Фл сп.	64 35	20000 окт. 19800 сп. 20040	64 40 78	7800 8100
 (XI)	25300 25440 П и Фл п-н	53	18300 18260		7000
 (XII)	22850 П 23000 Фл	73 117			
 (XIII)	26870	73	20020 20200	78 119	6670

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

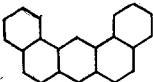
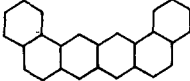
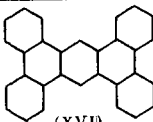
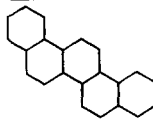
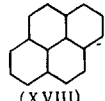
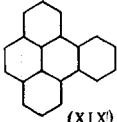
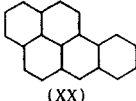
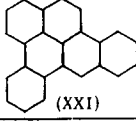
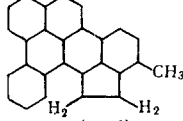
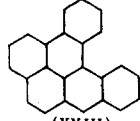
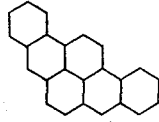
Формула	$\nu_{S_1^* - S_0}$, среда	Ссылки на литературу	$\nu_T - S_0$, среда	Ссылки на литературу	$\nu_{S_1^* - T}$	
 (XIV)	25310 25350	73 117	18500 17900	78	7450	
 (XV)	23120	73				
 (XVI)			20550 сп.	174		
 (XVII)			20080	44 45		
 (XVIII)	26840 Фл и П г-н 26850 Фл	55 36	16900 г-н 16850		9940	
 (XIX)	26570 Фл г-н	46	18630 г-н 18510	46	7940	
 (XX)	24850 Фл гп	47	14670	119	10180	
 (XXI)	25250 Фл окт.	56	17000		8250	
 (XXII)	25065 Фл окт.	59 60	16450	59 60	8615	
 (XXIII)			14570	119		
 (XXIV)			14050	119	9000	

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

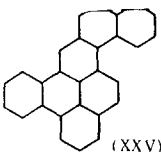
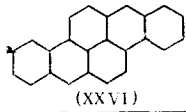
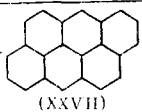
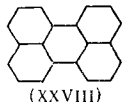
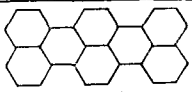
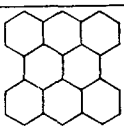
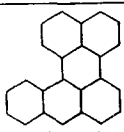
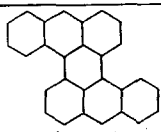
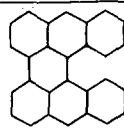

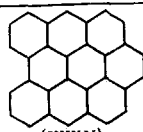
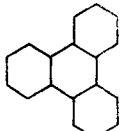
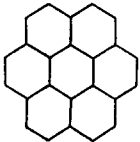

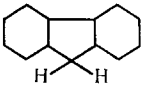
Формула	$\nu_{S_1^* - S_0}$, среда	Ссылки на литературу	$\nu_T - S_0$, среда	Ссылки на литературу	$\nu_{S_1^* - T}$	
 (XXV)	23920 Фл и П г-н	60	16915	60	7005	
 (XXVI)	22460 Фл г-н	49 56	12040	119	10420	
 (XXVII)	23250		11850	119	11400	
 (XXVIII)	22450 Фл и П г-н 22700 Фл и П сп	62 36	12600	80	10000	
 (XXIX) ^a	18860 П					
 (XXX)	15090 П					
 (XXXI)	19450 П					
 (XXXII)	17920 П					
 (XXXIII)	18310 П					
 (XXXIV)	24625 Фл и П г-н	58	16250 г-н 16180	58	8375	
 (XXXV)	15740 П					

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Формула	$\nu S_1^* - S_0$, среда	Ссылки на литературу	$\nu T - S_0$, среда	Ссылки на литературу	$\nu S_1^* - T$
 (XXXVI)	29100 Фл 29140 Фл г-н	120	23800 23590 г-н 23250	120 174	5300 5550
 (XXXVII)	23500 Фл г-н	44	19375 г-н 19040	50	4125
 (XXXVIII)					
 (XXXIX)	33160 Фл и Пг-н	61	23790 г-н	61	9370

Примечание. Сокращения указывают, из каких спектров определены частоты электронных переходов: П — спектр поглощения Фл — спектр флуоресценции, г-н — растворитель гексан, Эл — эфир петролейный, ЭПА — смесь эфир — спирт — изопентан, окт — октан, гп — гептан, п-н — пентан, н-н — нонан, ц-г-н — циклогексан.

π -электронной системы молекулы и различия в степени смещения полос при переходе от паров к растворам⁷²⁻⁷⁷.

α -Полосы обладают небольшими коэффициентами экстинкции ($\lg \epsilon$ 2,3÷3,3) и проявляются в ряде углеводородов в виде наиболее длинноволновых полос.

С увеличением линейноноциклизованной цепи бензольных колец обычно α -полоса перекрывается более интенсивной p -полосой. p -Полосы средней интенсивности ($\lg \epsilon \sim 3,6 \div 4,1$), с линейной конденсацией ядер быстро смещаются в сторону длинных волн.

β -Полосы большой интенсивности ($\lg \epsilon \sim 4,5 \div 5,2$) с увеличением числа бензольных ядер смещаются так же, как и α -полосы.

В работе⁷⁸ собраны и описаны данные по спектрам фосфоресценции ряда полициклических углеводородов. Отмечено примерное постоянство разности частот между p -полосами и триплетного уровня (порядка $10-12 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$); положение T -уровней приведены в работах^{79, 80}.

Имеются многочисленные теоретические рассмотрения электронных состояний и спектров ароматических углеводородов с помощью представлений о валентных связях, молекулярных орбитах и модели свободного электрона. Платт предложил для катаконденсированных углеводородов периметарную модель свободного электрона, на основе которой оценил энергии поляризации и классифицировал электронные переходы многих углеводородов^{81, 82}. Обозначения полос Платта 1L_b , 1L_a , 1B_b , 1B_a , где индексы a и b указывают поляризацию вдоль соответствующей оси молекулы, используются в настоящем обзоре. Платт⁸³ рассчитал молекулярные

орбиты простым одноэлектронным методом ЛКАО, а в работе⁸⁴ рассмотрены переходы периконденсированных углеводородов. Хэм и Руденберг⁸⁵ рассчитали электронные состояния ароматических углеводородов на основе антисимметризованных произведений молекулярных орбит свободного электрона. Они несколько изменили классификацию полос Платта, их обозначения приведены нами в скобках.

Имеются также теоретические расчеты Паризера⁸⁶ и Моффита⁸⁷. Любопытная оценка энергий переходов в ароматических углеводородах произведена недавно с помощью расчета энергий резонанса структур в возбужденном состоянии⁸⁸.

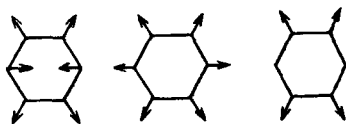
В табл. 3 приведены данные по энергии $S_1^* - S_0$ - и $T - S_0$ -переходов различных углеводородов.

2. Бензол и полиацены

В отношении электронных спектров полиаценовый ряд нужно по существу рассматривать, начиная с нафталина, а не с бензола, так как все молекулы полиаценов, кроме бензола, относятся к одной группе симметрии D_{2h} .

Молекула бензола (I)* обладает симметрией D_{6h} .

В поглощении обнаруживает три полосы в области 2600, 2000 и 1800 Å. Полосу 1800 Å ($\lg \epsilon \sim 4,6$) приписывают переходу $A_{1g} - E_{1u}$. Переход разрешен по симметрии и поляризован в плоскости молекулы⁸⁹. Вторая полоса 2000 Å ($\lg \epsilon \sim 3,6$) разрешается на диффузные полосы и связывается с переходом $A_{1g} - B_{1g}$, запрещенным по симметрии. Состояние B_{1g} по свойствам симметрии соответствует состоянию с альтернирующим распределением электронной плотности. Запрет по симметрии снимается колебанием типа e_g^+ . Выделены^{89,90} прогрессии колебаний 160 и 965 см^{-1} . Слабая длинноволновая полоса 2600 Å бензола была предметом многочисленных исследований (см., например, обзор¹⁰⁰), и приписана запрещенному по симметрии переходу $A_{1g} - B_{2u}$. В парах наблюдается разрешение этой полосы на множество узких полос. В работах^{7,91} приведен детальный колебательный анализ этой полосы с отнесением колебаний по типам симметрии. Показано, что запрет по симметрии снимается колебанием типа e_g^+ , имеющего в состоянии S_1^* частоту 520 см^{-1} . Основная прогрессия в спектре определяется полносимметричными колебаниями частоты 923 см^{-1} и начинается от частоты $\nu = \nu_{00} + \nu_e^+ = 38089 + 520 \text{ см}^{-1}$ (в парах). Колебание 923 см^{-1} соответствует «дыханию» скелета кольца



$520 + 923 = 1443$ (в состоянии S_1^*); $606 + 992 = 1600 \text{ см}^{-1}$ (в состоянии S_0).

Частота 1600 см^{-1} часто очень активна в спектрах соединений с бензольными кольцами. Полоса слабой флуоресценции бензола в области 2700—3100 Å обусловлена тем же, запрещенным по симметрии переходом $B_{2u} - A_{1g}$. В испускании запрет снимается колебанием e_g^+ частоты 606 см^{-1} , а основная прогрессия связана с колебанием 992 см^{-1} . Хорошее разрешение структуры спектра флуоресценции бензола получено при 77° К в растворе циклогексана. Согласно Броуде⁹⁰, в гексане частота ν_{00} перехода $S_1^* - S_0$

* Здесь и далее нумерация молекул дана по табл. 3.

порядка 37800 см^{-1} . Структурный спектр фосфоресценции получен⁹² в матрице циклогексана при 77°K (а также в работе⁶⁷ при 77 и $4,2^\circ\text{K}$). Спектр $T-S_0$ интерпретировали Шпонер, Канда и Блекуэлл⁶⁷ от дублета $29501/29442\text{ см}^{-1}$, отнесенного к 00-полосе, с помощью частот 607 , 1178 , $1590/1607\text{ см}^{-1}$ колебаний e_g^+ , частот 698 , 988 , 1458 см^{-1} колебаний b_{2g} и прогрессии частоты 992 см^{-1} полносимметричных колебаний. Колебательный анализ спектров $T-S_0$ описан также в^{93,94}.

Разность частот $\nu_{S_1-T}^*$ в бензоле составляет 8300 см^{-1} .

Нафталин (II). Симметрия D_{2h} . В спектре поглощения можно различить три электронные полосы 1L_b (31750), 1L_a (34500), 1B_b ⁷³. Самая интенсивная коротковолновая полоса у 220 мк практически лишена структуры и связывается с переходом $A_{1g}-B_{3u}$, поляризованным вдоль длинной оси молекулы^{21,32}. Широкая полоса 1L_a в области $2900-2300\text{ Å}$ со слабо выраженной колебательной структурой обусловлена переходом $A_{1g}-B_{3u}$, поляризованным вдоль оси x , как это показали Мак-Клур²¹ при исследовании спектра поглощения в поляризованном свете смешанного монокристалла нафталин — дурол и Циммерман и Юоп³² на основе поляризационных спектров поглощения и люминесценции растворов при -180° . Наиболее слабая длинноволновая полоса поглощения ($3300-2900\text{ Å}$) во многих растворах при низких температурах имеет четко разрешенную колебательную структуру, связывается с переходом $A_{1g}-B_{2u}$. Мак-Клур²¹ выделил в колебательной структуре две серии полос: серию слабых полос, начинающуюся от чисто электронной, которые поляризованы вдоль оси y , и более сильную серию полос, поляризованных вдоль оси x , начало которой лежит на 509 зыше (в шкале см^{-1}), чем 00-полоса. Полоса флуоресценции нафталина 3300 Å , обусловленная тем же электронным переходом $B_{2u}-A_{1g}$, что и длинноволновое поглощение, также имеет хорошо выраженную колебательную структуру. Квазилинейная структура полосы флуоресценции в растворе пентана при 77°K была описана Болотниковой⁵¹. Мак-Клур выделил в спектре флуоресценции две системы, имеющие взаимно перпендикулярную поляризацию. Аналогичный результат был получен Болотниковой при колебательном анализе флуоресценции в пентане. Ею выделены наиболее активные частоты 517 , 772 , 1033 , 1386 , 1465 и 1579 см^{-1} , отнесенные к полносимметричным скелетным колебаниям. Частота в 500 см^{-1} , на которую отстоит начало второй серии от 00-полосы ($\nu_{00}-31731\text{ см}^{-1}$), отнесена к колебанию симметрии b_{1g} . Работы по изучению длинноволновой полосы поглощения⁹⁵ и испускания⁹⁶⁻⁹⁸ паров нафталина содержат подробный колебательный анализ электронных полос. Результаты по спектрам паров согласуются с анализом спектров растворов: в спектрах паров также выделены две серии полос с разностью 506 см^{-1} в их относительном положении. (В парах ν_{00} длинноволнового перехода составляет 32017 см^{-1} .) Частоты колебаний, полученные из анализа электронно-колебательных спектров, хорошо согласуются со значениями частот как полученных из колебательных спектров нафталина⁹⁹, так и рассчитанных теоретически^{100,101}.

Спектр фосфоресценции в растворе пропилового эфира + изопентан при -190° начинается интенсивной полосой $\nu_{00}\sim 21\,300\text{ см}^{-1}$ и разрешен на 20 полос, интерпретируемых^{102, 103} с помощью частот 512 , 1146 , 1380 и 1575 см^{-1} .

Антрацен (III). Спектр поглощения характеризуется тремя электронными полосами с хорошо разрешенной колебательной структурой: 1L_a (26000), 1B_b (40400), 1C_b (1B_a) (45000 см^{-1})⁷³.

Сидман²⁴ измерял полосы поглощения в поляризованном свете кристаллов антрацен — нафталин и антрацен — фенантрен и показал, что

переходы 1L_a и ${}^1C_b({}^1B_a)$ поляризованы вдоль оси x , а переходы 1B_b — вдоль оси y . Эти результаты подтверждены в работе ³² при измерении поляризационных спектров поглощения и флуоресценции растворов и в работе ¹⁰⁴ при измерении дихроизма полос поглощения в вытянутых пленках. Аналогичная поляризация наблюдалась и для чистых монокристаллов антрацена ^{23, 105}. Джонс и Спиннер ¹⁰⁶ приводят анализ структуры полос поглощения в растворе пентана при -100° .

ρ -полоса ν ($26570 - n_1 \cdot 390 - n_2 \cdot 790 - n_3 \cdot 1440$) см^{-1} ($n_1 = n_2 = 0, 1$; $n_3 = 0 - 5$).

β -полоса ν ($39460 - n_1 \cdot 300 - n_2 \cdot 1070 - n_3 \cdot 1370$) см^{-1} ($n_1 = n_3 = 0, 1$).

Подробный анализ длинноволновой полосы, связанной с переходом $A_{1g} - B_{3u}$, приведен Сидманом ²⁴ для смешанного кристалла при 4°K и Болотниковой ⁵² для гептанового раствора при 77°K . Структура определяется преимущественно прогрессией частоты 1400 см^{-1} , отнесенной к полносимметричному колебанию.

Полоса синей флуоресценции антрацена практически вся лежит в видимой области спектра. Наилучшее разрешение структуры было получено ⁵² в растворе при 77°K , при этом автором выделены чистоэлектронная полоса (26241 см^{-1}) и колебательные частоты ($390, 1037, 1165, 1407, 1565, 1645 \text{ см}^{-1}$), отнесенные к полносимметричным колебаниям. Сидман ²⁴ дал анализ полосы флуоресценции антрацена в смешанном кристалле. Интересно отметить понижение частот 403 и 1416 см^{-1} в спектре смешанного кристалла до 390 и 1407 см^{-1} — в спектре гептанового раствора. Интенсивные прогрессии в полосе флуоресценции связаны с частотой 1407 см^{-1} .

Циммерман и Юоп ³² проанализировали структуру полосы в поглощении и испускании на основе поляризационных спектров раствора при -180° . Ими выделены две серии полос, поляризованных взаимноперпендикулярно. Главная серия, с началом в 00 -полосе, поляризована по оси x : $\nu_N = \nu_{00} \pm \pm n_1 \nu_1 \pm n_2 \nu_2$ ($\nu_{00} = 26000 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 = 1400$, $n_1 = 0, 1, 2$; $\nu_2 = 500$, $n_2 = 0, 1$) и побочная серия $\nu_N = \nu_{00} \pm 900 \pm n_1 \nu_1 \pm n_2 \nu_2$, поляризованная по оси y (знак $+$ для полос поглощения, знак $-$ для полос испускания). Как и в случае нафталина, разность 900 см^{-1} следует отнести к частоте колебания симметрии b_{1g} . Далее в работе ³² отмечены минимумы в поляризационных спектрах поглощения 28500 и 30000 см^{-1} , предположительно объясняемые проявлением в поглощении перехода 1L_b , так как согласно теории слабая полоса 1L_b должна быть скрыта полосой 1L_a .

Антрацен обладает полосой фосфоресценции в инфракрасной области. Описана ¹⁰⁷ структура спектра $T - S_0$ с начальной полосой 14928 см^{-1} , колебательными частотами $410, 1137, 1266, 1414$ и 1573 см^{-1} . Переход интерпретирован как ${}^3B_{2u} - {}^1A_{1g}$, а частоты отнесены к полносимметричным колебаниям.

Нафтацен (IV). В спектре поглощения выделены полосы 1L_b и ${}^1L_a^{73}$. Согласно теории, слабая полоса ${}^1L_b(\alpha)$ скрыта полосой 1L_a . Исследования поляризации спектров нафтацена ²⁵ в нафталине показали, что полоса 1L_a поляризована по короткой оси x , а полосы 1L_b и 1B_b по оси y . Сидман приводит подробный анализ структуры полос длинноволнового поглощения и флуоресценции смешанного кристалла. Болотникова ⁵², проанализировав колебательную структуру спектра зеленой флуоресценции нафтацена в нонане при 77°K , отметила одинаковость структуры с флуоресценцией в нафталине и выделила частоты $321, 462, 615, 1165, 1473$ и 1380 см^{-1} . Интенсивные прогрессии последней частоты определяют вид спектра флуоресценции. В работе ³² были подтверждены данные по поляризации электронных переходов. Наличие слабых минимумов у 25000 и 26400 см^{-1} в поляризацион-

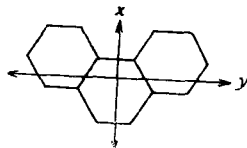
ном спектре поглощения приписывается проявлению перехода 1L_b . Далее авторы³² описывают колебательную структуру в поляризационном спектре флуоресценции. Причем, в начальной полосе у 20000 см^{-1} имеет место наложение полос взаимно перпендикулярной поляризации, от которых начинаются две серии полос с периодом 1400 см^{-1} . Известно⁸⁰, по-видимому, лишь расчетное значение энергии $T \rightarrow S_0$ -перехода $\sim 10,500\text{ см}^{-1}$. Приводимое в работе⁷⁹ значение $\nu_{\text{фос}} = 19,600$ следует приписать примесной фосфоресценции. Клар и Цандер⁷⁸ показали, что при тщательной очистке нафтацена полосы фосфоресценции исчезают. Предполагается, что примесь⁶⁰ является тетраценхинон.

Длинноволновая полоса пентацена (V) простирается на всю видимую область $6000\text{—}4000\text{ \AA}$ (T -уровень⁸⁰—в области 8000 см^{-1}). Наконец, последний из полученных полиаценов—гексацен (VI), поглощающий в области $7000\text{—}5500\text{ \AA}$ ($\nu_{S_1^*-S_0} \sim 14430\text{ см}^{-1}$)⁷³. Полиацены с большим числом колец

оказываются неустойчивыми. Длинноволновая полоса поглощения и спектр флуоресценции антрацена, нафтацена и пентацена обнаруживают сходство в колебательной структуре, которая определяется преимущественно колебательной разностью 1400 см^{-1} . В ряду полиаценов: бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, пентацен, гексацен с увеличением числа бензольных колец имеет место понижение энергии $S_1^* - S_0$ - и $T \rightarrow S_0$ -переходов соответственно на 6300 (8000 для $T \rightarrow S_0$), 7000 (6600), 5000 (4000), 4000 (2500), 3000 см^{-1} (см. табл. 3). Величина понижения постепенно уменьшается с увеличением числа колец. В то же время разность энергий между S_1^* и T -состояниями практически сохраняет (слегка убывая) свое значение $10\,000\text{ см}^{-1}$.

3. Ангулярные катаконденсированные углеводороды

Фенантрен, симметрии C_{2v} , является простейшим из ангулярных углеводородов и представляет собой изомер антрацена. Первоначально предполагали, что он должен быть близок по спектральным характеристикам к антрацену. В действительности его спектры существенно сложнее и отличаются от спектров антрацена. В спектре поглощения выделены полосы четырех электронных переходов: 1L_b , 1L_a , 1B_b и 1C_b (1B_b). Расчеты предсказывают поляризацию переходов 1L_b и 1C_b (1B_b) вдоль оси x а для переходов 1L_a и 1B_b (1B_a) вдоль оси y . Мак-Клур исследовал спектр полосы поглощения 1L_b кристалла при 20° К в поляризованном свете и показал²², что полоса 00-перехода (28660 см^{-1}) поляризована по оси x . Из поляризационных спектров поглощения в растворе этанола при -180° следует, что 00-полоса перехода 1L_b поляризована перпендикулярно к полосам 00-переходов 1L_a (3400 см^{-1}) и 1B_b (39300 см^{-1}). Авторы³⁵ предполагают также существование в спектре слабых полос у 34900 и 38200 см^{-1} , поляризованных вдоль оси x . Полоса 1L_b имеет в поляризационном спектре четко выраженную колебательную структуру, что объясняется наличием двух серий полос, взаимноперпендикулярной поляризации. Главная серия начинается от 00-полосы: $\nu_N = 28900\text{ см}^{-1} + n_1\nu_1$ ($\nu_1 = 1400\text{ см}^{-1}$, $n_1 = 0, 1, 2$). Начало побочной серии отстоит на 700 см^{-1} : $\nu_N = 28900 + 700 + n_1\nu_1$. Попов¹⁰⁴ исследовал дихроизм полос поглощения в вытянутых пленках и показал, что 1L_b поляризован вдоль оси x , а переходы 1L_a и 1B_b вдоль оси y , внутри полосы 1L_b им также обнаружена структура в кривой дихроизма, которую он связал с проявлением неполносимметричного колебания 670 см^{-1} .



В ряде работ получено лучшее разрешение колебательной структуры этой полосы и показано, что она обусловлена большим числом частот, активных в спектре колебаний. Мак-Клур дал анализ структуры полосы поглощения кристаллического фенантрена²². Харитонов¹⁰⁸ исследовала структуру полос поглощения паров. В полосе 1L ею выделены значения $\nu_{00} = 29120 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{кол}} = 680$ и 1420 см^{-1} , во второй полосе с $\nu_{00} \sim 35200 \text{ см}^{-1}$ выделены $\nu_{\text{кол}} = 360, 470, 680, 960, 1400 \text{ см}^{-1}$.

Спектр флуоресценции, исследовавшийся в различных условиях, обнаруживает хорошо разрешенную колебательную структуру. Поляризационная структура спектра флуоресценции³⁵ указывает на присутствие двух серий полос, взаимноперпендикулярной поляризации. Основная серия начинается от полосы 00, а начало второй отстоит от нее на частоту колебания симметрии b_2 , значение которой точно установить не удалось.

Богатая квазилинейная структура полосы флуоресценции была получена Пестейлем и Рабо⁷¹ в растворе пентана при 20° К . Спектр с начальной полосой (28818 см^{-1}) интерпретирован с помощью более 30 частот, часть которых симметрии a_1 , а часть, по-видимому, симметрии b_2 . Авторы⁷¹ подробно проанализировали и спектр фосфоресценции в тех же условиях, расположенный в области меньших частот (\sim на 7020 см^{-1}). Канда и Шимада¹⁰⁹ проанализировали $T \rightarrow S_0$ -спектр в растворах ЭПА и петролейном эфире при 90° К . В растворе полипропилового эфира + +изопентан полоса фосфоресценции разрешается при 77° К на 16 полос $\nu_{00} \sim 21730$, $\nu_{\text{кол}} \sim 406, 1417, 1608 \text{ см}^{-1}$. Согласно³⁹ $T \rightarrow S_0$ -переход имеет поляризацию вдоль перпендикуляра к плоскости молекулы, и в $T \rightarrow S_0$ -спектре активны помимо полносимметричных некоторые неполносимметричные колебания. В отношении фосфоресценции фенантрен еще более отличается от антрацена. Начальная полоса его голубовато-зеленой фосфоресценции лежит даже несколько выше (по шкале частот), чем начальная полоса зеленой фосфоресценции нафталина. Эти особенности показывают, что представление Клара⁷⁴ о π -электронной оболочке фенантрена, как о π -электронной оболочке дифенила плюс этиленовой группы (это представление относится к основному состоянию молекулы) не применимо при рассмотрении спектров. Направления поляризации длинноволновых переходов дифенила и фенантрацена взаимноперпендикулярны, но энергия перехода у дифенила выше, чем у нафталина, тогда как для фенантрена она ниже. Отметим, что по спектральным характеристикам фенантрен, пожалуй, ближе к нафталину, чем к антрацену. Это сходство между спектрами 1,2-бензполиаценов и исходных полиаценов становится более заметным с увеличением полиаценового звена.

1,2-Бензантрацен (тетрафен) (VIII). В спектре поглощения выделены четыре полосы поглощения: 1L_b , 1L_a , 1B_b и 1C_b (1B_a). Положение 00-полос этих переходов в растворе спирта при -180° таково⁴⁷: ${}^1L_b = 26000$, ${}^1L_a = 27300$, ${}^1B_b = 34400$ и ${}^1C_b = 43500 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальные данные по поляризации электронных полос примерно согласуются с теорией¹⁰⁰, давая несколько иные значения углов между векторами поляризации³⁵. Выделены¹¹⁰ области различных электронных полос, перекрывающихся друг с другом, на основе температурной зависимости спектров. Результаты¹⁰⁰, представленные в табл. 4, не вполне совпадают с анализом полос³⁵.

Джонс и Сандорфи¹¹¹ провели анализ спектра поглощения в пентане при -100° в области $26000\text{--}33000 \text{ см}^{-1}$ и выделили две серии полос с интервалом прогрессии 1400 см^{-1} .

Спектр флуоресценции^{111, 112} раствора при комнатной температуре из широких полос с начальной $\nu_{00} = 26000 \text{ см}^{-1}$ и интервалом между полосами $\nu_{\text{кол}} = 1400 \text{ см}^{-1}$. Начальная полоса фосфоресценции имеет частоту

ту \sim на 9500 см^{-1} меньше, чем полоса флуоресценции^{102, 113}. В растворе изопентан+метилциклогексан (1:4) при 77°K в спектре фосфоресценции отмечены три максимума $6060\text{ (}15500\text{ см}^{-1}\text{)}$, 6570 и 7250 \AA . В растворе пропиловый эфир+изопентан полоса фосфоресценции разрешается уже на 6 полос в области $16700\text{ (}\nu_{00}\text{)} - 11200\text{ см}^{-1}$, частоты которых укладываются в серию $\nu = (\nu_{00} - 400 \cdot n_1 - 1350 \cdot n_2)\text{ см}^{-1}$.

T -уровень в бензантраcene оказался несколько выше, чем в антраcene (так же как у фенантрена выше, чем у нафталина). Ангулярная циклизация бензольного ядра в положении 1,2-полиаценов сопровождается повышением относительного положения T -уровня, или уменьшением разности $\nu_{S_1^*} - T$.

Для более длинных полиаценов—1,2-бензтетрацена (1,2-бензнафтацена) (IX), 1,2-бензпентацена известны лишь спектры поглощения. Длинноволновые полосы по положению и колебательной структуре довольно сходны с полосами исходных полиаценов. Рассмотрим теперь ангулярные молекулы с центральносимметричным присоединением бензольных колец.

Хризен (X). Симметрия C_{2h} . Спектр поглощения содержит четыре электронные полосы: 1L_b , 1L_a , 1B_b и 1C_b (1B_a).

Анализ поляризационных спектров поглощения и флуоресценции показал примерное согласие с теорией, при нескольких иных значениях углов³⁵. Авторы³⁵ приводят значения частот полос 00 : $^1L - 27800$, $^1L_a - 30900$, $^1B_b - 37000$ и 1C_b (1B_a) 00000 см^{-1} . Хотя молекула хризена содержит четыре бензольных ядра, длинноволновый переход в ней по энергии занимает промежуточное положение между фенантреном и антраценом. Анализ колебательной структуры полосы поглощения 1L_b дан как кристаллического состояния⁶⁴.

Структурно-полосатый спектр густой синей флуоресценции^{13, 114} в растворе ЭПА при -190° начинается полосой $\nu_{00} \sim 27800\text{ см}^{-1}$. В спектре флуоресценции кристаллов¹¹⁵ выделена разность $\nu_{\text{кол}} - 1370\text{ см}^{-1}$. В работе⁶⁴ проанализирована колебательная структура квазилинейного спектра флуоресценции в растворе октана при 77°K и выделены колебательные частоты: 295 , 875 , 1180 и 1395 см^{-1} (последняя наиболее характерна для спектра). В поляризационных спектрах флуоресценции раствора в спирте при 90°K выделены³⁵ две серии взаимноперпендикулярно поляризованных полос $\nu_N = \nu_{00} - n_1\nu_1$ ($\nu_{00} - 27900$, $\nu_1 - 1400$) см^{-1} $n_1 = 0, 1 - 3$; $\nu_N = \nu_{00} - 800 - n_1\nu_1$. Дерр и Гроппер⁴⁰ показали, что имеются две побочные серии одинаковой поляризации: $\nu_{N'} = \nu_{00} - 300 - n_1\nu_1$ и $\nu_{N''} = \nu_{00} - 800 - n_1\nu_1$ (где $\nu_{00} - 27800$, $\nu_1 - 1400\text{ см}^{-1}$, $n_1 = 0, 1 - 4$).

T -уровень в хризене понижен относительно S_1^* -уровня на 7500 см^{-1} , т. е. примерно так же, как в фенантрене. Анализ колебательной структуры полосы фосфоресценции в растворе октана произведен³⁵ с помощью частот $\nu_{\text{кол}} - 300$, 646 , 1230 , 1375 и 1617 см^{-1} ($\nu_{00} - 20000\text{ см}^{-1}$). Описана фосфоресценция в ЭПА при -190° . Измерения поляризационных спектров фосфоресценции⁴⁰ показали, что переход $T - S_0$ поляризован перпендикулярно плоскости молекулы и в спирте имеет $\nu_{00} \sim 19800\text{ см}^{-1}$.

ТАБЛИЦА 4

Область полосы, <i>см</i> ⁻¹	Тип по ¹⁰⁰	Тип по ⁹⁵
26000—31000	¹ <i>L</i> _{<i>b</i>}	<i>α</i>
27000—33000	¹ <i>L</i> _{<i>a</i>}	<i>ρ</i>
33000—35000 (возможно 37000)	¹ <i>B</i> _{<i>b</i>}	<i>β</i>
33000—38000	¹ <i>B</i> _{<i>a</i>}	
Три другие электронные системы полос не интер- претированы		

Спектр фосфоресценции обнаруживает определенное сходство со спектром фосфоресценции фенантрена. Частоты 300 и 375 следует отнести к неполносимметричным, а остальные — к полносимметричным колебаниям.

1,2,5,6-Дибензантрацен (XI). Симметрия C_{2h} . В спектре поглощения бензольного раствора Клар выделил три электронные полосы: α (с максимумами 3950, 3850, 3730 Å), ρ (3510, 3365, 3220 Å) и β (3000, 2900, 2770 Å).

Болотникова⁵³ проанализировала колебательную структуру длинноволновой полосы поглощения в пентане при 77° К с отнесением полосы 25441 $см^{-1}$ к 00-переходу и выделением разностей 488, 605, 691, 748, 1355, 1445 и 1586 $см^{-1}$. Полоса флуоресценции раствора при комнатной температуре состоит из трех максимумов¹¹⁷ (25400, 24000 и 22500 $см^{-1}$), при 77° К разрешается в масляных и спиртовых растворах¹¹⁸ на 13 полос, а в растворах пентана — октана разрешается на большое число узких полос с начальной $\nu_{00} \sim 25442$ $см^{-1}$. В колебательной структуре выделены разности 220, 320, 453, 495, 544, 588, 620, 721, 880, 1153, 1296, 1343, 1590 и 1765 $см^{-1}$.

В работе¹²⁰ приведены значения частот для $\nu_{S_1^* - S_0}$ и $\nu_{T - S_0}$ переходов — 25300 и 18300 $см^{-1}$ соответственно.

Заметим, что уровень S_1^* всего на 550 $см^{-1}$ лежит ниже, а уровень T даже повышается на 1500 $см^{-1}$, по сравнению с уровнями бензантрацена. Следовательно, ангулярная циклизация еще одного кольца приводит к дальнейшему сближению энергий уровней S_1^* и T . Обращает на себя внимание также большое сходство кривых поглощения бензантрацена и дибензантрацена.

1,2,7,8-Дибензтетрацен (XII). Симметрия C_{2h} . Клар выделил в спектре поглощения бензольного раствора ρ - и β -полосы, обладающие грубой колебательной структурой при комнатной температуре. Средний интервал $\nu_{кол}$ — 1400 $см^{-1}$ в ρ -полосе. Структура этой полосы очень сходна у нафтацена, бензнафтацена и дибензтетрацена. Начальная полоса ν_{00} довольно интенсивная (22851 $см^{-1}$) и имеет более высокую частоту, чем соответствующая полоса у нафтацена и бензтетрацена. Полоса флуоресценции¹¹⁷ имеет три максимума: 23000, 21500, 20100 $см^{-1}$. T -уровень расположен у 18000 $см^{-1}$, т. е. на 7300 $см^{-1}$ ниже S_1^* -уровня.

Спектр поглощения 1,2,8,9-дибензпентацена в метилнафталине напоминает спектры пентацена и бензпентацена, также являясь более коротковолновым, чем у двух последних молекул. В то же время соответствующий ему полиацен из семи бензольных ядер совершенно неустойчив. Менее изучены спектры углеводородов, у которых ангулярно конденсированы два бензольных кольца к полиаценовому звену симметрично относительно короткой оси полиацена.

1,2,7,8-Дибензнафталин (XIII) имеет весьма своеобразный спектр поглощения с 00-полосой 26874 $см^{-1}$ длинноволнового перехода, несколько более низкой, чем у хризена. T -уровень¹¹⁹ — 20200 $см^{-1}$, т. е. $\nu_{S_1^* - T} = 6700$ $см^{-1}$.

Спектр поглощения 1,2,7,8-дибензантрацена (XIV) с весьма сложной структурой начинается примерно там же ($\nu_{00} \sim 25309$), что и у 1,2,5,6-дибензантрацена. Энергия⁸⁰ $T - S_0$ -перехода порядка 17900 $см^{-1}$. Начальная полоса фосфоресценции⁷⁸ — 18 500 $см^{-1}$, т. е. T -уровень лежит на 680 $см^{-1}$ ниже, чем S_1^* -уровень (аналогично 1,2,5,6-дибензантрацену).

Спектр поглощения 1,2,9,10-дибензтетрацена (XV) в литературе не проанализирован, состоит из большого числа пиков, длинноволновые пи-

ки напоминают полосу поглощения нафтацена, начинается полосой 23115 см^{-1} , т. е. примерно там же, где начало поглощения 1,2,7,8-дибенз-антрацена.

Трифенилен. Симметрия D_{3h} . Ввиду наличия оси симметрии 3-го порядка электронные спектры трифенилена имеют некоторую специфику. В спектре поглощения имеются три полосы: 1L_b , 1L_a и 1B_a , (состояния 1B_a и 1B_b смешаны, как в бензоле и коронене⁸⁵). Электронные переходы 1L_b и 1L_a запрещены по симметрии.

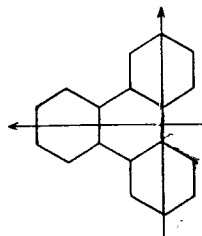
Недавно Бутларом и Гребенщиковым¹²⁰ была получена квазилинейная структура спектров $S_1^* - S_0$ и $T - S_0$ в растворах гексана и гептана при 77° К . Резонансно совпадающая в поглощении и испускании полоса 00-перехода 29138 см^{-1} оказалась очень слабой, в согласии с ожидаемым запретом по симметрии. В спектре длинноволнового поглощения выделены колебательные разности 260, 606, 740, 1026, 1160, 1336 и 1416 см^{-1} , из которых частота 1336 чаще всего встречается в комбинации с другими частотами. Спектр флуоресценции содержит более 50 узких полос, интерпретируемых с помощью основных частот 253, 616, 688, 749, 1048, 1185, 1341, 1430 и 1472 см^{-1} .

Наиболее характерной разностью является частота 1341 см^{-1} . Спектр фосфоресценции начинается слабой полосой $\nu_{00} - 23587\text{ см}^{-1}$ и имеет очень сложную структуру. Удаётся надёжно выделить лишь разности 735, 1341 и 1430 см^{-1} . Поляризационный спектр фосфоресценции имеет колебательную структуру²⁶.

1,2,3,4-Дибензантрацен. Симметрия C_{2h} . Спектр поглощения в бензоле начинается слабой α -полосой — 3750 Å (26660 см^{-1}), т. е. более коротковолновой полосой, чем у соответствующих 1,2,7,8- и 1,2,5,6-изомеров. Низший переход $S_1^* - S_0$ по энергии близок к антраценовому, но, пожалуй, характер возбуждения электронов родственен с возбуждением в хризене, 1,2,5,6- и 1,2,7,8-дибензантраценах. Полоса фосфоресценции имеет три максимума 17770, 16330 и 16180 см^{-1} ⁷⁸.

1,2,3,4-Дибензнафтацен. По мере удлинения полиаценовой части молекулы более отчетливо выступают электронные полосы, характерные для соответствующего полиацена. Длинноволновая полоса поглощения 1,2,3,4-дибензнафтацена очень сходна по структуре с полосой в нафтаcene. Это характерно и для спектра 1,2,3,4-дибензпентацена.

При конденсации к полиацену четырех бензольных ядер в спектре проявляется более сложная система полос.



4. Периконденсированные углеводороды

Периконденсированные углеводороды разумно рассматривать в определенных случаях, как результат конденсации не просто бензольных колец, но более сложных ароматических ядер.

Пирен (XVIII) (симметрия D_{2h}) можно представить в виде конденсации двух нафталиновых ядер. В спектре поглощения имеются четыре электронные полосы: 1L_b ($\nu_{00} - 26900$), $^1L_a - (29500)$, $^1B_b - (36400)$ и $^1B_a (41300\text{ см}^{-1})$. Теоретическое рассмотрение заставляет ожидать поляризацию полос 1L_b и 1B_b вдоль оси x , для 1L_a и 1B_a вдоль оси y . Измерения поляризованной флуоресценции Вильямса¹²¹ показали одинаковую поляризацию для 1L_b , 1L_a и 1B_b полос. Однако результаты поляризационных спектров Циммермана и Юопа³⁶ подтвердили предсказания

теории. Исследования структуры электронных полос содержатся в работах Шпольского с сотрудниками^{44, 45, 55, 118}. Климовой⁵⁵ выделены в поглощении три системы полос: в области 2800—2500 Å система диффузных полос, в области 3400—3800 Å система полос 2-го электронного перехода и в области 3700—3400 Å система полос низшего $S_1^* - S_0$ -перехода.

ТАБЛИЦА 5

Сопоставление основных колебательных частот (см^{-1}) молекулы пирена⁵⁵

2-го возбужденного электронного состояния		1-го возбужденного электронного состояния		Спектр флуоресценции		СКР		ИК-спектр		Тип симметрии
ν	интенсивность	ν	интенсивность	ν	интенсивность	ν	интенсивность	ν	интенсивность	
392	ср.	392	ср.	406		349	—			a_g
454	сл.	454	ср.	456	ср.	406	сл.			b_{1u}
			и.	498	ср.	—	—	456	о. сл.	b_{3u}
			ср.	559	сл.	—	—	497	ср.	
			ср.	590	сл.	558	сл.	—		a_g
			о. и.	678	сл.	591	ср.	589	сл.	
		722	ср.	736	и.	—	—	675	о. сл.	
786	сл.	782	ср.	802	и.	—	—	734	ср.	
				945	сл.	—	—	—		
				1028	сл.	—	—	945	о. сл.	
				1068	ср.	1067	сл.			a_g
		1106	о. и.	1107	и.	1108	сл.			b_{1g}
				1143	ср.	1142	ср.			a_g
1162	сл.			1183	сл.	1184	сл.			a_g
1225	сл.	1229	о. сл.	1232	ср.	—	—	1283	о. сл.	
				1240	сл.	1239	о. и.			a_g
				—	—	1308	—			
1327	ср.			1325	ср.	1327	о. сл.			a_g
				—	—	1349	сл.			b_{1g}
				1366	ср.	1369	сл.			
				1389	сл.	—	—			a_g
1393	сл.	1394	сл.	1405	о. и.	1407	о. и.			
		1468	о. сл.	1500	ср.	1500	о. сл.			
1500	ср.	1528	о. сл.	1551	ср.	1551	о. сл.			b_{1g}
				1595	ср.	1594	и.			a_g
				1631	ср.	1631	о. и.			
				—	—	2872	ср.			
				3043	сл.	3046	ср.			b_{1g}

Примечание: ср. — средняя, сл. — слабая; и. — интенсивная; о. и. — очень интенсивная, о. сл. — очень слабая.

Табл. 5, составленная по работе⁵⁵, иллюстрирует хорошее согласие значений частот, активных в электронно-колебательных полосах, и частот, полученных из колебательных спектров, инфракрасных и комбинационного рассеяния. Из табл. 4 видна также возможность интерпретации колебательных частот возбужденных состояний молекулы.

Активность частот колебаний типа b_{1g} в спектре флуоресценции была подтверждена экспериментально. Циммерман и Юоп³⁶ выделили в поляризационном спектре флуоресценции спиртового раствора при -180°

две серии взаимноперпендикулярно поляризованных полос. Главная серия начиналась с 00-полосы $\sim 26900 \text{ см}^{-1}$, а начало второй примерно на 900 см^{-1} смещено в сторону меньших частот. Эта разность близка к частоте колебания $\nu_{1g} \sim 1106 \text{ см}^{-1}$; наблюдаемое расхождение значений частот связано с недостаточным разрешением структуры спектра в спиртовом растворе.

Спектр оранжево-красной флуоресценции растворов расположен в области $16900\text{—}15250 \text{ см}^{-1}$. Наилучшее разрешение структуры спектра флуоресценции, интерпретируемой с помощью частот 404, 1232 и 1406 см^{-1} , получено при низких температурах в растворе гексана^{44,45,55}. Триплетный уровень в молекуле пирена лежит на $10\,000 \text{ см}^{-1}$ ниже, чем S_1^* -уровень ($\nu_{S_1^*-S_0} \sim 26837 \text{ см}^{-1}$), т. е. разность частот $\nu_{S_1^*-T}$ в нем той же величины, что и

в полиаценах. В этом факте находит подтверждение высказанное нами представление о конденсации нафталиновых колец. Отметим также и другой любопытный факт: частоты 00-полос 1L_b и 1L_a в пирене понижены по сравнению с соответствующими полосами нафталина примерно одинаково ($\Delta\nu^1L_b = 31750 - 26837 = 4913 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu^1L_a = 34500 - 29500 = 5000 \text{ см}^{-1}$). Примерно такой же величины эффект понижения ν_{00} -полос мы отмечали при удлинении полиаценов.

1,2-Бензпирен (XIX) (симметрия C_{2v}). Спектр поглощения по виду и положению довольно сходен со спектром пирена. Растворы обладают фиолетовой флуоресценцией, полоса которой простирается от 3750 до 4500 Å . При 77° К спектр флуоресценции разрешается в спирте на 10 полос, а в гексане на ~ 100 полос. Сравнительно слабая начальная полоса флуоресценции $\nu_{00} = 26570 \text{ см}^{-1}$ всего на 300 см^{-1} смещена в красную область по сравнению с таковой в пирене. Шпольским с сотрудниками⁴⁶ дан подробный анализ спектров флуоресценции и фосфоресценции в гексане при 77 и 4° К . В полосе флуоресценции выделены 32 частоты, из которых наиболее активны $1254, 1339, 1415$ и 1444 см^{-1} , отнесенные к полносимметричным колебаниям, а также 772 и 780 см^{-1} — неполносимметричных колебаний. Первые четыре частоты интенсивны лишь в комбинации с двумя последними частотами. Начальная полоса фосфоресценции $\nu_{00} = 18630 \text{ см}^{-1}$ интенсивна и отстоит от полосы ν_{00} флуоресценции на 7940 см^{-1} в сторону меньших частот, т. е. в 1,2-бензпирене разность $\nu_{S_1^*-T}$

уменьшена по сравнению с таковой в пирене. В полосе фосфоресценции, простирающейся в области $5330\text{—}6700 \text{ Å}$, выделены колебательные частоты $343, 383, 456, 649, 1090, 1150, 1255, 1262, 1339, 1415$ и 1444 см^{-1} . Спектры поглощения углеводов, состоящих из полиаценовой группы, присоединенной к пиреновому ядру в положениях 1,2, можно представить в виде наложения кривых поглощения пирена и соответствующего полиацена. Так, длинноволновая полоса поглощения нафто-(2',3',1,2)-пирена по положению и колебательной структуре очень напоминает P -полосу антрацена. Вторая очень интенсивная полоса совпадает с интенсивной β -полосой пирена, а третья сильная полоса — с β -полосой антрацена. Аналогично спектр поглощения 5,6; 15,16-дибензпентацена можно представить как суперпозицию тетраценовых и пиреновых полос.

3,4-Бензпирен (XX). Симметрия C_{1h} . Присоединение бензольного ядра к пирену в положениях-3,4 приводит к более существенному изменению спектра поглощения, нежели в 1,2-бензпирене. Спектр поглощения начинается более интенсивной и более длинноволновой полосой — 4030 Å .

Спектр яркой флуоресценции в растворах спирта и парафинового масла состоит¹²² из широких полос с интервалом 1390 см^{-1} между ними.

В растворах гексана — октана при 77° К эти полосы разрешаются в мультиплеты с узкими полосами⁴⁴. Шпольский и Климова⁴⁷ детально проанализировали структуру полосы флуоресценции в гептане и других *n*-парафинах при 20 и 4° К. Интенсивная компонента чистоэлектронного мультиплетта — 4023 Å (24847 см^{-1}), активные в спектре колебательные частоты — 218, 335, 455, 613, 635, 853, 1111, 1163, 1237, 1345, 1389, 1417, 1586 и 1636 см^{-1} . Наиболее активно проявляются прогрессии частоты 1389 см^{-1} , придающие спектру характерную периодичность. Она, по-видимому, связана с тем же типом скелетного колебания, что и частота 1406 см^{-1} в пирене. Спектр фосфоресценции, начинающийся полосой ν_{00} — 14670 см^{-1} , описан Мюзлем и Юбер-Абаром¹¹⁹. Они нашли в нем колебательные частоты 335 и 1237 см^{-1} . Присоединение к пирену бензольного ядра в положение 3,4 приводит к одинаковому понижению энергий $\nu_{S_1^* - S_0}$ и $\nu_{T - S_0}$ на 2000 см^{-1} . Любопытно, что значения частот

этих переходов в 3,4-бензпирене совпадают с соответствующими частотами антрацена, хотя у первого на два бензольных ядра больше.

1,2; 4,5- или 3,4; 6,7-Дибензпирен (XXI). Симметрия C_{1h} . Спектр поглощения начинается полосой 4280 Å и сходен со спектром 3,4-бензпирена, отличаясь большим числом промеренных слабых длинноволновых α -полос. Хотя и создается впечатление, что спектр поглощения начинается с большей длины волны, чем у 3,4-бензпирена, в действительности, как это следует из чистоэлектронных полос флуоресценции, они начинаются в одной области. Квазилинейный спектр флуоресценции (3900—4300 Å) в *n*-парафинах при 77, 20 и 4° К получен и проанализирован Шпольским и Климовой^{49, 56}. Наиболее интенсивный компонент чистоэлектронного мультиплетта в октане 25250 см^{-1} . В колебательной структуре выделено 16 частот. Большинство основных частот совпадает с частотами, активными в спектре флуоресценции 3,4-бензпирена, что, частично, вытекает из соображений симметрии (обе молекулы имеют один тип симметрии). Присоединение к 3,4-бензпирену кольца 6,7 приводит к повышению частоты $\nu_{S_1^* - S_0}$ на ~400 см^{-1} . К сожалению, отсутствуют дан-

ные по положению триплетного уровня рассматриваемой молекулы. По нашим представлениям, разность $\nu_{S_1^* - T}$ должна уменьшаться аналогич-

но тому, как это наблюдается при переходе от пирена к 1,2-бензпирену; *T*-уровень следует ожидать в области 17000 см^{-1} .

Это предположение подтверждается при рассмотрении спектров 3-метил-4,5-этилен-3,4,6,7-дибензпирена (XXII), который представляет собой алкилпроизводное предыдущего углеводорода. Структура длинноволновой полосы поглощения и полос люминесценции при 77° К в растворе октана рассмотрена Хесиной^{59, 60}. Естественно, что насыщенное пятичленное кольцо и метильная группа приводят к небольшому длинноволновому смещению 00-полосы $\nu_{S_1^* - S_0}$ — 3988 Å — 25065 см^{-1} по сравнению

с 3,4; 6,7-дибензпиреном. В полосе поглощения выделены колебательные частоты 245, 270, 385, 440, 600, 635, 850, 1236 и 1415 см^{-1} .

В полосе флуоресценции — 251 (и.), 312 (ср.), 410 (ср.), 445 (и.), 602 (и.), 635 (и.) 854 (и.), 1236 (и.), 1354 (и.), 1415 (и.) и 1633 (и.). (Выделенные частоты близки по значениям к интенсивным частотам 3,4; 6,7-дибензпирена.) Спектр фосфоресценции смещен на 8600 см^{-1} в сторону меньших частот. Он начинается интенсивной полосой 6081 Å — 16450 см^{-1} и содержит разности 312 и 602 см^{-1} , т. е. находится в области предполагаемой нами для фосфоресценции 3,4; 6,7-дибензпирена. Сходными спектральными характеристиками должно обладать и другое про-

изводное пирена 1,2,3,4-дизбензпирен (XXIII), являющийся близким изомером 3,4; 6,7-дизбензпирена.

3,4-Нафто-6,7-бензпирен (XXV). Замена в 3,4; 6,7-дизбензпирене бензольного ядра на нафталиновое в положении 3,4 приводит к снижению частоты низшего $S_1^* \rightarrow S_0$ -перехода до 23900 см^{-1} . Хесина⁶⁰ описала структурные спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции гексанового раствора при 77° К . Спектр поглощения проанализирован от полосы $\nu_{00} = 23917\text{ см}^{-1}$ с помощью частот: 190, 315, 471, 540, 745, 770, 990, 1370, 1430 и 1580 см^{-1} , а спектр флуоресценции — 205, 280, 315, 160, 635, 745, 785, 1340, 1440 и 1624 см^{-1} . (Выделенные частоты активны и в спектре фосфоресценции.)

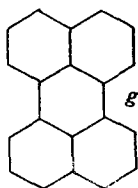
3,4,5; 6,7-Трибензпирен. Частоты $S_1^* \rightarrow S_0$ - и $T \rightarrow S_0$ -переходов в этой молекуле близки к соответствующим частотам 3-метил-4,5-этилен-3,4; 6,7-дизбензпирене. Полоса флуоресценции, расположенная в области $3950\text{--}5000\text{ Å}$, разрешается при 77° К в октано на множество узких полос⁶⁰, интерпретируемых частотами 286, 387, 415, 500, 690, 1267, 1311, 1410 и 1634 см^{-1} . (Выделенные частоты активны в спектре фосфоресценции.) Начальная полоса фосфоресценции 16386 см^{-1} отстоит от начальной полосы флуоресценции (25258 см^{-1}) на 8872 см^{-1} . В спектре длинноволнового поглощения выделены⁵⁹ частоты 283, 385, 411, 620 и 645 см^{-1} .

3,4; 8,9-Дизбензпирен (XXVI). Симметрия C_{2h} . Спектр поглощения раствора начинается у 4510 Å полосой средней интенсивности (p -полоса по Клару), вторая полоса простирается от 3135 до 2400 Å . Шпольским и Климовой^{49, 56} проанализирована структура полос в растворах n -парафинов при 20 и 4° К . В области второго перехода обнаружено шесть широких полос ($3160\text{--}2900\text{ Å}$). Длинноволновая полоса поглощения с $\nu_{00} = \sim 22465\text{ см}^{-1}$ интерпретирована с помощью 17 частот, совпадающих по значению с частотами, активными в спектре флуоресценции. Спектр флуоресценции интерпретирован с помощью 19 частот: 265 (о. и.), 419 (сл.), 508 (сл.), 647 (ср.), 783 (о. сл.), 1096 (сл.), 1162 (ср.), 1198 (и.), 1241 (о. и.), 1276 (и.), 1332 (сл.), 1341 (сл.), 1359 (о. сл.), 1386 (и.) и 1436 (и.), 1567 (ср.) и 1632 (сл.). Спектр фосфоресценции смещен по отношению к флуоресценции на 10425 см^{-1} в сторону меньших частот. Мюэль и Юбер-Абар¹¹⁹ приводят положение 00 -полосы фосфоресценции 12040 см^{-1} в толуоле и колебательные разности 280, 1400, 2610 см^{-1} . Молекулу 3,4; 8,9-дизбензпирена можно рассматривать так же, как и молекулу антантрена, как конденсированную из двух антраценовых колец. При этом сохраняется большая разность энергии между уровнями S и T , а значения частот переходов $S_1^* \rightarrow S_0$ и $T \rightarrow S_0$ близки к соответствующим в антантрене, $\nu_{S_1^* \rightarrow S_0}$ понижено примерно на 3800 см^{-1} по сравнению с антраценом и на $\sim 2400\text{ см}^{-1}$ с 3,4-бензпиреном.

Спектры поглощения других производных пирена, описанные в серии работ Клара⁷⁴⁻⁷⁷, меняются сложным образом в зависимости от числа и положений конденсированных бензольных ядер.

Антантрен (XXVII). Симметрия C_{2h} . Молекулу можно рассматривать как результат линейной циклизации нафталиновых или антраценовых ядер. Спектр поглощения содержит три интенсивные системы полос: p -, β - и β' -, по Клару, начинаясь у 4330 Å (23100 см^{-1}). При комнатной температуре¹¹⁷ полоса флуоресценции имеет два максимума: 23250 и 21900 см^{-1} ($\Delta\nu = 1350$). В спектре фосфоресценции выделено 5 полос. Начальная — 11850 см^{-1} , другие отстоят от нее на 360, 740, 1430 и 1650 см^{-1} соответственно¹¹⁹. Разность энергий и уровней равна 11400 см^{-1} , т. е. того же порядка, что и в полиаценах.

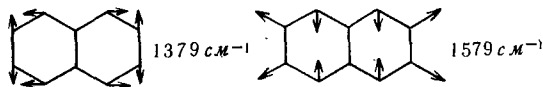
Другой способ конденсации ароматических колец имеет место в пиреновом ряду.



Перилен. Симметрия D_{2h} . Перилен легко получается из нафталина⁷³ в результате пери-конденсации нафталиновых ядер. При этом сохраняется нафталиновое π -электронное сопряжение в ядрах, так как связи g по длине приближаются к одинарным. Однако абсорбционные свойства существенно меняются. Частота $S_1^* - S_0$ перехода в перилене лежит на 9000 см^{-1} ниже, чем в нафталине, т. е. величина снижения более значительная, чем при переходе от нафталина к пирену. Спектр поглощения характеризуется четырьмя полосами: p -, α -, α' -, и β -, по Клару, с частотами 00-переходов 22700 , 29500 , 34300 и 39600 см^{-1} для спиртового раствора³⁶ при -180° (по Клару⁷³ 22800 , 29600 , 34300 и 39000 см^{-1}). Платт⁸⁴ рассмотрел теоретически электронные состояния перилена. По его расчетам энергии переходов получились отличные от экспериментальных, с одинаковой поляризацией первых трех переходов.

Поляризационные измерения Вильямса¹²¹, Циммермана и Юопа³⁶ показали, что переходы 22800 и 39900 см^{-1} поляризованы взаимноперпендикулярно. Хохитрассер¹²³ пришел к заключению, что длинноволновый переход поляризован вдоль длинной оси. Квази-линейная структура полос длинноволнового поглощения и флуоресценции (связанных с переходом $A_{1g} - B_{2u}$) в растворе гексана при 77°K описана Шпольским и Персоновым^{48, 58}. (Спектр флуоресценции в тех же условиях был получен ранее Боуэном и Брокхерстом⁷⁰.)

Наиболее интенсивна в мультиплете чистоэлектронной полосы флуоресценции компонента 4454 Å (22445 см^{-1}). Полоса поглощения проанализирована с помощью частот 356 , 420 , 548 , 1290 , 1402 и 1604 см^{-1} , а полоса флуоресценции — частотами 358 , 430 , 550 , 1298 , 1375 и 1578 см^{-1} . При анализе спектров Персонов^{48, 57} обратил внимание на совпадение значений частот полносимметричных колебаний, активных в спектрах флуоресценции нафталина и перилена: 1379 и 1579 см^{-1} . В случае нафталина эти частоты связываются со скелетными колебаниями:



Согласно расчету⁸⁰ триплетный уровень, вернее частота перехода $T - S_0$ лежит в области 12600 см^{-1} . Разность между $\nu_{S_1^* - S_0}$ и $\nu_{T_1 - S_0}$ составляет 10100 см^{-1} , т. е. той же величины, что и в линейных полиаценах. Это хорошо согласуется с представлением перилена как результата пери-конденсации двух нафталинов.

1,12-Бензперилен (XXXIV). (Симметрия C_{2v} .) Обладая промежуточной структурой (между периленом и короненом) по спектральным характеристикам 1,12-бензперилен существенно отличается от этих углеводородов. Казалось бы присоединение бензольного кольца к перилену должно было более всего bathochромно сместить p -полосу. Однако, хотя спектр поглощения начинается $\lambda_{00} 4065\text{ Å}$, т. е. в более длинноволновой части, чем у перилена, это поглощение связывается со слабой α -полосой ($\lg \epsilon 2,7$)⁷³. Более интенсивная p -полоса ($\lg \epsilon 4-4,5$) расположена в области $3900-3300\text{ Å}$ и, наконец, самая интенсивная β -полоса в области 3000 Å . Гангули и Меккерей¹²⁴ измерили поляризацию полос поглощения в монокристалле. Ими показано, что p -полоса имеет поляризацию вдоль длинной оси молекулы y . Для α -полосы получено отношение $I_b/I_a = 1,04$, тогда как теоретически ожидалось при поляризации вдоль оси отношение $0,015$. Тем не менее электронный переход длинноволновой полосы поля-

ризован, по-видимому, вдоль оси x , а расхождение связано с тем, что структура полосы не разрешена, и в ней смешаны колебательные полосы, поляризованные взаимно перпендикулярно, как это имеет место в спектре поглощения фенантрена⁷¹, обладающего той же симметрией, что и 1,12-бензперилена. Персонову⁵⁸ удалось разрешить и частично интерпретировать сложную колебательную структуру спектра длинноволнового поглощения, флуоресценции и фосфоресценции в растворах парафинов при 77° К. 00-полоса флуоресценции в гексане 4060 Å (24625 см^{-1}) довольно интенсивная. Коротковолновый дублет 16258/16228 см^{-1} фосфоресценции отстоит от полосы ν_{00} флуоресценции на 8400 см^{-1} . Уменьшение $\nu_{S_1^*} - T$ по сравнению с периленом и проявление в качестве длинноволновой α -полосы дополнительно указывает на общие спектральные особенности молекулы 1,12-бензперилена и фенантрена; 1,12-бензперилена можно рассматривать как сдвоенный фенантрен. Это сдвоение сопровождается понижением частот переходов $S_1^* - S_0$ и $T - S_0$ на 4200 и 5350 см^{-1} соответственно.

Сравнение 1,12-бензперилена с фенантреном позволяет понять отличие его спектров от спектров перилена, который обладает особенностями электронных состояний того же характера, что и полиацены.

Терилена (XXIX). Симметрия D_{2h} . Пери-конденсация трех нафталиновых ядер приводит к сдвигу начала спектра поглощения в более длинноволновую область. Начальная полоса 5300 Å — 18860 см^{-1} лежит на 4000 см^{-1} ниже, чем у перилена.

1,2-Бензперилена. Кривая поглощения сходна с кривой перилена, но смещена в длинноволновую область (начальная полоса 5140 Å). Аналогичная картина имеет место в 1,2; 7,8-дибензперилена. Начало спектра поглощения лежит в еще более длинноволновой области (λ_{00} 5460 Å). Спектр 1,2; 11,12-дибензперилена характеризуется еще большим сдвигом. Начальная полоса поглощения 5580 Å (17920 см^{-1}).

В *т-Нафтодиантрена* (XXX) два антрильных ядра связаны тремя связями по пери-положениям. Длинноволновая полоса поглощения расположена у 6625 Å (15090 см^{-1}). Частота $S_1^* - S_0$ -перехода снижена на 10 000 см^{-1} по сравнению с антраценом, т. е. на ту же величину, как при переходе от нафталина к перилена.

В *1,14-бизантене* (XXXV) начальная полоса λ_{00} — 6350 (15740 см^{-1}) на 700 см^{-1} выше, чем в *т-нафтодиантрена*. Повышение частоты $\nu_{S_1^* - S_0}$,

аналогично повышению в спектрах пары: перилена — 1,12-бензперилена.

Коронена (XXXVII). Молекула обладает той же симметрией D_{6h} , что и молекула бензола. Это предопределяет ряд их общих спектральных свойств. В спектре поглощения выделены три полосы: 1L_b , 1L_a и $^1B_{ab}$. Расчет показал, что переходы $A^1 - ^1L_b$ и $A^1 - ^1L_a$ запрещены по симметрии, а $A^1 - ^1B_{ab}$ — разрешен. Менцель и Циммерман³⁸ дали колебательный анализ полос поглощения и люминесценции раствора коронена в смеси тетрагидрофуран — спирт — эфир (11 : 14 : 1) при 90° К. Структура полосы $^1B_{ab}$ (ν_{00} — 32900 см^{-1}) проанализирована с помощью разностей 500, 1400 и 1700 см^{-1} , причем вторая частота образует основную прогрессию. В полосе 1L_a (простирающейся от 28850 до 32400 см^{-1}) выделены разности 500, 1000, 1200, 1350 и 1500 см^{-1} , из них две последние образуют прогрессии. Полоса 1L_b с ν_{00} — 23 500 см^{-1} интерпретирована частотами 350, 650, 1250, 1350, 1450 и 1600 см^{-1} . Прогрессии определяются частотами 1350 и 1600 см^{-1} . Показано также, что в спектре проявляются полосы поглощения 1,12-бензперилена, который обычно присутствует как примесь в коронене. Боуэн и Брокхерст получили квазилинейчатую структуру спектров люминесценции коронена в гексане при

77° К, также обнаружив присутствие полос флуоресценции примесей 1,12-бензперилена⁷⁰, Шпольский, Гирджияускайте и Климова⁴⁴ дали подробный колебательный анализ спектра флуоресценции коронена, состоящего в гексане при 77° К из резких дублетов с начальной частоты «дыхания» бензольного кольца 992 см^{-1} и валентного симметричного колебания С—Н-связей 3070 см^{-1} . Сидман¹²⁵ проанализировал спектр флуоресценции в гексане при -180° и отнес частоты 320 и 1400 см^{-1} к колебаниям симметрии e_g^+ . Менцель и Циммерман³⁸ интерпретировали спектр флуоресценции, состоящий из 24 полос с начальной полосой 23500 см^{-1} , частотами 350, 650, 1000, 1250, 1450 и 1600 см^{-1} . Они получили постоянное значение поляризации вдоль всего спектра флуоресценции.

Спектр фосфоресценции был изучен в кристаллическом состоянии при 77° К Кларом и Цандером⁷⁸; в смеси пропилового эфира—изопентана при 90° К (ν_{00} 19 410 см^{-1}) Чекаллой и Магером¹⁰³; в гексане и гептане при 77° К (ν_{00} — 19 375 см^{-1}) Шпольским и Климовой⁵⁰; в спирте при 90° К (ν_{00} — 19 400) Дерром и Кроппером⁴¹. Детальный анализ структуры с наилучшим разрешением спектра⁵⁰ позволил выделить основные частоты 120, 365, 850, 1157, 1226, 1350, 1405, 1435, 1618, 1630 см^{-1} . В поляризационном спектре фосфоресценции наблюдается сильное изменение поляризации вдоль спектра⁴⁰, свидетельствующее о проявлении неполносимметричных колебаний, частоты которых, однако, не выделены. Следует отметить, что в смешанном кристалле с пергидрокороном для коронена наблюдалась^{23,126} помимо фосфоресценции замедленная флуоресценция, обусловленная возвращением молекул из T в S_1^* -состояние с последующим высвечиванием $S_1^* \rightarrow S_0$. Цандер обнаружил, что с повышением температуры относительная интенсивность $T \rightarrow S_0$ испускания падает, а замедленной флуоресценции — возрастает¹²⁷. Пока коронен — единственный из углеводов, для которого удалось наблюдать замедленную флуоресценцию. Это связано с тем, что в коронене наименьшая разность энергий между S_1^* и T -состояниями: $\nu_{S_1^*-T} = 4100 \text{ см}^{-1}$. Столь значительное уменьшение $\nu_{S_1^*-T}$ связано с тем, что

в этой молекуле ангулярная циклизация бензольных ядер доходит до цикла.

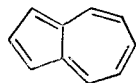
На примере молекул флуорена и флуорентана рассмотрим особенности спектров конденсированных углеводов, содержащих пятичленный цикл.

Флуорен (XXXIX). Симметрия C_{2v} . Молекула обладает π -электронной системой дифенильного ядра, где мостик — CH_2 — оказывает влияние на энергию электронных переходов как алкильный заместитель. Длинноволновый $S_1^* \rightarrow S_0$ переход в ней поляризован, как и в молекуле дифенила, вдоль связи С—С, соединяющей бензольные кольца¹²⁸. Имеются работы с анализом колебательной структуры длинноволновой полосы поглощения флуорена в кристаллическом состоянии^{61, 128} и в замороженных растворах⁶¹. Резонансная в поглощении и флуоресценции полоса — 33 160 см^{-1} (в гептане). Описан также структурный спектр флуоресценции кристаллов; при этом в¹²⁸ было показано, что частоты 404 и 564 см^{-1} дают начало интенсивным прогрессиям полос полносимметричных колебаний, с поляризацией вдоль короткой оси молекулы. Авторы⁶¹ описали также структурные спектры флуоресценции и фосфоресценции гептанового раствора при 77° К. Описана⁶⁹ структура полосы фосфоресценции циклогексанового раствора. Чистозлектронная полоса фосфоресценции — 23 786 см^{-1} лежит на 9374 см^{-1} ниже начальной полосы флуоресценции.

Флуорантен (XXXVIII). Квази-линейные спектры люминесценции получены Вальдман и Шереметьевым¹²⁹ при 77° К в гептане. В полосе

голубой флуоресценции с $\nu_{00} = 24521 \text{ см}^{-1}$ выделены колебательные частоты 226, 343, 556, 792, 908 и 1614 см^{-1} . Спектр оранжево-красной флуоресценции начинается полосой 18416 см^{-1} и содержит частоты 343, 556, 792, 1175, 1310, 1420 и 1614 см^{-1} . Разность в положениях S_1^* и T уровней равна 6105 см^{-1} , т. е. при циклизации бензольных колец вокруг пятичленного цикла она уменьшается аналогично тому, как это наблюдается при циклизации по бензольному ядру (трифенилен, коронен). И, наконец, упомянем исследования структурных спектров азулена, состоящего из двух конденсированных колец: 5-членного и 7-членного.

Углеводород азулен обладает необычными свойствами: будучи окрашенным, он обнаруживает ультрафиолетовую флуоресценцию^{130–133}. Показано, что флуоресценция обусловлена испусканием со второго возбужденного синглетного уровня, тогда как возбуждение в первой полосе поглощения не вызывает люминесценции¹³⁰. Рузевич¹³³ получил хорошее разрешение колебательной структуры полосы флуоресценции в растворе гексана при 77° K .



* * *

Остановимся теперь на эмпирических закономерностях, существующих между положением электронных полос и их строением. Увеличение π -электронной системы в ряду полиаценов: нафталин, антрацен, пентацен, гексацен приводит к монотонному понижению энергий длинноволнового $S_1^* - S_0$ и $T - S_0$ переходов соответственно на 5500 (6370 для ν_{T-S_0}), 5080 (4430), 4000 (2500) и 3000 см^{-1} . Как будет видно из дальнейшего рассмотрения, величина понижения частот $\nu_{S_1^*-S_0}^*$ и ν_{T-S_0} , приходящаяся на одно

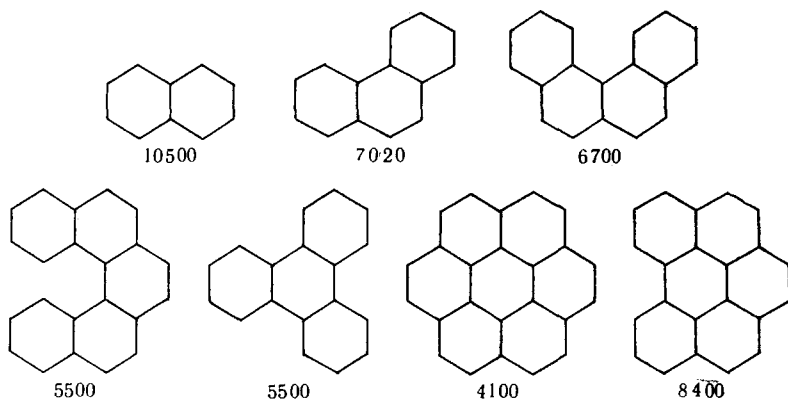
бензольное ядро, в случае полиаценов имеет наибольшее значение. (Для начальных членов составляет в среднем 5000 см^{-1} .) Все полиацены, начиная с антрацена, имеют так называемую p -полосу, грубая колебательная структура которой очень сходна. Это сходство определяется доминированием прогрессии одной из частот в области 1400 см^{-1} . Увеличение конденсированных ядер в полиаценах очень мало сказывается на разности в положениях S_1^* - и T -уровней, составляя величину порядка $10\,000 \text{ см}^{-1}$ (табл. 3). Аналогичными спектральными особенностями обладают молекулы, которые можно представить как результат конденсации более сложных ароматических ядер. Так, молекула пирена получается при линейной конденсации двух нафталиновых ядер, молекула антантрена — двух антраценовых или трех нафталиновых ядер, молекула 1,12-бензперилена — двух молекул фенантрена. Энергии $S_1^* - S_0$ - и $T - S_0$ -переходов в спектрах пар соединений: нафталин — пирен, антантрен — антрацен, 1,12-бензперилена — фенантрен различаются соответственно на 4900 ($\Delta\nu$ для $T - S_0 = 4400$), 3000 (3000) и $4200 (5550) \text{ см}^{-1}$. Таким образом, при конденсации более сложных ароматических ядер имеет место понижение частот электронных полос примерно такой же величины, что и в полиаценах, хотя число бензольных ядер в молекуле при этом увеличивается более, чем на единицу. Разность частот $\nu_{S_1^*-S_0}^*$ и ν_{T-S_0} при

такой конденсации также практически сохраняется. (В пирене и антантрена $\nu_{S_1^*-T}^*$ равно 9900 и 11400 см^{-1} соответственно.) При пери-конденсации

нафтильных и антрильных ядер по типу периленов имеет место более сильное понижение частот длинноволновых полос, чем в случае пиренов. Однако это понижение в расчете на одно кольцо меньше, чем в ряду полиаценов. И опять наблюдается сохранение разности частот между $\nu_{S_1^*-S_0}^*$ и ν_{T-S_0} .

(в перилене $\nu_{S_1^*-T}^* = 10\,000\text{ см}^{-1}$). При сопряжении π -электронных групп в открытой цепи (полифенилы, дифенилполиены) эффект понижения частоты $\nu_{S_1^*-S_0}^*$ на звено сопряжения примерно в два раза меньше, чем в полиаценах. Из указанных классов соединений фосфоресценция наблюдалась лишь для дифенила, у которого разность $\nu_{S_1^*-T}^*$ составляет $10\,000\text{ см}^{-1}$.

Иной характер спектральных изменений наблюдается для ангулярно конденсированных углеводородов. Конденсация к молекуле полиацена бензольного ядра в положении 1,2 приводит к существенно меньшему смещению длинноволнового начала спектра поглощения. При этом α -полосы смещаются даже больше, чем p -полосы (которые в ряде бензполиаценов сохраняют положение). Это приводит к тому, что в некоторых бензполиаценах длинноволновой полосой становится α -полоса, тогда как у соответствующего полиацена таковой является p -полоса. В бензполиаценах с длинной полиаценовой частью этого сдвига оказывается недостаточным, и p -полоса, остающаяся длинноволновой, очень сходна с p -полосой полиацена. Далее, ангулярная конденсация приводит к уменьшению разности в положении S_1^* и T -уровней, у фенантрена сокращается до 7080 , у бензантрацена до 9500 см^{-1} . Ангулярная конденсация двух и более бензольных ядер к крайним ядрам полиаценов усиливает тенденции, отмеченные для монобензполиаценов. При этом в 3,4-бензфенантрене разность уменьшается до 6700 , у трифенилена до 5500 см^{-1} . Максимальная степень ангулярной циклизации осуществляется в коронене, для которого одновременно характерна минимальная разность $\nu_{S_1^*-T}^* = 4100\text{ см}^{-1}$. Сокращение разности $\nu_{S_1^*-T}^*$ наглядно иллюстрируется рядом:



Подчеркнем, что 1,12-бензперилен не включается в этот ряд, поскольку он представляется нам как результат линейной конденсации двух фенантронов.

По существу этот ряд охватывает весь интервал значений $\nu_{S_1^*-T}^*$, которые могут встречаться в ароматических углеводородах (от $12\,000$ до 4000 см^{-1}). Обнаруженная закономерность относительного положения уровней S_1^* и T , в зависимости от строения π -электронной системы молекулы, позволяет предсказывать область, в которой следует ожидать спектр фосфоресценции молекул ароматических углеводородов, при наличии спектра поглощения или спектра флуоресценции. Знание положения S - и T -уровней, спектров поглощения и люминесценции ароматических углеводородов в зависимости от строения важно для многих вопро-

сов. Известно, что многие из них проявляют фотохимическую активность, в частности способны к фотоокислению. Большинство реакций идет через метастабильное триплетное состояние. Цандер¹³⁴ отметил, что углеводород становится все более неустойчивым по мере понижения энергии триплетного уровня. Пентацен и гексацен реагируют почти как свободные радикалы. Гексацен легко окисляется и моментально реагирует, обесцвечиваясь, с малеиновым ангидридом. Октацен и нонацен являются, по-видимому, истинными бирадикалами. Повышение относительного положения T -уровня в ангулярно конденсированных углеводородах объясняет их большую устойчивость по сравнению с аценами, содержащими такое же количество бензольных ядер. При фотооблучении ряд углеводов образует в присутствии кислорода фотооксиды. На примере известного фотоокисления растворов антрацена было показано, что образование фотооксида идет с участием T -состояния антрацена¹³⁵. В связи с имеющимися в литературе указаниями о перспективности использования T -состояний органических молекул для получения систем, пригодных для квантовых генераторов света^{136, 137}, уместно оценить возможности для случая ароматических углеводов. Последние оказываются малоудачными в этом отношении. Фосфоресценция всех изученных углеводов характеризуется временами высвечивания от 0,1 до нескольких секунд. Большинство из них обладает полосами триплет-триплетного поглощения, перекрывающими спектр поглощения $S_1^* \rightarrow S_0$ -переходов. Выход фосфоресценции у них не более половины выхода люминесценции. И, наконец, большие стоксовы потери при возбуждении.

Многие ароматические углеводороды характеризуются канцерогенными свойствами, которые первоначально пытались связать с люминесцентной способностью, а впоследствии с положением уровней. В работах Мюэля и Юбера-Абара показано¹¹⁹, что не имеется однозначной корреляции между положением T -уровня и канцерогенной активностью ароматических углеводов. Предпринимались также попытки связать канцерогенное действие с электронно-донорными или электронно-акцепторными свойствами молекул¹³⁸, и также не было обнаружено существенно определенной зависимости. По-видимому, это свойство молекул не определяется одним параметром молекул, а какой-то их комбинацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., ГИТТЛ, 1948.
2. М. А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962.
3. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949.
4. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949.
5. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, Изд. АН СССР, М., 1947.
6. Н. Н. Yaffe, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, N. Y.—London, 1962.
7. H. Sponer, E. Teller, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules. Rev. Mod. Phys., **13**, 76 (1941).
8. В. Хейне, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963.
9. С. Багавантам, Т. Венкатарайду, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, ИЛ, 1959.
10. Б. А. Тавгер, Оптика и спектроск., **15**, 561 (1963).
11. А. В. Карякин, В. Н. Дуженков, Усп. химии, **31**, 1511 (1960).
12. А. Н. Теренин, ЖФХ, **18**, 1 (1944).
13. G. N. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944); **67**, 994 (1945).
14. G. N. Lewis, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1232 (1945); G. N. Lewis, M. Calvin, M. Kasha, J. Chem. Phys., **17**, 804 (1949).
15. D. F. Evans, Nature, **176**, 777 (1955).
16. C. A. Hutchison, B. W. Mangum, J. Chem. Phys., **29**, 952 (1958).
17. J. H. Waals, M. S. Groot, Mol. Phys., **3**, 190 (1960); **2**, 333 (1959).
18. А. К. Пискунов, Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, В. И. Муромцев, Г. А. Озерова, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 634 (1963).

19. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, *Phys. Ztschr. Sow.*, **9**, 34, 48 (1936).
20. А. Ф. Прихотько, *Оптика и спектроск.*, **3**, 484 (1957).
21. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1668 (1954); **24**, 1 (1956).
22. D. S. McClure, Там же, **25**, 481 (1956).
23. J. W. Sidman, *Phys. Rev.*, **102**, 96 (1956).
24. J. W. Sidman, *J. Chem. Phys.*, **25**, 115 (1956).
25. J. W. Sidman, Там же, **25**, 122 (1956).
26. P. Pestel, *Ann. Phys.*, **10**, 128 (1955).
27. B. Stevens, *Spectrochimica Acta*, **18**, 439 (1962).
28. Th. Förster, K. Kasper, *Ztschr. Phys. Chem.*, **1**, 275 (1954).
29. Th. Förster, K. Kasper, *Ztschr. Electrochem.*, **59**, 977 (1955).
30. E. Döller, Th. Förster, *Ztschr. Phys. Chem.*, **34**, 132 (1962).
31. Th. Förster, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 73 (1963).
32. H. Zimmerman, N. Yoop, *Ztschr. Electrochem.*, **64**, 1215 (1960).
33. H. Zimmerman, N. Yoop, Там же, **64**, 1219 (1960).
34. H. Zimmerman, N. Yoop, Там же, **65**, 61 (1961).
35. H. Zimmerman, N. Yoop, Там же, **65**, 66 (1961).
36. H. Zimmerman, N. Yoop, Там же, **65**, 138 (1961).
37. H. Zimmerman, N. Yoop, Там же, **67**, 342 (1962).
38. N. Mentzel, N. Zimmerman, *Ber. Bunsen ges. phys. chem.*, **67**, 582 (1963).
39. H. Cropper, F. Dörr, Там же, **67**, 46 (1963).
40. F. Dörr, H. Cropper, Там же, **67**, 193 (1963).
41. R. Müller, F. Dörr, *Ztschr. Electrochem.*, **63**, 1150 (1959).
42. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, *ДАН*, **87**, 935 (1952).
43. Э. В. Шпольский, *Усп. физ. наук*, **80**, 255 (1963); **71**, 215 (1960); **68**, 51 (1959).
44. Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, Л. А. Климова, *Материалы X Всес. совещ. по спектроск.*, Львов, 1957, т. I, стр. 24.
45. Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, *Оптика и спектроск.*, **4**, 20 (1958).
46. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Р. И. Персонов, Там же, **13**, 341 (1962).
47. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Там же, **13**, 174 (1962).
48. Э. В. Шпольский, Р. И. Персонов, Там же, **8**, 328 (1960).
49. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, *Сб. Физ. проблемы спектроскопии*, **1**, 209 (1962).
50. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **23**, 23 (1959).
51. Т. Н. Болотникова, *Оптика и спектроск.*, **7**, 44, 217 (1959).
52. Т. Н. Болотникова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **23**, 29 (1959).
53. Т. Н. Болотникова, *Канд. диссертация*, МГПИ им. Ленина, 1959.
54. Э. А. Гирджияускайте, *Канд. диссертация*, МГПИ им. Ленина, 1958.
55. Л. А. Климова, *Оптика и спектроск.*, **15**, 344 (1963).
56. Л. А. Климова, *Канд. диссертация*, МГПИ им. Ленина, 1963.
57. Р. И. Персонов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **24**, 620 (1960).
58. Р. И. Персонов, *Канд. диссертация*, МГПИ им. Ленина, 1963.
59. А. Я. Хесина, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **24**, 623 (1960).
60. А. Я. Хесина, *Оптика и спектроск.*, **10**, 607 (1961).
61. Р. Н. Нурмухаметов и Г. В. Гобов, Там же, **13**, 676 (1962).
62. Р. Н. Нурмухаметов, Е. Г. Попова, *Физич. пробл. спектроск.*, **1**, 216 (1962).
63. Р. Н. Нурмухаметов, *Канд. диссертация*, МГПИ им. Ленина, 1962.
64. Р. Н. Нурмухаметов, Е. Г. Попова, Н. С. Докунин, *Оптика и спектроск.*, **9**, 593 (1960); **11**, 134 (1961).
65. П. А. Тепляков, Там же, **15**, 645 (1963).
66. В. Л. Левшин, Х. И. Мамедов, Там же, **12**, 593 (1962).
67. H. Sponer, Y. Kanda, L. Blackwell, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1135 (1960).
68. Y. Kanda, R. Shimada, Там же, **17**, 279 (1961).
69. Y. Kanda, R. Shimada, Там же, **17**, 1278 (1961).
70. E. Y. Bowen, B. Brocklehurst, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3875; **1955**, 4320.
71. L. Pestel, M. Rabaud, *J. Chem. Phys. et phys.-chim. biol.*, **59**, 167 (1962).
72. E. Clar, *Spectrochim. Acta*, **4**, 116 (1950).
73. E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berlin, 1952.
74. E. Clar, *Ztschr. Chemie*, **2**, 35 (1962).
75. E. Clar, Y. F. Guye-Vuilleme, S. McCallum, J. A. Macpherson, *Tetrahedron*, **19**, 2185 (1963).
76. E. Clar, S. McCallum, R. A. Robertson, *Tetrahedron*, **18**, 1471 (1962).
77. E. B. Clar, M. Zander, *Tetrahedron*, **19**, 521 (1963).
78. E. Clar, M. Zander, *Chem. Ber.*, **89**, 749 (1956).
79. C. Reid, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1214 (1952).
80. G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.*, **A213**, 113 (1952), *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 573 (1957).
81. H. B. Kleven, Y. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 470 (1949).
82. J. R. Platt, Там же, **17**, 484 (1949).

83. J. R. Platt, Там же, **18**, 1168 (1950).
84. J. R. Platt, Там же, **22**, 1448 (1954).
85. N. S. Ham, K. Ruedenberg, Там же, **25**, 13 (1956).
86. R. Pariser, Там же, **24**, 250 (1956).
87. W. Moffit, Там же, **22**, 320 (1955).
88. T. Handa, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 325 (1963).
89. A. H. Hilmer, E. Paersch, Ztschr. phys. Chem., **A161**, 46, (1932).
90. В. Л. Броуде, Усп. физ. наук, **74**, 577 (1961).
91. H. Sporer, G. Nordheim, A. L. Sklar, E. Teller, J. Chem. Phys., **7**, 207 (1939).
92. C. Coupron, R. Lochet, Y. Meyer, A. Rousset, C. r. **250**, 3095 (1960).
93. H. Shull, J. Chem. Phys., **17**, 295 (1949).
94. П. П. Дикун, Б. Я. Свешников, ДАН, **65**, 637, 1949; ЖЭТФ, **19**, 1000 (1949).
95. D. P. Craig, Y. M. Hollas, M. F. Redies, S. K. Wait, Proc. Chem. Soc., **1959**, 361.
96. O. Schepp, D. S. McGlure, J. Chem. Phys., **20**, 1975 (1952); Bull. Am. Phys. Soc., **26**, 27 (1951).
97. D. E. Freeman, J. Molec. Spectr., **6**, 305 (1961).
98. Y. M. Hollas, Там же, **9**, 138 (1962).
99. H. Luther, H. J. Drewitz, Ztschr. Electrochem., **66**, 546 (1962).
100. Н. И. Жирнов, Оптика и спектроск., **9**, 734 (1960).
101. М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Там же, **15**, 565 (1963).
102. Y. Czekała, G. Briegleb, W. Herre, H. Y. Vahlensieck, Ztschr. Electrochem., **63**, 715 (1959).
103. Y. Czekała, K. Y. Mager, Там же, **66**, 65 (1962).
104. К. Р. Попов, Оптика и спектроск., **3**, 579 (1957).
105. D. P. Craig, P. C. Hobbins, J. Chem. Soc., **1955**, 539, 2302.
106. R. N. Jones, E. Spinner, Spectrochim. Acta, **16**, 1060 (1960).
107. S. P. McGlynn, J. D. Boggs, E. Elder, J. Chem. Phys., **32**, № 2 (1960).
108. О. П. Харитонов, Оптика и спектроск., **5**, 30 (1958).
109. Y. Kanda, R. Shimada, Spectrochim. Acta, **16**, 1060 (1960).
110. Y. L. Patenaude, P. Sauvageau, C. Sandorfy, Там же, **18**, 241 (1962).
111. C. Sandorfy, R. N. Jones, Can. J. Chem., **34**, 888 (1957).
112. R. Schoental, E. Y. Scott, J. Chem. Soc., **1949**, 1683.
113. M. M. Moodie, C. Reid, J. Chem. Phys., **22**, 252 (1954).
114. M. Kasha, Chem. Rev., **41**, 401 (1947).
115. J. B. Birks, A. J. W. Cameron, Proc. Roy. Soc., **A249**, 297 (1959).
116. A. Rousset, R. Lochet, J. L. Dubarry, C. r. **248**, 54 (1959).
117. R. Schoental, E. J. Y. Scott, J. Chem. Soc., **1949**, 1671.
118. А. А. Ильина, Э. В. Шпольский, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 585 (1951).
119. B. Muel, M. Hubert-Habart, J. Chim. Phys. et phys. Chim. biol., **55**, 377 (1958).
120. В. А. Буглар, Д. М. Гребенчиков, Труды I Межвуз. конф. по радиофизике и спектроскопии, Москва, 1964.
121. R. W. Williams, J. Chem. Phys., **26**, 1186 (1957).
122. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, ЖЭТФ, **21**, 142 (1951).
123. R. M. Hochstrasser, Can. J. Chem., **39**, 451 (1961).
124. S. C. Ganguly, B. C. Mukherjee, Proc. Phys. Soc., **79**, 220 (1962).
125. J. W. Sidman, J. Chem. Phys., **23**, 1365 (1955).
126. L. Boente, Brennstoffchemie, **36**, 211 (1955).
127. M. Zander, Naturwiss., **47**, 443 (1960).
128. P. Pesteil, M. Varbaron, C. r., **238**, 75, 1400 (1954).
129. М. М. Вальдман, Г. Д. Шереметьев, Тр. физ.-мат. фак. Челябинского пед. института, 1964, т. 2.
130. M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys., **23**, 1390 (1955).
131. C. Visvanath, M. Kasha, J. Chem. Phys., **24**, 574 (1956).
132. J. W. Sidman, D. M. McGlure, J. Chem. Phys., **24**, 757 (1956).
133. З. С. Рузевич, Оптика и спектроск., **15**, 357 (1963).
134. М. Цандер, Усп. химии, **30**, 1258 (1961).
135. А. С. Черкасов, Т. М. Вембер, Оптика и спектроск., **6**, 503 (1959).
136. E. G. Brock, P. Csavinszky, E. Hormats, H. S. Nedderman, D. Stirpe, E. Untereither, J. Chem. Phys., **35**, 759 (1961).
137. D. J. Morantz, B. G. White, J. E. Wright, J. Chem. Phys., **37**, 2041 (1962).
138. B. Pullman, A. Pullman, A. C. Allison, T. Nash, Nature, **199**, 467 (1963).