

УДК 535.37

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Ю. В. Романовский, С. Г. Куликов, Н. А. Ефремов, Р. И. Персонов

Обсуждается возможность выявления тонкой структуры в спектрах замедленной флуоресценции твердых растворов с помощью селективного лазерного возбуждения. Зарегистрирована замедленная флуоресценция коронена, фенантрена, трифенилена, 1,2-бензшпрена и карбазола в стеклообразных растворах (в этиловом спирте и смеси бензола с толуолом) при 4.2 К. Показано, что при селективном лазерном $S_1 \leftarrow S_0$ возбуждении вблизи 0—0 перехода в спектрах замедленной флуоресценции, как и в спектрах обычной флуоресценции, возникает (отсутствующая при обычном возбуждении) тонкая структура: в спектрах вместо широких полос ($\Delta\nu \sim 100 \div 200 \text{ см}^{-1}$) присутствует большое число узких ($\Delta\nu \sim 1 \div 3 \text{ см}^{-1}$) бесфононных линий. При высоких концентрациях (выше 10^{-2} М) проявляются процессы переноса энергии в исследуемых спектрально-неоднородных системах, приводящие к размыванию спектров. Проведено сопоставление тонкоструктурных спектров замедленной и обычной флуоресценции. Обсуждаются их возможные различия, связанные с межмолекулярными взаимодействиями.

Среди явлений безызлучательного переноса и преобразования энергии в молекулярных системах особое место занимают процессы объединения двух (или нескольких) электронных возбуждений. Эти процессы, обусловленные различного рода бимолекулярными взаимодействиями, могут приводить к концентрации энергии на одном центре, тушить одни и вызывать другие виды свечения, генерировать носители зарядов, стимулировать фотохимические реакции и т. п. Их детальное исследование представляет большой интерес как в научном, так и в практическом отношении.

Одним из ярких проявлений бимолекулярных взаимодействий, приводящих к суммированию электронных возбуждений, служит аннигиляционная ЗФ. Это явление, обнаруженное свыше 25 лет назад (как в жидких [1], так и в твердых [2-5] растворах), реализуется при взаимодействии двух триплетно возбужденных молекул. При $T-T$ аннигиляции (ТТА), приводящей к ЗФ, одна из них переходит в возбужденное синглетное состояние S_1 , а другая — в основное состояние S_0 . При этом возникает свечение со спектром, подобным спектру ОФ, но задержанное во времени по сравнению с ОФ из-за большого времени жизни триплетного состояния τ_T .

Несмотря на большое число работ по аннигиляционной ЗФ твердых растворов, целый ряд принципиальных вопросов пока остается открытым. К их числу, в частности, можно отнести следующие.

1) Неясна природа бимолекулярных взаимодействий, приводящих к ЗФ [6-9]. В отличие от $T-T$ переноса энергии, где определяющим является обменное взаимодействие [10, 11], в случае ТТА акцептор энергии находится в возбужденном состоянии T_1 и соответствующий переход $T_1 \rightarrow T_2$ разрешен по спине (в отличие от запрещенного перехода

$S_0 \rightarrow T_1$ при $T-T$ переносе). Это требует при рассмотрении ТТА учета возможной роли также и индуктивно-резонансного взаимодействия.

2) Не изучен экспериментально вопрос о связи скорости ТТА как функции расстояния r между молекулами в паре ($\Lambda(r)$) с кинетикой ЗФ. Между тем из общих соображений ясно, что в силу зависимости $\Lambda(r)$ распределение пар триплетно возбужденных молекул в твердом растворе (после прекращения возбуждения) со временем изменяется, что должно приводить к неэкспоненциальности затухания ЗФ. При этом кинетика ЗФ (в особенности на начальных стадиях затухания) должна содержать важную информацию о виде функции $\Lambda(r)$ и, следовательно, о характере бимолекулярного взаимодействия.

3) Насколько нам известно, совершенно не исследован вопрос о роли $S-S$ и $S-T$ аннигиляции в процессе приготовления триплетно возбужденных пар и влиянии этих процессов на кинетику ЗФ. Однако можно ожидать, что при наличии рядом с синглетно возбужденной молекулой другой возбужденной молекулы (либо в S_1 -, либо в T_1 -состоянии) в результате такой аннигиляции квантовый выход $S_1 \rightsquigarrow T_1$ конверсии в первой молекуле уменьшается. Поэтому процессы $S-S$ и $S-T$ аннигиляции влияют на распределение триплетно возбужденных пар и, как следствие, на характеристики ЗФ.

4) Не проанализирован в деталях вопрос о роли взаимной ориентации молекул в ТТА. Влияние этого геометрического фактора на $T-T$, $S-T$ и $S-S$ аннигиляционные процессы, вообще говоря, различно. Это может проявиться и в кинетике ЗФ.

5) Наконец, отметим, что до последнего времени ЗФ изучалась по широкополосным спектрам (с шириной полос $\Delta\nu \sim 10^2 \div 10^3$ см⁻¹).¹ Между тем ясно, что при возможности получения тонкоструктурных спектров ЗФ (например, с помощью развитых к настоящему времени селективной лазерной спектроскопии [14]) можно надеяться на выявление в них тонких деталей, обусловленных бимолекулярными взаимодействиями. Действительно, в процессе аннигиляции, а следовательно, и в процессе излучения ЗФ в отличие от ОФ участвуют две близкорасположенные молекулы. Поэтому взаимодействие между ними должно проявляться не только в самом факте аннигиляции и излучения ЗФ, но и в возможном изменении характеристик спектра ЗФ по сравнению с ОФ. Ясно также, что должна существовать корреляция между кинетикой ЗФ и ее спектральными особенностями.

Все эти (а также и некоторые другие) нерешенные вопросы послужили предметом начатого нами цикла детальных исследований ЗФ органических молекул в твердых изотропных растворах.²

В настоящей, первой, статье указанного цикла мы рассмотрим вопрос о спектрах ЗФ твердых растворов при 4.2 К и возможность выявления в них тонкой структуры с помощью селективного лазерного возбуждения. В последующих статьях будут приведены результаты детального экспериментального и теоретического исследования кинетики ЗФ и других связанных с ней вопросов.

1. Методика эксперимента

Для исследований были выбраны ароматические углеводороды: кронен, фенантрен, трифенилен, 1,2-бензпирен и карбазол. Все эти соединения обладают достаточно высоким выходом интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$ и большим временем жизни триплетного состояния ($\tau_T \sim 2 \div 15$ с), что необходимо для создания высокой концентрации триплетов. В качестве основных растворителей использовались смесь бензола с толуолом (1 : 1) и этиловый спирт, образующие при 4.2 К прозрачное стекло.

¹ Исключение составляют лишь работы [12, 13], где наблюдались квазилинейчатые спектры ЗФ молекул в кристаллических матрицах.

² Некоторые первые результаты этих исследований приводились нами в [15, 16].

Концентрации исследуемых растворов менялись от 10^{-5} до 10^{-2} М (в случае фенатрена до $2 \cdot 10^{-1}$ М). Растворы в кварцевых кюветах толщиной 1 мм помещались в оптический криостат с жидким гелием. При измерениях кинетики ЗФ для обеспечения однородности возбуждения образца по его глубине толщина кювет была значительно меньше и составляла 10—100 мкм.

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для возбуждения свечения использовались азотный лазер ($\lambda=337.1$ нм, энергия в импульсе 2 мДж, $\tau_{\text{имп}}=7$ нс) и накачиваемый им перестраиваемый лазер на красителях ($\lambda=406 \div 426$ нм, $\Delta\nu=1$ см $^{-1}$, энергия в импульсе 100 мкДж). Частота следования импульсов f изменялась в пределах от 20 до 0.4 Гц. Спектры регистрировались на дифракционных спектрометрах (СДЛ-1 и ДФС-24) через 0.3—0.5 мс после возбуждающего лазерного им-

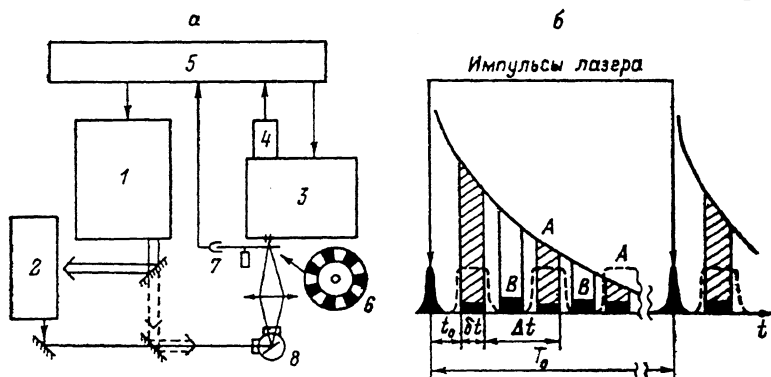


Рис. 1. Экспериментальная установка (а) и временная диаграмма кинетических измерений (б).

а: 1 — азотный лазер, 2 — лазер на красителях, 3 — спектрометр, 4 — ФЭУ, 5 — микрокомпьютер, 6 — обтюратор, 7 — фотоэлектрический датчик, 8 — образец; б: сплошные кривые — затухание ЗФ, штриховые — синхронизированный фотоэлектрический датчика, заштрихованные секции — интенсивность сигнала ЗФ, зачерненные секции — интенсивность сигнала ФЭУ.

пульса. Накопление сигнала производилось в течение строб-импульса, длительность которого варьировалась от 0.2 до 20 мс.

Кинетика затухания ЗФ измерялась в интервалах между импульсами от $t=t_0=0.3 \div 0.5$ мс до $t=T_0=1/f$. Обтюратор перекрывал интенсивную ОФ и одновременно был синхронизирующим элементом. Установленный на нем фотоэлектрический датчик давал электрические сигналы А и В одинаковой длительности, соответствующие открытой и перекрытой щелям спектрометра. В интервале времени, отвечающем сигналу А, измерялся полный сигнал с ФЭУ, работающем в режиме счета фотонов. В интервале В щель спектрометра была перекрыта и при этом измерялись темновые импульсы ФЭУ. Интенсивность ЗФ определялась как разность сигналов в интервалах А и В. (В ряде случаев измерялась также ОФ, которая регистрировалась с помощью строб-интегратора со стробом 4 нс). При регистрации ЗФ проводилось накопление сигнала от нескольких десятков до сотен лазерных импульсов в зависимости от спектральной ширины щелей спектрометра. Управление установкой при измерениях и обработка данных осуществлялись с помощью микрокомпьютера (ДЗ-28).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Во всех исследованных случаях при 4.2 К зарегистрирована слабая ЗФ со спектрами, подобными спектрам ОФ. При этом результаты концентрационных измерений указывают на бимолекулярный характер возбуждения наблюдаемой ЗФ, поскольку концентрационная зависимость ее интенсивности оказывается близкой к квадратичной.

При обычном УФ возбуждении (или лазерном возбуждении на высокие колебательные подуровни возбужденного электронного состояния) спектры ЗФ, как и спектры ОФ, состоят из 3—5 полос шириной 100—200 см⁻¹. Как известно, спектры ОФ этих систем характеризуются значительным неоднородным уширением. При монохроматическом лазерном возбуждении вблизи 0—0 перехода (или нижайших электронно-колебательных переходов) это уширение устраняется и в спектре ОФ проявляется тонкая структура.

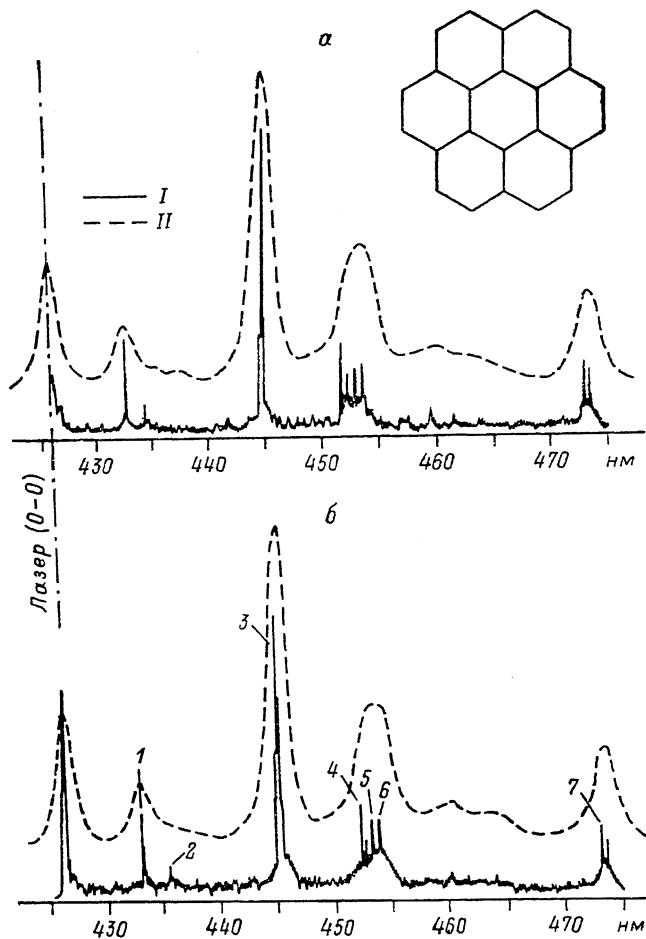


Рис. 2. Спектры флуоресценции коронана в смеси бензол+толуол (1 : 1), $T=4.2$ К, $C=10^{-3}$ М.

а — спектр ОФ, б — спектр ЗФ. I — при селективном лазерном возбуждении ($\lambda_{\text{лаз}}=425.9$ нм), II — при УФ возбуждении. 1 — 375, 2 — 485, 3 — 1004, 4 — 1361, 5 — 1415, 6 — 1443, 7 — 2340 см⁻¹.

тура. Возникает вопрос: какой характер будет иметь при таком селективном возбуждении спектр ЗФ? Ответ на него не является заранее очевидным.

В отличие от ОФ испусканию ЗФ предшествует переход $S_1 \rightsquigarrow T_1$ молекул в триплетное состояние. При этом известно, что для молекул в стеклообразных матрицах не существует строгой корреляции между энергиями синглетных и триплетных состояний. При селективном $S_1 \leftarrow S_0$ возбуждении узкому спектральному распределению возбужденных молекул в S_1 -состоянии отвечает широкое распределение по энергиям T_1 . Поэтому в спектрах фосфоресценции при возбуждении тонкая структура отсутствует [14]. Однако характер распределения молекул по энергиям T_1 -состояний не должен влиять на наличие или отсутствие тонкой структуры в спектрах ЗФ. Действительно, ЗФ излучается из тех же S_1 -состояний, которые селективно возбуждались первоначально, а состояния T_1 в этом случае заселяются лишь на промежуточном этапе. Поэтому отсутствие упомянутой

корреляции само по себе не препятствует возможности наблюдения тонкоструктурных спектров ЗФ.

Однако существует ряд причин, которые могут приводить к потере селективности, достигаемой при $S_1 \leftarrow S_0$ возбуждении. К их числу относятся процессы $S-S$ и $T-T$ переноса энергии в спектрально-неоднородной системе. Если среднее расстояние между примесными молекулами сравнимо с радиусом $S-S$ переноса, то перенос будет актуален и приведет к замыканию как спектров ОФ, так и спектров ЗФ. Но в случае ЗФ имеется своя специфика. В ЗФ аннигиляционного типа вносят вклад только пары близкорасположенных молекул, вклад которых в ОФ весьма мал. В пределах таких пар могут быть эффективными процессы $S_1 \rightsquigarrow S_1$ и $T_1 \rightsquigarrow T_1$ миграции энергии даже в тех случаях, когда средние расстояния между молекулами в твердом растворе велики. Это может приводить к потере

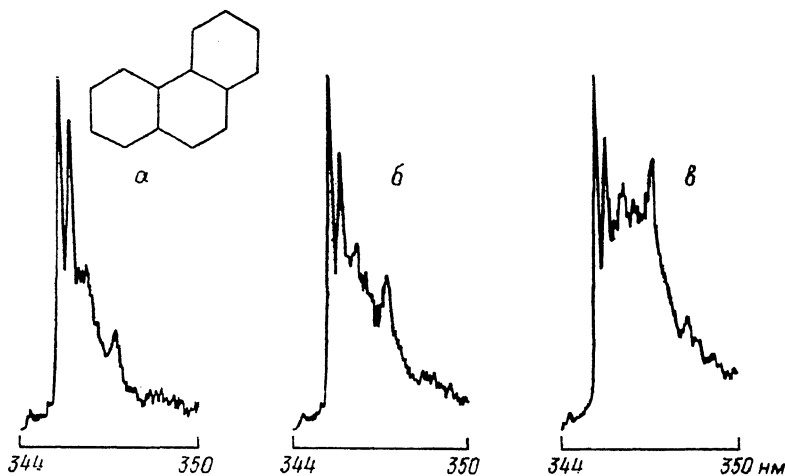


Рис. 3. Фрагменты тонкоструктурных спектров ЗФ (в области 0—0 перехода) фенантрена в этаноле.

C, M : а — $5 \cdot 10^{-3}$, б — $3 \cdot 10^{-2}$, в — $7 \cdot 10^{-2}$. $T=4.2$ К, $\lambda_{\text{эк}} = 337.1$ нм.

селективности в ЗФ (при сохранении тонкой структуры в спектрах ОФ) даже при низкой концентрации. Наряду с влиянием переноса энергии на спектры ЗФ в этих спектрах возможны проявления эффектов межмолекулярных взаимодействий в близких парах, приводящих к уширению и сдвигу линий.

Результаты проведенных нами исследований показали, что при не очень высоких концентрациях растворов переход от обычных неселективных способов возбуждения ЗФ к монохроматическому возбуждению вблизи 0—0 перехода приводит к резкому изменению характера спектра и появлению в нем линейчатой структуры. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры ОФ и ЗФ коронена. Видно, что при селективном лазерном возбуждении в области 0—0 перехода в спектре ЗФ, так же как и в спектре ОФ, присутствует большое число узких бесфононных линий (БФЛ), соответствующих вибронным переходам с возбуждением нормальных колебаний молекулы коронена в основном электронном состоянии. При этом в отличие от случая измерений спектров ОФ в спектре ЗФ из-за большого времени ее затухания легко регистрируется резонансная чисто электронная линия на частоте возбуждающего лазера.

Спектры ЗФ при селективном лазерном возбуждении обнаруживают характерную концентрационную зависимость. Для иллюстрации на рис. 3 приведен фрагмент спектра ЗФ фенантрена (при селективном возбуждении в области вибронного перехода $0-700$ см $^{-1}$) при разных концентрациях. Видно, что повышение концентрации, начиная с 10^{-2} М, приводит к возрастанию малоструктурного длинноволнового крыла. Похожая концен-

трационная зависимость наблюдается и в спектрах ОФ. Такое концентрационное поведение спектров свидетельствует о развитии процессов $S-S$ (а, возможно, также и $T-T$) миграции энергии в спектрально-неоднородной системе. При высоких концентрациях эта миграция приводит к потере селективности и размыванию тонкой структуры спектра.

Дополнительным доказательством наличия миграции энергии в концентрированных твердых растворах исследуемых соединений могут служить также результаты кинетических измерений в спектрах ОФ. В ка-

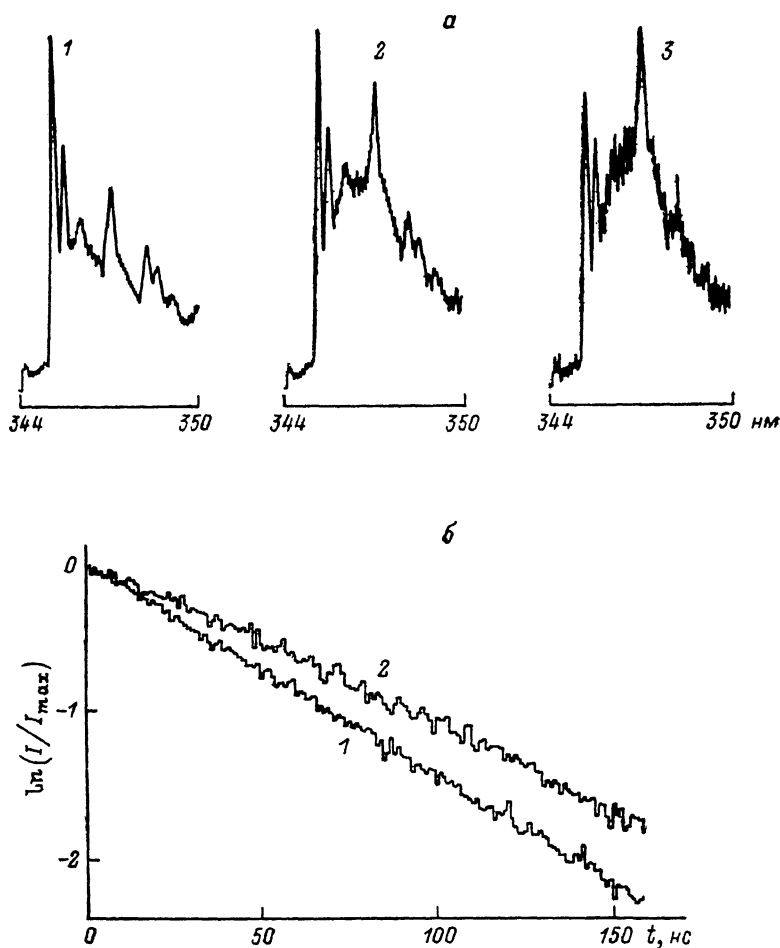


Рис. 4. Фрагменты тонкоструктурных спектров ОФ (в области 0—0 перехода) фенантрена в этаноле при различных задержках t_3 регистрации относительно лазерного импульса (а). Кинетика затухания ОФ того же образца при регистрации в разных участках спектральной полосы (б).

а: $T = 4.2 \text{ К}$, $C = 7 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $\lambda_{\text{лаз}} = 337.1 \text{ нм}$, $t_3 = 0$ (1), 100 (2) и 200 нс (3); б: 1 — $\lambda_{\text{регистр}} = 345.2$, 2 — 347.6 нм.

честве примера на рис. 4 приведена полоса 0—0 в спектре ОФ фенантрена, зарегистрированная с разными временными задержками после прекращения действия возбуждающего лазерного импульса. Здесь же приведены кривые затухания ОФ, полученные для разных участков этой полосы. Легко видеть, что в процессе затухания ОФ возрастает длинноволновая часть спектральной полосы, «коротковолновые» центры характеризуются более быстрым затуханием флуоресценции по сравнению с «длинноволновыми» из-за переноса энергии к последним.

Таким образом, приведенные данные показывают, что с помощью селективного лазерного возбуждения в спектрах ЗФ может быть выявлена тонкая структура. При этом для получения наиболее структурных спек-

тров ЗФ и исключения процессов миграции энергии исследования необходимо проводить при умеренных концентрациях растворов.

Представляет интерес сопоставить тонкоструктурные спектры ОФ и ЗФ, полученные при селективном возбуждении. Как указывалось выше, за ЗФ ответственны лишь те немногие примесные молекулы, которые образуют способные к ТТА близкие пары, а за ОФ ответственна основная масса молекул, находящихся в твердом растворе на расстояниях, близких к средним и не дающих ЗФ. Различия в свойствах этих двух типов центров в принципе могут вызывать и некоторые отличия в их спектрах.

Следует отметить, что при детальном сравнительном анализе тонкоструктурных спектров ЗФ и ОФ необходим тщательный учет влияния на них эффектов насыщения, связанных с заселением триплетных состояний. Как известно [14], при селективном возбуждении флуоресценции наряду с центрами, возбуждаемыми резонансно через БФЛ, возбуждаются также и «нерезонансные» центры через фононные крылья (ФК). Флуоресценция последних вносит вклад в широкие крылья вблизи БФЛ и приводит к кажущемуся увеличению ФК. При существенном заселении T -состояния меняется соотношение вкладов в полосу флуоресценции резонансно и нерезонансно возбуждаемых центров (первые насыщаются быстрее) и интенсивность крыла по сравнению с интенсивностью БФЛ увеличивается. Аналогичным образом заселение T -состояния может приводить к уширению БФЛ флуоресценции [17]. Эти эффекты зависят от условий эксперимента и должны по-разному проявляться в ЗФ и ОФ. Действительно, в случае ЗФ для близких пар молекул появляется дополнительный канал распада T -состояния (ТТА) и его время жизни уменьшается. Поэтому для ЗФ эффекты насыщения оказываются меньшими.

Мы провели детальное сопоставление тонкоструктурных спектров ЗФ и ОФ коронена и фенантрена (полученных при спектральном разрешении 1 см^{-1}) с учетом указанных выше эффектов. Это сопоставление не выявило каких-либо различий в соотношении интенсивностей БФЛ и ФК, а также в ширине, положении и относительной интенсивности вибронных БФЛ.

Отсутствие различий в соотношении интенсивностей БФЛ и ФК в спектрах ЗФ и ОФ свидетельствует об отсутствии эффективного переноса энергии внутри тех пар молекул, которые актуальны в наблюдаемой ЗФ. Это означает, что размеры аннигилирующих пар больше радиуса $S-S$ переноса, который для коронена и фенантрена составляет по нашим приближенным оценкам 15 и 20 Å соответственно.

Отсутствие различий в ширине БФЛ в спектрах ОФ и ЗФ говорит о том, что спектральные сдвиги, связанные с бимолекулярным взаимодействием, в нашем случае не превышают ширину аппаратной функции, т. е. 1 см^{-1} . В связи с этим оценим грубо возможную величину этих сдвигов. При селективном лазерном возбуждении пары молекул в спектрально-неоднородной системе частоты $0-0$ переходов в спектре ЗФ у молекул в паре могут несколько различаться. Действительно, обе молекулы поглощают квант света на частоте лазера $\nu_{\text{лаз}}$. Молекула, возбуждаемая в паре первой и при поглощении, и при испускании, имеет соседа в состоянии S_0 , и для нее $\nu_{\text{ЗФ}}^{(1)} = \nu_{\text{лаз}}$. Вторая же молекула поглощает, когда другая находится в состоянии T_1 , а испускает, когда сосед находится (после ТТА) в S_0 . Для нее $\nu_{\text{ЗФ}}^{(2)} \neq \nu_{\text{лаз}}$, так как энергии взаимодействия молекул зависят от их электронных состояний. Нетрудно убедиться, что соответствующий сдвиг частоты для второй молекулы определяется выражением

$$\Delta\nu = \nu_{\text{лаз}} - \nu_{\text{ЗФ}}^{(2)} = h^{-1} [\Delta U_{S_0 \rightarrow S_1}(T_1) - \Delta U_{S_0 \rightarrow S_1}(S_0)], \quad (1)$$

где $h^{-1} \Delta U_{S_0 \rightarrow S_1}(i)$ — изменение частоты $S_0 \rightarrow S_1$ перехода во второй молекуле из-за взаимодействия с первой, находящейся в i -состоянии ($i = T_1, S_0$). Сдвиг (1) зависит от расстояния между молекулами в паре. Если для оценки ограничиться только диполь-дипольным вкладом электростатиче-

ского взаимодействия (отличным от нуля для молекул без центра инверсии³), то этот сдвиг

$$\Delta\nu \approx h^{-1}r^{-3}\Delta d_{S_0 \rightarrow S_1}\Delta d_{S_0 \rightarrow T_1}, \quad (2)$$

где $\Delta d_{i \rightarrow j}$ — изменение дипольного момента молекулы при переходе $i \rightarrow j$. Из (2) следует, что, например, при $\Delta d_{i \rightarrow j} = 0.5 \text{ Д}$, $r = 20 \text{ \AA}$ получаем $\Delta\nu \approx 0.16 \text{ см}^{-1}$. Такие небольшие сдвиги в принципе могут наблюдаться только по тонкоструктурным спектрам с высоким спектральным разрешением $10^{-1} - 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Точные величины этих сдвигов зависят не только от молекулярных параметров, но и существенно определяются межмолекулярными расстояниями в парах, ответственных за ЗФ. Информация о размерах аннигилирующих пар может быть получена независимо при детальных исследованиях кинетики ЗФ. Результаты соответствующих кинетических измерений и их теоретический анализ приводятся нами в следующей статье настоящего цикла.

Л и т е р а т у р а

- [1] Parker C. A., Hatchard C. G. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. N 12. P. 2506—2511.
- [2] Czrnecki S. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci., Math., Astron., Phys. 1961. V. 9. N 7. P. 561—563.
- [3] Muel B. // Compt. Rend. 1962. V. 255. P. 3149—3154.
- [4] Sternlicht H., Nieman G. C., Robinson G. W. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 6. P. 1326—1335.
- [5] Azumi T., McGlynn S. P. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 11. P. 2773—2774; V. 39. N 5. P. 1186—1194.
- [6] Kellogg R. E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 10. P. 3046—3047.
- [7] Nakashima N., Kume Y., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N 17. P. 1788—1793.
- [8] Taen S., Gondo Y. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. N 5. P. 441—444.
- [9] Taen S. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 1. P. 107—110.
- [10] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. П., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 312 с.
- [11] Агранович В. М., Галания М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., 1978. 384 с.
- [12] Солодунов В. В., Гребенщиков Д. М. // Опт. и спектр. 1981. Т. 51. № 2. С. 374—376.
- [13] Misra T. N. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. N 3. P. 1235—1242.
- [14] Персонов Р. И. // Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В. М. Аграновича, Р. М. Хохштрассера. М., 1987. 493 с.
- [15] Personov R. I., Romanovskii Yu. V., Kulikov S. G. // Abstracts of XI Molecular Crystal Symposium. Lugano, Switzerland, 1985. P. 226—227.
- [16] Efremov N. A., Kulikov S. G., Personov R. I., Romanovskii Yu. V. // Chem. Phys. 1988. V. 128. N 1. P. 9—21.
- [17] Осадько И. С., Джалмухамбетов А. У. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 7. С. 1290—1295.
- [18] Агранович В. М., Иванов В. К., Персонов Р. И., Разумова Н. В. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. № 5. С. 915—918; Phys. Lett. A. 1986. V. 118. N 5. P. 239—244.
- [19] Kador L., Haarer D., Personov R. I. // Chem. Phys. 1987. V. 86. N 10. P. 5300—5307.

Институт спектроскопии АН СССР
Троицк
Московская область

Поступило в Редакцию
8 августа 1988 г.

³ Заметим, что молекулы с центром инверсии могут приобретать под действием локального поля матрицы дополнительные дипольные моменты величиной в несколько десятых долей Дебая [18, 19].