

Академик В. А. Толкачев

*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

ПОЛОЖЕНИЕ ЧАСТОТЫ 0–0-ПЕРЕХОДА В ДИФФУЗНОМ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ

Аннотация. Тожественностью вероятностей прямого и обратного вертикальных оптических переходов между двумя элементарными франк-кондоновскими состояниями обосновывается возможность установления положения частоты чисто электронного перехода ν_0 по диффузным спектрам поглощения, флуоресценции или фосфоресценции молекул. В такой модели при термически равновесном начальном для электронно-колебательного перехода состоянии сечения переходов $\sigma(\nu)$ удовлетворяют условию $(\sigma(\nu)/\nu)\exp(\mp h\nu/(2kT)) = \varphi(|\nu - \nu_0|)$ (« \rightarrow » – поглощение, « \leftarrow » – испускание, φ – зеркальная относительно ν_0 функция), но лишь в стоковых областях: для $\nu > \nu_0$ в поглощении и $\nu < \nu_0$ в испускании. Приводятся примеры определения 0–0-перехода из диффузных спектров по экстремуму $\varphi(\nu)$ и сравнение с точными, определенными при струйном охлаждении. Частота 0–0-перехода для бесструктурного диффузного спектра, как правило, существенно отличается от частоты максимума спектра. Уширение области экстремума $\varphi(\nu)$ характеризует неоднородность уширения спектра.

Ключевые слова: частота 0–0-перехода, диффузные спектры, чисто электронный переход, проявление таутимерии, неоднородность уширения

Для цитирования: Толкачев, В. А. Положение частоты 0–0-перехода в диффузном электронно-колебательном спектре / В. А. Толкачев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 5. – С. 50–55.

Vitaly A. Tolkachev

B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

LOCALIZATION OF THE 0–0-TRANSITION IN DIFFUSE VIBRONIC SPECTRA

Abstract. The feasibility of determination of the 0–0-electronic transition ν_0 for diffuse absorption, fluorescence and phosphorescence spectra is proposed on the basic principle: direct and reverse transition probabilities between two *elemental* molecular states are identical. For the starting state being in thermal equilibrium, the transition cross-sections σ obey the relation $(\sigma(\nu)/\nu)\exp(\mp h\nu/(2kT)) = \varphi(|\nu - \nu_0|)$, φ is the mirror function about ν_0 with « \rightarrow » and $\nu > \nu_0$ for absorption, « \leftarrow » and $\nu < \nu_0$ for emission respectively. Examples are given of ν_0 determined as the extremum of $\varphi(\nu)$ in comparison to the jet-cool spectroscopy data. As a rule, ν_0 differs from the maximum of spectra (ν_{\max}). The width of the area of the extremum of $\varphi(\nu)$ characterizes the inhomogeneity of the spectra.

Keywords: 0–0-transition, diffuse spectra, electronic transition, manifestation of tautomerism, inhomogeneous broadening

For citation: Tolkachev V. A. Localization of the 0–0-transition in diffuse vibronic spectra. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 5, pp. 50–55 (in Russian).

Введение. Частоты электронных переходов являются важнейшими молекулярными характеристиками. Особенно актуальны частоты переходов между основным и нижними возбужденными состояниями молекул, определяющие их энергию и, соответственно, физико-химическую активность. Надежных методов определения этих параметров немного. Лучшим и наиболее точным методом является спектроскопия молекул, охлажденных в расширяющейся сверхзвуковой струе до единиц градусов абсолютной температуры, но этот метод только для газовой фазы, недостижимой подавляющему большинству сложных молекул и молекулярных образований, да и для экстремальной температуры, когда «вымораживаются» многие молекулярные формы и трансформации, актуальные в обычных условиях. Но максимальный научный и прикладной, научно-технологический интерес направлен на конденсированное состояние. Во многих биохимических и технологических процессах молекулярные структуры спектрально проявляются

лишь в узких рамках физико-химических условий, или на отдельных ступенях процессов. В этом случае за отсутствием других данных за частоту электронного перехода и тем самым за высоту электронного уровня возбужденного состояния над основным обычно принимается частота максимума спектра, а в редчайших случаях, при наличии спектров люминесценции и поглощения частоту их хотя бы и качественной «зеркальной» симметрии. В [1] показано, что для строгой, количественной зеркальной симметрии спектров и выполнения соотношения Кеннарда–Степанова существуют соотношения, связывающие спектры испускания и поглощения с частотой чисто электронного перехода. На их основе были получены соотношения, связывающие частоты спектров только поглощения или только флуоресценции с частотой чисто электронного перехода, и даже продемонстрирована возможность определения частоты чисто электронных переходов молекул-флуорофоров в растворах и парах [2; 3]. Однако метод, основанный на предположении идеальной зеркальной симметрии спектров при наблюдаемых на практике существенных отклонениях от этого «правила», не был принят, поскольку теоретическое обоснование его только идеальной зеркальной симметрией не корректно. Здесь предлагается обоснование метода, тестируются и обсуждаются выводы.

Теория явления. В работе [1] получены соотношения для абсорбции

$$\ln \frac{\sigma_a(\nu_0 + \Delta\nu)}{\nu_0 + \Delta\nu} - \frac{h\Delta\nu}{2kT} = \ln \frac{\sigma_a(\nu_0 - \Delta\nu)}{\nu_0 - \Delta\nu} + \frac{h\Delta\nu}{2kT} = \varphi_a(\Delta\nu) \quad (1)$$

и флуоресценции

$$\ln \frac{I(\nu_0 + \Delta\nu)}{(\nu_0 + \Delta\nu)^4} + \frac{h\Delta\nu}{2kT} = \ln \frac{I(\nu_0 - \Delta\nu)}{(\nu_0 - \Delta\nu)^4} - \frac{h\Delta\nu}{2kT} = \varphi_e(\Delta\nu), \quad (2)$$

связывающие части спектров по обе стороны от частоты чисто электронного перехода ν_0 . Здесь $\sigma_a(\nu)$ – сечение поглощения, $I(\nu)$ – интенсивность флуоресценции, $\Delta\nu = |\nu - \nu_0|$. Обобщающая функция $\varphi(\Delta\nu)$ очевидна. Из них следует, что для определения частоты чисто электронного перехода по экстремуму функции $\varphi(\Delta\nu)$ можно использовать любые части спектров поглощения или флуоресценции по обе стороны от ν_0 [2; 3]. Это не так.

Природа зеркальности спектров поглощения и испускания рассматривалась Блохинцевым еще в начале прошлого века [4] и было показано, что в ее основе лежит равенство коэффициентов Эйнштейна, вероятностей прямых и обратных (*вертикальных*) оптических переходов между электронно-колебательными состояниями молекулы. Но у многоатомных сложных молекул с их многообразными механизмами релаксации, начинающимися сразу же после электронного перехода, конечное в переходе прорелаксировавшее состояние представляет собой уже новую не только электронную, но и ядерную структуру, поэтому зеркальность для реальных, наблюдаемых спектров невозможна, что и проявляется на опыте.

Если же рассматривать элементарную вероятность прямых и обратных переходов между исходным и конечным, условным, франк-кондоновским, дорелаксационным электронно-колебательным состоянием, то вероятность прямого и обратного дипольных оптических переходов между той же парой состояний i, j должна быть равной, поскольку определяется квадратом дипольного момента перехода, не зависящим от направления. В адиабатическом приближении электронно-колебательного перехода она пропорциональна

$$|\langle \Psi_i | \vec{\mu}_{i,j} | \Psi_j \rangle|^2 = |\langle \Psi_j | \vec{\mu}_{j,i} | \Psi_i \rangle|^2,$$

где Ψ_i и Ψ_j – функции начального i и конечного j элементарных состояний колебательных ансамблей молекулы, а $\vec{\mu}_{i,j}$ – электронный дипольный момент перехода между ними, включающий и влияние колебательной структуры на электронную структуру молекулы. Приведенное равенство дает четыре равновероятных элементарных перехода: $i \rightarrow j$ в поглощении и в испускании и два $j \rightarrow i$ там же.

Отсюда для поглощения следует равенство элементарных вероятностей переходов $i \rightarrow j$ и $j \rightarrow i$, и то же в испускании. Но здесь исходные, начальные состояния реальные, стационарные, а конечные, как предположено выше, франк-кондоновские, гипотетические, релаксация ко-

торых протекает после перехода и не влияет на его вероятность и спектр. Таким образом, в пределах или спектра поглощения, или испускания *элементарные* вероятности перехода (коэффициенты Эйнштейна) между парой одинаковых элементарных состояний равны и зеркально симметричны по частоте относительно частоты чисто электронного перехода ν_0 , в которой

$$|\langle \Psi_i | \bar{\mu}_{i,i} | \Psi_i \rangle|^2 = |\langle \Psi_j | \bar{\mu}_{j,j} | \Psi_j \rangle|^2.$$

Наблюдаемая интенсивность перехода на каждой частоте пропорциональна усредненной вероятности, где главную роль играет тепловое распределение по исходным состояниям. Но в антистоксовых областях спектров ($\nu < \nu_0$ в поглощении и $\nu > \nu_0$ – в испускании) для компенсации недостающей для перехода энергии фотона отбираются только «горячие» молекулы, а исключаются более холодные, что нарушает зеркальность проявления элементарных вероятностей переходов и тем самым указывает некорректность фрагментов соотношений (1) и (2), относящихся к антистоксовым областям спектров ($\nu = \nu_0 - \Delta\nu$ – в поглощении и $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$ – в испускании). Корректны лишь соотношения для стоксовых частей спектров:

$$\ln \frac{\sigma_a(\nu)}{\nu} - \frac{h\nu}{2kT} = \varphi_a(\Delta\nu), \quad (3)$$

и

$$\ln \frac{I(\nu)}{\nu^4} + \frac{h\nu}{2kT} = \varphi_e(\Delta\nu).$$

Обсуждение результатов. Функции $\varphi(\Delta\nu)$ симметричны относительно ν_0 и их зависимость от частоты при $\nu = \nu_0$ имеет экстремум, который и соответствует частоте чисто электронного перехода. С помощью этих соотношений обработан широкий круг спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции и в [5] приведены примеры полученных зависимостей и соответствующих частот переходов. Здесь приводятся и другие примеры, иллюстрирующие возможности метода.

На рис. 1, *a* определены 0–0-переходы по спектрам поглощения и флуоресценции раствора 2,5-ди(бифенилил)оксазола в циклогексане. Они совпадают.

Поскольку соотношение (3) для исходного S_0 -состояния, его применение не ограничивается переходом на нижний уровень возбужденного состояния. Оно может быть использовано и для определения 0–0-переходов в более высокие, если не будут нарушены перечисленные выше условия

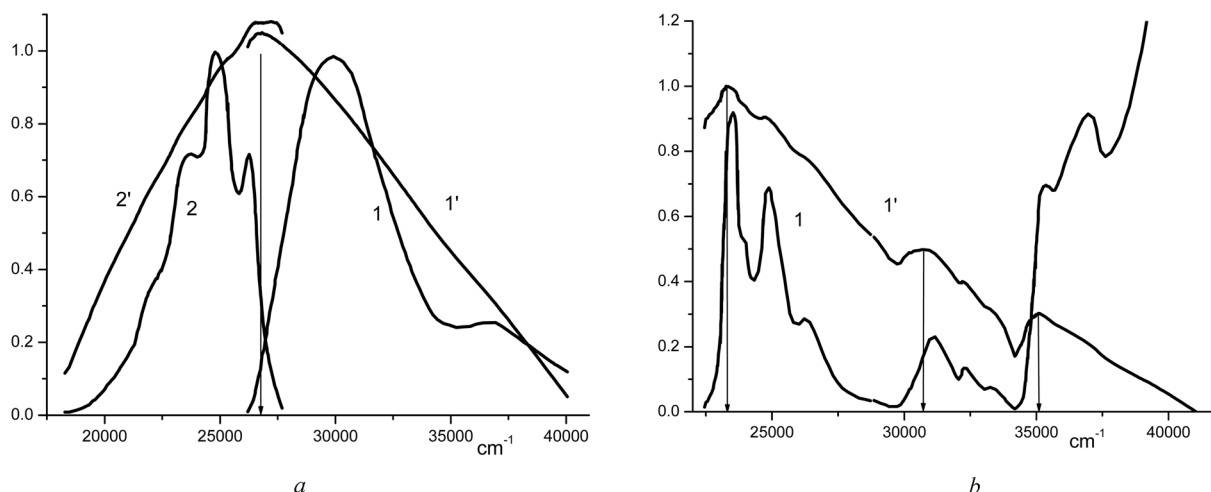


Рис. 1. *a* – спектры раствора 2,5-ди(бифенилил)оксазола в циклогексане [6]: 1 – поглощение, 2 – флуоресценция, 1', 2' – их $\varphi(\nu)$; *b* – пары периксантеноксантена: 1 – спектр поглощения, 1' – $\varphi(\nu)$, $T = 553$ К. Здесь и ниже стрелками помечены 0–0-переходы

Fig. 1. *a* – spectra of 2,5-bis(biphenyl)oxazole solutions in cyclohexane [6]: 1 – absorption, 2 – fluorescence, 1', 2' – corresponding $\varphi(\nu)$; *b* – perixanthoxanthene vapors: 1 – absorption spectrum, 1' – $\varphi(\nu)$, $T = 553$ K. Here and in the following arrows mark 0–0-transitions

его выполнения или не будет затушевывающего области экстремумов перекрытия спектров разных переходов. Пример этого и приведен на рис. 1, *b* на спектре периксантиеноксантина со слабым перекрытием соседних электронных переходов, где стрелками отмечены найденные частоты чисто электронных переходов. Более строгие примеры приведены ниже, в таблице частот чисто электронных переходов, полученных по соотношению (3) и спектроскопией струйно охлажденных молекул и их расхождений с частотой максимума спектра флуоресценции.

Максимумы спектров поглощения и 0–0-переходы [5]
Absorption spectrum maxima and 0–0-transitions [5]

Вещество Substance	ν_j, cm^{-1}	ν_ϕ, cm^{-1}	ν_a^m, cm^{-1}	T, K	$ \nu_j - \nu_\phi , \text{cm}^{-1}$	$ \nu_j - \nu_a^m , \text{cm}^{-1}$
3-Аминофталимид [7]	26563	26670	28500	538	110	1833
1-Аминоантрахинон ¹	21233	21330	23500	493	100	2170
3,6-Диаминофталимид [8]	22148	22200	24400	578	50	2200
1,4-Диоксиантрахинон ¹	19912	19500	21700	473	410	2198
2,5-Дифенилоксазол ¹ [9]	31376	31240	34380	453	140	3980
2,5-Дифенилоксадиазол ¹ [9]	33711	33420	37520	441	290	3800
2,5-Дифенилфуран ¹ [9]	30622	30200	33030	551	420	2830
2,5-Дифенилфуран ¹ [9]	30622	30300	32980	446	320	2680
2-Нафтиламин ¹	28977	28930	30200	388	40	1265
пара-Терфенил [10]	32460	32870	38570	441	410	5700

Примечания: ¹ – Imasaka, T. Critical assessment: Use of supersonic jet spectrometry for complex mixture analysis (IUPAC Technical Report) / T. Imasaka, D. S. Moore, T. Vo-Dinh // Pure and Applied Chemistry. – 2003. – Vol. 75, N 7. – P. 975–998. Здесь ν_j – частота 0–0-перехода струйно охлажденных молекул, ν_ϕ – частота экстремума ϕ -функции, ν_a^m – частота максимума спектра поглощения и T – температура паров при измерении спектра.

Notes: ¹ – Imasaka, T. Critical assessment: Use of supersonic jet spectrometry for complex mixture analysis (IUPAC Technical Report) / T. Imasaka, D. S. Moore, T. Vo-Dinh // Pure and Applied Chemistry. – 2003. – Vol. 75, N 7. – P. 975–998. Here ν_j is 0–0-transition frequency of jet-cooled molecule, ν_ϕ is 0–0-transition frequency by ϕ -function, ν_a^m – frequency of absorption maxima at temperature T .

Из таблицы видно, что частоты чисто электронных переходов по данному методу и струйно охлажденных молекул близки. Различие в большей мере обусловлено различием структур при их температурах. Различие же частот максимума спектров и чисто электронных переходов превышает в среднем 2000 cm^{-1} , что выше погрешностей расчета положения электронных уровней сложных, многоатомных молекул надежными квантово-теоретическими методами. Поэтому использование максимума диффузного спектра как ν_0 некорректно и вопрос актуален.

Соотношение (3) может относиться и к электронным переходам с вкладом колебательного возмущения, которое учитывается условием $|\bar{\mu}_{i,j}| = |\bar{\mu}_{j,i}|$, как, например, n, π^* -переходы (рис. 2, *a*), а также к фосфоресценции (рис. 2, *b*).

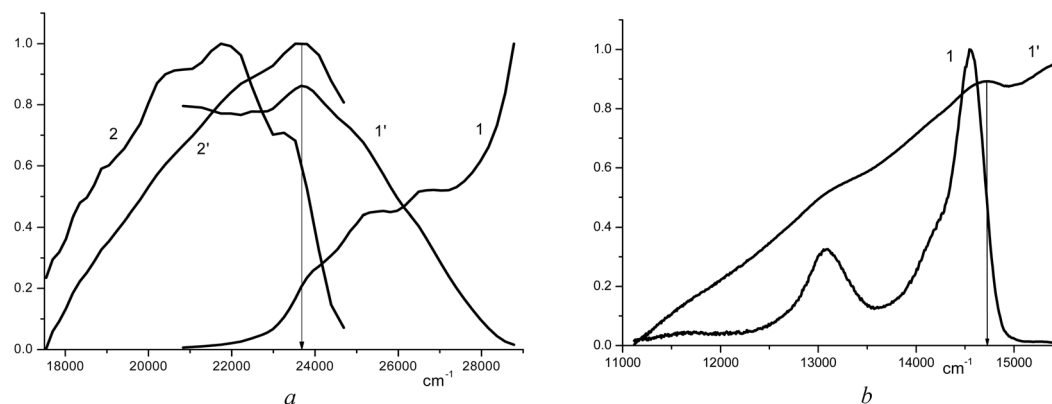


Рис. 2. Спектры (1, 2) и функции $\phi(\nu)$ (1', 2'), 1, 1' – поглощение, 2, 2' – флуоресценция: *a* – антрахинон, пары, $T = 673 \text{ K}$, n, π^* -переход; *b* – Pd-тетрафенилпорфин, фосфоресценция, $T = 77 \text{ K}$

Fig. 2. Spectra (1, 2) and functions $\phi(\nu)$ (1', 2'), 1, 1' for absorption, 2, 2' – for fluorescence: *a* – anthraquinon vapor n, π^* -transition; Pd-tetraphenylporphyrin phosphorescence, $T = 77 \text{ K}$ (*b*)

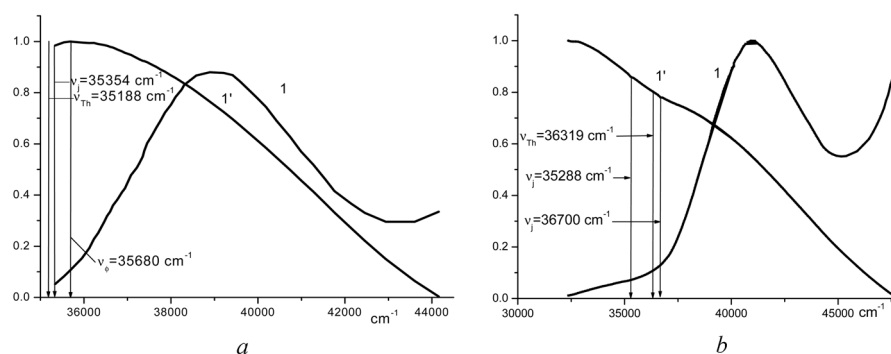


Рис. 3. Спектры поглощения (I), $\phi(\nu)$ (I') и частоты 0–0-перехода: для $\phi(\nu)$ (ν_ϕ), рассчитанные с TD DFT PBE0/6-311+G(d,p)//rb3lyp/aug-cc-pVTZ (ν_{Th}) и полученные при струйном охлаждении (ν_j): a – пары 1,3-диметилурацила, спектр при $T = 483$ K [11], $\nu_j = 35354 \text{ cm}^{-1}$ [12], b – пары урацила, спектр при $T = 501$ K [13], $\nu_j = 35288 \text{ cm}^{-1}$ [14], $\nu_j = 36700 \text{ cm}^{-1}$ [15]

Fig. 3. Absorption spectra (I), $\phi(\nu)$ (I') and 0–0-transition frequencies by $\phi(\nu)$ (ν_ϕ), calculated by TD DFT PBE0/6-311+G(d,p)//rb3lyp/aug-cc-pVTZ (ν_{Th}) and determined by jet-cool spectroscopy (ν_j). 1.3-Dimethyluracil vapor spectrum at $T = 483$ K [11], $\nu_j = 35354 \text{ cm}^{-1}$ [12] (a); uracil vapor spectrum at 501 K [13], $\nu_j = 35288 \text{ cm}^{-1}$ [14], $\nu_j = 36700 \text{ cm}^{-1}$ [15]

Наблюдаемая средняя частота чисто электронного перехода определяется ансамблем конфигураций молекул, степенью неоднородности уширения спектра, поэтому для разных температур или сред она может отличаться как и положение и ширина области экстремума. В частности, данным методом рассмотрен ряд спектров нуклеотидов в растворах и в газовой фазе. На рис. 3, a приведен пример спектров поглощения паров 1,3-диметилурацила, где метод работает, и урацила (рис. 3, b), где экстремум не проявился, хотя имеются данные о частоте 0–0-перехода из спектроскопии при струйном охлаждении. В обоих случаях рассчитанная методом TD DFT частота 0–0-перехода подтверждает данные, полученные струйным методом. Причина отсутствия экстремума кроется в высокой степени таутомеризации урацила, насчитывающего до семи таутомерных форм. При струйном вымораживании до единиц градусов Кельвина остаются самые низкоэнергетические таутомеры с приведенными здесь частотами. Высокие температуры содействуют механизму таутомеризации и на рис. 3, b мы видим составной спектр с обширным длинноволновым плечом, соответствующий полиморфизму урацила в этих условиях и лишь остаточный признак экстремума.

Закключение. Вытекающим из предложенной модели методом только лишь по спектру поглощения или испускания можно определять среднюю частоту 0–0-перехода. Для этого необходимо термически равновесное исходное состояние, отсутствие перекрытия полос спектров, относящихся к разным электронным переходам. Для паров, даже при бесстолкновительной жизни возбужденного состояния спектры флуоресценции дают близкие к получаемым из спектра поглощения данные. Особенно полезной является возможность получения 0–0-переходов из спектра фосфоресценции, поскольку определение положения триплетного уровня другими методами крайне сложное. Подлежит изучению привлекающая возможность оценки неоднородности уширения спектра по уширению экстремума, характеризующего положение 0–0-перехода.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проекты Ф16-103 и Ф16К-051).

Acknowledgements. The work is sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Projects Ф16-103 and Ф16К-051).

Список использованных источников

1. Казаченко, Л. П. Зеркальная симметрия и контур полос люминесценции и поглощения сложных молекул / Л. П. Казаченко, Б. И. Степанов // Оптика и спектроскопия. – 1957. – Т. 2, № 3. – С. 339–349.
2. Домби, И. О контуре спектров флуоресцирующих растворов / И. Домби, И. Кечкемети, Л. Козма // Оптика и спектроскопия. – 1965. – Т. 18. – С. 710.
3. Толкачев, В. А. Комбинирующие состояния при электронно-колебательных переходах сложных молекул и частота электронного перехода / В. А. Толкачев // Оптика и спектроскопия. – 1966. – Т. 20. – С. 982–988.
4. Блохинцев, Д. Спектры флуоресценции и абсорбции сложных молекул / Д. Блохинцев // ЖЭТФ. – 1939. – Т. 9, № 4. – С. 459–466.

5. Толкачев, В. А. Определение частот 0–0-переходов в диффузных электронно-колебательных спектрах / В. А. Толкачев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84, № 4. – С. 648–654.
6. Steyer, B. Stimulated and Spontaneous Emission from Laser Dyes in the Vapor Phase / B. Steyer, F. P. Schäfer // Appl. Phys. – 1975. – Vol. 7, N 2. – P. 113–122. doi.org/10.1007/bf00884220
7. Asimov, M. Fluorescence excitation spectra of jet-cooled amino-phthalimides / M. Asimov, N. P. Ernsting // J. Lumin. – 1983. – Vol. 28, N 1. – P. 119–121. doi.org/10.1016/0022-2313(83)90030-3
8. Колебательно индуцированное заимствование поляризации во флуоресценции свободных сложных молекул / Н. А. Борисевич [и др.] // Доклады АН СССР. – 1989. – Т. 305, № 6. – С. 1354–1358.
9. Spectral, Fluorescent, Photochemical and Laser Properties of Some Organic Compound Vapors / G. A. Abakumov [et al.] // Appl. Phys. – 1980. – Vol. 23, N 1. – P. 83–87. doi.org/10.1007/bf00899574
10. Murakami, Jun-ichi. Multiphoton ionization spectrum of p-terphenyl in a supersonic free jet / Jun-ichi Murakami, K. Okuyama, M. Ito // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1982. – Vol. 55, N 11. – P. 3422–3423. doi.org/10.1246/bcsj.55.3422
11. Spectroscopic Studies on Vapor Phase Tautomerism of Natural Bases Found in Nucleic Acids / M. J. Novak [et al.] // Z. Naturforsch. – 1978. – Vol. 33. – P. 876–883.
12. Keto-Enol Tautomer of Uracil and Thymine / Y. Tsuchia [et al.] // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, N 7. – P. 1760–1765. doi.org/10.1021/j100318a013
13. Clark, L. B. Vapor Spectra and Heats of Vaporization of Some Purine and Pyrimidine Bases / L. B. Clark, G. G. Peschel, I. Tinoco // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69, N 10. – P. 3615–3618. doi.org/10.1021/j100894a063
14. Electronic spectra of Uracil in a Supersonic Jet / M. Fujii [et al.] // Chem. Phys. Letters. – 1986. – Vol. 126, N 6. – P. 583–587. doi.org/10.1016/s0009-2614(86)80178-6
15. Brady, B. B. The Electronic Spectra of the Pirimidine Basis Uracil and Thymine in a Supersonic Molecular Beam / B. B. Brady, L. A. Peteanu, D. H. Levy // Chem. Phys. Letters. – 1988. – Vol. 147, N 6. – P. 538–543. doi.org/10.1016/0009-2614(88)80264-1

References

1. Kazachenko L. P., Stepanov B. I. Mirror symmetry and the contour of luminescence and absorption bands of complex molecules. *Optika i Spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 1957, vol. 2, no. 3, pp. 339–349 (in Russian).
2. Dombi I., Kechkemeti I., Kozma L. Contour of spectra of fluorescing solutions. *Optika i Spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 1965, vol. 18, pp. 710 (in Russian).
3. Tolkahev V. A. Combining states at electron-vibration transitions of complex molecules and electron transition frequency. *Optika i Spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 1966, vol. 20, pp. 982–988 (in Russian).
4. Blokhintsev D. The Spectra of Fluorescence and Absorption of Complex Molecules. *Journal Physics*, 1939, vol. 1, no. 2, pp. 117–124.
5. Tolkahev V. A. Determination of 0–0 transitions frequency from diffuse electron-vibrational spectra. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2017, vol. 84, no. 4, pp. 668–673. doi.org/10.1007/s10812-017-0527-y
6. Steyer B., Schäfer F. P. Stimulated and Spontaneous Emission from Laser Dyes in the Vapor Phase. *Applied Physics*, 1975, vol. 7, no. 2, pp. 113–122. doi.org/10.1007/bf00884220
7. Asimov M., Ernsting N. P. Fluorescence excitation spectra of jet-cooled amino-phthalimides. *Journal of Luminescence*, 1983, vol. 28, no. 1, pp. 119–121. doi.org/10.1016/0022-2313(83)90030-3
8. Borisevich N. A., Gavriluk V. V., Povedailo V. A., Tolkahev V. A. Vibration-induced adoption of polarization in fluorescence of free complex molecules. *Doklady akademii nauk SSSR = Doklady Physics*, 1989, vol. 305, no. 6, pp. 1354–1358 (in Russian).
9. Abakumov G. A., Anisimov Yu. M., Polyakov B. I., Simonov A. P. Spectral, Fluorescent, Photochemical and Laser Properties of Some Organic Compound Vapors. *Applied Physics*, 1980, vol. 23, no. 1, pp. 83–87. doi.org/10.1007/bf00899574
10. Murakami Jun-ichi, Okuyama K., Ito M. Multiphoton ionization spectrum of p-terphenyl in a supersonic free jet. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1982, vol. 55, no. 11, pp. 3422–3423. doi.org/10.1246/bcsj.55.3422
11. Novak M. J., Szczepaniak K., Barski A., Shugar D. Spectroscopic Studies on Vapor Phase Tautomerism of Natural Bases Found in Nucleic Acids. *Zeitschrift fur Naturforschung*, 1978, vol. 33, pp. 876–883.
12. Tsuchia J., Tamura T., Fujii M., Ito M. Keto-Enol Tautomer of Uracil and Thymine. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, vol. 92, no. 7, pp. 1760–1765. doi.org/10.1021/j100318a013
13. Clark L. B., Peschel G. G., Tinoco I. Vapor Spectra and Heats of Vaporization of Some Purine and Pyrimidine Bases. *The Journal of Physical Chemistry*, 1965, vol. 69, no. 10, pp. 3615–3618. doi.org/10.1021/j100894a063
14. Fujii M., Tamura T., Mikami N., Ito M. Electronic spectra of Uracil in a Supersonic Jet. *Chemical Physics Letters*, 1986, vol. 126, no. 6, pp. 583–587. doi.org/10.1016/s0009-2614(86)80178-6
15. Brady B. B., Peteanu L. A., Levy D. H. The Electronic Spectra of the Pirimidine Basis Uracil and Thymine in a Supersonic Molecular Beam. *Chemical Physics Letters*, 1988, vol. 147, no. 6, pp. 538–543. doi.org/10.1016/0009-2614(88)80264-1

Информация об авторе

Толкачев Виталий Антонович – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tolkahev@imaph.bas-net.by.

Information about the author

Tolkahev Vitaly Antonovich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief researcher. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tolkahev@imaph.bas-net.by.