

УДК 539.194:53.338

В.И. БАРАНОВ, А.Н. СОЛОВЬЕВ

**ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА СТРУКТУРЫ
ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И ВИБРОННЫХ
СПЕКТРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ.
СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ ПЕРИЛЕНА**

Параметрическим методом проведены расчеты структуры молекулы перилена в первом возбужденном 1^1B_{2u} -состоянии и формы полос (колебательной структуры) ее спектров флюоресценции и поглощения. При формировании моделей молекулы в возбужденном состоянии использовался фрагментарный подход и молекулярные фрагменты $H_{>C=}$ с параметрами, полученными ранее для аценов и полиенов. Показано, что наиболее оптимальной является модель, отвечающая выбору фрагментов с аценовыми параметрами. Теоретические спектры удовлетворительно, не только качественно, но и количественно воспроизводят основные закономерности колебательной структуры экспериментальных спектров. Результаты расчетов показали высокую степень переносимости параметров метода в ряду родственных молекул, причем не только для аценов с "линейным" расположением колец (бензол, нафталин, антрацен и др.), но и для более сложной структуры (перилена), и эффективность развиваемого параметрического метода для предсказания вибронных спектров и структуры возбужденных состояний сложных молекул.

Одним из важнейших методов получения информации о структуре сложных молекул в возбужденных состояниях является спектральный метод, основанный на анализе и интерпретации колебательной структуры электронных спектров. В рамках адиабатической теории электронно-колебательных спектров разработаны методы расчета всех матричных элементов, а также соответствующие компьютерные программы [1—3]. Основная проблема, задерживающая развитие теории и ограничивающая возможность ее использования для спектроскопического анализа сложных молекул, заключается в трудности определения изменений параметров адиабатической модели такой молекулы при электронном возбуждении (т.е. изменений геометрии и силовых постоянных). Применение достаточно строгих методов квантовой химии при расчете параметров адиабатических моделей сложных молекул в возбужденных состояниях требует больших затрат машинного времени и очень мощных ЭВМ, что существенно ограничивает возможность анализа больших (несколько десятков атомов) молекул. При этом требования к теоретическим методам весьма высоки: они должны обеспечивать возможность проведения достаточно полных, быстрых и точных предсказательных расчетов спектров многоатомных молекул и их структурных изменений при возбуждении, которые, как известно, относительно малы и составляют порядка 5% от значений параметров потенциальных поверхностей основных состояний.

Необходимая высокая точность определения геометрии и силовых постоянных адиабатических моделей возбужденных состояний молекул при расчете коле-

бательной структуры электронных спектров является одним из важнейших факторов, ограничивающих возможность использования *ab initio* квантовохимических методов для больших молекул, что связано с неизбежным использованием модельных подходов в физико-химических исследованиях [1, 4]. Как показали проведенные количественные оценки [5], уже само адиабатическое приближение приводит к существенным погрешностям, особенно значительным для возбужденных состояний сложных молекул (например, для частот колебаний может достигать 100 см^{-1}). В частности, и по этой причине один из наиболее распространенных методов прямого *ab initio* расчета параметров потенциальной поверхности основного состояния сложных молекул и их ИК спектров [6] требует использования масштабирующих множителей, т.е. эмпирических параметров, и, строго говоря, является полумпирическим.

Достаточно эффективные и точные полумпирические квантовохимические методы вычисления потенциальных поверхностей возбужденных состояний многоатомных молекул сейчас отсутствуют; единственный для многоатомных молекул метод QCFF/PI [7] дает погрешности того же порядка величин, что и изменение геометрии и силового поля при возбуждении.

Использование полумпирических корреляций между длинами, силовыми постоянными и порядками (индексами) связей [8] и идеи регибридизации атомов при возбуждении для определения изменений валентных углов [9] обеспечило возможность получения теоретических спектров, качественно и количественно воспроизводящих основные спектральные закономерности, наблюдаемые в эксперименте (см., например, [1, 10]), а значит, и основные закономерности структурных изменений молекул при возбуждении. Тем не менее и этот метод не является вполне удовлетворительным, поскольку, с одной стороны, не дает полной информации о структуре возбужденного состояния молекулы (в частности, для угловых деформаций), а с другой, и это наиболее важно, не позволяет получать параметрические молекулярные модели возбужденных состояний, основанные на "банковской идее" и фрагментарных подходах к их формированию.

Как было показано в работах [1, 4, 11], только параметрические полумпирические методы, использующие физически оправданные молекулярные модели и системы параметров, значения которых накоплены в специальных банках данных, могут обеспечить возможность проведения предсказательных расчетов спектров сложных молекул и моделирование их спектроструктурных свойств. Причем при моделировании возбужденных состояний молекул и структуры их электронно-колебательных спектров ключевое значение имеет выбор новой системы молекулярных параметров ("скрытых" параметров), поскольку общепринятые и широко используемые параметры адиабатических молекулярных моделей (длины связей, валентные углы, соответствующие силовые постоянные и др.) не обладают необходимыми для этого свойствами, и прежде всего свойством переносимости в ряду родственных молекул и молекулярных фрагментов. Принципиальная возможность построения такой параметрической теории с новой системой параметров молекулярных моделей достаточно очевидна, если принять во внимание то, что в экспериментальных электронно-колебательных спектрах молекул гомологических рядов (или содержащих характерные фрагменты) наблюдаются и достаточно ярко выражены сходные черты.

Ранее был предложен подход для построения параметрической адиабатической теории электронно-колебательных спектров многоатомных молекул и новая система параметров молекулярных моделей — первые и вторые производные по естественным координатам от кулоновских и резонансных интегралов в базе

гибридных атомных орбиталей (ГАО) [12]. Качественный и количественный анализ показал [13, 14], что эти параметры обладают всеми необходимыми свойствами, среди которых, в частности, их локальность и переносимость в ряду родственных соединений, возможность их ранжировки по величине и малое число среди них наиболее значимых, независимость от малых изменений матрицы электронной плотности и, следовательно, неизменность для разных возбужденных состояний молекул. Важно, что эти параметры непосредственно определяют общепринятые параметры потенциальных поверхностей молекулы (изменения геометрии Δs и силовых постоянных Δu при возбуждении):

$$\Delta s^n = -L_q^0 \Lambda^{-1} \tilde{L}_q^0 \text{Sp} \left[\Delta P^n \frac{\partial H_e}{\partial q^0} \right], \quad (1)$$

$$\Delta u_{kl}^n = \text{Sp} \left[\Delta P^n \frac{\partial^2 H_e}{\partial q_k^0 \partial q_l^0} \right], \quad (2)$$

где $\Delta P = P^n - P^0$ — матрица изменения электронной плотности при переходе в n -е возбужденное состояние; L_q^0, Λ — матрицы форм и квадратов частот колебаний для основного состояния; $H_e = H + SV$; H, S — матрицы кулоновских и резонансных одноэлектронных интегралов и перекрывания базисных ГАО; $V = \sum_{\alpha, \beta} Z_\alpha Z_\beta / r_{\alpha\beta}$ — потенциальная энергия взаимодействия ядер; $\partial H^e / \partial q^0$ и $\partial^2 H^e / \partial q_k^0 \partial q_l^0$ — параметры метода.

Расчеты конкретных молекул, относящихся к рядам полиенов, аценов, дифенилполиенов и азинов [14—18], показали возможность удовлетворительного (не только качественного, но и количественного) описания структуры молекул в возбужденных состояниях и форм полос (колебательной структуры) их спектров поглощения и флюоресценции. Причем было показано, что в первом приближении теории можно ограничиться весьма малыми фрагментами, из которых "сшивались" молекулярные модели, а именно: $\text{H} > \text{C} =$ и $\text{C} \cdot \text{N}(\text{C})$ (для азинов), и всего двумя отличными от нуля параметрами этих фрагментов (неизменными внутри молекулы и в рядах молекул), из которых один определяет изменение геометрии, а второй — силового поля при возбуждении.

Эти первые результаты расчетов конкретных молекул вполне определенно показали перспективность предлагаемого параметрического подхода в теории электронно-колебательных состояний и спектров многоатомных молекул. Необходимы расчеты большого числа молекул разных гомологических рядов для определения как области применимости метода, так и наиболее оптимальных молекулярных фрагментов и численных значений их параметров. Это типичный ("статистический") путь "доказательства" работоспособности любого параметрического полупирического метода, в полной мере применимый и в данном случае (тем более что иное "строгое" доказательство просто невозможно).

В данной работе приводятся результаты расчетов форм полос спектров флюоресценции и поглощения и структуры возбужденного состояния молекулы перилена. Исследуется возможность воспроизведения спектроструктурных свойств перилена данным параметрическим методом с использованием аценовых молекулярных фрагментов и параметров.

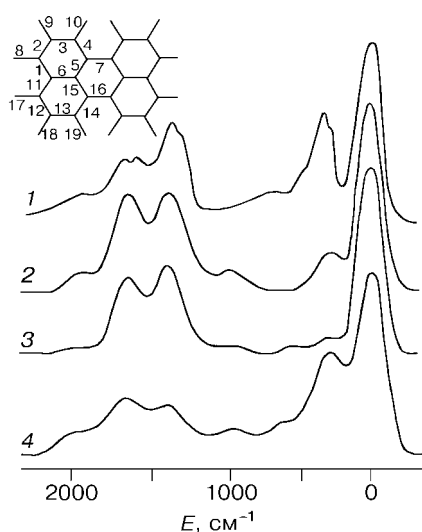
Геометрическая и силовая модель молекулы перилена в основном электронном состоянии формировалась фрагментарным методом [19] путем аддитивной "сшивки" двух моделей молекулы нафталина, взятых из соответствующего банка

данных для ИК спектроскопии [20]. Корректировке подвергались лишь параметры полученной таким образом модели в местах "сшивки", т.е. задавались характерные для одинарных СС-связей длины и силовые постоянные связей, соединяющих в перилене два нафтильных радикала, и далее проводились небольшие корректировки силовых постоянных в местах "сшивки" путем решения обратных колебательных задач с целью получения лучшего согласия рассчитанных частот колебаний с экспериментальными значениями.

Возможность применения такого подхода при определении параметров адиабатической модели молекулы перилена в основном состоянии обусловлена следующим.

Геометрия нафталинового фрагмента в перилене меняется незначительно по сравнению с нафталином. Как показывают результаты квантовохимического расчета методом CNDO/S, распределение электронной плотности в нафталиновых фрагментах перилена мало отличается от такового в нафталине (табл. 1), т.е. можно в хорошем приближении считать, что нет сопряжения между π -электронными системами фрагментов и они достаточно замкнуты. Заметим, что аналогичная ситуация наблюдалась и для молекул дифенилполиенов, для которых такая аддитивная схема дала очень хорошие результаты [15, 16], причем π -порядки СС-связей между фенильным и полиеновым фрагментами в дифенилполиенах и связей 7 и 16 (рис. 1), соединяющих нафталиновые фрагменты в перилене, близки по величине, а по своему типу эти связи близки к одинарным. Кроме того, такая аддитивная модель дает удовлетворительное согласие рассчитанных частот колебаний с экспериментальными значениями (табл. 2).

Для построения модели молекулы перилена в возбужденном состоянии необходимо ввести корректировки параметров модели основного состояния, которые



учли бы изменения геометрии и силового поля при возбуждении. Для этой цели воспользуемся параметрическим методом, о котором говорилось выше.

Очевидно, что для нафталиновых фрагментов нужно использовать параметры, полученные ранее для молекул аценового ряда (бензол, нафталин, антрацен, тетрацен) [17], а именно: $\partial H_{rs}^{\pi} / \partial q_i^{c6} = 0,08$ а.е. и $\partial^2 H_{rs}^{\pi} / \partial q_i^{c62} = 0,3$ а.е., где r -я и s -я ГАО π -типа отвечают i -й СС-связи. Для СС-связей 7 и 16 выбор значений параметров не столь

Т а б л и ц а 1

Порядки связей перилена (P_p) и нафталина (P_n) и их изменения (ΔP) при возбуждении в 1^1B_{2u} -состояние

Связь*	P_p	ΔP_p	P_n	ΔP_n
1	0,544	0,000	0,531	-0,008
2	0,731	-0,077	0,750	-0,174
3	0,573	0,067	0,578	0,051
4	0,711	-0,135	0,750	-0,174
5	0,531	0,000	0,531	-0,008
6	0,525	-0,001	0,557	-0,091
7	0,296	0,119	-	-

* Нумерацию связей см. на рис. 1.

Рис. 1. Спектр флюоресценции перилена: 1 — эксперимент (раствор в n -ундекане, $T=4,2K$) [21]; 2 — расчет для модели 1; 3 — расчет для модели 2; 4 — расчет для модели, полученной по корреляциям

Т а б л и ц а 2

Частоты полносимметричных колебаний перилена в основном (ν , см^{-1}) и первом возбужденном 1^1B_{2u} (ν' , см^{-1}) электронных состояниях

Номер	$\nu_{\text{расч}}$	$\nu_{\text{эксп}}$ [21, 22]	$\nu'_{\text{расч}}$	$\nu'_{\text{эксп}}$ [21]
1	300	355, 358	300	350
2	408	430	408	425
3	534	550	533	545
4	821	787	820	—
5	958	—	960	—
6	1003	—	997	—
7	1141	—	1135	—
8	1275	—	1280	—
9	1311	1305, 1298	1304	1295
10	1388	1370, 1374	1367	1390
11	1454	—	1455	—
12	1604	—	1581	—
13	1624	1580, 1578	1608	1590
14	2987	—	2987	—
15	3011	—	3010	—
16	3043	—	3043	—

очевиден, возможно их существенное отличие от аценовых и, в частности, близость к полиеновым ($\partial H_{rs}^{\pi} / \partial q_i^{c\sigma} = 0,05$ а.е. и $\partial^2 H_{rs}^{\pi} / \partial q_i^{c\sigma 2} = 0,1$ а.е. [14, 16]), поскольку характер связей и их длины значительно отличаются от ароматических и близки к аналогичным связям в дифенилполиенах, для которых использование полиеновых параметров дало хорошие результаты [15, 16]. Поэтому мы рассмотрим две модели, отвечающие использованию аценовых параметров для всех фрагментов $\text{H} > \text{C} =$ в перилена (модель 1) и аценовых для нафталиновых фрагментов и полиеновых для СС-связей, соединяющих между собой два нафталиновых фрагмента молекулы перилена (модель 2).

Полученные изменения геометрии и силовых постоянных перилена при переходе в первое возбужденное состояние приведены для модели 1 в табл. 3 (данные

Т а б л и ц а 3

Изменения длин связей (Δl , Å), валентных углов ($\Delta \alpha$, рад) и силовых постоянных связей (Δk , 10^6 см^{-2}) молекулы перилена при возбуждении*

n^{**}	Δl_n	Δu_n	n^{**}	$\Delta \alpha_n$	n^{**}	Δk_n
1	-0,008 (-0,000)	0,00 (0,00)	1—2	-0,002	5—15	-0,022
2	0,026 (0,013)	-0,44 (-0,11)	2—3	0,008	1—8	0,020
3	-0,028 (-0,014)	0,39 (0,11)	3—4	0,003	2—9	-0,026
4	0,044 (0,025)	-0,83 (0,20)	4—5	-0,019	3—10	0,023
5	-0,004 (-0,000)	0,00 (0,00)	5—6	0,011	4—7	0,008
6	0,014 (0,000)	-0,01 (0,00)	1—6	-0,002		
7	-0,066 (-0,051)	0,72 (0,20)	1—11	0,003		

* В скобках приведены данные, полученные по корреляциям [8].

** Нумерацию связей см. на рис. 1.

для модели 2 аналогичны и отличаются от соответствующих значений для модели 1 на $\sim 10\%$, за исключением лишь связей 7 и 16, для которых $\Delta l = -0,048 \text{ \AA}$ и $\Delta u = 0,25 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$). В этой же таблице для сравнения приведены величины изменений параметров, полученные с помощью корреляций между длинами, силовыми постоянными и порядками связей [8]. Видно, что качественно данные, полученные параметрическим методом и с помощью корреляций, очень хорошо согласуются. Это весьма важно, поскольку эти корреляции ранее хорошо зарекомендовали себя при расчетах колебательной структуры электронных спектров многоатомных молекул и дают качественно правильную картину изменений параметров адиабатической модели молекулы при возбуждении в отличие от отмеченного выше метода QCFF/PI, который часто дает неверные знаки изменений этих параметров.

Главное отличие полученных данных от оцененных по корреляциям заключается в том, что параметрический метод (для обеих моделей) дает, во-первых, приблизительно в 1,5—2,0 раза большие значения изменений длин связей, а во-вторых — ненулевые значения изменений валентных углов, причем они довольно значительны, в относительных величинах соизмеримы с изменениями длин связей. Аналогичные по величине, в 1,5—2,0 раза большие по сравнению с оценками по корреляциям, изменения параметров связей при возбуждении наблюдались и для всех других рассчитанных данным методом молекул ряда аценов [17]. Тем не менее было получено хорошее не только качественное, но и количественное согласие вычисленной колебательной структуры спектров с экспериментом. Повидимому, занижение значений изменений параметров связей аценов при возбуждении при использовании корреляций является типичным для молекул этого ряда. Это подтверждают и результаты расчета колебательной структуры спектров поглощения и флюоресценции антрацена с использованием модели, полученной по корреляциям — рассчитанные интенсивности линий, отвечающих валентным колебаниям, меньше экспериментальных в ~ 2 раза [10].

Отметим, что данный параметрический метод позволяет "автоматически" определять изменения всех геометрических параметров адиабатической модели молекулы при возбуждении (а не только длин связей, как при использовании корреляций), что очень важно, поскольку такие деформации могут быть не только значительными по величине, но и существенным образом влияют на колебательную структуру электронных спектров, определяя либо всю колебательную структуру спектров (как, например, в азинах [10, 18]), либо наиболее интенсивные компоненты (как, например, в стильбене [23]), либо существенное перераспределение интенсивностей спектральных линий (как, например, в глиоксале [24], полиенах и дифенилполиенах [14—16]).

Как видно из табл. 3, для молекулы перилена при переходе в первое возбужденное состояние характерно относительно малое (по сравнению с другими связями) изменение "внутренних" СС-связей 1, 5, 6 и симметричных им, что связано в первую очередь с характерной локализацией π -электронного возбуждения для этого перехода на связях 2, 3, 4 и им симметричных (см. табл. 1), а угловые деформации представляют собой, главным образом, плоские "качания" СН-связей.

Поскольку нет непосредственных экспериментальных данных об изменениях структурных характеристик многоатомных молекул (в частности, и перилена) при возбуждении, то основным критерием адекватности полученной модели реальной структуре молекулы в возбужденном состоянии, корректности развиваемого параметрического метода и правильности выбранной системы параметров и их численных значений служит согласие вычисленных форм полос спектров с экспериментальными.

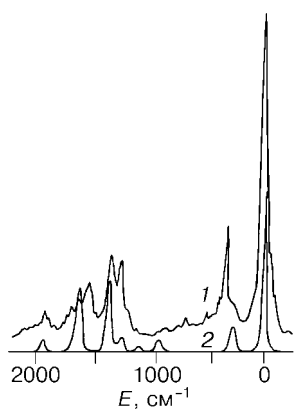


Рис. 2. Спектр флюоресценции перилена:
1 — эксперимент (раствор в гексане, $T = 77$ К) [25];
2 — расчет (модель 1)

Результаты расчета колебательной структуры спектров флюоресценции и поглощения перилена приведены на рис. 1—3.

Обе модели параметрического метода (модели 1 и 2, см. выше) дают в целом хорошее согласие с экспериментом (см. рис. 1); воспроизводится качественная структура спектра, все основные колебательные компоненты и прежде всего наиболее интенсивные из них в области валентных колебаний ~ 1300 , ~ 1400 и ~ 1600 cm^{-1} , а также деформационного ~ 350 cm^{-1} .

Причем обе параметрические модели дают близкие по структуре спектры, что свидетельствует об относительно малой чувствительности колебательной структуры спектров перилена к значениям параметров метода, отвечающих атомной группировке в месте "сшивки" нафталиновых фрагментов (аналогичная ситуация наблюдалась в дифенилполиенах для параметров, отвечающих фенильным кольцам и СС-связям между фенильным кольцом и полиеном [16]). Главные отличия спектров этих двух моделей заключаются в величине низкочастотной (~ 350 cm^{-1}) наиболее интенсивной компоненты колебательной структуры, которая для модели 1 существенно (в ~ 3 раза) больше по интенсивности, чем для модели 2, и количественно лучше согласуется с экспериментом. Поэтому модель 1, использующая только аценовые параметры, является предпочтительной.

Заметим, что колебательная структура спектра модели молекулы перилена, полученной по корреляциям (кривая 4 на рис. 1), хотя и содержит все наиболее характерные для спектра компоненты, но существенно занижена (в ~ 3 раза) по интенсивности в области валентных колебаний (1000 — 2000 cm^{-1}) и количественно значительно хуже, чем для параметрического метода, согласуется с экспериментом. Поэтому на примере перилена очевидна более высокая предсказательная способность развиваемого параметрического метода по сравнению с используемыми ранее.

Уже простейшая модель первого приближения параметрического метода, содержащая в себе всего два параметра, таких же по величине, как и для других молекул ряда аценов (бензол, нафталин, антрацен и тетрацен), позволяет количественно воспроизвести колебательную структуру не только спектра флюоресценции перилена, причем как относительно малоструктурного (см. рис. 1), так и более структурного (см. рис. 2), но и поглощения (см. рис. 3). Следует подчеркнуть, что в данных расчетах не использовалась никакая информация из экспериментальных спектров, поэтому эти результаты носят в полной мере предсказательный характер.

Хорошее согласие результатов расчетов спектров с различными экспериментальными данными показывает, что полученная модель перилена в возбужденном

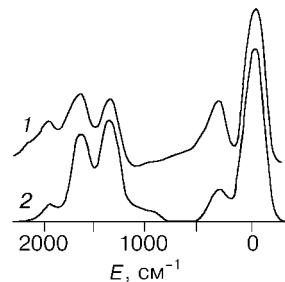


Рис. 3. Экспериментальный спектр возбуждения флюоресценции [21] (1) и рассчитанный (модель 1) спектр поглощения (2) перилена

1^1B_{2u} -состоянии адекватно отражает реальные структурно-динамические изменения молекулы при возбуждении.

Результаты выполненных расчетов, их анализ и сравнение с экспериментальными данными показали работоспособность развиваемого параметрического метода, возможность проведения предсказательных расчетов вибронных спектров и структуры возбужденных состояний сложных молекул.

Ключевую роль в методе играет фрагментарный способ формирования модели молекулы в возбужденном состоянии. Характерно, что не только используемые фрагменты малы по своим размерам (в данном случае 4-атомная группировка $H_{>C=}$), но и число ненулевых параметров, необходимых для адекватного описания спектроструктурных свойств сложных молекул, мало. Как показали данные расчеты (и проведенные ранее [14—18]), уже первое приближение теории с минимальным набором из двух параметров позволяет описать все основные спектроструктурные закономерности для достаточно больших молекул, содержащих несколько десятков атомов.

Использование при этом молекулярного фрагмента с численными значениями параметров, полученными для молекулы бензола, без какой-либо их корректировки показывает высокую степень переносимости параметров в ряду родственных молекул, причем не только для аценов с "линейным" расположением колец, как было показано ранее [17], но и для более сложной структуры, как в перилене.

Значения параметров в первую очередь определяются структурными особенностями фрагмента данного ряда молекул и весьма слабо зависят от изменений распределения электронной плотности во фрагменте в ряду молекул. Именно это позволяет использовать, например, в перилене одинаковые параметры для всех фрагментов, включая и центральные с одинарными CC -связями.

Существенно, что простейшая модель первого приближения, учитывающая только параметры метода, связанные с координатами растяжения связей, уже дает полную картину структурной перестройки молекулы при возбуждении, включая и угловые деформации, которые, как показали расчеты, не только могут быть значительными по величине и соизмеримыми с изменениями валентных связей, но и играют важную (а в ряде случаев и определяющую, как, например, в азилах [10, 18]) роль в формировании колебательной структуры электронных спектров.

Таким образом, проведенные вычисления показали, что идея локальности и переносимости в ряду родственных соединений молекулярных параметров данного полуэмпирического метода соответствует физической реальности и может быть успешно использована при исследовании и, что особенно важно, предсказании спектроструктурных свойств сложных молекулярных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 96-03-34460).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул: Теория и методы расчета. – М.: Наука, 1997. – 475 с.
2. Baranov V.I., Zelent'sov D.Yu. // J. Mol. Struct. – 1994. – **328**, N 1. – P. 179 – 188; Baranov V.I., Gribov L.A., Zelent'sov D.Yu. // Ibid. – P. 189 – 197; Baranov V.I., Zelent'sov D.Yu. // Ibid. – P. 199 – 210; Baranov V.I., Gribov L.A., Zelent'sov D.Yu. // Ibid. – 1996. – **376**. – P. 475 – 493.
3. Баранов В.И., Савин Ф.А., Грибов Л.А. Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. – М.: Наука, 1983. – 192 с.

4. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 4. – С. 123 – 134.
5. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1989. – **51**, № 6. – С. 981 – 985.
6. Pulay P. // Mol. Phys. – 1970. – **18**, N 14. – P. 473 – 480; Pulay P., Török F. // Ibid. – 1973. – **25**, N 5. – P. 1153 – 1161; Fogarasi G., Pulay P. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1984. – **35**. – P. 191 – 213; Sexton G.J., Handy N.C. // Mol. Phys. – 1984. – **51**, N 6. – P. 1321 – 1330; Fogarasi G., Pulay P. // J. Mol. Struct. – 1986. – **141**. – P. 145 – 152.
7. Warshel A., Karplus M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – **94**. – P. 5612 – 5625; Warshel A. // Mod. Theoret. Chem. – 1977. – **7**, N 5. – P. 132 – 172.
8. Julg A. // J. Chim. Phys. – 1968. – **65**, N 3. – P. 541 – 548; Попов Е.М., Коган Г.А., Желтова В.М. // Теор. и эксперим. химия. – 1970. – **6**, № 1. – С. 14 – 22; Баранов В.И., Грибов Л.А. // Оптика и спектроскопия. – 1979. – **47**, № 1. – С. 91 – 99.
9. Баранов В.И., Новосадов Б.К. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1985. – **42**, N 3. – С. 430 – 437.
10. Baranov V.I., Gribov L.A. // J. Mol. Struct. – 1981. – **70**, N 1. – P. 31 – 47; Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Журн. физ. химии. – 1985. – **59**, № 7. – С. 1720 – 1724; Baranov V.I., Ten G.N., Gribov L.A. // J. Mol. Struct. – 1986. – **137**, N 1/2. – P. 91 – 111; Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Оптика и спектроскопия. – 1987. – **62**, № 2. – С. 346 – 350.
11. Грибов Л.А. Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Наука, 1987. – С. 211 – 263.
12. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1988. – **48**, № 6. – С. 963 – 967.
13. Gribov L.A., Baranov V.I. // J. Mol. Struct. – 1990. – **224**. – P. 45 – 60.
14. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дженджер В.О. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 3. – С. 419 – 431.
15. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дженджер В.О., Зеленцов Д.Ю. // Там же. – 1996. – **37**, № 6. – С. 1040 – 1049.
16. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // J. Mol. Struct. – 1997. – **407**, N 2, 3. – P. 177 – 198;
17. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // Ibid. – P. 199 – 208.
18. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // Ibid. – P. 209 – 216.
19. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1981. – 356 с.
20. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып. 2. – Новосибирск: Научный Совет по спектроскопии, Научно-информационный центр по молекулярной спектроскопии СО АН СССР, 1982. – 99 с.
21. Персонов Р.И., Альшиц Е.И., Быковская Л.А., Харламов Б.М. // Журн. эксперим. и теор. физики. – 1973. – **65**, № 5. – С. 1825 – 1836.
22. Шпольский Э.В., Персонов Р.И. // Оптика и спектроскопия. – 1960. – **8**, № 3. – С. 328 – 337.
23. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1984. – **40**, № 5. – С. 780 – 785.
24. Баранов В.И., Тен Г.Н. // Там же. – 1990. – **52**, № 1. – С. 76 – 81.
25. Альшиц Е.И. Исследование тонкой структуры электронных спектров органических молекул в твердых растворах: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. – М.: МГПИ им. В.И. Ленина, 1976.

Институт геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского РАН
117334 Москва ул. Косыгина, 19
E-mail:elkor@geokhi.msk.su

Статья поступила
25 декабря 1997 г.