

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

КОМПАНИЕЦ ВЕРОНИКА ВАЛЕРЬЕВНА

**ОСОБЕННОСТИ ВИБРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ,
ФОРМИРУЮЩЕГО ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЕНОВ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 01.04.05 – ОПТИКА

ДИССЕРТАЦИЯ

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель:

ДОКТОР ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК, ДОЦЕНТ
ВАСИЛЬЕВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

Научный консультант:

ДОКТОР ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК,
ДОЦЕНТ, ПРОФЕССОР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
НАУМОВ АНДРЕЙ ВИТАЛЬЕВИЧ

МОСКВА – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
§ 1.1. Обзор теоретических методов исследования.....	12
§ 1.2. Основы динамической теории формы оптических полос.....	21
§ 1.3. Анализ зависимости распределения интенсивности по спектрам.....	31
§ 1.4. Обзор экспериментальных и теоретических работ с анализом распределения вибронных параметров характеристических спектральных полос.....	34
§ 1.5. Закономерности проявления основных колебаний при наличии заместителей в исследуемой молекуле	40
§ 1.6. Выводы главы I.....	44
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
§ 2.1. Объекты исследования	45
§ 2.2. Экспериментальная методика и используемая спектральная установка....	49
§ 2.3. Методика анализа тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции	52
§ 2.4. Выводы главы II.....	57
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВНУТРИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЛЯ ДИФЕНИЛПОЛИЕНОВ С N=1÷4	58
§ 3.1. Определение вибронных параметров из спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ, ДФБ,ДФГ и ДФО	59
§ 3.2. Расчет и анализ параметров FC и HT взаимодействия для вибронных полос спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ, ДФБ, ДФГ и ДФО.....	65
3.2.1 Расчет и анализ параметров для вибронных полос СБ.....	66
3.2.2 Расчет и анализ параметров для вибронных полос ДФБ	69
3.2.3 Расчет и анализ параметров для вибронных полос ДФГ.....	71
3.2.4 Расчет и анализ параметров для вибронных полос ДФО	74
§ 3.3. Определение влияния длины полиеновой цепи на параметры внутри и межмолекулярных взаимодействий все-транс дифенилполиенов	75
§ 3.4. Выводы главы III.....	81
ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВИБРОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛПОЛИЕНОВ И ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛИЧЕСТВА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ	82
§ 4.1. Замещенные дифенилбутадиена, влияние количества и геометрии заместителей на вибронные параметры	83
§ 4.3. Сравнительный анализ внутримолекулярных взаимодействий в молекулах СБ и 1,4-дистирилбензола	105
§ 4.4. Выводы главы IV	112

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВНУТРИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЛЯ КЕТОНОВ.....	113
§ 5.1. <i>Определение вибронных параметров из спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции кетонов.....</i>	<i>113</i>
§ 5.2. <i>Анализ влияния геометрии кросс-сопряженных кетонов на вибронные параметры</i>	<i>118</i>
§ 5.3. <i>Выводы главы V</i>	<i>124</i>
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	126
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	148
СПИСОК РИСУНКОВ	162
СПИСОК ТАБЛИЦ.....	164

ВВЕДЕНИЕ

Современные спектральные методы исследования свойств молекул в основном состоянии являются предметом постоянного интереса ученых и практиков, хорошо разработаны и успешно применяются сегодня для определения геометрических параметров молекул [1,2]. Но задача определения геометрических параметров многоатомных молекул, находящихся в возбужденном состоянии, по-прежнему не имеет простого решения. Наиболее распространены методы, в основе которых экспериментальным источником информации о структуре молекул в возбужденных состояниях является электронно-колебательный спектр многоатомных молекул. В литературе чаще всего для возбуждённых электронных состояний на основе экспериментальных данных встречается два метода определения геометрии многоатомных молекул [3-5]:

А) с помощью вычислений по известной вращательной структуре спектров изменений моментов инерции молекул,

Б) путем решения с использованием данных о колебательной структуре спектров обратной вибронной задачи.

Известно, что спектры многоатомных органических молекул долгое время были непригодны для подобных вычислений, так как характеризуются грубой колебательной структурой вибронной полосы. С открытием в 1952 году эффекта Шпольского [6] ситуация с проблемой размытости спектров начала меняться.

Линейные полиены могут служить удобными моделями для экспериментальных и теоретических исследований механизмов фотофизических процессов, в частности многофотонного поглощения (например, [2,7]). При расчёте электронно-колебательного спектра для молекул линейных полиенов с сопряжёнными связями при рассмотрении перехода $\pi^*-\pi$ типа можно ограничиться изменением длин связей и пренебречь изменениями валентных углов, т.к. последние настолько незначительны, что на колебательную структуру

электронного спектра практически не влияют. Широкое применение находят также производные стильбена природного происхождения. Так, гидроксистильбены, благодаря антиоксидантному, противовирусному и противовоспалительному действию используются в фармакологии [8-10]. В частности, резвератрол предотвращает развитие раковых клеток, а также дезактивирует их, обладает способностью связывать свободные радикалы, образующиеся в процессе окислительных биохимических реакций [11-13]. Биохимические свойства линейных полиенов изменяются в широких пределах в зависимости от изомерии, положения заместителей, симметричности молекулы [14-16]. Синтетические линейные полиены и им подобные полимеры используются в производстве композиционных материалов: как сцинтилляционные детекторы, в качестве красителей в лазерах, как оптические отбеливатели в дефектоскопии, фоточувствительные маркеры в 3D моделировании и ряде других широко востребованных областях науки и техники [17-21]. Исходя из выше написанного, изучение оптических свойств линейных полиенов, выявление закономерностей спектральных проявлений замещенных молекул и их структурных аналогов является **актуальной задачей**, имеющей большое практическое значение.

Вводя различные заместители в остов молекулы линейных полиенов и, таким образом, изменяя строение соединений, можно получать производные вещества, обладающие как хорошими люминесцентными свойствами и фотостабильностью, так и нелинейными оптическими свойствами. Фотостабильные вещества с хорошими люминесцентными свойствами могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток, лазерно-активных сред, сенсоров на меняющиеся параметры сольватного окружения [6,22]. Соединения с хорошими нелинейными оптическими свойствами могут быть использованы для ограничения сильного оптического излучения [23] и для защиты от разрушающего действия высокоинтенсивного падающего излучения органов зрения и чувствительных приемников излучения [24].

Исследование дифенилполиенов, как модельных соединений с простым химическим строением и возможностью легкого варьирования молекулярной структуры, дает возможность получить более полную информацию о классе флуоресцирующих линейных полиенов, что в свою очередь открывает новые возможности в синтезе натуральных полиенов и разработке новых свойств для уже изученных соединений.

В большинстве работ, изучающих спектры замещенных полиенов, характеристическими колебаниями названы следующие группы атомов: C-C, C=C, C-H [22,26]. При чем установлено, что в спектрах замещенных полиенов характеристические колебательные полосы для одних и тех же групп совпадают. Ароматические соединения также относятся к молекулам также относятся к молекулам, демонстрирующим плохо разрешенные вибронные спектры. Результаты исследований фотохимических и фотофизических свойств ароматических amino-замещенных дифенилполиенов представили в 2000 году Сингх А.К. и Махалакшми Г.Р. [27]. Вибронные спектры изученных ими соединений при определенных условиях наблюдения (температуры, матрицы растворителя и полосы возбуждения) имеют хорошо разрешенную структуру с четко определенными положениями вибронных полос. Таким образом они доказали перспективность для теоретических исследований донорно-акцепторных дифенилполиенов наравне с линейными полиенами. Становится актуальным исследование условий проявления одинаковых структурных элементов (групп атомов) в вибронных спектрах сложных молекул.

Появление линий основных характеристических колебательных полос, отвечающих за изменения таких элементов молекулы, как ароматическое кольцо и полиеновый мост наблюдается в вибронных спектрах кросс-замещенных кетонов, также как и в спектрах дифенилполиенов [2,7-9].

Эти органические молекулы являются хорошими моделями для изучения их вибронных спектров, поскольку в спектрах кетонов, имеющих одинаковые

структурные элементы, наблюдаются совпадения по основным характеристическим полосам.

Таким образом, **актуальность** настоящей диссертационной работы определяется, с одной стороны, существенно возросшей в последнее время необходимостью исследования электронно-колебательных состояний многоатомных органических молекул; а, с другой стороны, необходимостью выяснения условий проявления в вибронных спектрах многоатомных соединений одинаковых структурных элементов (групп атомов).

Цель исследования: выявить особенности вибронного взаимодействия, формирующего спектр π -сопряженных молекул, имеющих одинаковые наборы структурных элементов, и доказать возможность применения фрагментарного подхода к этим молекулам. В рамках фрагментарного подхода показать способы усиления слабо проявленных полос в спектрах π -сопряженных молекул, утяжеленных заместителями.

Для этого необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Получить теоретические модели тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции π -сопряженных молекул (на примере дифенилполиенов и кетонов). Выявить особенности вибронного взаимодействия, формирующего спектр π -сопряженных молекул, имеющих одинаковые наборы структурных элементов.

2. Доказать возможность применения фрагментарного подхода к исследуемым π -сопряженным молекулам, т.е. возможность предсказания вибронных спектров π -сопряженных молекул, построенных на основе анализа экспериментально полученных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции ряда родственных молекул.

3. Показать влияние введенных в остов π -сопряженных молекул донорных и акцепторных заместителей на форму и интенсивность вибронных полос в спектрах этих π -сопряженных молекул. Обосновать выбор заместителя для π -сопряженных молекул для получения равномерного перераспределения

электронной плотности в замещенной молекуле и усиления слабо проявленных полос в спектрах замещенных π -сопряженных молекул.

Объекты и методы исследований

Объекты исследования: цепочечные молекулы 11 соединений с π -сопряжением цепочечной структуры: дифенилполиены с числом двойных связей от 1 до 4, замещенные дифенилполиены и кросс-сопряженные кетоны.

Предмет исследования: структура спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции в выше перечисленных молекулах.

Для выявления и анализа закономерностей спектральных свойств исследуемых молекул проводились измерения спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции при температуре 4,2 К.

Анализ экспериментальных вибронных спектров был проведен полуэмпирическим методом, предложенными в работе [28]. Этот метод основан на моделировании вибронного сопряженного спектра серией вибронных полос. Каждая вибронная полоса представляется как совокупность широкого фононного крыла и узкой бесфононной линии. Данный метод позволяет проанализировать экспериментальные вибронные спектры и, как результат, рассчитать параметры электронно-колебательных взаимодействий.

Положения, выносимые на защиту

1. Выполнен анализ влияния на форму оптической полосы одновременно FC- и НТ-взаимодействий спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции π -сопряженных молекул в парафиновых матрицах при гелиевых температурах и продемонстрирована применимость формулы определения интегральной интенсивности вибронных линий структурных элементов, предложенной в рамках динамической теории электрон-фононных оптических полос.

2. На основании анализа интегральных интенсивностей вибронных линий в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции установлены закономерности формирования колебательной структуры по механизмам Франка-Кондона и Герцберга-Теллера.

3. Значения параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий и степень их идентичности связана со сходностью структуры молекул, длиной полиеновой цепи и симметрией фрагментов фенильных колец на молекулах вида $R_1C_6H_5-(CH_2=CH_2)_n-C_6H_5R_2$.

4. Параметры, внутри- и межмолекулярного взаимодействий вычисленные на основе анализа интегральной интенсивностей характеристических полос спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, демонстрируют высокую степень переносимости в ряду молекул, имеющих одинаковые наборы структурных элементов (на примере молекул кетонов).

5. Фрагментарный подход позволяет калибровать значения параметров молекулярных фрагментов на примерах простых молекул, для дальнейшего использования готовых фрагментов при построении моделей более сложных соединений и предсказания их спектров и применим для описания фундаментальных полос в спектрах сложных π -сопряженных молекул (доказано на молекулах дифенилбутадиена и дифенилгексатриена с интерпретацией близких по значению частот замещенных этих молекул, а также на молекуле транс-стильбена с близким ему по структуре дистирилбензолом).

Научная новизна результатов

1. Впервые проведен сравнительный анализ измеренных спектров одиннадцати соединений класса полиенов: кросс-сопряженных кетонов и дифенилполиенов с одинаковыми структурными элементами.

2. Впервые получены параметры вибронного взаимодействия и проведено их сравнение для дифенилполиенов и кросс-сопряженных кетонов.

3. Показано, что вибронные параметры исследуемых дифенилполиенов и кросс-сопряженных кетонов показывают высокую степень переносимости в ряду π -сопряженных молекул, имеющих одинаковые наборы структурных элементов.

4. Разработан алгоритм (диаграммы) сравнения вибронных линий, указывающих на проявление в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследуемых дифенилполиенов и кросс-сопряженных кетонов определенных структурных элементов.

Практическая значимость

Показано, что вибронные параметры демонстрируют высокую степень переносимости для ряда π -сопряженных молекул, имеющих одинаковые наборы структурных элементов. Таким образом, вибронные параметры, могут быть использованы для прогнозирования оптических свойств ряда родственных молекул. Доказана возможность применения фрагментарного подхода при изучении спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции π -сопряженных молекул (на примере ряда дифенилполиенов и кетонов). Показано, что сочетание донорных и акцепторных заместителей в π -сопряженной молекуле может быть использовано для усиления слабо проявленных вибронных полос в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции вышеназванных молекул, утяжеленных заместителями.

Личный вклад автора

Разработка алгоритмов исследования; получение, обработка и интерпретация экспериментальных данных; участие в апробации результатов; подготовка публикаций.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались на XXIV Съезде по спектроскопии «Молодежная школа по оптике и спектроскопии» в г. Троицке (Россия) 28 февраля – 5 марта 2010 года; на Международной школе-семинаре им.

Г. Пучковской «Spectroscopy of Molecules and Crystals» в Крыму (Россия) 20-27 сентября 2011 года; на XVIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» в г. Краснодаре (Россия) 16-22 сентября 2012 года; на 3-ем Международном Симпозиуме им. академика А.Н. Теренина "Молекулярная фотоника" в г. Санкт-Петербурге (Россия) 24-29 июня 2012 года; на XXV Международной научной конференции в г. Одессе (Украина) 17-21 сентября 2012 года; на XXI Международной школе-семинаре им. Г. Пучковской «Spectroscopy of Molecules and Crystals» в Крыму (Россия) 22-29 сентября 2013 года; на XII Международных чтениях по квантовой оптике (IWQO) в г. Троицке (Россия) 11-16 августа 2015 года; на XXV Съезде по спектроскопии в г. Троицке (Россия) 3-7 октября 2016 года; а также на XIII международных чтениях по квантовой оптике (IWQO – 2019) в г. Владимире (Россия) 9 – 14 сентября 2019 года.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 18 печатных работах общим объемом 4,76 п.л., в том числе в 8 статьях, которые опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации и индексируемых в базах Web of Science и SCOPUS, объемом 3,31 п.л.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 165 страницах, включая 20 рисунков, 23 таблицы и приложение. Список литературы содержит 156 наименований.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

§ 1.1. Обзор теоретических методов исследования

В настоящее время ежегодно синтезируются все новые и новые органические люминофоры. Решение специфических прикладных задач требуют поисков новых соединений этого класса.

На данный момент с абсолютной точностью могут быть решены задачи для одно и двухчастичных систем. Системы, состоящие более чем из двух частиц, не могут быть исследованы с помощью аналитических методов. Для многочастичных систем, решения с высокой точностью могут быть получены только после произведения огромного количества математических операций. До 1950 года (появление первой электронно-вычислительной машины) количество систем, которые могут быть вычислены с малой погрешностью было очень ограничено. В 60-70-е годы использование ЭВМ не было широко распространено среди исследователей во всем мире из-за сложности в использовании и материальной стороны вопроса. Однако сейчас, когда компьютеры получили широкое распространение во многих сферах и областях науки, интерес к многочастичным системам стал расти. Это в свою очередь привело к возникновению новой области в физхимии – вычислительной физхимии, где компьютер выступает в роли инструмента исследований. Вычислительная химия ориентирована на получение решений задач экспериментальной физхимии и в меньшей степени – на разработку новых теоретических методов. Конечно, теоретическая и вычислительная области физхимии не могут не взаимодействовать – разработка новых теоретических моделей подразумевает постановку новых проблем для изучения.

Результаты расчетов, полученные с помощью методов вычислительной физхимии, здесь могут помочь выявить недостатки и ограничения изучаемой

теории и помочь в её уточнении. В зависимости от требуемой точности на сегодня можно извлекать информацию из систем, содержащих до нескольких тысяч частиц. Основной проблемой вычислительной физхимии является выбор теории для конкретно поставленной задачи и оценка качества полученных результатов.

Для многоэлектронных систем (молекул) уравнение Шредингера не может быть решено в аналитическом виде в силу экспоненциального увеличения количества волновых функций при увеличении числа частиц, вовлеченных во взаимодействие и поэтому требует использования приближенных методов. Причем для описания большинства физических процессов такое упрощение никак не сказывается на качественных выводах и не влияет на практическую значимость результата. При таком подходе большая часть интегралов заменяются параметрами, взятыми из экспериментальных данных. Использование подобных методов позволяет снизить затраты машинного времени на вычисление волновых функций до 70%. С помощью этих методов удобно решать, как качественные задачи теоретической физхимии, так и задачи, требующие количественной оценки одного или нескольких структурных и физических параметров. Приближенные методы дают результаты достаточные для практического внедрения, поэтому компьютерные вычисления приобретают все большее значение при прогнозировании свойств новых групп соединений и планировании исследований. Использование теоретических методов вычислительной физхимии дает возможность расчета электронной структуры исследуемых молекул. Что в свою очередь позволяет получить представление о поведении молекулярных связей, а также такие характеристики молекулы, как равновесная конфигурация, энергия диссоциации, поляризация, энергия ионизации, дипольный момент и т.д. Особенный интерес для физхимии представляют электронный потенциал и дипольный момент.

Все расчеты многоатомных систем основаны на приближенных решениях уравнения Шредингера. Два основных критерия оптимального решения такого уравнения: достаточная точность полученных результатов и достаточная

экономичность расчетов, то есть минимизация временных затрат при выполнении расчетов на ЭВМ. Расчетные методы квантовой физхимии можно разделить на неэмпирические и полуэмпирические.

Неэмпирические методы эффективно используются для выяснения степени согласования экспериментальных фактов с теорией и для прогностических расчетов свойств межмолекулярных эффектов или структур, не определяемых экспериментальными методами. Результаты, полученные с помощью неэмпирических методов, также могут быть использованы для обоснования, проверки и развития полуэмпирических методов расчета.

Неэмпирические расчеты базируются на нахождении точного решения энергетических уравнений Шредингера, в качестве параметров в которых выступают только фундаментальные физические константы, что дает возможность рассчитывать процессы без каких-либо экспериментальных данных. В то же самое время для выполнения неэмпирических расчетов требуется гораздо больше машинного времени, чем для полуэмпирических, что долгое время делало неэмпирические расчеты непопулярными среди основного большинства исследователей. Однако вариационность неэмпирических методов, заключенная в том, что предсказываемая энергия является верхней границей решения уравнения Шредингера, определила важность именно неэмпирических расчетов в физхимии, т.е. варьируя пробную волновую функцию, так чтобы добиться минимума полной энергии, происходит постепенное уточнение волновой функции. Свойство вариационности позволяет, изменяя искомое волновое уравнение, постепенно приближаться к результату вначале в хартри-фоковском пределе, а затем к точному решению уравнения Шредингера. В идеале, полученная модель должна с высокой точностью в пределах экспериментальной погрешности согласоваться с экспериментальными данными. Но даже если выбранная расчетная схема малой степени сложности, модель должна предсказывать качественные закономерности исследуемых молекулярных систем. На основе вариационности можно сравнивать

качество различных методов – более точным будет то приближение, решения уравнения в котором даст меньшую энергию.

Линейные π -сопряженные соединения (полиены), благодаря сравнительно простому химическому строению, являются идеальными моделями для теоретических исследований с помощью квантово-химических методов, а также для изучения зависимости электронной структуры молекул в основном и возбужденном состояниях от их химического строения.

Для уменьшения вычислительных трудностей существует два подхода. Первый из них опирается на методы молекулярной механики, когда частью кулоновских и обменных интегралов, входящих в уравнение Шредингера в рамках метода Хартри-Фока, пренебрегают с сохранением неэмпирической схемы расчета. Р. Аллен и Ю. Доу в 2003 г.с помощью метода MMVB (Molecular Mechanics Valence Bond) [29] выявили количественную связь между квантовыми параметрами молекулы стилибена и ее физическими свойствами. В качестве параметров были выбраны энергии высшей занятой молекулярной орбитали (далее – MO) (HOMO) и низшей вакантной MO (LUMO).

Другой подход предполагает замену интегралов параметрами, взятыми из экспериментальных данных, и комбинировании различных приближений, содержащих эти параметры, для точной оценки интегралов. Методы, основанные на втором подходе, называются полуэмпирическими.

Для расчета полиенов, как соединений с кратными связями, а значит ненасыщенных систем, используют обычно σ, π -приближение. В ненасыщенных системах физические и химические свойства определяются π -электронами, поэтому вместо решения вариационной задачи для σ и π -электронов, уравнения решаются только для последних, а σ -орбитали считаются неполяризованными и учитываются при рассмотрении влияния ядер [26]. Таким образом, предполагается, что π -электроны движутся в потенциальном поле ядер и σ -электронов. σ, π -приближение было предложено в 1931 году Э. Хюккелем и

базировалось на предположении, что энергетические уровни π -орбиталей находятся значительно выше уровней σ -АО, а π -связи менее прочны, чем σ -связи. Несмотря на то, что существуют исключения, для многих электронных систем σ, π -приближение является достаточно надежным. Это в частности, объясняется симметрией σ и асимметрией π -орбиталей относительно отражения в плоскости молекулы, что препятствует их взаимодействию.

В отличие от метода валентных связей в рамках схемы МО возможны как значительные упрощения, позволяющие экономить машинное время, так и дополнительные усовершенствования выбранной расчетной модели. Метод МО подходит для исследований ненасыщенных ароматических молекул. Все эти молекулы имеют валентные электроны на p и $2p$ -орбитах, а ядра атомов, образующих полиеновую цепочку, лежат в одной плоскости. Введем ось z , перпендикулярную этой плоскости. Тогда нахождение π -электронов, образующих π -связи будут располагаться на p_z -орбите, антисимметричной относительно этой плоскости. Одноэлектронный гамильтониан σ -остова молекулы равен:

$$h(q_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U^+(q_i) \quad (1.1)$$

А многоэлектронный гамильтониан можно записать так:

$$H = \sum_{i=1}^N h(q_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

Потенциал $U^+(q)$ здесь описывает в том числе и взаимодействия π -электронов с σ -остовом, а операторы $h(q_i)$ – определяют точность оператора H в отношении взаимодействий π -электронов, без учета их взаимодействия с σ -электронами. Если N π -электронов попарно занимают МО, то многоэлектронную волновую функцию можно записать как:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{k=1}^{N!} \pm P_{\gamma}^{(k)} \varphi_{\gamma_1}(\tau_1) \varphi_{\gamma_2}(\tau_2) \cdots \varphi_{\gamma_N}(\tau_N). \quad (1.3)$$

Отсюда энергия π -электронов равна:

$$E = \int \bar{\Psi} H \Psi d\tau_1 \cdots d\tau_N. \quad (1.4)$$

Полная энергия есть не что иное, как сумма энергетических вкладов от 1 и 2-электронной части гамильтониана:

$$\begin{aligned}
 E &= E_1 + E_2, \\
 E_1 &= \sum_{i=1}^N \int \bar{\Psi} h(q_i) \Psi d\tau_1 \cdots d\tau_N, \\
 E_2 &= \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (j \neq i)}}^N \int \bar{\Psi} \frac{1}{r_{ij}} \Psi d\tau_1 \cdots d\tau_N.
 \end{aligned}
 \tag{1.5}$$

После ряда математических преобразований, получено выражение для полной энергии через кулоновский $I_{\mu\nu}$ и обменный $K_{\mu\nu}$ интегралы:

$$E = 2 \sum_{\mu=1}^{\frac{N}{2}} h_{\mu\mu} + \sum_{\mu,\nu=1}^{\frac{N}{2}} (2I_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}),
 \tag{1.6}$$

где кулоновский и обменный интегралы определяются заданием своих матричных элементов в произвольном базисе $\{\xi\}$:

$$\begin{aligned}
 \langle \xi_i | I_{\nu} | \xi_j \rangle &= e^2 \int \bar{\xi}_i(q_1) \bar{\psi}_{\nu}(q_2) \frac{1}{r_{12}} \xi_j(q_1) \psi_{\nu}(q_2) dq_1 dq_2, \\
 \langle \xi_i | K_{\nu} | \xi_j \rangle &= e^2 \int \bar{\xi}_i(q_1) \bar{\psi}_{\nu}(q_2) \frac{1}{r_{12}} \xi_j(q_1) \psi_{\nu}(q_2) dq_1 dq_2, \\
 \langle \psi_{\mu} | I_{\nu} | \psi_{\mu} \rangle &= I_{\mu\nu}, \quad \langle \psi_{\mu} | K_{\nu} | \psi_{\mu} \rangle = K_{\mu\nu}.
 \end{aligned}
 \tag{1.7}$$

Выражение для полной энергии (1.6) впервые было получено Д. Поуплом с сотрудниками в 1965 г. Полуэмпирический метод, включивший в себя как σ -, так и π -электроны, получил название метода полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (CNDO – Complete Neglect of Differential Overlap). Существует несколько параметризаций метода CNDO – CNDO/2 для расчета основных электронных состояний и CNDO/S для расчета возбужденных состояний. CNDO/2 дает надежные результаты в области расчета свойств структуры молекулы, определяемых электронным распределением. В методе CNDO/S рассматриваются только однократно возбужденные состояния. С помощью этого метода возможно рассчитывать энергии n - π^* -переходов. Следует отметить, что сравнение результатов расчета по методу CNDO с результатами эмпирических методов показало высокую степень согласия между собой и с экспериментальными значениями. С помощью CNDO были рассчитаны

дифенилполиены в 70-80-е годы [1,3], а позже усовершенствованным методом ZINDO/S (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) – возбужденные состояния дифенилбутадиена [31].

В σ, π -приближении уравнения метода CINDO значительно упрощаются. Для расчета энергий возбуждения π -электронных систем в 1953 г. был предложен метод Паризера-Парра-Поупла (PPP). С помощью данного метода получается удовлетворительно описать спектр как поглощения, так и испускания. Энергии синглет-синглетных переходов описываются с точностью порядка 5%, ошибка в оценке интенсивностей переходов может составлять до 50%. В рамках одного набора параметров метод PPP хорошо воспроизводит свойства, как основного, так и возбужденного состояний [4-5,32-33]. Методом PPP при изучении полиенов интересовались вплоть до 90-х, но невозможность учета в π -электронной теории напряжения циклов и пространственных затруднений (цис- и транс-изомеры), заставило исследователей обратиться ко всевалентным методам, в частности – к неэмпирическим.

В рамках неэмпирических методов расчеты выполняются, как правило, в адиабатическом приближении. Метод Хартри, предложенный Д.Р. Хартри в 1927 году является базовым и наиболее эффективным методом квантово-химических расчётов. Идея метода заключалась в замене истинного кулоновского потенциала взаимодействия всех электронов в гамильтониане многоэлектронного атома выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельно взятого электрона. В.А. Фок усовершенствовал метод Хартри, учтя, что состояние электрона в молекулярной системе определяется влиянием усредненного поля, создаваемого всеми частицами системы и зависящего от состояния каждой из них и включив обменное кулоновское взаимодействие. Если для метода Хартри полная волновая функция атома записывалась в виде произведения волновых функций отдельных электронов:

$$\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2) \cdots \Psi_n(n), \quad (1.8)$$

то для метода Хартри-Фока волновая функция представлена в виде определителя Слэтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(1)\Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1)\Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1)\Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(n) \end{bmatrix} \equiv |\Psi_1(1) \dots \Psi_n(n)|, \quad (1.9)$$

что позволяет учесть антисимметричность волновой функции. Выражение для полной энергии также отличается на величину обменной энергии, что обеспечивает выполнение принципа Паули. Для решения уравнений, полученных методом Хартри-Фока, применяется метод самосогласованного поля (SCF – Self-Consistent Field). Данный метод состоит в последовательном приближении решения уравнения Шредингера от полной независимости электронов друг от друга и движения рассматриваемой частицы в поле ядра до движения в поле ядра и поле, создаваемом всеми остальными частицами. По мере нахождения уточненных приближений, энергия минимизируется, а состояние системы согласуется с состояниями ее частей.

При одновременном исследовании основного и возбужденного состояний или подозрении молекулы на наличие квазивырожденных уровней используют метод многоконfigurационного самосогласованного поля (MCSCF – Multi-Configurational SCF) [34]. Тогда волновая функция ищется не в виде одного, а в виде линейной комбинации слэтеровских определителей. Также, как и в методе Хартри-Фока происходит минимизация энергии, но при этом происходит подбор не только орбитальных коэффициентов, но и конфигурационных амплитуд. Частным случаем MCSCF является метод полного конфигурационного взаимодействия в активном пространстве (CASSCF – Complete Active Space). CASSCF рассчитывает волновые функции для перераспределяемых (возбужденных) электронов в ограниченном пространстве. Данный метод позволяет существенно сократить набор слэтеровских определителей. Начиная с 2000 года дифенилполиены активно изучались с помощью CASSCF метода [35-39]. Однако зависимость точности получаемых результатов и затрачиваемого

машинного времени от того, насколько удачно выбраны орбитали, образующие активное пространство, сделали этот метод менее востребованным на фоне развивающейся в те годы теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT).

В 1927 г. Л. Томасом и Э. Ферми была предложена модель, согласно которой все физические и химические свойства молекул зависят от распределения электронной плотности в них. Теоретическое обоснование данной модели было получено много позже, когда Хоэнберг и Коэн доказали, что свойства основного состояния являются функционалом электронной плотности, что послужило толчком в развитии DFT теории. Основной целью введения понятия функционала плотности был уход от волновой функции, зависящей от числа электронов в молекуле и не имеющей физического смысла.

В настоящее время предложено множество DFT методов, отличающихся друг от друга выбором формы функционала электронной плотности и наборами подгоночных параметров. Наиболее точными и гибкими в настройке для расчетов многоатомных молекул являются гибридные методы. Уточнение в трехпараметровом функционале Бекке (B3), когда градиентная коррекция корреляционного функционала заменяется на корреляционный функционал Ли, Янга и Парра (LYP), приводит к появлению функционала B3LYP. Данный функционал обеспечивает прекрасное соответствие расчета эксперименту и существенно превосходит по точности методы HF (метод Хартри-Фока) и MP2 (теория Меллера-Плессета второго порядка) [31,36,38,40-47].

Параллельно с развитием теории DFT уточнялись и расчеты методом многоконфигурационного согласованного поля. В частности, решался вопрос об учете динамической электронной корреляции. Для учета динамической составляющей была использована теория возмущения Меллера-Плессета (MP). Основной идеей теории возмущений стало представление решения полной многоэлектронной задачи в виде возмущения HF решения. Существенным достоинством теории стало то, что отсутствует необходимость многократного

повторения большого объема вычислений для достижения самосогласованного решения. Для расчета полиенов чаще всего используют MP2, что обеспечивает 80% учет корреляционной энергии с минимальной ресурсоемкостью [31,40,48-52].

§ 1.2. Основы динамической теории формы оптических полос

Большинство методов описания вибронных взаимодействий опирается на как можно более точные описания электронной и колебательной функций состояния молекулы [46,53]. Этот путь уточнения и усложнения моделей приводит к увеличению объемов расчетной задачи и громоздкости вычислений. При таком подходе задача о поиске связи между электронным строением молекул и эффектом избирательности вибронных взаимодействий и не может быть решена.

Если применить метод, в котором используется корреляция между изменением длин связей и порядком связей и определить величину сдвигов минимума электронного потенциала [54], то окажется, что невозможно описать повороты связей молекулы в возбужденных π^* -электронных состояниях, так как метод опирается на индивидуальные характеристики только полносимметричных колебательных функций в разных электронных состояниях [1,55].

Рассматриваемые нами полиены обладают симметрией C_{2h} . А это приводит нас к тому, что в подобных молекулах электронные состояния могут быть четырех типов в соответствии с четырьмя неприводимыми представлениями группы

C_{2h} (a_g, a_u, b_g, b_u). То есть кроме основного состояния, относящегося к полносимметричному представлению соответствующей группы – a_g , также имеет место представление b_u , определяющее неполносимметричные колебательные функции молекулы. Поскольку молекула дифенилполиена является π -сопряженной и имеет длинную углеродную цепь, оканчивающуюся бензольными кольцами, симметрия молекулы не может меняться скачком от a_g к b_u . В связи с

этим появляются промежуточные неприводимые представления a_u и b_g , роль которых состоит в том, чтобы обеспечивать переход между основными представлениями.

В тонкоструктурных электронно-колебательных спектрах интенсивность линий отражает внутримолекулярные электронно-колебательные и спин-орбитальные взаимодействия. Эти взаимодействия описываются как зависимость кулоновского взаимодействия ядер и электронов молекулы соединений от малых смещений ядер из положения равновесия [56-58]. В наиболее простом для рассмотрения адиабатическом приближении в качестве базисных выступают электронные функции, зависящие лишь от координат электронов.

Каждому электронному состоянию может быть поставлена в соответствие своя франк-кондоновская поверхность. Многомерные франк-кондоновские поверхности в пространстве переменных R описываются вторыми слагаемыми таких гамильтонианов:

$$H^g(\vec{R}) = \hat{T}(\vec{R}) + \frac{\vec{R}U^g}{2}(\vec{R}), \quad (1.10)$$

$$H^e(\vec{R} + \vec{a}) = \hat{T}(\vec{R}) + (\vec{R} + \vec{a}) \frac{U^e(\vec{R} + \vec{a})}{2}, \quad (1.11)$$

где $\hat{T}(\vec{R})$ – оператор кинетической энергии ядер, а индексы g и e отмечают соответственно невозбужденное и возбужденное состояние примесного кристалла в гармоническом приближении.

Франк-кондоновское взаимодействие (далее – FC-взаимодействие) описывается разностью адиабатических гамильтонианов (1.10) и (1.11):

$$H^e - H^g = \frac{\vec{a}U^e}{2}\vec{a} + \vec{a}U\vec{R} + \frac{\vec{R}W}{2}\vec{R}, \quad (1.12)$$

где индексы e и g соответствуют рассматриваемому возбужденному и основному электронному состоянию системы. Здесь

$$a = \vec{a}^e - \vec{a}^g, W = U^e - U^g, \quad (1.13)$$

где многомерный вектор \vec{a} характеризует смещение минимумов поверхности при электронном возбуждении примесного центра, а матрица W – изменение формы

поверхности при электронном возбуждении системы. Таким образом, в гармоническом приближении, слагаемые правой части формулы (1.12), содержащие параметр a , описывают линейное FC-взаимодействие, а слагаемое включающее параметр W – квадратичное взаимодействие соответственно. FC-взаимодействие несет главную ответственность за распределение интенсивности в электронно-колебательных спектрах примесных центров.

Однако адиабатическое приближение не эквивалентно FC-взаимодействию, которое учитывает влияние электронного состояния на колебания ядер. Движение ядер будет влиять на электронное состояние системы [45]. Иначе говоря, спин-орбитальные и электронно-колебательные взаимодействия, уточняющие начальное описание электронных состояний как адиабатических [4], могут приводить к смешиванию адиабатических возбужденных электронных состояний. Величину данного эффекта определяет внутримолекулярное вибронное взаимодействие, также называемое герцберг-теллеровским взаимодействием (далее НТ-взаимодействие), и рассчитывается по формуле:

$$M^{eg}(R) = \int \varphi^e(r, R) \vec{d}(r) \vec{E} \varphi^g(r, R) dr. \quad (1.14)$$

Функцию $M^{eg}(R)$ можно разложить в ряд по степеням R . Коэффициенты такого ряда определяют амплитуды электрон-фононных переходов и являются параметрами НТ-взаимодействия:

$$M^{eg}(R) = M(0) \left(1 + \sum_{n=1}^N \alpha_n R_n + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^n \alpha_{nm} R_n R_m + \dots \right) \quad (1.15)$$

Расчет интенсивностей переходов в приближении Франка-Кондона возможен только между полностью симметричными колебательными состояниями. При этом интеграл перекрытия колебательных функций в основном и f -ом электронном состоянии имеет вид:

$$\xi_f = \int \varphi^f(\vec{R}) X_m^f(\vec{R}) d\vec{R}, \quad (1.16)$$

где ξ_f – волновая функция примесного центра в адиабатическом приближении, $\varphi^f(\vec{R})$ и $X_m^f(\vec{R})$ – электронная волновая и колебательная функции, а m – квантовое колебательное число. Вибронные переходы с участием неполностью симметричных

колебаний запрещены в FC-приближении и разрешаются лишь в первом порядке разложения матричного элемента электронного перехода от величины смещения ядер – эффект Герцберг-Теллера. Учитывая это, можно объяснить наличие в спектре линий, соответствующих возбуждению одноквантовых неполносимметричных колебаний, их нечетных обертонов и комбинаций.

$$R_f = \int \varphi^f(\vec{R}_0) [\vec{R} - \vec{R}_0] X_m^f(\vec{R} - \vec{R}_0) d\vec{R} \quad (1.17)$$

где R_0 – положение равновесия ядер в основном состоянии. Функцию R_f можно разложить в ряд по степеням R . Коэффициенты такого ряда, т. е. производные по R , определяют амплитуды электрон-фоонных переходов и являются параметрами НТ-взаимодействия.

Чтобы убедиться, что герцберг-теллеровское взаимодействие описывает влияние на рассматриваемое электронное состояние молекулы других состояний, запишем уравнение (1.17) в следующем виде:

$$[T(r) + V(r, R) - E^f(R)] \varphi^f(r, R) = 0, \quad (1.18)$$

где $T(r)$ — оператор кинетической энергии электронов. Применив теорию малых возмущений и приняв равновесную конфигурацию ядер в f -м электронном состоянии равной нулю, получим выражения для собственных функций и собственных значений уравнения (1.18):

$$E^f(R) = E^f(0) + V^{ff}(R), \quad (1.19)$$

где $V^{ff}(R) = \int \varphi^f(r, R) V(r, R) \varphi^f(r, R) dr$ – матричный элемент оператора взаимодействия, отвечающий за перемешивание различных электронных состояний.

Герцберг-теллеровское взаимодействие обычно меньше франк-кондоновского. Несмотря на это в некоторых случаях оно играет первостепенную роль [59]. Однако для характеристики взаимодействия Герцберга-Теллера нужны дополнительные параметры вибронного взаимодействия, расчет которых осложнен необходимостью извлекать максимальную информацию из экспериментальных данных.

Внутримолекулярные электронно-колебательные как FC, так и НТ-взаимодействия в сложных молекулах реализуются по небольшому количеству координат, связанных со смещением атомов из положения равновесия – нормальных колебательных мод. Это называется эффектом избирательности электронно-колебательных взаимодействий и состоит в том, что для каждого из представлений группы симметрии молекулы справедливо следующее:

- количество фундаментальных колебаний, наблюдаемых в вибронном спектре, обычно меньше их полного количества;
- вклад вибронных взаимодействий в суммарное электронно-колебательное взаимодействие (реализующееся для каждого представления по всем наблюдаемым модам) существенно выделяется лишь по некоторым модам.

Анализ электронно-колебательных взаимодействий методами тонкоструктурной вибронной спектроскопии показал, что подобная избирательность может быть связана как с FC, так и НТ-взаимодействиями [60]. Все вышесказанное приводит к выводу о невозможности рассмотрения только одного типа симметрии и пренебрежения влиянием другого.

Рассмотрим модель, в которой распределение интенсивности в вибронных спектрах определяется следующим образом: проявление неполносимметричных колебаний обуславливается зависимостью дипольного момента электронного перехода от соответствующих неполносимметричных координат, а проявление полносимметричных колебаний описывается смещением положения равновесия \mathbf{R} соответствующих осцилляторов.

В вибронных спектрах поглощения и флуоресценции гомологического ряда полиенов присутствует незеркальность по интенсивности. Следовательно, в вибронных спектрах одновременно проявляются как полно-, так и неполносимметричные колебания, а значит – требуется учитывать совместное проявление франк-кондоновского и герцберг-теллеровского взаимодействий. Степень незеркальности спектров зависит не от абсолютной величины НТ-взаимодействия, а от относительной величины НТ- и FC-взаимодействий [31]. Как

ФС-, так и НТ-взаимодействие может вносить вклад в интегральную интенсивность вибронной линии, т.е. итоговая интенсивность будет включать в себя интенсивности обусловливаемые ФС- и НТ-взаимодействием одновременно. Иначе говоря – полная амплитуда фотоперехода состоит из ФС- и НТ-амплитуд.

Две одноквантовые линии спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, расположенные зеркально относительно бесфононных линий, принимают следующий вид:

$$\langle 0,1|\widehat{M}|1,0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_0(R)M(R)\Phi_1(R-a)dR \quad (1.20)$$

$$\langle 1,1|\widehat{M}|0,0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_0(R)M(R)\Phi_1(R-a)dR \quad (1.21)$$

В интегралах перекрытия при замене переменной $R = \rho + a/2$ учитывается, что $\Phi_1(R)=2^{1/2}R\Phi_0(R)$:

$$\langle 0,1|\widehat{M}|1,0\rangle = \sqrt{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_0\left(\rho + \frac{a}{2}\right)M\left(\rho + \frac{a}{2}\right)\left(\rho - \frac{a}{2}\right)\Phi_0\left(\rho - \frac{a}{2}\right)d\rho \quad (1.22)$$

$$\langle 1,1|\widehat{M}|0,0\rangle = \sqrt{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\rho - \frac{a}{2}\right)\Phi_0\left(\rho - \frac{a}{2}\right)M\left(\rho + \frac{a}{2}\right)\Phi_0\left(\rho + \frac{a}{2}\right)d\rho \quad (1.23)$$

Дипольный момент заменяется выражением:

$$M\left(\rho + \frac{a}{2}\right) = M\left(\frac{a}{2}\right) + \left(\frac{\partial M}{\partial \rho}\right)_{\frac{a}{2}}\rho = M_0 + M_1\rho,$$

а интегралы, содержащие первую степень ρ , приравниваются к нулю, поскольку в этом случае подынтегральная функция от переменной ρ нечетная:

$$\langle 0,1|\widehat{M}|1,0\rangle = M_0 \frac{-a}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_0\left(\rho - \frac{a}{2}\right)\Phi_0\left(\rho + \frac{a}{2}\right)d\rho + \sqrt{2}M_1 \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_0\left(\rho - \frac{a}{2}\right)\rho^2\Phi_0\left(\rho + \frac{a}{2}\right)d\rho, \quad (1.24)$$

$$\langle 1,1|\widehat{M}|0,0\rangle = M_0 \frac{a}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_0\left(\rho - \frac{a}{2}\right)\Phi_0\left(\rho + \frac{a}{2}\right)d\rho + \sqrt{2}M_1 \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_0\left(\rho - \frac{a}{2}\right)\rho^2\Phi_0\left(\rho + \frac{a}{2}\right)d\rho. \quad (1.25)$$

ФС-амплитуда, пропорциональная сдвигу a , и НТ-амплитуда, пропорциональная дипольному моменту M_1 , при испускании света (1.24) вычитаются, а при поглощении света (1.25) – складываются. Вследствие чего мы наблюдаем незеркальность спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции.

Как видно из формул (1.24-1.25), при учете обоих взаимодействий сложной задачей становится даже расчет одноквантовых амплитуд. Для решения спектральной задачи необходим метод, который позволил бы одновременно рассчитать влияние на форму оптических полос НТ- и FC- взаимодействий. То есть нужна такая формула, которая бы учитывала одновременно смещение a_χ положения равновесия нормальных координат R_χ , зависимость дипольного момента M от R_χ , без каких-либо ограничений на величину a_χ и вид функциональной зависимости M от R_χ .

Формула, предложенная в работах Осадько [61,62], позволяет определить распределение интенсивности в спектре флуоресценции и возбуждения флуоресценции ($I^e(\omega)$ и $I^g(\omega)$ соответственно):

$$\begin{aligned}
 I^g(\omega) = & L^2(0)\delta(\omega - \varepsilon) + \sum_{\chi} \left[\left(\frac{a_\chi}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_\chi} \right) L(\vec{R}) \right]_{\vec{R}=0}^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_\chi) + \\
 & + \frac{1}{2!} \sum_{\chi, \chi'} \left[\left(\frac{a_\chi}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_\chi} \right) \left(\frac{a_{\chi'}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\chi'}} \right) L(\vec{R}) \right]_{\vec{R}=0}^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_\chi \mp \Omega_{\chi'}) + \\
 & + \frac{1}{3!} \sum_{\chi, \chi', \chi''} \left[\left(\frac{a_\chi}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_\chi} \right) \left(\frac{a_{\chi'}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\chi'}} \right) \left(\frac{a_{\chi''}}{2} \pm \frac{\partial}{\partial R_{\chi''}} \right) L(\vec{R}) \right]_{\vec{R}=0}^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_\chi \mp \Omega_{\chi'} \mp \Omega_{\chi''}) + \dots
 \end{aligned} \tag{1.26}$$

где a_χ – смещение положений равновесия нормальных R_χ координат. Верхний знак при вычислении (1.26) берется для вычисления интенсивности полос спектров флуоресценции, а нижний – спектров возбуждения флуоресценции. Первое слагаемое формулы (1.26) описывает бесфононную вибронную линию на полосе 0-0, последующие слагаемые соответственно 1-,2-,3-квантовые и далее вибронные бесфононные линии. Ω – частота испускаемого фонона. Множитель дельта-функции является интегральной интенсивностью не только бесфононной линии, но и всей вибронной полосы. Каждый электронно-колебательный переход представляется в виде дельта-образных линий и их огибающая (если задать полуширину каждой дельта-образной линии) представляет собой форму полос электронно-колебательного спектра. Производные от $L(\vec{R})$ в нулевой точке определяют параметры НТ-взаимодействия:

$$\left(\frac{\partial}{\partial R_{\chi_1}} \times \dots \times \frac{\partial}{\partial R_{\chi_k}} L(\vec{R}) \right)_{\vec{R}=0} = e^{-a^2/8} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\vec{R}}{(2\pi)^{N/2}} e^{-R^2/2} \frac{\partial}{\partial R_{\chi_1}} \times \dots \times \frac{\partial}{\partial R_{\chi_k}} M\left(\vec{R} - \frac{\vec{a}}{2}\right) \quad (1.27)$$

Формула (1.26) применяется следующим образом: во-первых, необходимо выбрать такую теоретическую модель при которой найдутся такие параметры в формуле, которые будут отличны от нуля; во-вторых, провести вычисление этих параметров путем сопоставления множителей при дельта-функциях в формуле (1.26), которые являются интегральными интенсивностями полос, с измеренными интенсивностями этих полос; в-третьих, провести проверку полученных величин параметров, сопоставив измеренные и рассчитанные интенсивности тех полос, которые не были использованы для нахождения параметров.

Рассмотрим три возможные модели:

1) Если спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции зеркально-симметричны, а $a_s^{\text{ПС}} \neq 0$, $\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \neq 0$. Тогда:

$$I^g(\omega) = L^2(0) I_{FC}^g(\omega) + \sum_n \left(\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)^2 I_{FC}^g(\omega \mp \Omega_n^{\text{НПС}}), \quad (1.28)$$

где

$$I_{FC}^g(\omega) = \delta(\omega - \varepsilon) + \sum_s \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_s^{\text{ПС}}) + \\ + \frac{1}{2!} \sum_s \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \right)^2 \left(\frac{a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_s^{\text{ПС}} \mp \Omega_{s'}^{\text{ПС}}) + \dots \quad (1.29)$$

функция, описывающая франк-кондоновское распределение интенсивности в полносимметричных (далее – ПС) прогрессиях. Неполносимметричные (далее – НПС) колебания проявляются при этом в виде одноквантовых линий.

2) Если спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции имеют незначительное нарушение зеркальной симметрии, а $a_s^{\text{ПС}} \neq 0$, $\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \neq 0$, $\frac{\partial L}{\partial R_s^{\text{ПС}}} \neq 0$. Тогда:

$$I^g(\omega) = \sum_n \left(\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)_0^2 I_{FC}^g(\omega \mp \Omega_n^{\text{НПС}}) + \quad (1.30)$$

$$+L^2(0) \left[\delta(\omega - \varepsilon) + \sum_s \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \pm \alpha_s^{\text{ПС}} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_s^{\text{ПС}}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \sum_{s,s'} \left(\frac{a_s^{\text{ПС}} a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \pm \frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \alpha_{s'}^{\text{ПС}} \pm \frac{a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \alpha_s^{\text{ПС}} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_s^{\text{ПС}} \mp \Omega_{s'}^{\text{ПС}}) + \dots \right],$$

где $\alpha_s^{\text{ПС}} = \left(\frac{\partial L}{\partial R_s^{\text{ПС}}} \right)_{L(0)}^{-1}$ – параметр, описывающий герцберг-теллеровский вклад в распределение интенсивности в ПС-прогрессиях.

3) Если спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции имеют значительное нарушение зеркальной симметрии (электронный переход запрещен или очень слаб), а $a_s^{\text{ПС}} \neq 0$, $\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \neq 0$, $\frac{\partial L}{\partial R_s^{\text{ПС}}} \neq 0$, $\frac{\partial^2 L}{\partial R_n^{\text{НПС}} \partial R_s^{\text{ПС}}} \neq 0$. Тогда:

$$I^g(\omega) = \sum_s \left(\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)_0^2 I_{FC}^g(\omega \mp \Omega_n^{\text{ПС}}) + \quad (1.31) \\ + \sum_n \left(\frac{\partial L}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)_0^2 \left[\delta(\omega - \varepsilon) \mp \Omega_n^{\text{НПС}} + \sum_s \left(\frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \pm \alpha_s(n) \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_n^{\text{НПС}} \mp \Omega_s^{\text{ПС}}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \sum_{s,s'} \left(\frac{a_s^{\text{ПС}} a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \pm \frac{a_s^{\text{ПС}}}{2} \alpha_{s'}(n) \pm \frac{a_{s'}^{\text{ПС}}}{2} \alpha_s(n) \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \Omega_n^{\text{НПС}} \mp \Omega_s^{\text{ПС}} \mp \Omega_{s'}^{\text{ПС}}) + \dots \right],$$

где $\alpha_s(n) = \left(\frac{\partial^2 L(\vec{R})}{\partial R_n^{\text{НПС}} \partial R_s^{\text{ПС}}} \right)_0 \left(\frac{\partial L(\vec{R})}{\partial R_n^{\text{НПС}}} \right)_0^{-1}$ – параметр, описывающий герцберг-теллеровский вклад для ПС прогрессий, развивающихся от одноквантовых ПС- и НПС-линий.

В случае спектров дифенилполиенов в жестких матрицах достаточно второй модели. Перейдем к вычислению интегральной интенсивности в рамках модели гармонических колебаний, применив кондоновское приближение к формуле (1.30). Будем считать, что нормальные моды и соответствующие им колебания остаются неизменными в обоих электронных состояниях, а единственным следствием электронного возбуждения для ядерной подсистемы является сдвиг равновесного положения нормальных координат:

$$J(\omega) = J_0 \left\{ I(\omega - \omega_0) + \sum_v \left(\pm \frac{a_v}{2} + \alpha_v \right)^2 I(\omega - \omega_0 \mp \Omega_v) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \sum_{v_1 v_2} \left(\frac{a_{v_1} a_{v_2}}{2} \pm \frac{a_{v_1}}{2} \alpha_{v_2} \pm \frac{a_{v_2}}{2} \alpha_{v_1} \right)^2 I(\omega - \omega_0 \mp \Omega_{v_1} \mp \Omega_{v_2}) + \dots \right\}, \quad (1.32)$$

где интегральная интенсивность электрон-фононной полосы:

$$I(\omega - \omega_0) = I_{\text{БФЛ}}(\omega - \omega_0) + \Psi(\omega - \omega_0) = \eta L(\omega - \omega_0) + (1 - \eta)\Phi(\omega - \omega_0). \quad (1.33)$$

Расчет параметров электронно-колебательного взаимодействия, позволяющих анализировать вибронные спектры, полученные экспериментально, возможен с использованием формул (1.30) и (1.32). Параметры НТ-взаимодействия получены как результат деления соответствующих производных к первому члену разложения дипольного момента в ряд по ядерным координатам:

$$\alpha_n = \frac{1}{M(a/2)} \left(\frac{\partial M(R)}{\partial R_n} \right)_{a/2} \quad (1.34)$$

$$\alpha_{n_1, n_2} = \frac{1}{M(a/2)} \left(\frac{\partial^2 M(R)}{\partial R_{n_1} \partial R_{n_2}} \right)_{a/2} \quad (1.35)$$

$$\alpha_{n_1, n_2, n_3} = \frac{1}{M(a/2)} \left(\frac{\partial^3 M(R)}{\partial R_{n_1} \partial R_{n_2} \partial R_{n_3}} \right)_{a/2} \quad (1.36)$$

Влияние электрон-фононного взаимодействия на вид спектра характеризует параметр Дебая-Валлера η , определяющий, какую долю от интегральной интенсивности спектральной полосы составляет интенсивность БФЛ:

$$\eta(T) = \frac{I_{\text{БФЛ}}}{I_{\text{БФЛ}} + I_{\text{Фк}}} = e^{-\varphi(0, T)} = \exp\left\{-\int_0^\infty [2n(\omega) + 1]\varphi(\omega)d\omega\right\}, \quad (1.37)$$

где ω — частота вибронного перехода,

$$n(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (1.38)$$

а $\varphi(\omega) = \sum_{q=1}^N \frac{a_q^2}{2} \delta(\omega - \omega_q)$ — функция взвешенной плотности фононных состояний (q — индекс колебательной моды). В функции $\varphi(\omega)$ сосредоточена вся информация электрон-фононном взаимодействии и о фононах, она определяет форму фононного крыла.

Чем ближе величина η к единице, тем слабее электрон-фононное взаимодействие.

§ 1.3. Анализ зависимости распределения интенсивности по спектрам

Линейные полиены благодаря своей простой симметричной химической структуре и ярко выраженным фотофизическим свойствам всегда служили идеальными моделями для спектроскопических и теоретических исследований.

Все расчеты многоатомных систем основаны на приближенных решениях уравнения Шредингера. Расчетные методы можно разделить на неэмпирические и полуэмпирические.

В конце XX века встает вопрос об упрощении неэмпирических методов расчета и обозначается основная проблема в анализе электронно-колебательных спектров: трудность определения изменений геометрии и силового поля молекулы при электронном возбуждении. Возможное решение обеих задач видится в использовании параметрического метода. В 1996 году Баранов В.И. и Грибов Л.А. с сотрудниками, используя параметрический метод с фрагментарным подходом при формировании молекулярных моделей, проводят расчеты спектров возбуждения флуоресценции и флуоресценции ряда дифенилполиенов с числом связей $n=2-4$ [63-65].

Метод основывается на широко распространенном в химии представлении о фрагментарности молекул и идее описания потенциальной поверхности молекул в возбужденном состоянии при помощи двух систем параметров – первой и второй производной от кулоновских и резонансных интегралов в базисе ГАО. Одной из особенностей метода является устойчивость теоретических спектров по отношению к вариациям параметров, а именно: малые изменения значений параметров приводят к малым изменениям спектральных кривых.

В.И. Баранов отмечает возможность осуществить учет неаддитивности в вибронных спектрах дифенилбутадиена, не затрагивая основных параметров углов Н–С–Н сложной молекулы [57,58].

В работе [56] не проводилось решение обратных задач, а также подгонки параметров для улучшения согласия теоретических спектров с экспериментальными. Параметры принимались одинаковыми для всех

исследуемых молекул. Даже при таком грубом приближении удастся описать как положения и интенсивности основных полос спектров, так и более тонкую колебательную структуру. В работе была показана принципиальная возможность осуществления предсказательных расчетов электронно-колебательных спектров сложных молекул параметрическим методом. Позже Баранов В.И. с сотрудниками многократно подтверждали полученные параметрическим методом модельные прогностические расчеты структуры вибронных спектров и возбужденных состояний на большом числе молекул, принадлежащих различным химическим классам [53,65-70], доказав тем самым его перспективность для этих целей.

Изучение тонкоструктурных спектров, а также спектров с высоким (пико- или фемтосекундным) временным разрешением стало одним из перспективных направлений в 21 веке [71]. Баранов В.И. и Астахов С.А. на примере ряда полиенов показали эффективность методов спектроскопии с временным разрешением в спектральном анализе химических соединений с аналогичными полиенам оптическими свойствами, когда традиционные методы неэффективны. Спектроскопия временного разрешения использовалась для молекулярного моделирования, а для решения спектроскопических проблем различных изомерных и замещенных форм комплексных соединений были разработаны методы компьютерного моделирования [72].

Для прогнозирования колебательных спектров был взят полуэмпирический метод расчета параметров потенциальных поверхностей в возбужденном состоянии [50,73]. Было выявлено, что присутствие заместителей (фенильных колец) делает высокочастотные полосы в спектре замещенной молекулы на 10-40% менее интенсивными по сравнению с аналогичными полосами в спектре полиена [74].

Наравне с дифенилполиенами с длинной полиеновой цепочкой, не ослабевает интерес исследователей и к стильбену. Так в 2002 году Шредер Дж. с соавторами публикуют работу, посвященную неэмпирическому расчету

колебательных частот стильбена в возбужденном состоянии. Для расчетов использовался РРКМ метод как частный случай теории функционала плотности. Неэмпирические расчеты сравнивались с экспериментально полученными спектрами, и показали высокую степень соответствия. Однако константу проницаемости барьера реакции фотоизомеризации авторам определить не удалось [41].

В том же году неэмпирический расчет стильбена был выполнен научным коллективом из Хорватии и Германии. Расчет проводился с использованием двух различных методов функционала плотности (B3LYP и B3PW91). Как показали результаты исследования, предпочтительней для исследования оказался функционал B3LYP, в то время как другой метод не смог учесть полосу, отвечающую за внеплоскостное искривление кольца относительно срединной C=C связи (порядка 1014 см^{-1}) и показал заниженное значение двугранного угла Ph-C ($83,824^\circ$ против $83,996^\circ$ методом B3LYP) [42].

Йорг Таттчен и Эли Поллак представили теоретическое изучение переходных состояний $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \leftarrow S_1$ для транс-стильбена [75]. Энергетические минимумы соответствовали планарной конфигурации молекулы симметрии C_{2h} . Были сняты и рассчитаны спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции для S_0 и S_1 состояния.

На Лин с сотрудниками применил метод DFT в сочетании с линейной моделью LCM сцепления для моделирования вибронных профилей первых четырех возбужденных состояний 4-диметиламино-4'-метил-транс-стильбена и для первых двух рассчитали вклады франка-кондоновских (FC) и герцберг-теллеровских (HT) состояний [43]. Было показано, что если превалирует FC составляющая, то наблюдается красный сдвиг, а если HT – синий. Так, например, в работах [31,36,38,40,44-46] вклад электронов в возбужденное состояние рассчитывался только в HT приближении.

Изучение замещенных полиенов и дифенилполиенов проводилось также методами Штарк-спектроскопии. Полученные спектры не обладали тонкой

структурой, но независимо от характера заместителей, которые вводились в структуру полиенов, положение основных колебательных полос в спектрах не изменялось [76,77].

Исследование замещенных дифенилполиенов, как природных фоторецепторов, чаще фокусировалось на свойствах и структуре соединений в возбужденном состоянии. Были проведены сравнительные исследования свойств поглощения и флуоресценции на примере донорно-акцепторных дифенилбутадиенов [39,46,78,79]. Заместителями были взяты циано-, amino- и нитрогруппы. Пара- и ортонитрозамещенные диены показали максимальную величину поглощения на частоте 400 см^{-1} . Спектры были сняты при различных растворителях и было отмечено, что с увеличением полярности растворителя спектры сильнее сдвигаются в красную область. Фотопроцессы в донорно-акцепторных дифенилбутадиенах предполагают в возбужденном состоянии делокализацию $\pi\pi^*$ -связей и, как следствие, существование замещенной молекулы в более чем одной плоскости. Вариативность интенсивности основных полос приводит авторов к управлению интенсивностью излучения с помощью растворителя и внедряемых в дифенилполиены заместителей для использования в оптических коммутационных механизмах, зондах и прочих устройствах [80].

С увеличением возможностей эмпирических расчетов и химического синтеза наращивалась сложность замещения в дифенилполиенах. С помощью дифенилполиеновых моделей ученым удалось предсказать некоторые фотохимические и фотофизические свойства полиенов [81].

§ 1.4. Обзор экспериментальных и теоретических работ с анализом распределения вибронных параметров характеристических спектральных полос

Дифенилполиены и их производные активно изучаются уже более полувека. Многообразие вариаций углеродного скелета и возможность создания многочисленных заместителей открывает путь для многочисленных

фундаментальных исследований и практических применений. Уникальные особенности этого класса соединений уже давно представляют большой интерес для исследователей [41]. Основным структурным элементом дифенилполиенов является полиеновая цепь.

Необходимо отметить существенный аспект классификации колебаний сложных молекул ряда дифенилполиенов. В каждом бензольном фрагменте все независимые варианты смещения атомов из положения равновесия в плоскости (при фиксированном центре тяжести молекулы) представляются взаимно ортогональными наборами, а также классифицируются по неприводимым представлениям групп более высокой симметрии, чем симметрия основной молекулы [80].

Известно, что структура поглощения и флуоресценции ряда молекул (например, полиенов и дифенилполиенов), их стереоизомеров, а также замещенных форм, часто имеют очень похожие формы [82-85]. Различия в интенсивности основных вибронных линий (-10%) сопоставимы с точностью их расчета. Таким образом, интерпретация и анализ таких спектров и, что более важно, идентификация соединений (в случае смесей) на основе спектральных данных является чрезвычайно важной задачей, поскольку дает возможность изучать спектры одних соединений (более простых или доступных) и прогнозировать спектры других (сложных).

На основании проведенных расчетов и измерений было сделано заключение об уникальности дифенилбутадиена среди дифенилполиенов, поскольку он имеет два низкоэнергетических синглетных уровня в возбужденном состоянии. Было предположено, что это является результатом смешивания A_g и B_u вибронных состояний или следствием больцмановского распределения фотонов в течение существования возбужденного состояния [5].

Как известно, порядок нижних возбужденных уровней в полиенах такой: уровень 1^1A_g (2^1A_g или S_1), потом первый возбужденный 1^1B_u или S_2 . В конденсированном состоянии за возбуждением 1^1B_u следует почти мгновенная

релаксация на уровень 2^1A_g . Эти процессы слабо изучены для полиенов, находящихся в газовой фазе. Изучение спектров поглощения октатетраена в газовой фазе не обнаружили перехода на уровень 2^1A_g при релаксации из возбужденного состояния. Наличие промежуточного состояния между 1^1A_g и 1^1B_u означало бы разность энергий поглощенного и излученного фотона. В газовой фазе такой разности энергий зафиксировать не удалось.

Чтобы объяснить особенности флуоресценции α,ω -дифенилполиенов, Биркс Дж. и Бирч Д. Дж. [86] предложили модель, в которой возбужденные молекулы подвергались конформационным изменениям, переходя в более устойчивую скрученную структуру.

Молекула дифенилбутадиена, как более длинная молекула по сравнению со стильбеном, испытывает меньшее количество видов деформаций. В основном это изгибы, скручивание и растяжение. Для нижних частот, как, например, ν_1 , характерен изгиб по двойной или одинарной связи полиенового мостика [54]. Поскольку центром симметрии молекулы становится одинарная связь, невозможно предсказать, где начнется деформация изгиба. Этим обусловлено сильное нарушение зеркальности спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции дифенилбутадиена в области $0-200\text{ см}^{-1}$.

Известно, что дважды возбужденное состояние 2^1A_g у дифенилбутадиена в матрицах Шпольского находится ниже 1^1B_u состояния [87]. Анализ спектров дифенилбутадиена, полученных при 4,2 К методом охлажденной свободной струи в газовой фазе при пикосекундном разрешении [88], показал такой же результат.

Дифенилполиены являются основой многих биологически активных соединений. Понимание некоторых биологических процессов в дифенилполиенах возможно, если известна структура этих молекул в возбужденном состоянии. С этой точки зрения исследователей интересовало первое возбужденное состояние.

С применением квантово-химического метода расчета CNDO/S Барановым В.И. и Соловьевым А.Н. [3,89] была исследована молекула дифенилоктотетраена. Исследователей интересовало, будет ли деформироваться молекула в матрице

растворителя при возбуждении. Предположив деформацию молекулы таковой, что герцберг-теллеровские составляющие спектров оказываются наложены на более интенсивные франк-кондоновские, были выполнены расчеты спектров поглощения и флуоресценции дифенилоктатетраена в франк-кондоновском и герцберг-теллеровском приближениях. Учет герцберг-теллеровского взаимодействия состояний S_1 и S_2 посредством колебаний b_u типа симметрии показал, что отсутствующие в рассчитанном с учетом приближения Франк–Кондона спектре флуоресценции колебательные компоненты отвечают герцберг-теллеровской составляющей спектра. Проведенные расчеты и анализ позволили заключить, что в формировании колебательной структуры спектров поглощения и флуоресценции дифенилоктатетраена играют роль как франк-кондоновский и герцберг-теллеровский, так и борн-оппенгеймеровский механизмы вибронного взаимодействия. Также было показано, что относительные вклады этих составляющих в экспериментальные электронно-колебательные спектры определяются степенью несимметричной деформации молекул в матрице растворителя.

Аояги М. и Колер Б. теоретически исследовали зависимость частот вибронных линий бутадиена, гексатриена и октатетраена в основном и возбужденном состояниях. Полученные для 2^1A_g состояния результаты показали, что плоскостное рассмотрение C_{2h} симметричных молекул характерно только для октатетраена, две других молекулы показали внеплоскостное искажение по центральной СН-СН связи. Полученное значительное увеличение частоты плоско симметричной $C=C$ полосы в возбужденном состоянии было объяснено электронными свойствами 2^1A_g состояния. Те же свойства были успешно применены и для анализа нормальных мод, где вклад в спектр внесла сильная С-С связь, изгиб по С-С-Н связи и $C=C$ растяжение [34].

Спектры возбуждения и флуоресценции дифенилгексатриена и дифенилоктатетраена в стеклянных матрицах при комнатной температуре и в азоте снимает Такао Ито. В работе показано, что пересечение уровней 1^1B_u и 2^1A_g

возможно с постепенным нарастанием 1^1B_u уровня, а проявление в спектре только флуоресценции 1^1B_u не обязательно указывает на низкоэнергетичность уровня по отношению к 2^1A_g [78]. Эти измерения были выполнены при 77 К.

Флуоресцентные свойства дифенилполиенов в 21 веке признаются аномальными [90-92]. Биeman Л. с сотрудниками, исследуя дифенилполиены ($n=1\div 3$) в газовой фазе, показал, что внеплоскостные вибрации орбиталей на атомах углерода теряют плоский характер и это препятствует делокализации π -электронов [45].

Параметрические методы для моделирования возбужденных состояний молекул и вычисления структуры вибронных спектров являются наиболее перспективными. Описания потенциальной поверхности молекулы в возбужденном состоянии параметрическими методами, выполняется с помощью двух систем параметров – первых и вторых производных по естественным координатам (длинам связей и валентным углам) от матрицы базисных атомных орбиталей, кулоновских и резонансных интегралов и потенциальной энергии взаимодействия ядер.

Благодаря этому можно использовать фрагментарный подход. Например, уже в первом приближении метода для сопряженных π -электронных систем, распределение интенсивности в вычисленном спектре количественно коррелирует с экспериментом [56,66], при этом в расчет берутся только два параметра (первая и вторая производные по длинам связей).

Представляют интерес прогностические возможности метода для сложных молекулярных структур, содержащих фрагменты разного типа. В.И. Баранов [89] указывает на специфику параметризации «пограничных зон» молекул в области соединения аценовых и полиеновых участков. При этом он рассматривает только такие дифенилполиены, в которых присутствуют участки одновременно с циклической и линейной полиеновой структурой.

Плоская структура транс-стильбена является отличной моделью для изучения обычного и возбужденного состояний, так как исключает

вмешательство энергии ротационного и деформационного движения ее фрагментов, связанных с двойной связью. Впервые такое свойство молекулы транс-стильбена обнаружили Кертес М. и Чой Ч.Х [40]. В работе изучались колебательные свойства молекул и их зависимость от конформации молекул. Было выяснено, что наиболее вероятная конформация исследуемых молекул в растворе плоская.

Вопрос об искажении по центральной С–С связи и по связям С–Ph молекул дифенилполиенов в растворах имеет глобальное значение в связи с тем, что химические и физические свойства молекулы искажаются при нарушении равновесия геометрической структуры. Планарность π -сопряженных молекул изучалась начиная с 1976 года [93], когда на примере транс-стильбена было показано, что искажение по этиленовой связи приводят к потере зеркальной симметрии молекулы и, как следствие, значительных шумов в спектре рассеяния. Работа была обобщена и дополнена Фуруйей К. и Кавато К. с использованием неэмпирических методов расчета на основе функционала плотности. Анализ нормальных мод транс-стильбена показал, что на полосе 960 см^{-1} происходит максимальное искажение молекулы, составляющее порядка 4° для С–С–С связи и 12° для связей этиленового мостика с кольцами [94].

Несмотря на то, что исследовались молекулы с разной длиной этиленового мостика, вопрос о зависимости энергий межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия от длины полиенового мостика и соответственно от расстояния между фенильными фрагментами не поднимался. Также не обращалось внимание на влияние роста молекулярной массы и разветвлений молекулы на прирост параметров, отвечающих за межмолекулярное взаимодействие, хотя изучение данной проблемы представляет интерес при сравнительном анализе спектров.

§ 1.5. Закономерности проявления основных колебаний при наличии заместителей в исследуемой молекуле

Замещенные полиены и дифенилполиены – многочисленная группа физиологически активных веществ. Интерес к этим веществам возник ещё в 19 веке, когда в медицине стали применяться антибиотики, однако на тот момент полиены изучались исключительно как природные вещества. С развитием биотехнологий и химического синтеза изучение полиенов стало развиваться все возрастающими темпами, к 1960 году были известны практически все типы основных важных полиенов. В настоящее время поиск и выделение новых полиенов несколько замедлился и среди новых веществ немногие находят практическое применение. Поэтому изучение механизмов действия, физических и химических свойств замещенных полиенов имеет огромную практическую ценность [95].

При изучении замещенных полиенов и дифенилполиенов методами Штарк-спектроскопии, было доказано, что с увеличением силы донорна/акцептора полиеновая структура меняется в сторону делокализованной структуры (см. рис.1.1), в частности, возможна делокализация двойных связей в полиеновом мостике [76,77].

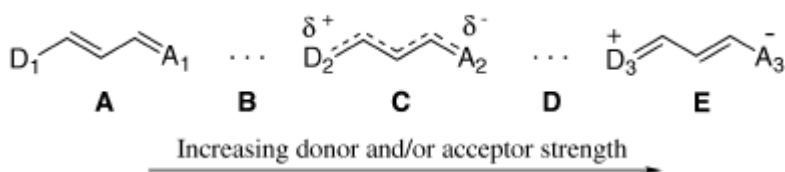


Рисунок 1.1. Воздействия электронно-донорной и электронно-акцепторной группы, присоединенной к фенильным кольцам дифенилполиена, на электронную структуру полиенового мостика [77].

В полученных спектрах поглощения была замечена неоднородность – некоторые колебательные полосы отличались для различных заместителей. В основном состоянии удлинение полиенового мостика слабо влияло на значение дипольного момента, в возбужденном состоянии это влияние сильно возрастало (см. рис. 1.1).

Сингх А.К. и Махалакшми Г.Р. предложили использовать вместо линейных полиенов донорно-акцепторные дифенилполиены, в частности, аминозамещенные аналоги дифенилбутадиена. С помощью дифенилполиеновых моделей ученым удалось предсказать некоторые фотохимические и фотофизические свойства полиенов. В основном состоянии была обнаружена возможность вращения в нескольких плоскостях С-С связей цепи и С-N связей в ароматическом кольце. В возбужденном состоянии возможно скручивание связей, соединяющих нитрогруппы и кольца. За основное состояние было принято 1^1A_g . Для соединений вычислен фактор Дебая и дипольные моменты [80].

Также было проведено сравнительное исследование свойств поглощения и флуоресценции на примере четырех донорно-акцепторных дифенилбутадиенов [39,79,80]. Заместителями были взяты циано, амино и нитрогруппы. Пара- и ортонитрозамещенные диены показали максимальную величину поглощения на частоте 400 см^{-1} . Спектры были сняты при различных растворителях и было отмечено, что с увеличением полярности растворителя спектры сильнее сдвигаются в красную область.

Фотопроцессы в донорно-акцепторных дифенилбутадиенах предполагают в возбужденном состоянии делокализацию $\pi\pi^*$ связей и, как следствие, существование замещенной молекулы в более чем одной плоскости.

При описании конформационных и электронных свойств замещенных дифенилполиенов важное значение имеет конформация исследуемой молекулы. При выносе группы заместителей за пределы кольца, молекула дифенилполиена перестает быть плоской.

Экспериментальные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции были сняты Радемачером в жестких матрицах при температуре 77К. Полученные результаты подтвердили предположение о неплоской структуре замещенного стильбена, в частности, был предсказан угол порядка 40° . На основе полученных

значений энергии, расчет был уточнен в сторону увеличения угла не более чем на 10% [96].

Донорно- и акцепторно замещенные стильбены активно изучались в последние десятилетия. В частности, зависимость плоской формы молекулы от природы заместителей в возбужденном и основном состояниях. В работе Кертес М. и Чой Ч. Х. [40] были исследованы замещенные стильбены и полиены методом полного конфигурационного взаимодействия в активном пространстве (CASSCF – Complete Active Space). CASSCF рассчитывал волновые функции для перераспределяемых (возбужденных) электронов в ограниченном пространстве. Дифенилполиены активно изучались с помощью CASSCF метода [35,37]. Было показано, что наличие в стильбене ароматического кольца уменьшает влияние любого заместителя на центральный (полиеновый) фрагмент молекулы. Однако, ввод заместителя в дифенилполиен сильно нарушает симметрию молекулы, что выражается в уменьшении поляризации π -электронов кольца.

При синтезе замещенных стильбенов комбинацией различных заместителей можно добиться программирования свойств получаемых соединений таким образом, чтобы блокировать одни внутренние процессы и усилить другие. В частности, возможно привязать изменение в фотофизике соединений к внешним параметрам (температуре, вязкости, полярности). Кубицки А.А. изучал влияние хлор-, бром- и циано-групп в замещенных молекулах диметиламино-стильбена на спектры веществ, снятые при комнатной температуре в УФ диапазоне [97]. Кроме уменьшения времени затухания флуоресценции, по сравнению с незамещенным стильбеном, был определен сдвиг спектров в длинноволновую область. Для молекулы, содержащей в одном из колец аминогруппу, как для более полярной, сдвиг был выражен сильнее. Для брома и хлора сдвиг составил порядка 18-20 нм.

Биологические и оптические свойства стильбен-замещенных веществ имеют множество практических применений. С увеличением возможностей эмпирических расчетов и химического синтеза наращивалась сложность замещения в дифенилполиенах. Научная группа Чон Ин Чо изучила квантово-

механические свойства несимметричных и нефункциональных производных транс-стильбена. Были проанализированы шестнадцать различных структур с π -сопряжением бифенил групп в пара- и мета- положениях и выявлены различия энергий при флуоресценции и возбуждении флуоресценции, а также рассчитаны полуэмпирическими методами и экспериментально подтверждены 21 нормальная мода с интенсивностями. Для молекул в диапазоне частот около 1000 см^{-1} был определен изгиб в бензольных кольцах, ниже этой частоты – внеплоскостные качания бензольных колец, а выше 1000 см^{-1} – растяжение бензольных колец по С–С связям [81].

Сравнение результатов по 11 теоретическим методам провела группа китайских ученых на дифенилполиенах и на их гомологах. В этой работе [46] заместителями являются атомы азота в группе диметиламина и углерод в цианогруппе. Возбужденное состояние замещенных дифенилполиенов с $n=5-6$ характеризуется локализацией возбуждения в донорской части, в то время как акцепторный фрагмент молекулы в возбуждении не участвует. Последнее доказывается неизменной плотностью заряда на акцепторе [46].

УФ спектры возбуждения и флуоресценции замещенного бутадиена получили ученые из Австралии, Нидерландов и Германии. Производный бутадиена был получен замещением водорода на 2 и 3 углеродном атоме фенильными радикалами. Был сделан вывод, что в возбужденном состоянии дифенилбутадиен менее стабилен, чем в основном, что может быть объяснено расширением системы π -электронов и уменьшением отталкивания между электронами. Расщепление энергетических уровней исследователям снять в спектре не удалось. Оценка спектров по вкладу заместителей, таким образом, приобрела прогностический характер [31].

Изучение молекул класса дифенилполиенов является предметом интереса современной науки. К настоящему времени накоплено большое количество как теоретических исследований, так и практических работ. Немаловажным является также, что синтетические стильбеноподобные полимеры являются важным

конструкционным материалом и используются в производстве композиционных материалов, а также в качестве красителей в лазерах, выполняют функции фоточувствительных маркеров в 3D моделировании и ряде других широко востребованных областях науки и техники.

Широкое практическое применение производных дифенилполиенов ставит перед исследователями новую задачу, а именно, необходимость изучения структуры спектров больших молекул. Известно, что применимость на больших молекулах теоретических методов, несмотря на развитие вычислительной техники, все еще ограничено вследствие трудоемкости и большой погрешности вычислений. Особенно остро эта проблема возникает при попытке воспользоваться полуэмпирическими методами расчета для описания качественных спектральных параметров, учитывающих энергию внутри и межмолекулярного взаимодействия.

§ 1.6. Выводы главы I

В существующих на сегодняшний день методах расчета вибронных параметров колебательной структуры спектров многоатомных молекул [42,50, 75,90,98-100] используется либо НТ-, либо FC-приближение.

Поэтому актуальной задачей становится возможность провести вибрационный анализ спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции дифенилполиенов и получить численное значение константы не только внутримолекулярного взаимодействия FC, но одновременно определить значение НТ-параметра, как количественного значения проекции вектора дипольного момента электронного перехода на нормальные колебательные координаты. Представляет интерес вопрос о переносимости этих параметров в гомологическом ряду молекул, содержащих одинаковые наборы структурных элементов. Это позволило бы существенно расширить возможности полуэмпирических методов расчета и решить проблему изучения структуры спектров больших молекул.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

§ 2.1. Объекты исследования

Молекулы с сопряженными связями входят как составные части в ряд биологически активных молекул (витамин А, хлорофилл и др.). В последнее время выяснилась возможность практического использования дифенилполиенов с сопряженными связями в качестве красителей, биологических маркеров, противоинфекционных препаратов. За счет простого строения дифенилполиены служат хорошей моделью для изучения в органических молекулах основных фотохимических и фотофизических процессов. Дифенилполиены с заместителями также обладают рядом интересных фотофизических и фотохимических свойств.

Выбор объектов был обусловлен целью изучить общие признаки и особенности механизма формирования вибронной структуры для цепочечных молекул разного химического строения, но с одинаковыми функциональными группами. В работе исследовано 11 соединений с π -сопряжением цепочечной структуры (таблица 2.1-2.3).

Объектами исследования являлись соединения класса полиенов трех видов: дифенилполиены с числом двойных связей от 1 до 4, замещенные дифенилполиены и кросс-сопряженные кетоны.

Опираясь на данные многочисленных исследований [5,34,56,46], было предположено, что некоторые интерпретации колебаний СБ аналогичны колебаниям дифенилполиенов с числом двойных связей от 2 до 4. Это позволило выделить первую группу исследуемых веществ, в которую вошли 4 дифенилполиена, отличающиеся между собой длиной арильной цепи (см. табл. 2.1).

Замещенные ДФБ иДФГ были выделены как вторая группа (см. табл. 2.2). Согласно работам по замещенным дифенилполиенам [96,101,102] расчетные данные по частотам, симметрии и форме колебаний, полученные для ДФБ иДФГ,

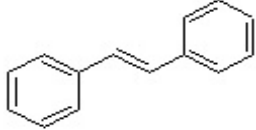
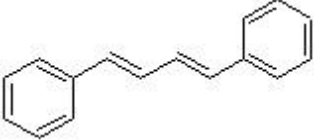
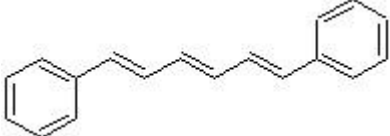
должны хорошо коррелировать с данными для соответствующих дифенилполиенов связанных с группами NO₂, NH₂ и N(CH₃)₂.

Третьей группой стали кросс-сопряженные кетоны, благодаря наличию у них одинаковых структурных элементов с молекулами дифенилполиенов. Структурные формулы третьей группы исследованных соединений приведены в таблице 2.3.

Впервые соединения были синтезированы Красной Ж.А. с сотрудниками в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского. Все соединения были хроматографически очищены.

Как известно, молекулы дифенилполиенов и их замещенных могут иметь два конформера цис- и транс-конфигурации. Цис-изомеры, в отличие от транс-изомеров, не люминесцируют. Поэтому в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции дифенилполиенов в н-парафинах при 4,2 К проявляется только один центр люминесценции, соответствующий конформеру в транс-конфигурации.

Таблица 2.1. Структурные формулы исследованных арилполиенов с числом двойных связей от 1 до 4.

(СБ)	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_5$ 
(ДФБ)	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 
(ДФГ)	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_5$ 

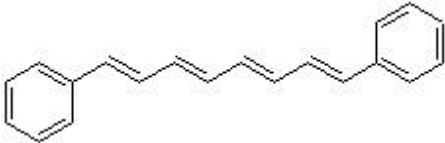
(ДФО)	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{C}_6\text{H}_5$ 
--------------	--

Таблица 2.2. Структурные формулы исследованных замещенных арилполиенов.

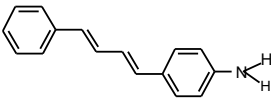
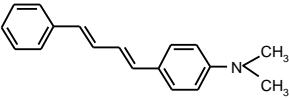
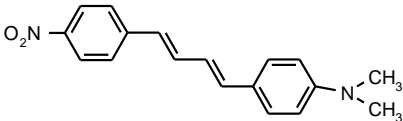
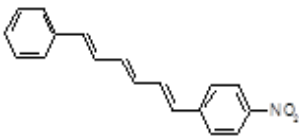
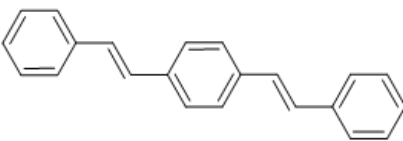
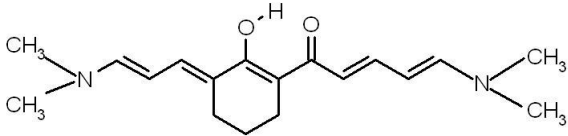
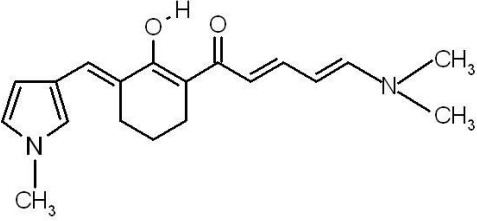
(ДФБ1)	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 
(ДФБ2)	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 
(ДФБ3)	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 
(ДФГ1)	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 
(ДСБ)	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_5$ 

Таблица 2.3. Структурные формулы исследованных кросс-сопряженных кетонов.

(К1)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})=(\text{HO}\text{C}_6\text{H}_6)-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 
-------------	--

(K2)	$\text{CH}_3\text{-NC}_4\text{H}_3\text{-CH}=(\text{HOC}_6\text{H}_5)\text{-CO}-(\text{CH}=\text{CH})_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ 
-------------	---

Растворители. В качестве растворителей использовались химически чистые *n*-парафины: *n*-октан и *n*-гексан. Структурные формулы растворителей приведены в Табл. 2.4.

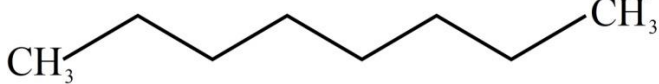
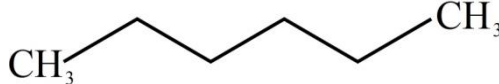
Низкая концентрация веществ в растворителях связана с проявлением эффекта реабсорбции при регистрации флуоресценции и возбуждения флуоресценции при концентрациях выше $C=10^{-5}$ М/л.

n-парафины инертны и слабо взаимодействуют с растворенными в них соединениями. Кристаллизация из растворов с концентрацией более 10^{-5} М/л при низких температурах приводит к образованию самоассоциатов. Спектры таких растворов представляют собой суперпозицию спектров различных ассоциатов и спектров одиночных молекул. При этом возможно два случая:

- 1) спектры ассоциатов разделены спектрально и анализу молекулярных спектров не мешают,
- 2) спектры ассоциатов и мономолекул перекрываются.

Растворители подобраны таким образом, чтобы спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции молекул вещества не перекрывались со спектрами ассоциатов. Кроме того, при определённом соответствии размеров длинных осей молекул *n*-парафина и примеси возможно возникновение более резких спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции [28].

Таблица 2.4. Структурные формулы растворителей.

н-октан	н-гексан
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ 	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ 

§ 2.2. Экспериментальная методика и используемая спектральная установка

Для выявления и анализа закономерностей спектральных свойств исследуемых молекул проводились измерения спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции при температуре 4,2 К. Исследовались зависимости регистрируемых спектров от длины волны регистрации и длины волны возбуждающего света. Тонкоструктурные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции были получены методом Шпольского.

Метод Шпольского состоит в подборе растворителей для сложных органических соединений таким образом, чтобы полученный раствор, замороженный при низких температурах, дал квазилинейчатые спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Растворитель должен соответствовать следующим требованиям:

- по отношению к изучаемым молекулам растворитель должен быть химически нейтральный;
- в области регистрации спектров изучаемых молекул растворитель должен быть оптически прозрачным.

Раствор с органическим соединением в малых концентрациях (10^{-5} – 10^{-7} г/см) охлаждают до температур ниже точки кристаллизации растворителя. В этих условиях записываются квазилинейчатые спектры, то есть спектры, состоящие из серий спектральных линий, напоминающих атомные спектры. Исследуемые молекулы жёстко закреплены в растворителе и изолированы друг от друга, поэтому квазилинейчатые спектры имеют хорошо развитую колебательную структуру и в них легко выделить и определить частоты колебаний молекул и в

возбуждённом, и в основном состояниях. Исследование в жестких матрицах молекул органических веществ – метод, которым можно исключить из спектра частоты, соответствующие вращательным колебаниям. Это значительно упрощает спектры и облегчает исследование спектральных свойств.

Квазилинейчатые спектры флуоресценции наиболее приближены к спектрам свободной молекулы и обладают рядом важных свойств. Во-первых, с их помощью можно дифференцировать молекулы близкие по строению. Во-вторых, они высокоселективные, а именно позволяют идентифицировать соединения в сложной смеси, даже если их концентрация ничтожно мала. В-третьих, квазилинейчатые спектры флуоресценции высокочувствительны к концентрации. Применение квазилинейчатых спектров позволяет увеличить чувствительность флуоресцентных изменений при прочих равных условиях примерно в 100 раз.

Электронно-колебательные спектры примесных органических молекул являются источником информации о положении электронно-колебательных уровней молекулы и о природе внутримолекулярных взаимодействий. Квазилинейчатые спектры примесной молекулы в твердых растворах определяются вибронным взаимодействием движения электронов молекулы с ее внутримолекулярными колебаниями и электронно-фононным взаимодействием движения электронов молекул с межмолекулярными колебаниями растворителя.

В качестве растворителей были определены н-парафиновые углеводороды: н-октан и н-гексан. Растворы исследуемых соединений в кювете из плавленого кварца с плоско-параллельными гранями с толщиной слоя 1,5-2,0 мм помещались с помощью специального штока в криостат с жидким гелием. Измерения спектров производились при температуре 4,2 К, что значительно ниже точки кристаллизации обоих растворителей.

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции были получены для всех исследуемых соединений. На всех спектрах флуоресценции была проведена корректировка, учитывающая спектральную чувствительность установки, а все

спектры возбуждения флуоресценции корректировались по распределению интенсивности в спектре источника излучения.

Полосы в спектрах не искажены, так как полуширины полос в тонкоструктурных спектрах составляют не менее $8-10 \text{ см}^{-1}$ при $4,2 \text{ К}$, что значительно больше аппаратной функции использованных спектральных приборов.

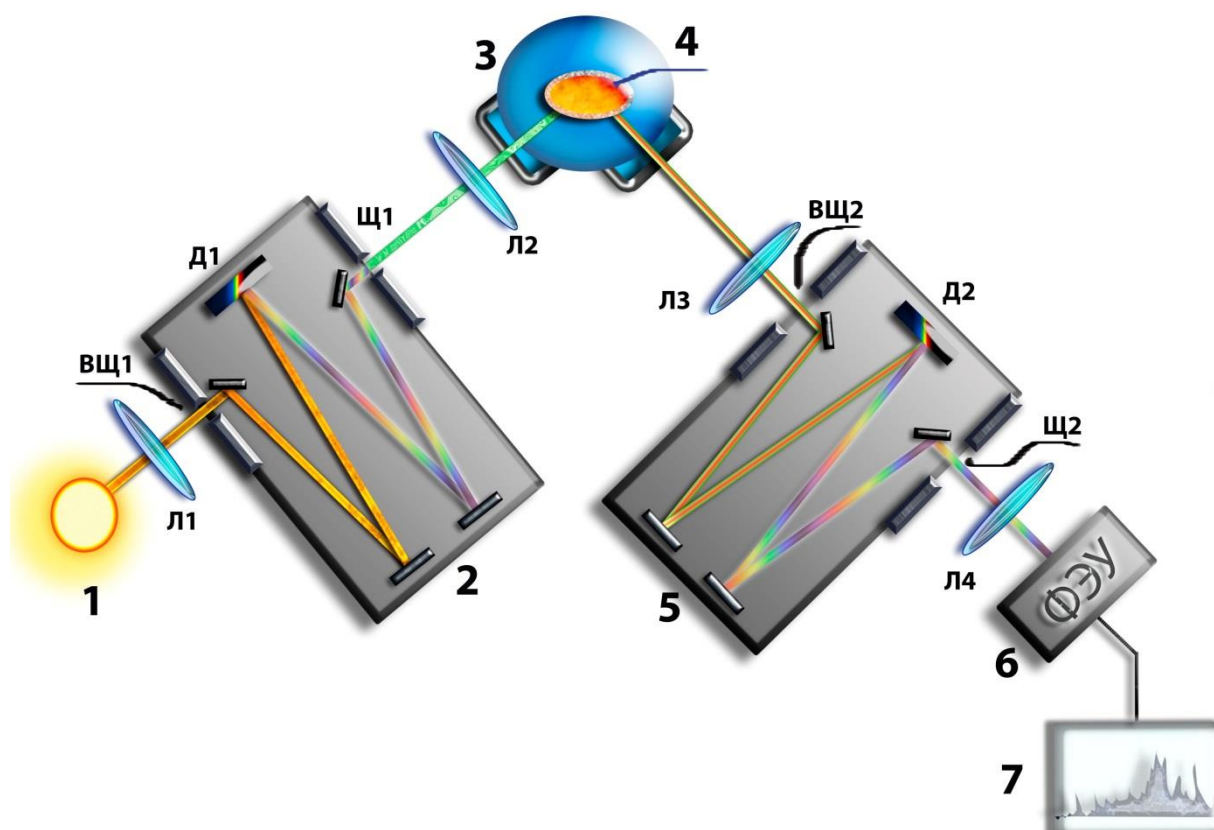


Рисунок 2.1. Принципиальная схема установки для измерения спектров флуоресценции и спектров возбуждения флуоресценции.

1 – ксеноновая лампа ДКСШ-1000; 2 – входной монохроматор; 3 – оптический He⁴ криостат; 4 – образец; 5 – выходной монохроматор; 6 – фотоэлектронный умножитель; 7 – самописец, подключенный к ФЭУ через измеритель малых токов. Л1, Л2, Л3, Л4 – собирающие линзы; ВЩ, Щ, Д – входная щель, выходная щель и дифракционная решетка входного (1) и выходного (2) монохроматоров.

Принципиальная схема установки лабораторного изготовления, на которой измерялись спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции представлена на рис. 2.1.

Приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-136. Регистрация производилась самописцем КСП-4. Возбуждение флуоресценции производилось ксеноновой (ДКСШ-1000) лампой сверхвысокого давления. Градуировка чувствительностей всех спектральных установок и приборов с данными ФЭУ производилась путем сопоставления полученных спектров излучения эталона (ленточной лампы накаливания с цветовой температурой 2850 К широкодиапазонного типа ТРШ) со спектром излучения при данной температуре абсолютно черного тела.

§ 2.3. Методика анализа тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции

В некоторых случаях оптические полосы примесных центров в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции, полученных методом Шпольского в жестких матрицах, могут выглядеть как широкие спектральные полосы. В этом случае они не могут быть разрешены спектрально потому что состоят из набора спектральных линий, которые перекрываются друг с другом.

Структура оптической полосы обусловлена взаимодействием оптических электронов молекулы растворенного вещества (примесного центра) в матрице растворителя с фононами. Набор линий, составляющий оптическую полосу, характеризуется линейным франк-кондоновским взаимодействием. При учете обоих взаимодействий, сложной задачей становится даже расчет одноквантовых амплитуд.

В работах Осадько [61,62,103,104] (см. §1.2) в рамках динамической теории электрон-фононных оптических полос была предложена формула, позволяющая определить интегральную интенсивность вибронного перехода, учитывая влияние на форму оптической полосы одновременно FC- и НТ-взаимодействий:

$$I^f(\omega) = I_0 \left\{ \delta(\omega - \varepsilon) + \sum_x \left(\pm \frac{a_x}{2} + \alpha_x \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \nu_x) \right\} \quad (2.1)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\chi_1 \chi_2} \left(\frac{a_{\chi_1}}{2} \frac{a_{\chi_2}}{2} \pm \frac{a_{\chi_1}}{2} \alpha_{\chi_2} \pm \frac{a_{\chi_2}}{2} \alpha_{\chi_1} + \alpha_{\chi_1 \chi_2} \right)^2 \delta(\omega - \varepsilon \mp \nu_{\chi_1} \mp \nu_{\chi_2}) + \dots \Bigg\},$$

где нижний знак относится к спектрам флуоресценции ($f = e$), а верхний – к спектрам возбуждения флуоресценции ($f = g$), χ – индексы полносимметричных и неполносимметричных колебаний соответственно, $\frac{a_\chi}{2}$ – параметр НТ-взаимодействия, характеризующий смещение положения равновесия нормальной координаты, $\alpha_\chi = \frac{\partial M / \partial R_\chi}{M_0}$ – параметр НТ-взаимодействия, характеризующий отношение производных дипольного момента, обусловленных зависимостью волновых функций от ядерных координат, к моменту электронного перехода в нулевом приближении. Первое слагаемое описывает интенсивность бесфононной линии 0-0, последующие соответственно интенсивности одно-, двух-, трехквантовых и т.д. вибронных БФЛ.

Используя формулу (2.1) можно определить интегральную интенсивность вибронной полосы как сумму двух слагаемых, учитывая, что интегральная интенсивность пропорциональна площади под кривой на рис. 2.2 [105]. Таким образом, интегральную интенсивность любой вибронной линии сопряженного спектра, с учетом проявления в нем обоих взаимодействий, можно записать так:

$$I(\omega) = I_{\text{БФЛ}}(\omega) + I_{\text{ФК}}(\omega) \quad (2.2)$$

где функция $I_{\text{БФЛ}}(\omega)$ и функция $I_{\text{ФК}}(\omega)$, описывают интегральные интенсивности бесфононной линии и фононного крыла, сопровождающего БФЛ, соответственно, а $I(\omega)$ – интенсивность вибронной полосы. Первое слагаемое выражения (2.2) описывает фотопереход без рождения фононов – бесфононную линию (БФЛ). Форма бесфононной линии при этом определяется функцией Лоренца. Второе слагаемое описывает фотопереходы с рождением одного, двух и более фононов и определяется через гамильтониан. Совокупность всех электрон-фононных переходов, описываемых этим слагаемым называется фононным крылом (ФК) (см. рис 2.2.).

Формула, описывающая форму ФК берется в упрощенном виде (см. формулу (2.1), второе слагаемое). В действительности, форма фонного крыла более сложная [106], но в приближении (2.1) форма фонного крыла описывается функцией Гаусса в первом приближении (когда используется всего два параметра: ширины, фактор Дебая-Валлера). Можно пренебречь третьим и последующими слагаемыми, поскольку даже в первом приближении расчет оказывается сопоставимым с результатами расчетов, выполненных другими методами. [59,90,91,107-114]. Далее будет показано, что моделирование с использованием теории Осадько позволяет добиться формы моделируемых спектров, максимально отвечающей экспериментальным спектрам.

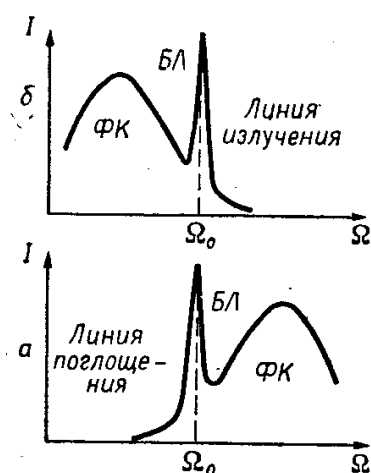


Рисунок 2.2. Примерные контуры линии поглощения (а) и излучения (б) при наличии бесфонной линии, и экспериментально наблюдаемый [106] спектр поглощения центрами окраски в LiF.

Из формулы, описывающей спектр флуоресценции видно, что БФЛ спектров поглощения и флуоресценции резонансны друг другу, а фонные крылья располагаются в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции по разные стороны от БФЛ.

Для характеристики влияния электрон-фонного взаимодействия на вид спектра введен параметр Дебая-Валлера η , который определяет долю интенсивности БФЛ в интегральной интенсивности спектральной полосы:

$$\eta = \frac{I_{\text{БФЛ}}}{I_{\text{БФЛ}} + I_{\text{ФК}}}, \quad (2.3)$$

где $I_{\text{БФЛ}}$ и $I_{\text{ФК}}$ – интегральные интенсивности БФЛ и ФК соответственно. Интегральную интенсивность оптической полосы можно представить в виде формулы (2.2). Это значит, что каждой вибронной полосе (БФЛ+ФК) может быть поставлен в соответствие определенный переход между колебательными уровнями молекулы. Таким образом, при малой величине неоднородного уширения (т.е. при использовании в качестве растворителя поликристаллических матриц, например, матриц Шпольского) электронно-колебательный спектр примесной молекулы в твердотельной матрице будет представлять собой последовательность вибронных полос. Описанные эффекты действительны только в случае слабого электрон-фононного взаимодействия (при малых η).

Интенсивности вибронных полос, составляющих спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции, могут быть определены из экспериментальных спектров только с погрешностью. Это происходит из-за перекрытия БФЛ и ФК разных вибронных полос внутри спектра. Для преодоления данной проблемы применялся метод, описанный в работе [115]. Таким образом, процесс обработки экспериментальных спектров можно описать в несколько этапов. На первом этапе из полученных экспериментально спектров, находятся значения частот и интегральных интенсивностей локальных максимумов на спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Впоследствии полученные частоты определяют положение БФЛ на моделированных спектрах. На втором этапе происходит модельное воссоздание вибронных полос на найденных в первом этапе положениях частот. На этом этапе учитывается, что вибронная полоса состоит из БФЛ, моделируемой функцией Лоренца, и ФК, моделируемого функцией Гаусса. Учитывается также, что ширина БФЛ растет с увеличением номера вибронного уровня. В процессе моделирования оптимизируются ширины БФЛ и ФК, расстояние между максимумами БФЛ и ФК в шкале частот, а также значения фактора Дебая-Валера η (см. формулу 2.3) до тех пор, пока моделируемый спектр не совпадет с экспериментальным. Результатом второго

этапа является получение истинных значений относительных интегральных интенсивностей вибронных полос.

Относительные интегральные интенсивности вибронных полос, полученные в результате моделирования, а также уточненные колебательные частоты позволяют проводить вибрационный анализ и определять нормальные колебания с большой достоверностью.

На основании этих данных на третьем этапе по формулам (2.4)-(2.8) рассчитываются параметры вибронного взаимодействия для основных вибронных полос. Формулы получаются из выражений (2.1) и (2.2), исходя из предпосылки, что рассматриваются только линейные вибронные взаимодействия. Выражения для расчета интегральных интенсивностей вибронных полос и их комбинаций представлены ниже:

$$J_v = \left[\pm \frac{a_v}{2} + \alpha_v \right]^2 \quad (2.4)$$

$$J_{2v} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{a_v}{2} \right)^2 \pm 2 \frac{a_v}{2} \alpha_v \right]^2 \quad (2.5)$$

$$J_{v_1+v_2} = \left[\frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_2}}{2} \pm \frac{a_{v_1}}{2} \alpha_{v_2} \pm \frac{a_{v_2}}{2} \alpha_{v_1} \right]^2 \quad (2.6)$$

$$J_{v_1+2v_2} = \frac{1}{2} \left[\pm \frac{a_{v_1}}{2} \left(\frac{a_{v_2}}{2} \right)^2 + 2 \frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_2}}{2} \alpha_{v_2} + \left(\frac{a_{v_2}}{2} \right)^2 \alpha_{v_1} \right]^2 \quad (2.7)$$

$$J_{v_1+v_2+v_3} = \left[\pm \frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_2}}{2} \frac{a_{v_3}}{2} + \frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_2}}{2} \alpha_{v_3} + \frac{a_{v_1}}{2} \frac{a_{v_3}}{2} \alpha_{v_2} + \frac{a_{v_2}}{2} \frac{a_{v_3}}{2} \alpha_{v_1} \right]^2, \quad (2.8)$$

где верхний знак используется для спектров возбуждения флуоресценции, а нижний – для спектров флуоресценции.

Поскольку одно и то же вибронное взаимодействие определяет распределение интенсивности как в спектре возбуждения флуоресценции, так и в спектре флуоресценции, то при исследовании спектра флуоресценции и сопряженного ему в шкале частот спектра возбуждения флуоресценции количество вибронных пиков, по которым определяются константы вибронного взаимодействия, примерно удваивается.

Только для молекул симметрии D_{2h} , C_{2v} могут быть вычислены точные значения НТ параметров, так как для них на заданной вибронной частоте коллинеарны два вектора: вектора FC и НТ взаимодействий и результирующий вектор дипольного момента перехода [116]. Когда молекулы соединений обладают более низкой симметрией, значение параметра НТ-взаимодействия определяется как количественное значение проекции вектора дипольного момента электронного перехода на нормальные колебательные координаты.

§ 2.4. Выводы главы II

Определены объекты исследования и обосновано условное разделение исследуемых соединений на три группы: дифенилполиены с числом двойных связей от 1 до 4, замещенные дифенилполиены и кросс-сопряженные кетоны.

Объяснен выбор растворителей и метод, которым были получены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследуемых соединения (метод Шпольского).

Показана и описана принципиальная схема установки лабораторного изготовления, на которой измерялись спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции.

Описана методика, используемая далее в работе для получения вибронных параметров, позволяющая определить интегральную интенсивность вибронного перехода, учитывая влияние на форму вибронной полосы одновременно FC- и НТ-взаимодействий. Материалы, вошедшие в данную главу, опубликованы в работах [117-119].

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВНУТРИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЛЯ ДИФЕНИЛПОЛИЕНОВ С $N=1\div 4$

Развитие квантовой теории привело к появлению множества работ, посвященных методам теоретического моделирования свойств сложных молекул и, в частности, моделированию молекулярных тонкоструктурных электронно-колебательных (вибронных) спектров молекул в основном и возбужденном состоянии [56,59,90,91,107-110,120-122]. Как правило, эти методы очень трудоемки. Получение результатов для больших молекул за приемлемое время предполагает использование высокопроизводительных кластеров компьютеров, при этом ограничивающим фактором является стоимость аппаратного и программного обеспечения. Таким образом, существующие теоретические методы для получения сведений о тонких эффектах электрон-ядерных и электрон-электронных взаимодействиях возбужденных состояний многоатомных молекул использовать практически невозможно.

Использование полуэмпирических методов не решает проблему, так как точность описания качественных спектральных параметров напрямую будет зависеть от степени разрешения вибронных линий в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции, полученных экспериментально. Существует проблема точности описания полуэмпирическими методами качественных спектральных параметров, в частности, определения структурно-динамических параметров электронных состояний сложных молекул. Концепция адиабатических вибронных взаимодействий, примененная к тонкоструктурным спектрам в сочетании с полуэмпирическими методами, позволяет представить связь между интенсивностью вибронной линии в электронно-колебательном спектре и спектроскопическими параметрами, которые отражают вибронные взаимодействия, в простом аналитическом виде [103,123-125]. Нормальная координата связана со структурой молекулы через расчетную форму колебания.

В тонкоструктурных электронно-колебательных спектрах интенсивность линий может быть представлена как функция спин-орбитальных и внутримолекулярных вибронных взаимодействий [103,124-127]. Распределение интенсивности в тонкоструктурных вибронных спектрах молекул при этом становится источником сведений о возбужденных электронных состояниях сложных молекул, полученных из данных о связи электронно-колебательных взаимодействий со строением молекул [124].

В данной главе рассмотрены дифенилполиены, в которых присутствуют неизменные циклические участки и изменяемые линейные полиеновые цепочки.

§ 3.1. Определение вибронных параметров из спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ,ДФБ,ДФГ иДФО

В данном параграфе представлен анализ спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции растворов соединений транс-стильбена (СБ), дифенилбутадиена (ДФБ), дифенилгексатриена (ДФГ) и дифенилоктатетраена (ДФО), принадлежащих к классу арилполиенов, в жестких матрицах растворителя при температуре 4,2 К.

Молекула СБ состоит из двух фенильных колец, соединенных двойной этиленовой связью. Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции СБ зависят от полярности растворителя. При возбуждении молекулы СБ светом, благодаря её структуре, в ней начинают протекать множество интересных для изучения внутренних процессов [128].

На рисунках 3.1-3.4 показаны тонкоструктурные экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ,ДФО в октане и ДФБ, ДФГ в н-гексане. На них отмечены наиболее характерные частоты колебаний. Как по частотам, так и по распределению интенсивности, наблюдается относительно небольшое нарушение зеркальной симметрии между спектрами возбуждения флуоресценции и флуоресценции СБ.

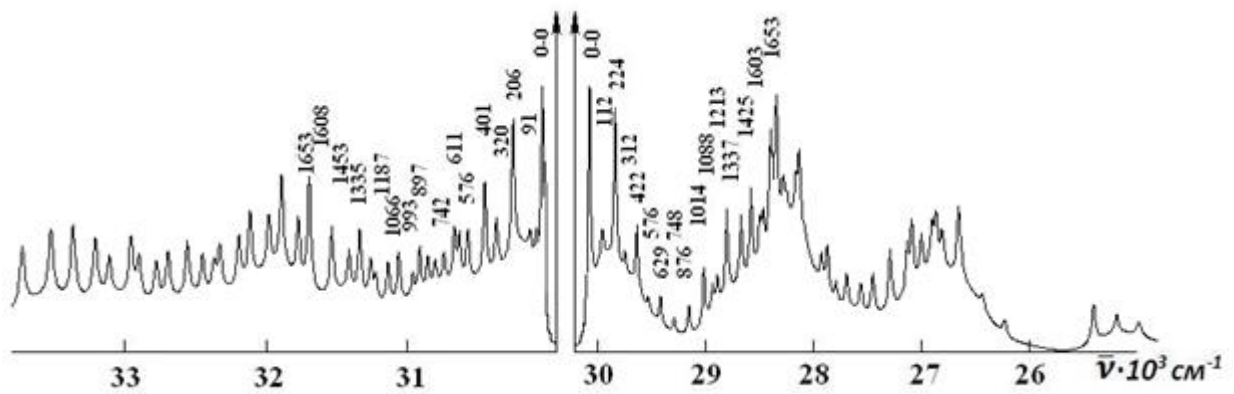
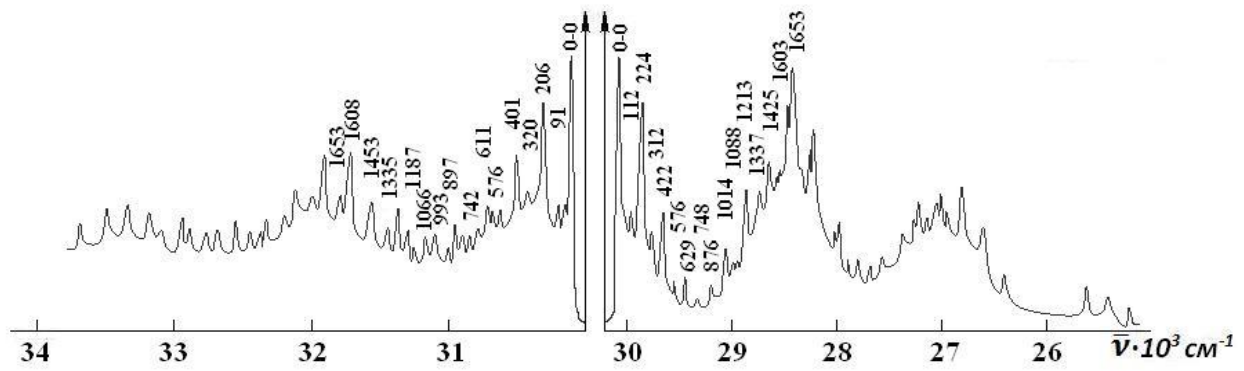


Рисунок 3.1. Экспериментальные (а) и моделированные (б) спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) СБ в октано, концентрация 3×10^{-8} моль/л, при 4,2 К.

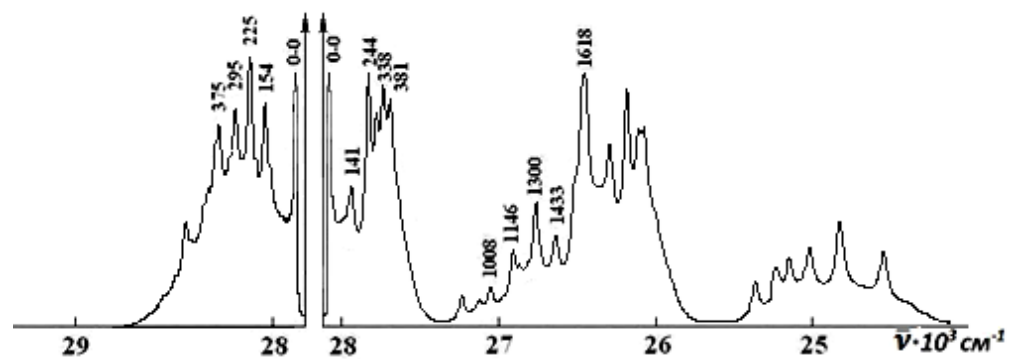
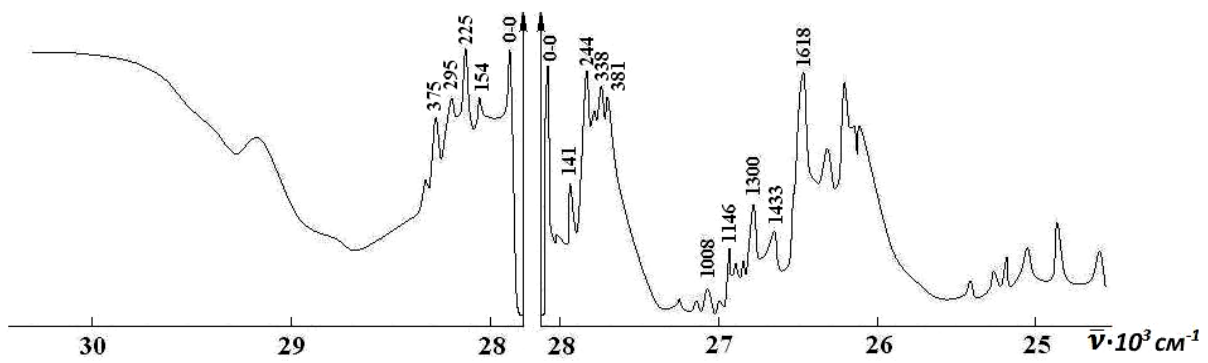


Рисунок 3.2. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) ДФБ в н-гексано, концентрация 5×10^{-8} моль/л, при 4,2 К.

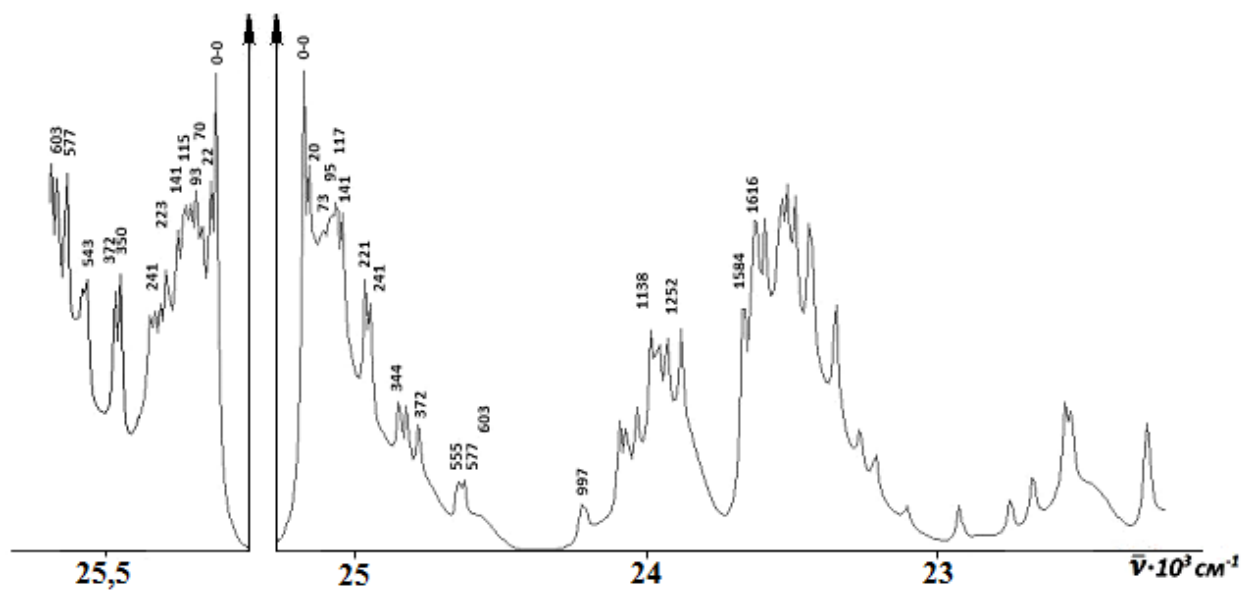
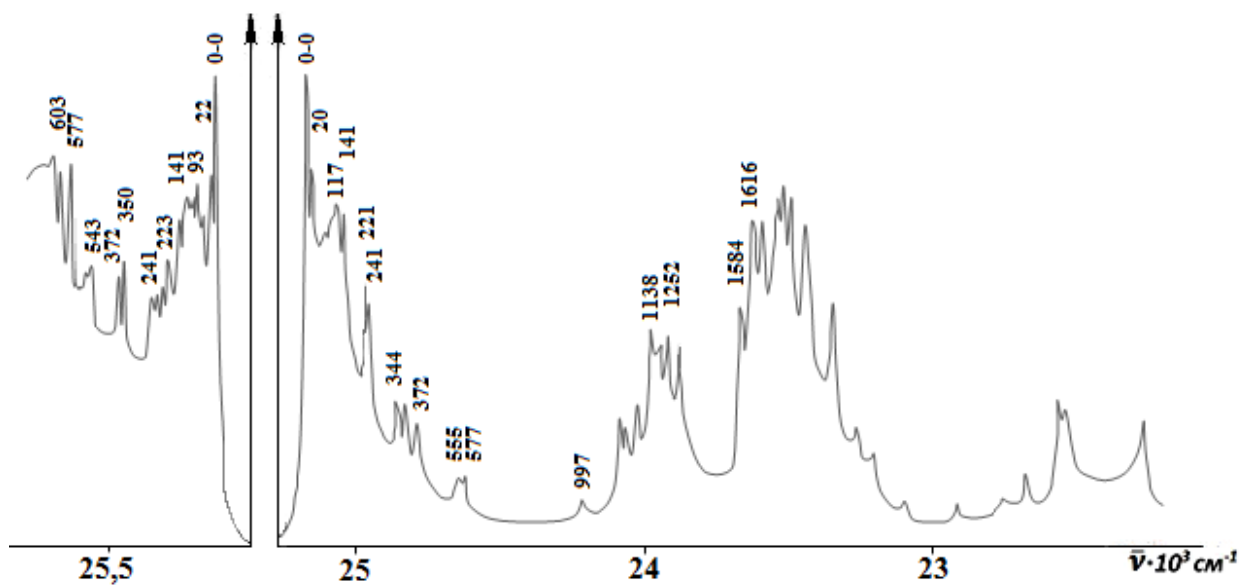


Рисунок 3.3. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) ДФГ в н-гексане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К.

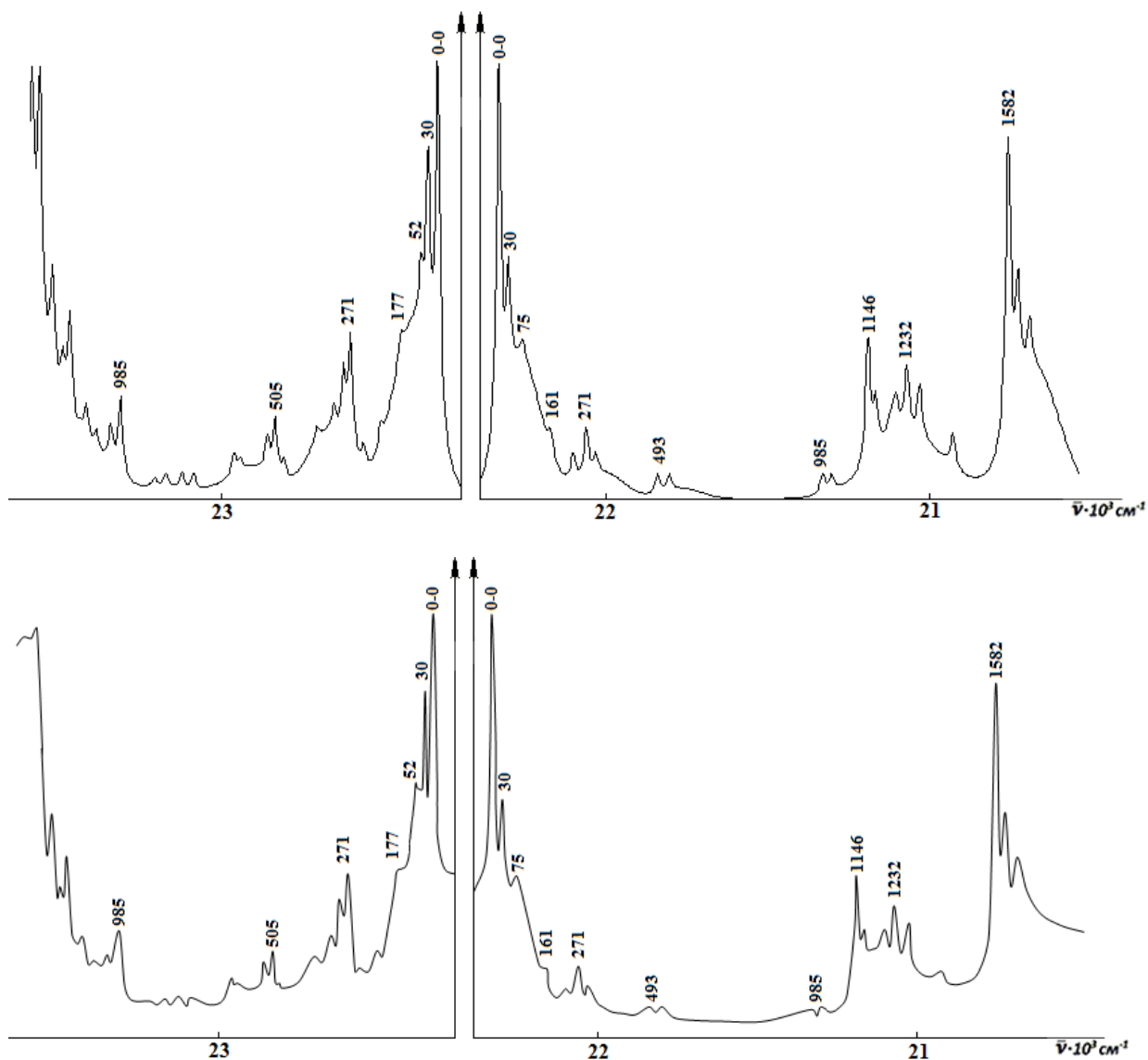


Рисунок 3.4. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) ДФО в октано, концентрация 5×10^{-4} моль/л, при 4,2 К.

Указанные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции при 4,2 К тонкоструктурные (рис. 3.1-3.4). Полосы 0-0 перехода резонансные и наиболее интенсивные. Они соответствуют чисто электронному переходу с частотой $\nu=30052 \text{ см}^{-1}$. Тонкая структура в спектрах проявляется на сплошном интенсивном фоне.

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции ДФБ в н-гексано при 4,2 К (рис. 3.2) несимметричны по распределению интенсивности по спектру и по частотам.

Спектр возбуждения флуоресценцииДФГ (рис 3.3) обладает теми же особенностями, что и спектр возбуждения флуоресценции дифенилбутадиена, а именно, – часть спектра невозможно интерпретировать из-за наложения двух электронных переходов высокой интенсивности.

Таблица 3.1. Параметры моделирования для дифенилполиенов $n=1 \div 4$.

Соединение	$\nu_{0-0фл}, \text{см}^{-1}$	η	$\Delta\omega, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_{БФЛ}, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_{ФК}, \text{см}^{-1}$
СБ	30052	0,2	110	12	144
ДФБ	28082	0,2	90	18	108
ДФГ	25180	0,2	63	8	80
ДФО	22333	0,15	63	8	80

При ширине бесфононной линии равной 12 см^{-1} , факторе Дебая-Валера – 0,2 и фонном крыле – 144 см^{-1} (см. табл. 3.1) экспериментальные спектры СБ полностью совпали с моделируемыми (рис. 3.1). Сильное электрон-фононное взаимодействие молекул дифенилполиена с жесткой матрицей растворителя подтверждается малой величиной фактора Дебая-Валера ($\ll 1$).

Как уже было сказано в главе 2, определить значения относительных интегральных интенсивностей по экспериментальным спектрам каждой бесфононной линии СБ можно только с большой погрешностью [63,66,69,70]. С учетом этого фактора в спектрах СБ значения относительных интенсивностей полос были рассчитаны с использованием теории Осадько. Это позволило точно вычислять параметры FC- и НТ-взаимодействий, определяющие формирование электронно-колебательных спектров. (см. приложение, таблица 1).

При ширине бесфононной линии равной 18 см^{-1} , факторе Дебая-Валера равном 0,2, фонном крыле – 108 см^{-1} (см. табл. 3.1) экспериментальные спектры ДФБ полностью совпали с моделируемыми (рис. 3.2).

Интегральные интенсивности характеристических линий $\nu_6-\nu_9$ из спектра возбуждения флуоресценции ДФБ были определены теоретическим путём с помощью формул (2.4)-(2.8) (см. приложение, табл. 2). Для определения

использовались полосы из спектра флуоресценции, лежащие выше определяемых линий и обладающие следующей особенностью: частоту полосы можно представить в виде суммы определяемой полосы и характеристической полосы, чья частота и интенсивность известны из спектра. Интенсивности, полученные таким образом, позволили скорректировать параметры НТ- и FC-взаимодействия для 4 характеристических полос. Совпадение значений параметров на длинноволновых полосах, полученных теоретическим путем (метод Осадько), показала высокую степень соответствия результатам, полученным экспериментально. Погрешность составила менее 5%.

При ширине бесфононной линии равной 8 см^{-1} , факторе Дебая-Валера равном 0,2, фононном крыле – 80 см^{-1} (см. табл. 3.1) экспериментальные спектры ДФГ полностью совпали с моделируемыми (рис. 3.3).

Интегральные интенсивности характеристических линий $\nu_{13}-\nu_{17}$ из спектра возбуждения флуоресценции нам также, как и в предыдущем случае удалось определить теоретическим путём (см. в приложении, табл. 3). Полученные теоретическим путем интенсивности позволили скорректировать параметры внутримолекулярного взаимодействия НТ и FC для 5 характеристических полос.

При ширине бесфононной линии равной 8 см^{-1} , факторе Дебая-Валера равном 0,15, фононном крыле – 80 см^{-1} (см. табл. 3.1) экспериментальные спектры ДФО полностью совпали с моделируемыми (рис. 3.4).

Для ДФО были рассчитаны параметры для 9 основных нормальных колебаний, интенсивности полос, относящихся к обертонам и комбинациям частот нормальных колебаний, были рассчитаны с помощью найденных параметров. Параметры моделирования и полученные данные приведены в приложении, таблица 4.

§ 3.2. Расчет и анализ параметров FC и HT взаимодействия для вибронных полос спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ, ДФБ, ДФГ и ДФО

Моделированные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции изучаемых веществ (рис. 3.1-3.4) совпадают с экспериментальными спектрами флуоресценции и возбуждения флуоресценции этих веществ, находящихся в жестких матрицах растворителей при 4,2 К. Практически для всех проявляющихся колебаний, значение a существенно больше, чем параметра α . Однако, несмотря на малую величину параметра HT, его влияние на формирование спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции нельзя игнорировать.

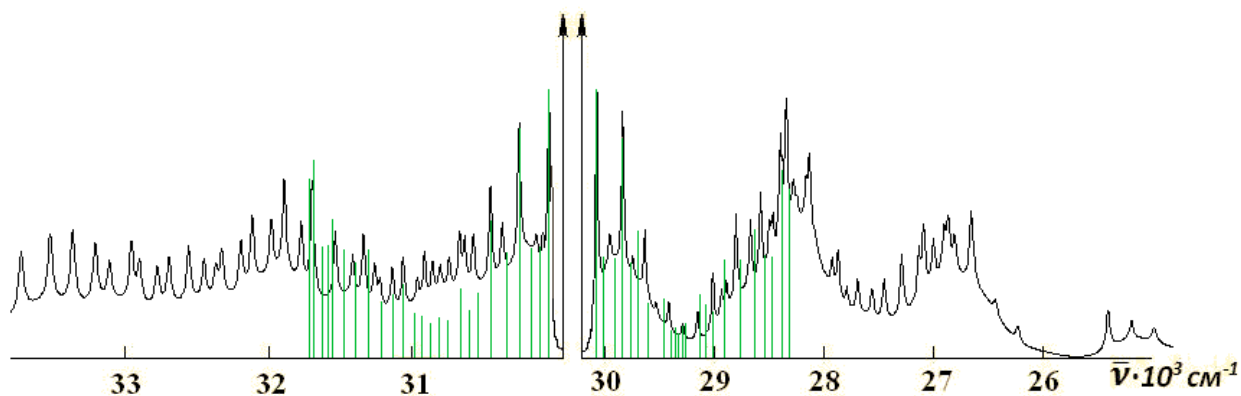


Рисунок 3.5. Моделированные спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) СБ в октане, концентрация 3×10^{-8} моль/л, при 4,2 К. Зеленым обозначена интенсивность характеристических полос спектров, если бы они были рассчитаны без учета взаимодействия Франка-Кондона.

Это можно показать рассчитав интенсивность вибронных линий без учета взаимодействия Франка-Кондона и наложив их на моделированные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции вещества (см. рис. 3.5 – интенсивности вибронных линий, рассчитанные без учета взаимодействия Франка-Кондона обозначены на спектрах зелеными линиями). Как видно из рисунка, без учета HT-взаимодействия зеркальная симметричность спектров СБ становится более явной, тем не менее интенсивности таких спектров перестают

соответствовать интенсивностям экспериментальных спектров. Максимальное нарушение зеркальной симметрии спектров мы наблюдаем в районе частот 500-850 см^{-1} .

3.2.1 Расчет и анализ параметров для вибронных полос СБ

В рамках современной теории молекулярных спектров для молекулы стильбена в адиабатическом приближении [62] были рассчитаны параметры a и α (FC- и НТ- взаимодействий, соответственно) для каждого вибронного перехода по формулам (2.4)-(2.8). С помощью наиболее активных в спектре флуоресценции (возбуждения флуоресценции) частот нормальных колебаний эти спектры удалось интерпретировать: 112 (91) см^{-1} , 224 (206) см^{-1} , 312 (320) см^{-1} , 422 (401) см^{-1} , 521 (517) см^{-1} , 629 (611) см^{-1} , 748 (742) см^{-1} , 876 (897) см^{-1} , 1014 (993) см^{-1} , 1088 (1066) см^{-1} , 1187 (1187) см^{-1} , 1337 (1335) см^{-1} , 1425 (1453) см^{-1} , 1603 (1608) см^{-1} , 1653 см^{-1} (см. приложение, табл. 1). Параметры были рассчитаны для полос, соответствующих колебаниям в интервале частот от 0 до 1653 см^{-1} . Для определения достоверности полученных параметров использовались полосы из спектра флуоресценции, лежащие выше определяемых линий и обладающие следующей особенностью: частоту полосы можно представить в виде суммы характеристических полос, чьи интенсивности использовались для определения параметров. Если интенсивность полосы, полученная из спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции совпадала с интенсивностью, полученной теоретическим путём с помощью формул (2.4)-(2.8), то параметры определялись как достоверные.

В спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции стильбена наблюдается небольшое отклонение от зеркальной симметрии как по частотам, так и по распределению интенсивности. Как было показано ранее это происходит при одновременном влиянии на распределение интенсивности в указанных спектрах FC и НТ взаимодействий. Между величинами a и α ($a \gg \alpha$) существенное различие для всех найденных пар параметров связано с тем, что

разрешен первый электронный переход. В полносимметричных прогрессиях при распределении интенсивности ФС взаимодействие является основным. Незначительная разница между относительными интенсивностями сопряженных полос в спектрах возбуждения флуоресценции и флуоресценции указывает на слабое проявление НТ взаимодействия.

Так как значения относительных интенсивностей полос, соответствующих обертонам и комбинациям частот 23 нормальных колебаний, определенные экспериментально и вычисленные по формулам (2.4)-(2.8), совпали, это подтверждает достоверность найденных параметров a и α для 23 нормальных колебаний (см. приложение, таблица 1). В спектрах флуоресценции (возбуждения флуоресценции) наиболее активное колебание имеет частота 224(206) см^{-1} . Эта частота соответствует полносимметричному деформационному колебанию, характеризуемому наибольшим смещением положения равновесия адиабатического потенциала соответствующей нормальной моды. Так как параметр НТ взаимодействия мал, интенсивность полосы на этой частоте, подчинена франк-кондоновскому распределению.

Так полосы, соответствующие частотам 576 см^{-1} , 682 см^{-1} , 794 см^{-1} , 849 см^{-1} , 1261 см^{-1} , проявляются только в спектре возбуждения флуоресценции, а полосы, соответствующие частотам 1129 см^{-1} , 1213 см^{-1} , 1501 см^{-1} , 1532 см^{-1} , 1653 см^{-1} – в спектре флуоресценции. Из порядка 60 нормальных колебаний, проявляющихся в спектрах СБ в интервале 90-1660 см^{-1} основных частот, всего 23 (см. приложение, таблица 1).

В основном состоянии S_0 у пятнадцати основных полос СБ, в той или иной комбинации, встречаются все четыре неприводимых представления возможных для C_{2h} симметрии молекулы транс-стильбена. Молекула СБ представляет собой соединение из двух бензольных колец и полиенового мостика между ними. В спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции подобного соединения должны наблюдаться не только высокочастотные внутримолекулярные колебания, но и низкочастотные межмолекулярные колебания самой молекулы

СБ. Интерпретация характеристических полос, соответствующие им параметры для молекулы СБ приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Интерпретация колебаний молекулы стильбена по основным частотам. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.

Интер- претация	ν , см ⁻¹ , (I, отн. ед.)		Параметры		Отнесение полос стильбена
	Флуорес- ценция	Возбуж- дение флуорес- ценции	$a/2$	α	
ν_1	112 (0.11)	91 (0.09)	0.32	-0.02	Изгиб по C _e -C _{ph} связи [59,129-130]
ν_2	224 (0.70)	206 (0.61)	0.81	-0.03	Изгиб по C _e =C _e -C _{ph} связи [129-130]
ν_3	312 (0.08)	320 (0.24)	0.38	0.10	Антисимметричный изгиб по C _e =C _e -C _{ph} связи [130]
ν_4	422 (0.29)	401 (0.43)	0.59	0.06	Деформация колец [59,108-109]
ν_5	521 (0.05)	517 (0.23)	0.35	0.12	Изгиб С-Н связей колец [108,130]
		576 (0.21)	0.28	0.18	Изгиб по С-С-С связям [59,109]
ν_6	629 (0.12)	611 (0.23)	0.41	0.07	Деформация колец [59,108-109,130]
		682 (0.13)	0.23	0.13	Изгиб С-Н связей колец [108]
ν_7	748 (0.06)	742 (0.12)	0.30	0.05	Изгиб С-Н связей колец [59,129]
		794 (0.15)	0.24	0.14	Изгиб С-Н связей колец [59,109]
		849 (0.21)	0.28	0.18	Изгиб по С=СС и С-С-С связям [108,129]
ν_8	876 (0.13)	897 (0.10)	0.33	-0.02	Валентные симметричные колебания по C _e =C _e -C _{ph} и изгиб по С-С-С связям [59,129-130]
ν_9	1014 (0.25)	993 (0.22)	0.48	-0.02	Веерное колебание С-Н связей колец и изгиб С-С-С связей [59,130]
ν_{10}	1088 (0.11)	1066 (0.18)	0.38	0.05	Изгиб С-Н и C _e -C _{ph} связей [129-130]
	1129 (0.11)		0.21	-0.11	Изгиб C _{ph} -Н связей [129]
ν_{11}	1187 (0.36)	1187 (0.18)	0.51	-0.09	Изгиб С-Н и валентные колебания C _e -C _{ph} связей [129,131]
	1213 (0.10)		0.21	-0.11	Изгиб С-Н и валентные колебания C _e -C _{ph} связей [109,130]
		1261 (0.30)	0.34	0.20	Изгиб С-Н и валентные колебания C _e -C _{ph} связей [109]
ν_{12}	1337 (0.28)	1335 (0.18)	0.48	-0.05	Изгиб С-Н и C _e -C _{ph} связей [110,130]
ν_{13}	1425 (0.38)	1453 (0.30)	0.58	-0.03	Изгиб C _e -C _{ph} и С-Н связей, валентные колебания C _e -C _{ph} связей [109]
	1501 (0.17)		0.25	-0.15	Изгиб С-Н связей [59,108,130]
	1532 (0.17)		0.26	-0.16	Валентные колебания C _{ph} -C _{ph} связей [129]
ν_{14}	1603 (0.47)	1608 (0.52)	0.70	0.02	Валентные колебания C _e -C _{ph} связей колец [108,130]

Интер- претация	ν , см^{-1} , (I, отн. ед.)		Параметры		Отнесение полос стибена
	Флуорес- ценция	Возбуж- дение флуорес- ценции	$a/2$	α	
ν_{15}	1653 (0.58)		0.43	-0.33	Валентные колебания этиленовых связей [108,130]

Представленные результаты для спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции включают 72 колебательные моды молекулы транс-стильбена.

3.2.2 Расчет и анализ параметров для вибронных полос ДФБ

В спектре флуоресценции ДФБ наиболее активными являются «деформационные» колебания с частотами 141 (154) см^{-1} , 244 (225) см^{-1} , 294 (295) см^{-1} , 338 см^{-1} , 381 (375) см^{-1} , «дыхательное» колебание бензольного кольца с частотой 1146 см^{-1} , деформационное колебание боковых связей С–Н с частотой 1299 см^{-1} и два самых интенсивных колебания С=C двойной связи с частотами 1592 см^{-1} и 1618 см^{-1} (см. приложение, табл. 2). В спектре присутствуют полосы, соответствующие обертонам и комбинациям этих частот с другими частотами, и были зарегистрированы вибронные полосы, соответствующие многоквантовым повторениям этих частот (2x244 см^{-1} , 2x1146 см^{-1} , 2x1592 см^{-1} , 2x1618 см^{-1}).

Нулевая интенсивность полосы ν_9 , в спектре возбуждения флуоресценции, при сравнении с близкой по значению частотой ν_{22} , из спектра стибена (см. приложение, табл. 1), кажется ошибочной. Однако, вспомнив про тот факт, что с увеличением цепи у полиенов наблюдается сдвиг спектра в длинноволновую область [60,132,133], нетрудно заметить, что полоса спектра возбуждения флуоресценции дифенилбутадиена соответствует полосе ν_{23} спектра возбуждения флуоресценции стибена имеющей нулевую интенсивность.

Таблица 3.3. Интерпретация колебаний молекулы дифенилбутадиена по основным частотам. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.

Дифенилбутадие					Отнесение полос дифенилбутадиена [59,108-114]
Интерпретация	ν , см ⁻¹ , (I, отн. ед.)		Параметры		
	Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	$a/2$	α	
ν_2	244 (0.78)	225 (0.73)	0.87	-0.01	Изгиб по C _e =C _e -C _{ph} связи.
ν_4	338 (0.41)	338 (0.01)	0.37	-0.27	Не симметричный изгиб по C _e =C _e -C _{ph} связи.
ν_7	1299 (0.35)	1299 (0.42)	0.62	0.03	Изгиб C-N и растяжение C _e -C _{ph} связей.
ν_8	1592 (0.52)	1592 (0.42)	0.68	-0.04	Валентные колебания ароматического кольца. Пульсационные колебания углеродного скелета.
ν_9	1618 (0.52)		0.37	-0.35	Валентные колебания связей C=C в полиеновых элементах.

Полоса 1870 см⁻¹, не являющаяся характеристической и имеющая визуально интенсивность меньше характеристической полосы ν_9 , тем не менее, имеет большую интегральную интенсивность. Это объясняется тем, что линия ν_9 находится в спектре флуоресценции в одной полосе с полносимметричной линией ν_8 . Таким образом, полоса в спектре, на самом деле, является суммой линий ν_8 и ν_9 и её интегральная интенсивность, являющаяся суммой интегральных интенсивностей составляющих её линий, больше интенсивности полосы 1870 см⁻¹, что мы и наблюдаем в спектрах (см. рис. 3.2).

Характеристических полос у дифенилбутадиена 9, причем чисто экспериментальным путём определены интенсивности только для 5 из них. Полосы ν_2 , ν_3 , ν_6 , ν_7 и ν_8 в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции имеют близкие по значению интегральные интенсивности.

Молекула дифенилбутадиена, как более длинная молекула, по сравнению со стильбеном, испытывает меньшее количество видов деформаций. В основном это изгибы, скручивание и растяжение. Для нижних частот характерен изгиб по

двойной или одинарной связи полиенового мостика [108]. Поскольку центром симметрии молекулы становится одинарная связь, невозможно предсказать, где начнется деформация изгиба. Этим обусловлено сильное нарушение зеркальности спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции дифенилбутадиена в области 0-200 см^{-1} .

В диапазоне частот 200-500 см^{-1} происходят симметричные валентные деформации по одинарной центральной связи полиенового мостика (см. приложение, табл. 2). За счет сохранения высокой степени симметричности молекулы в течение этих деформаций, интенсивности полос этого диапазона имеют близкие значения интегральной интенсивности в обоих спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Спектры в этом диапазоне частот обладают частичной симметрией.

Фрагмент спектров 500-1100 см^{-1} отличает невозможность определения конкретного типа деформаций. В любой полосе из этого диапазона может наблюдаться от простейших симметричных валентных деформаций С-С-Н связей или симметричных крутильных деформаций С-С связей до ассиметричных деформаций колец или деформационно-веерных ассиметричных колебаний С-С и С=С связей (см. табл. 3.3). Возможно также сочетания приведенных деформаций. Этот участок спектров характеризуется сильным спадом интенсивности полос и слабым проявлением зеркальной симметрии при рассмотрении спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции.

3.2.3 Расчет и анализ параметров для вибронных полос ДФГ

Для дифенилгексатриена определено 17 характеристических полос, причем только 9 из них определены напрямую из спектра.

Полосы ν_1 , ν_3 , ν_4 , а также, после внесенных поправок, полосы ν_{10} , ν_{11} , ν_{13} и ν_{15} в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции имеют близкие по значению интегральные интенсивности. Все эти полосы имеют полносимметричную составляющую (см. приложение, табл.3), на что указывают

близкие по значению величины интенсивности указанных полос в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции.

В силу близкого расположения уровней возбуждения 2^1A_g и 1^1B_u , полосы можно условно разделить на возбуждающиеся по пути $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ и по пути $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ [107]. Статистические данные, собранные нами на дифенилполиенах, показывают, что особенность полос спектра возбуждения возбужденных по первому пути состоит в близости их по интенсивности к сопряженным полосам спектра флуоресценции. В то время как полосы, полученные вторым путем, могут отличаться по интенсивности от соответственных полос сопряженного спектра флуоресценции на 0,1-0,5 условных единиц.

Таблица 3.4. Интерпретация колебаний молекулы дифенилгексатриена по основным частотам. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.

Дифенилгексатриен					Отнесение полос дифенилгексатриена [59,108-114]
Интерпретация	ν , см ⁻¹ , (I, отн. ед.)		Параметры		
	Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	$a/2$	α	
ν_6	221 (0.35)	223 (0.19)	0.51	-0.08	Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи.
ν_8	344 (0.21)	350 (0.12)	0.40	-0.06	Не симметричный изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи.
ν_{13}	997 (0.09)	997 (0.05)	0.26	-0.04	Деформационные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах. Неплоское колебание, возможна пониженная интенсивность полосы.
ν_{14}	1138 (0.24)	1138 (0.32)	0.53	0.04	Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в бензольных элементах.
	1198 (0.18)				Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в бензольных элементах.
ν_{15}	1252 (0.31)	1252 (0.34)	0.57	0.01	Изгиб С-Н и растяжение C_e-C_{ph} связей.
ν_{16}	1584 (0.54)	1584 (0.43)	0.70	-0.04	Валентные колебания ароматического кольца. Пульсационные колебания углеродного скелета.
ν_{17}	1616 (0.46)	1616 (0.03)	0.43	-0.25	Валентные колебания связей С=C в полиеновых элементах.
	1660 (0.33)				Валентные колебания в диеновых элементах. Две полосы, интенсивность полосы повышена.

Анализ спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции ДФГ показал, что, начиная с полосы ν_6 , спектры начинают терять частичную зеркальную симметричность, которой обладают на промежутке частот вплоть до полосы ν_5 ($0-150 \text{ см}^{-1}$). Потеря симметричности, в частности, происходит из-за того, что спектр возбуждения флуоресценции приподнимается на высоту фонного крыла полосы, нарушающей спектр. Таким образом, интегральные интенсивности полос $\nu_8-\nu_{12}$ в спектре возбуждения флуоресценции становятся много больше интенсивности этих полос в спектре флуоресценции. Параметры, полученные с помощью полос $\nu_8-\nu_{12}$, могут быть использованы для расчета интенсивностей других полос, также лежащих на этом фоне крыла, как, например, полосы 470 см^{-1} и 486 см^{-1} . Был проведен расчет параметров внутримолекулярных взаимодействий. Однозначно определить параметры по спектрам ДФГ не удалось. Для их расчета был использован метод, который применялся для нахождения интегральных интенсивностей полос ДФБ в § 3.2.2. Полученные теоретически значения находятся в приложении, табл. 3. Интенсивность полосы ν_8 обнаружена с помощью полосы 1361 см^{-1} , полосы ν_9 – с помощью полосы 1632 см^{-1} , полосы ν_{10} найдена по данным полосы 1198 см^{-1} , полосы ν_{11} – по данным полосы 1015 см^{-1} и полосы ν_{12} – по полосе 1307 см^{-1} (см. табл. 3.4). Несмотря на то, что все нехарактеристические полосы были использованы для уточнения вибронных параметров, они же послужили и проверкой этих параметров на точность. Интенсивность каждой из нехарактеристических полос может быть вычислена с помощью комбинаций параметров от 2 до 7 характеристических полос. Это значит, что погрешность в вычислениях параметров FC- и НТ-взаимодействий привела бы к многократному увеличению ошибки в вычислениях интенсивностей нехарактеристических полос с помощью этих параметров. Но, как видно из приложения, таблица 3, погрешность в вычислении интенсивностей составляет менее 5%, что говорит о высокой точности значений вычисленных параметров внутримолекулярных взаимодействий. Несмотря на то, что параметры и интенсивности для 4 полос

спектра возбуждения дифенилгексатриена были получены теоретическим путем, мы видим хорошее согласие данных по симметрии спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции.

3.2.4 Расчет и анализ параметров для вибронных полос ДФО

Для ДФО в интервале 30-1700 см^{-1} была найдена 31 частота, отвечающая нормальным колебаниям, из которых 9 являлись характеристическими полосами. Максимальная интенсивность зарегистрирована у полосы ν_9 . Вибронная линия с частотой 1582 см^{-1} является самой сильной линией в спектре флуоресценции и второй самой сильной линией в спектре возбуждения флуоресценции после ν_1 . Интервал, в котором лежит полоса 1582 см^{-1} , по характеристикам похож на частотные интервалы, наблюдаемые в вибрационных спектрах других линейных полиенов, включая полиеновые структуры без бензольных колец [130-132]. Таким образом, деформация молекулы на частоте ν_9 может быть охарактеризована, как симметричное растяжение двойных связей полиеновой цепи (см. табл. 3.5).

Таблица 3.5. Интерпретация колебаний молекулы дифенилоктатетраена по основным частотам. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.

Дифенилоктатетраен					Отнесение полос дифенилоктатетраена [59,108-114]
Интерпретация	ν , см^{-1} , (I, отн. ед.)		Параметры		
	Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	$a/2$	α	
ν_4	271 (0.13)		0.47	0.11	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{ph}$ связи.
ν_6	985 (0.24)	985 (0.22)	0.49	-0.02	Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в бензольных элементах.
ν_7	1146 (0.34)	1146 (0.30)	0.57	-0.02	Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в бензольных элементах.
ν_8	1232 (0.16)	1232 (0.28)	0.46	0.06	Изгиб С-Н и растяжение C_e-C_{ph} связей.
ν_9	1582 (0.77)	1582 (0.40)	0.75	-0.12	Валентные колебания ароматического кольца. Пульсационные колебания углеродного скелета.
ν_{10}	1612 (0.30)	1612 (0.05)	0.39	-0.16	Растяжение олефиновых связей.
	1648 (0.14)				Валентные колебания в диеновых элементах. Две полосы, интенсивность полосы повышена.

Значения интенсивности вибронных полос, соответствующих обертонам частот 376 (376) см^{-1} , 478 (478) см^{-1} , 613 (613) см^{-1} , 633 (633) см^{-1} , 758 (758) см^{-1} , 794 (794) см^{-1} и 844 (844) см^{-1} , оказались очень малы (см. приложение, табл. 4). В скобках приведены значения частот в спектре возбуждения флуоресценции. Интенсивность вибронной полосы с частотой 1582 см^{-1} во флуоресценции близка по величине к интенсивности полосы 0-0. Значение FC-параметра для этого вибронного перехода довольно велико ($a=1,50$), что намного больше НТ-параметра ($\alpha=0,12$). Следовательно, распределение интенсивности в этой полносимметричной прогрессии франк-кондоновское.

Можно утверждать, что вибронное взаимодействие в молекулах этих соединений обусловлено совместным влиянием FC и НТ взаимодействий, так как спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследуемого соединения ДФО хорошо описываются в рамках адиабатического приближения.

§ 3.3. Определение влияния длины полиеновой цепи на параметры внутри и межмолекулярных взаимодействий все-транс дифенилполиенов

Для молекул с симметрией C_{2h} (в рамках применяемой теоретической модели) можно получить точные значения только параметров FC-взаимодействия [134].

Значения параметров FC и НТ находятся в прямой зависимости от вероятности электронного перехода на данной частоте вибронной полосы. Вероятность разрешенного перехода высокой интенсивности велика, если растет параметр FC. Вероятность разрешенного перехода мала, если растет параметр НТ.

Тонкоструктурные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции все-транс-стильбена (СБ), 1,4-дифенилбутадиена (ДФБ), 1,6-дифенилгексатриена (ДФГ) и 1,8-дифенилоктатетраена (ДФО) приведены на рисунках 3.1-3.4. Параметры моделирования для исследуемых дифенилполиенов представлены в таблице 3.1. В спектрах всех соединений тонкая структура проявляется на сплошном фоне. В ряду $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$, $n=1\div 4$ с

увеличением длины полиеновой цепи фон несколько уменьшается. В спектрах возбуждения флуоресценции ДФБ,ДФГ и ДФО тонкоструктурная часть обусловлена запрещенным по симметрии переходом $1^1A_g \leftrightarrow 2^1A_g$. Запрет может быть частично снят уменьшением симметрии молекул из-за деформации в матрице растворителя. Как известно, спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединений сдвигаются в длинноволновую область с увеличением длины полиеновой цепи.

Изгиб по олефиновой связи полиенового мостика наблюдается на полосе 200-270 см^{-1} (см. табл. 3.6-3.7). При увеличении расстояния между фенильными фрагментами, т.е. при удлинении полиенового мостика, наблюдается существенное уменьшение параметра FC (энергии межмолекулярного взаимодействия) и незначительный рост параметра НТ (энергии внутримолекулярного взаимодействия). Причиной такого поведения параметров является увеличение числа степеней свободы молекулы. Число степеней свободы молекулы зависит от длины полиеновой цепи. Чем она длинней, тем меньший рост энергии происходит при увеличении ее на еще один фрагмент. Например, у соединений СБ и ДФБ параметр FC довольно высок, а у соединений ДФГ и ДФО он уменьшился почти в половину. Как говорилось ранее, это является показателем уменьшения вероятности перехода на этой частоте, как и рост параметра НТ. Отсутствие симметрии типа V_u и V_g на данной частоте также это подтверждает.

Еще одна важная вещь происходит при росте полиеновой цепи – изменяется тип деформации. Если до этого в молекуле преобладала полно-симметричная компонента A_g и частично-симметричная компонента V_g , то, начиная с ДФБ, V_g меняется на A_u , что в частности означает переход к растяжениям и уход от деформаций. Из значений параметров видно, что за счет этого вырастает внутримолекулярная энергия.

При различной длине полиеновой цепи валентные колебания ароматических колец происходят одинаково. Как видно из диаграмм параметров для полос 800-

830 cm^{-1} , 1580-1600 cm^{-1} , 1610-1650 cm^{-1} , 1650-1690 cm^{-1} , параметр FC практически не изменяется (см. табл. 3.7).

Сочетание на полосах A_g и B_u симметрий является наиболее спокойным по отношению к энергии меж- и внутримолекулярных взаимодействий. Оба типа симметрии характеризуются растяжением (деформацией) связей, что делает их похожими. Наглядной иллюстрацией этому являются следующие полосы 1160-1170 cm^{-1} , 1200-1215 cm^{-1} , 1240-1300 cm^{-1} , 1580-1600 cm^{-1} , 1616 cm^{-1} , 1610-1650 cm^{-1} , 1630-1660 cm^{-1} , 1650-1690 cm^{-1} (см. табл. 3.6). Большая разница на этих полосах между величинами НТ и FC параметров также означает повышение вероятности на них высокоинтенсивного перехода.

Основание полагать наличие полносимметричных полос в рассматриваемых молекулах дает наличие у них зеркальной симметрии. В исследуемых спектрах также встречаются и низко симметричные полосы. Как, например, полосы с противофазными или синфазными колебаниями молекулы относительно ее плоскости или полосы с высоким параметром НТ. Можно предположить, что если условно разбить колебания молекулы на колебания ее фрагментов (например, полиеновый мост или фенильные кольца), то каждое такое колебание будет характеризоваться только FC параметром или только НТ параметром. Это хорошо объясняет одновременное наличие у молекулы нескольких видов симметрий. При этом следует считать, что в возбужденном состоянии молекула имеет точно такую же симметрию (комбинацию симметрий), как и в основном, в противном случае угол между векторами, характеризующими FC и НТ взаимодействие, настолько не определен, что вычисление параметров FC и НТ становится невозможным. Как, например, в полосах 1010-1020 cm^{-1} , 1130-1150 cm^{-1} , 1000-1020 cm^{-1} (см. табл. 3.6).

Из таблицы 3.7 видно, что FC взаимодействие проявляется, как основное на симметричных синфазных колебаниях С-С связей в фенильном фрагменте и при растяжении по двойным связям полиенового мостика, в то время как роль параметра НТ взаимодействия в проявлении асимметрии.

Таблица 3.6. Интерпретация по основным частотам колебаний молекул дифенилтолиенов с числом двойных связей $n=1 \div 4$. Частоты, проявляющиеся в спектрах возбуждения флуоресценции приведены в скобках.

Соединение	СБ	ДФБ	ДФГ	ДФО	Интерпретация колебаний [59,108-114]
Число двойных связей, n	1	2	3	4	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{см}^{-1}$	224 (206)	244 (225)	221 (223)	271 (271)	Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи
Параметр $FCa/2$	0,81	0,87	0,50	0,13	
Параметр $HT\alpha$	-0,03	-0,01	0,05	0,11	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{см}^{-1}$	312 (320)	338 (338)	344 (350)	(322)	Не симметричный изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи
Параметр $FCa/2$	0,38	0,37	0,40		
Параметр $HT\alpha$	0,10	-0,27	-0,06		
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{см}^{-1}$	1014 (993)	1008	997	985 (985)	Изгиб $C-H$ связей колец и $C-C$ связей
Параметр $FCa/2$	0,48		0,26	0,48	
Параметр $HT\alpha$	-0,02		-0,04	-0,01	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{см}^{-1}$	(1261)	1299	1252	1232	Изгиб $C-H$ и растяжение C_e-C_{ph} связей
Параметр $FCa/2$	0,34	0,62	0,57	0,46	
Параметр $HT\alpha$	0,20	0,03	0,01	0,06	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{см}^{-1}$	1603 (1608)	1592	1584	1582	Растяжение C_e-C_{ph} связей колец
Параметр $FCa/2$	0,70	0,68	0,70	0,75	
Параметр $HT\alpha$	0,02	-0,04	-0,04	-0,12	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{см}^{-1}$	1653	1618	1616	1612	Растяжение олефиновых связей
Параметр $FCa/2$	0,43	0,37	0,43	0,39	
Параметр $HT\alpha$	-0,33	-0,35	-0,25	-0,16	

Усиление FC взаимодействия обязательно влечет за собой усиление HT взаимодействия, но никогда наоборот. Это видно на некоторых полосах, где FC взаимодействие сильное, а HT гораздо слабее: $800-830 \text{ см}^{-1}$, $830-850 \text{ см}^{-1}$, $1160-1170 \text{ см}^{-1}$, $1200-1215 \text{ см}^{-1}$, $1600-1650 \text{ см}^{-1}$. На таких полосах присутствует A_g симметрия, это полосы можно считать полностью симметричными.

Таблица 3.7. Диаграмма колебаний параметров Герцберг-Теллера и Франка-Кондона.

Интерпретация колебаний	Колебания для характеристических полос параметра Франка-Кондона при увеличении звеньев в полиеновом мостике	Колебания для характеристических полос параметра Герцберг-Теллера при увеличении звеньев в полиеновом мостике																																																		
<p>Плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания связей С-Н в 1,4-замещенных и монозамещенных бензольных элементах [59,108-110,118,135].</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Звеньев</th> <th>830-850</th> <th>1010-1020</th> <th>1160-1170</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0,28</td> <td>0,48</td> <td></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0,21</td> <td>0,21</td> <td></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0,19</td> <td>0,19</td> <td>0,26</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0,15</td> <td>0,16</td> <td>0,23</td> </tr> </tbody> </table>	Звеньев	830-850	1010-1020	1160-1170	1	0,28	0,48		2	0,21	0,21		3	0,19	0,19	0,26	4	0,15	0,16	0,23	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Звеньев</th> <th>830-850</th> <th>1010-1020</th> <th>1160-1170</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0,18</td> <td>-0,02</td> <td></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0,11</td> <td>-0,11</td> <td></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td></td> <td>-0,09</td> <td>-0,16</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0,05</td> <td>-0,06</td> <td>-0,13</td> </tr> </tbody> </table>	Звеньев	830-850	1010-1020	1160-1170	1	0,18	-0,02		2	0,11	-0,11		3		-0,09	-0,16	4	0,05	-0,06	-0,13										
Звеньев	830-850	1010-1020	1160-1170																																																	
1	0,28	0,48																																																		
2	0,21	0,21																																																		
3	0,19	0,19	0,26																																																	
4	0,15	0,16	0,23																																																	
Звеньев	830-850	1010-1020	1160-1170																																																	
1	0,18	-0,02																																																		
2	0,11	-0,11																																																		
3		-0,09	-0,16																																																	
4	0,05	-0,06	-0,13																																																	
<p>Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в монозамещенных и 1,4-замещенных бензольных элементах [63,109,117].</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Звеньев</th> <th>1160-1170</th> <th>1200-1215</th> <th>1240-1300</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td></td> <td>0,21</td> <td>0,34</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td></td> <td></td> <td>0,62</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0,26</td> <td></td> <td>0,57</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0,23</td> <td>0,21</td> <td>0,46</td> </tr> </tbody> </table>	Звеньев	1160-1170	1200-1215	1240-1300	1		0,21	0,34	2			0,62	3	0,26		0,57	4	0,23	0,21	0,46	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Звеньев</th> <th>1160-1170</th> <th>1200-1215</th> <th>1240-1300</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td></td> <td>-0,11</td> <td>0,2</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td></td> <td></td> <td>0,03</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>-0,16</td> <td></td> <td>0,01</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>-0,11</td> <td></td> <td>0,06</td> </tr> </tbody> </table>	Звеньев	1160-1170	1200-1215	1240-1300	1		-0,11	0,2	2			0,03	3	-0,16		0,01	4	-0,11		0,06										
Звеньев	1160-1170	1200-1215	1240-1300																																																	
1		0,21	0,34																																																	
2			0,62																																																	
3	0,26		0,57																																																	
4	0,23	0,21	0,46																																																	
Звеньев	1160-1170	1200-1215	1240-1300																																																	
1		-0,11	0,2																																																	
2			0,03																																																	
3	-0,16		0,01																																																	
4	-0,11		0,06																																																	
<p>Деформационные и валентные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах. Неплоское колебание, тризамещение при двойной связи, слабая полоса. Пульсационные колебания углеродного скелета [59,108-110].</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Звеньев</th> <th>800-830</th> <th>1580-1600</th> <th>1610-1650</th> <th>1650-1690</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0,24</td> <td>0,7</td> <td>0,43</td> <td>0,31</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0,21</td> <td>0,68</td> <td>0,37</td> <td>0,32</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td></td> <td>0,7</td> <td>0,43</td> <td>0,34</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0,16</td> <td>0,75</td> <td>0,39</td> <td>0,24</td> </tr> </tbody> </table>	Звеньев	800-830	1580-1600	1610-1650	1650-1690	1	0,24	0,7	0,43	0,31	2	0,21	0,68	0,37	0,32	3		0,7	0,43	0,34	4	0,16	0,75	0,39	0,24	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Звеньев</th> <th>800-830</th> <th>1580-1600</th> <th>1610-1650</th> <th>1650-1690</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>-0,14</td> <td>-0,02</td> <td>-0,33</td> <td>-0,21</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>-0,11</td> <td>-0,04</td> <td>-0,35</td> <td>-0,11</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>-0,24</td> <td>-0,04</td> <td>-0,25</td> <td>-0,24</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>-0,06</td> <td>-0,12</td> <td>-0,16</td> <td>-0,14</td> </tr> </tbody> </table>	Звеньев	800-830	1580-1600	1610-1650	1650-1690	1	-0,14	-0,02	-0,33	-0,21	2	-0,11	-0,04	-0,35	-0,11	3	-0,24	-0,04	-0,25	-0,24	4	-0,06	-0,12	-0,16	-0,14
Звеньев	800-830	1580-1600	1610-1650	1650-1690																																																
1	0,24	0,7	0,43	0,31																																																
2	0,21	0,68	0,37	0,32																																																
3		0,7	0,43	0,34																																																
4	0,16	0,75	0,39	0,24																																																
Звеньев	800-830	1580-1600	1610-1650	1650-1690																																																
1	-0,14	-0,02	-0,33	-0,21																																																
2	-0,11	-0,04	-0,35	-0,11																																																
3	-0,24	-0,04	-0,25	-0,24																																																
4	-0,06	-0,12	-0,16	-0,14																																																

Интерпретация колебаний	Колебания для характеристических полос параметра Франка-Кондона при увеличении звеньев в полиеновом мостике	Колебания для характеристических полос параметра Герцберг-Теллера при увеличении звеньев в полиеновом мостике																																																												
<p>Валентные колебания связей С=C в полиеновых элементах. Растяжение олефиновых связей. Три замещение при двойной связи [63,110,117,135].</p>	<table border="1"> <caption>Франк-Кондон параметры для валентных колебаний С=C</caption> <thead> <tr> <th>Полоса</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1580-1600</td> <td>0,7</td> <td>0,68</td> <td>0,7</td> <td>0,75</td> </tr> <tr> <td>1616</td> <td>0,43</td> <td>0,37</td> <td>0,37</td> <td>0,39</td> </tr> <tr> <td>1610-1650</td> <td>0,43</td> <td>0,37</td> <td>0,43</td> <td>0,39</td> </tr> <tr> <td>1630-1660</td> <td>0,43</td> <td>0,37</td> <td>0,34</td> <td>0,24</td> </tr> <tr> <td>1650-1690</td> <td>0,31</td> <td>0,37</td> <td>0,34</td> <td>0,24</td> </tr> </tbody> </table>	Полоса	1	2	3	4	1580-1600	0,7	0,68	0,7	0,75	1616	0,43	0,37	0,37	0,39	1610-1650	0,43	0,37	0,43	0,39	1630-1660	0,43	0,37	0,34	0,24	1650-1690	0,31	0,37	0,34	0,24	<table border="1"> <caption>Герцберг-Теллер параметры для валентных колебаний С=C</caption> <thead> <tr> <th>Полоса</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1580-1600</td> <td>-0,02</td> <td>-0,04</td> <td>-0,04</td> <td>-0,14</td> </tr> <tr> <td>1616</td> <td>-0,21</td> <td>-0,35</td> <td>-0,24</td> <td>-0,14</td> </tr> <tr> <td>1610-1650</td> <td>-0,33</td> <td>-0,35</td> <td>-0,25</td> <td>-0,16</td> </tr> <tr> <td>1630-1660</td> <td>-0,33</td> <td>-0,35</td> <td>-0,25</td> <td>-0,16</td> </tr> <tr> <td>1650-1690</td> <td>-0,21</td> <td>-0,35</td> <td>-0,24</td> <td>-0,14</td> </tr> </tbody> </table>	Полоса	1	2	3	4	1580-1600	-0,02	-0,04	-0,04	-0,14	1616	-0,21	-0,35	-0,24	-0,14	1610-1650	-0,33	-0,35	-0,25	-0,16	1630-1660	-0,33	-0,35	-0,25	-0,16	1650-1690	-0,21	-0,35	-0,24	-0,14
Полоса	1	2	3	4																																																										
1580-1600	0,7	0,68	0,7	0,75																																																										
1616	0,43	0,37	0,37	0,39																																																										
1610-1650	0,43	0,37	0,43	0,39																																																										
1630-1660	0,43	0,37	0,34	0,24																																																										
1650-1690	0,31	0,37	0,34	0,24																																																										
Полоса	1	2	3	4																																																										
1580-1600	-0,02	-0,04	-0,04	-0,14																																																										
1616	-0,21	-0,35	-0,24	-0,14																																																										
1610-1650	-0,33	-0,35	-0,25	-0,16																																																										
1630-1660	-0,33	-0,35	-0,25	-0,16																																																										
1650-1690	-0,21	-0,35	-0,24	-0,14																																																										
<p>Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в монозамещенных и 1,4-замещенных бензольных элементах [59,63,108,109,117,135].</p>	<table border="1"> <caption>Франк-Кондон параметры для плоскостных деформационных колебаний С-Н</caption> <thead> <tr> <th>Полоса</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1000-1020</td> <td>0,48</td> <td>0,21</td> <td>0,19</td> <td>0,16</td> </tr> <tr> <td>1010-1020</td> <td>0,48</td> <td>0,21</td> <td>0,19</td> <td>0,16</td> </tr> <tr> <td>1130-1150</td> <td>0,22</td> <td>0,21</td> <td>0,53</td> <td>0,57</td> </tr> </tbody> </table>	Полоса	1	2	3	4	1000-1020	0,48	0,21	0,19	0,16	1010-1020	0,48	0,21	0,19	0,16	1130-1150	0,22	0,21	0,53	0,57	<table border="1"> <caption>Герцберг-Теллер параметры для плоскостных деформационных колебаний С-Н</caption> <thead> <tr> <th>Полоса</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1000-1020</td> <td>-0,02</td> <td>-0,11</td> <td>-0,09</td> <td>-0,06</td> </tr> <tr> <td>1010-1020</td> <td>-0,02</td> <td>-0,11</td> <td>-0,09</td> <td>-0,06</td> </tr> <tr> <td>1130-1150</td> <td>-0,12</td> <td>-0,11</td> <td>-0,09</td> <td>-0,06</td> </tr> </tbody> </table>	Полоса	1	2	3	4	1000-1020	-0,02	-0,11	-0,09	-0,06	1010-1020	-0,02	-0,11	-0,09	-0,06	1130-1150	-0,12	-0,11	-0,09	-0,06																				
Полоса	1	2	3	4																																																										
1000-1020	0,48	0,21	0,19	0,16																																																										
1010-1020	0,48	0,21	0,19	0,16																																																										
1130-1150	0,22	0,21	0,53	0,57																																																										
Полоса	1	2	3	4																																																										
1000-1020	-0,02	-0,11	-0,09	-0,06																																																										
1010-1020	-0,02	-0,11	-0,09	-0,06																																																										
1130-1150	-0,12	-0,11	-0,09	-0,06																																																										
<p>Внеплоскостные и плоскостные деформационные колебания связей С-Н в 1,4-замещенных и монозамещенных бензольных элементах. Растяжение олефиновых связей [59,109,110,113,135].</p>	<table border="1"> <caption>Франк-Кондон параметры для внеплоскостных и плоскостных деформационных колебаний С-Н</caption> <thead> <tr> <th>Полоса</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>800-830</td> <td>0,28</td> <td>0,21</td> <td>0,26</td> <td>0,23</td> </tr> <tr> <td>830-850</td> <td>0,24</td> <td>0,21</td> <td>0,26</td> <td>0,23</td> </tr> <tr> <td>1160-1170</td> <td>0,28</td> <td>0,21</td> <td>0,26</td> <td>0,23</td> </tr> <tr> <td>1200-1215</td> <td>0,21</td> <td>0,21</td> <td>0,26</td> <td>0,23</td> </tr> <tr> <td>1610-1650</td> <td>0,43</td> <td>0,37</td> <td>0,43</td> <td>0,39</td> </tr> </tbody> </table>	Полоса	1	2	3	4	800-830	0,28	0,21	0,26	0,23	830-850	0,24	0,21	0,26	0,23	1160-1170	0,28	0,21	0,26	0,23	1200-1215	0,21	0,21	0,26	0,23	1610-1650	0,43	0,37	0,43	0,39	<table border="1"> <caption>Герцберг-Теллер параметры для внеплоскостных и плоскостных деформационных колебаний С-Н</caption> <thead> <tr> <th>Полоса</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>800-830</td> <td>-0,14</td> <td>-0,11</td> <td>-0,16</td> <td>-0,11</td> </tr> <tr> <td>830-850</td> <td>0,18</td> <td>0,11</td> <td>0,16</td> <td>0,05</td> </tr> <tr> <td>1160-1170</td> <td>-0,14</td> <td>-0,11</td> <td>-0,16</td> <td>-0,11</td> </tr> <tr> <td>1200-1215</td> <td>-0,11</td> <td>-0,11</td> <td>-0,16</td> <td>-0,11</td> </tr> <tr> <td>1610-1650</td> <td>-0,33</td> <td>-0,35</td> <td>-0,25</td> <td>-0,13</td> </tr> </tbody> </table>	Полоса	1	2	3	4	800-830	-0,14	-0,11	-0,16	-0,11	830-850	0,18	0,11	0,16	0,05	1160-1170	-0,14	-0,11	-0,16	-0,11	1200-1215	-0,11	-0,11	-0,16	-0,11	1610-1650	-0,33	-0,35	-0,25	-0,13
Полоса	1	2	3	4																																																										
800-830	0,28	0,21	0,26	0,23																																																										
830-850	0,24	0,21	0,26	0,23																																																										
1160-1170	0,28	0,21	0,26	0,23																																																										
1200-1215	0,21	0,21	0,26	0,23																																																										
1610-1650	0,43	0,37	0,43	0,39																																																										
Полоса	1	2	3	4																																																										
800-830	-0,14	-0,11	-0,16	-0,11																																																										
830-850	0,18	0,11	0,16	0,05																																																										
1160-1170	-0,14	-0,11	-0,16	-0,11																																																										
1200-1215	-0,11	-0,11	-0,16	-0,11																																																										
1610-1650	-0,33	-0,35	-0,25	-0,13																																																										

§ 3.4. Выводы главы III

Проведено моделирование и вибранный анализ полос тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ, ДФО в октане и ДФБ,ДФГ в н-гексане. Для каждого соединения найдены характеристические полосы, их частоты, интегральные интенсивности и параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействий.

Проведен сравнительный анализ параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий по всем четырем соединениям с интерпретацией колебаний по основным частотам колебаний молекулы СБ.

Для сравнительного анализа разработаны и применены диаграммы, описывающие проявление параметров FC и NT для одинаковых структурных элементов в разных исследуемых молекулах.

На примере спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединений ДФБ, ДФГ и ДФО продемонстрирована достаточная степень надежности выбранного метода. Подтверждено, что значения параметров и степень их идентичности связана со структурной идентичностью, длиной полиеновой цепи и симметрией фрагментов фенильных колец на молекулах вида $C_6H_5-(CH_2=CH_2)_n-C_6H_5$. Материалы, вошедшие в данную главу, опубликованы в работах [119,136].

ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВИБРОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛПОЛИЕНОВ И ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛИЧЕСТВА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

При описании конформационных и электронных свойств замещенных дифенилполиенов чрезвычайно важен вопрос о том, какую структуру скрученную или плоскую имеют замещенные дифенилполиены. Известно, что помещенные в пара-положение заместители (в нашем случае это амино- и нитрогруппы) независимо от их электронной природы влияют на распределение электронной плотности в молекуле ДФБ [131], и это изменяет количественную оценку внутримолекулярных взаимодействий. Следовательно, изменяя характер заместителя можно добиться равномерного перераспределения электронной плотности в замещенной молекуле, при этом особый интерес представляет случай, когда введение заместителя приводит к незначительному росту молекулярной массы. В этом случае деформация молекулы будет незначительно отличаться от деформации незамещенной молекулы-аналога, а, следовательно, спектры этих двух молекул будут похожи.

В данной работе были соотнесены основные колебания молекулы 1,4-дифенилбутадиена, спектральные свойства которого были изучены нами ранее (см. главу 3) [137] с интерпретацией близких по значению частот замещенных соединений ДФБ1, ДФБ2 и ДФБ3 (см. приложение, табл. 5-7).

В качестве заместителей для молекулы ДФБ были выбраны акцептор и доноры, а именно NO_2 , NH_2 и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Также были проведены сравнения дифенилгексатриена с его замещенным (см. приложение, табл. 8) и стильбена с близким ему по структуре дистирилбензолом для определения возможности применения к ним при описании фундаментальных полос фрагментарного подхода.

§ 4.1. Замещенные дифенилбутадиена, влияние количества и геометрии заместителей на вибронные параметры

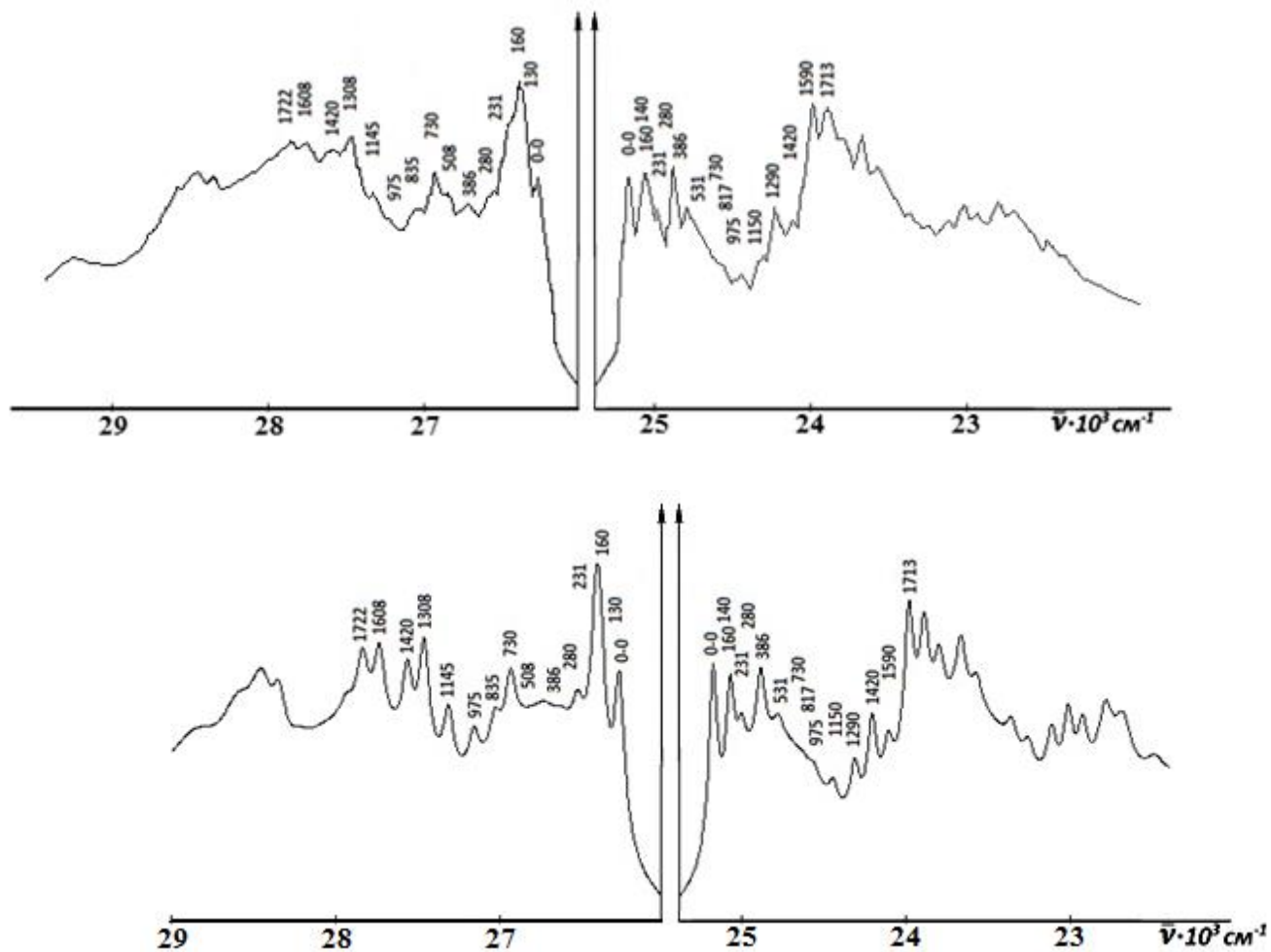


Рисунок 4.1. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) ДФБ1 в *n*-октано, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К.

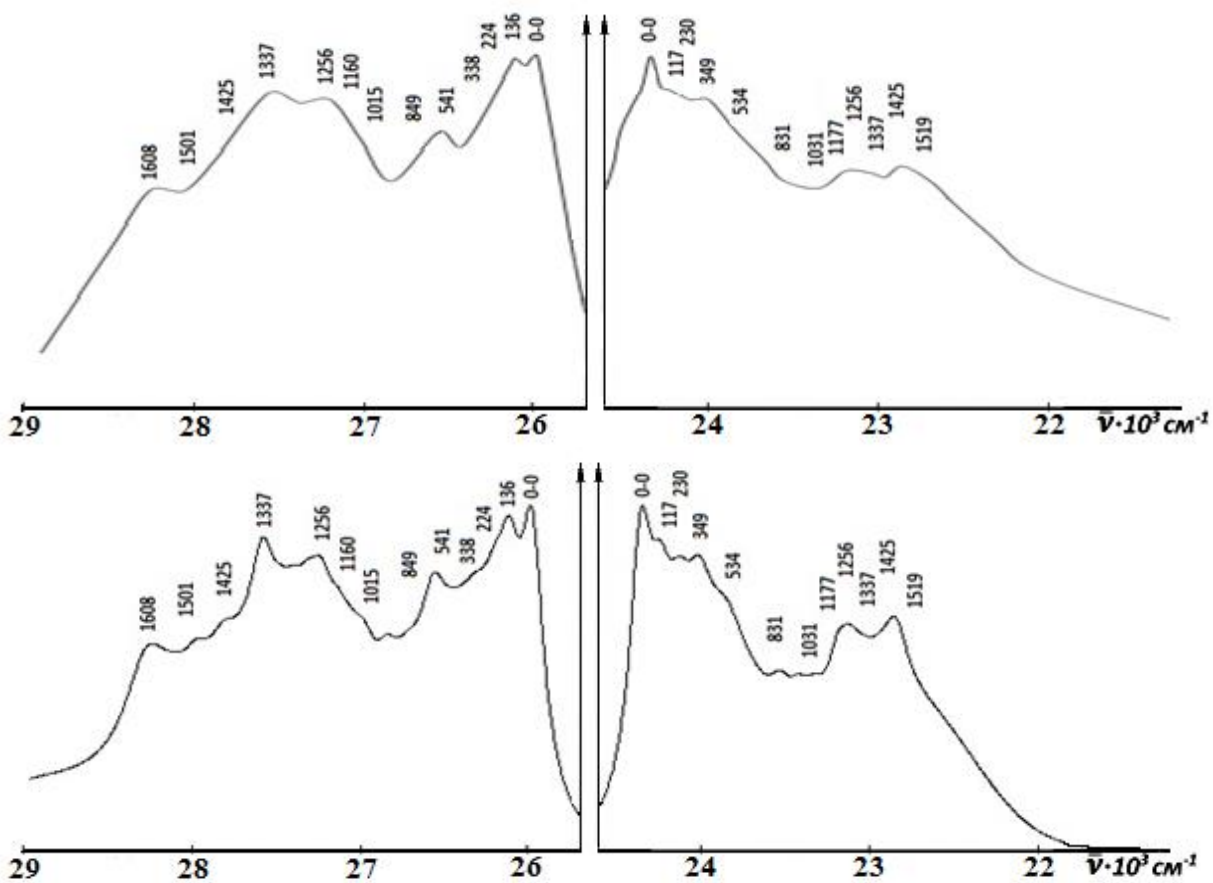


Рисунок 4.2. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) ДФБ2 в н-октане, концентрация 5×10^{-4} моль/л, при 4,2 К.

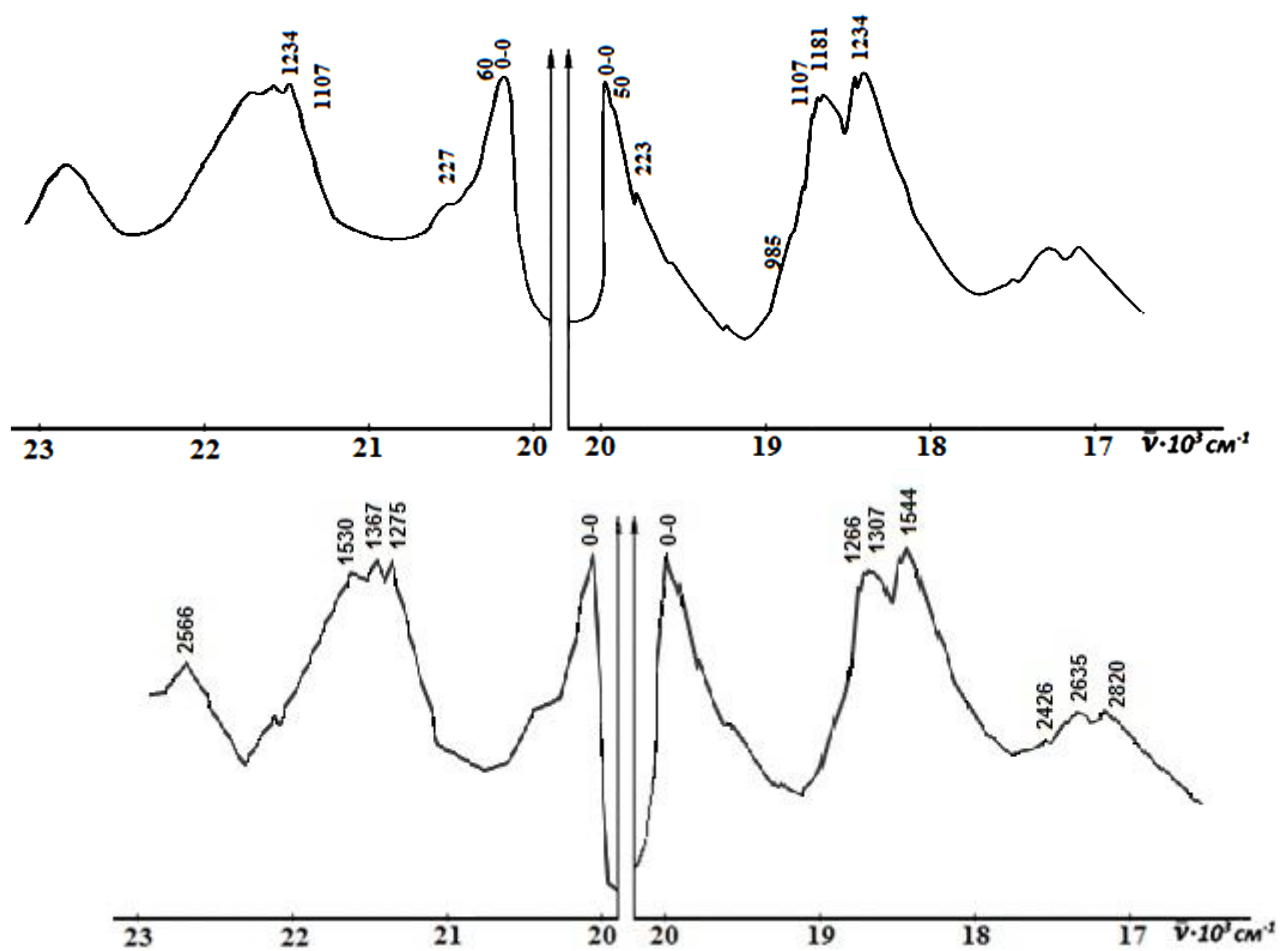


Рисунок 4.3. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) ДФБЗ в *n*-октане, концентрация 5×10^{-4} моль/л, при 4,2 К.

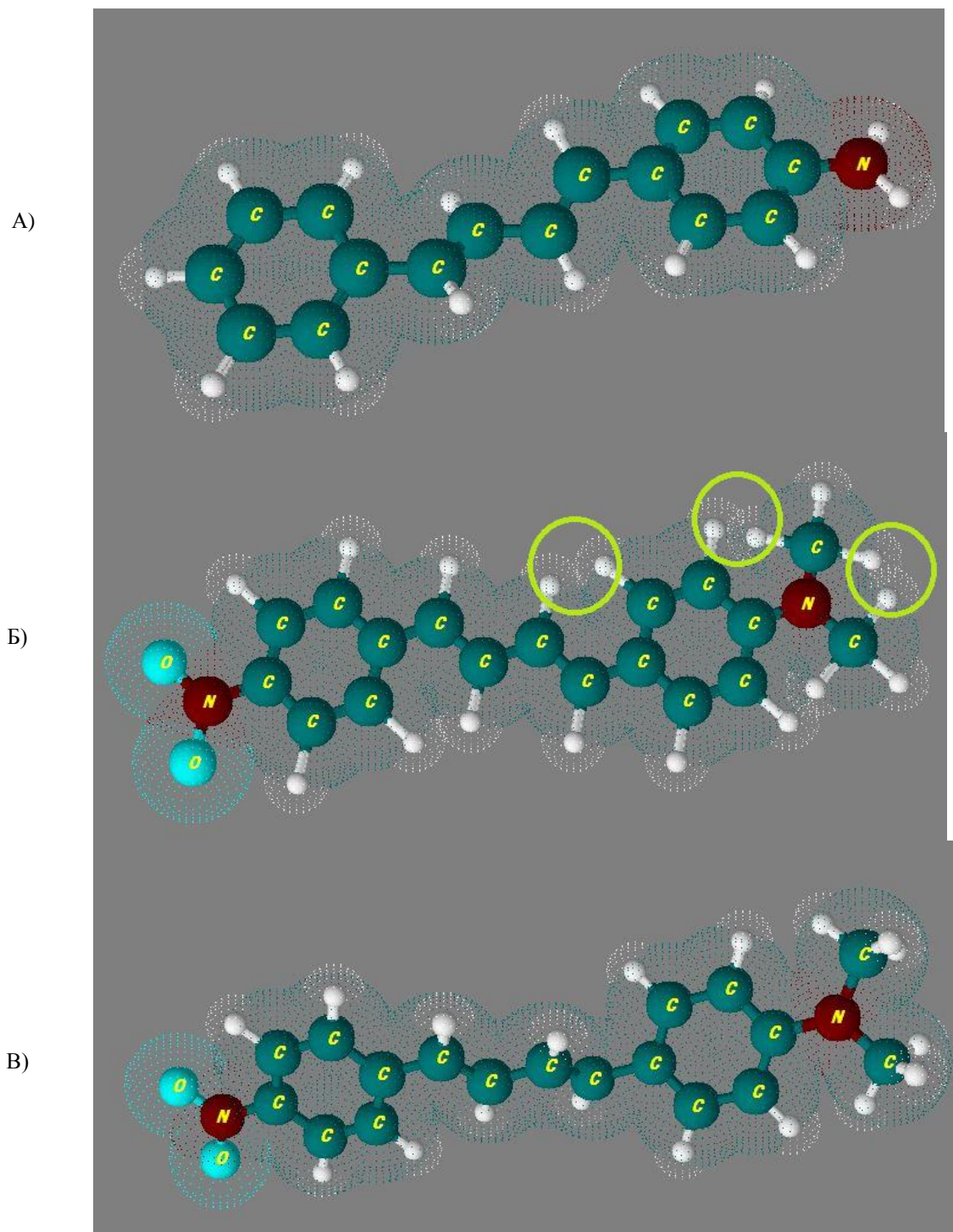
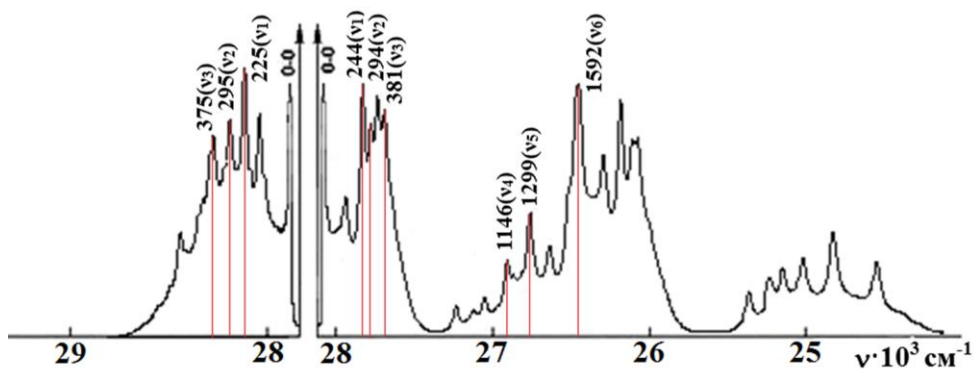
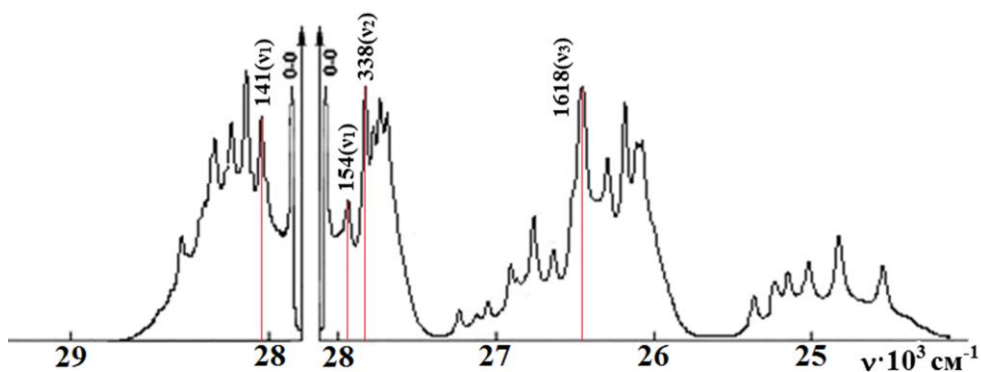


Рисунок 4.4. А) Наличие p - π сопряжения в молекуле ДФБ1 – π -электроны кратной связи кольца образуют перекрывание с p -электронами неподеленной электронной пары гетероатома –N–; Б) пересечение π -орбиталей в случае расположения фенильных колец и радикалов ДФБ3 в одной плоскости; В) энергетически выгодное состояние молекулы ДФБ3 без π , π -сопряжения.



$\nu, \text{см}^{-1}$	244(225)- ν_1	294(295)- ν_2	381(375)- ν_3	1146- ν_4	1299- ν_5	1592- ν_6
Интерпретация колебаний	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Торсионный изгиб $\text{C}=\text{C}$ связи	Изгиб $\text{C}=\text{C}$ связей	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб и растяжение по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи
I, отн.ед.	0,78(0,73)	0,36(0,38)	0,34(0,38)	0,22(0,26)	0,35(0,42)	0,52(0,42)
Параметр FC a/2	0,87	0,61	0,38	0,49	0,62	0,68
Параметр HT α	-0,01	0,01	-0,04	0,02	0,03	-0,04

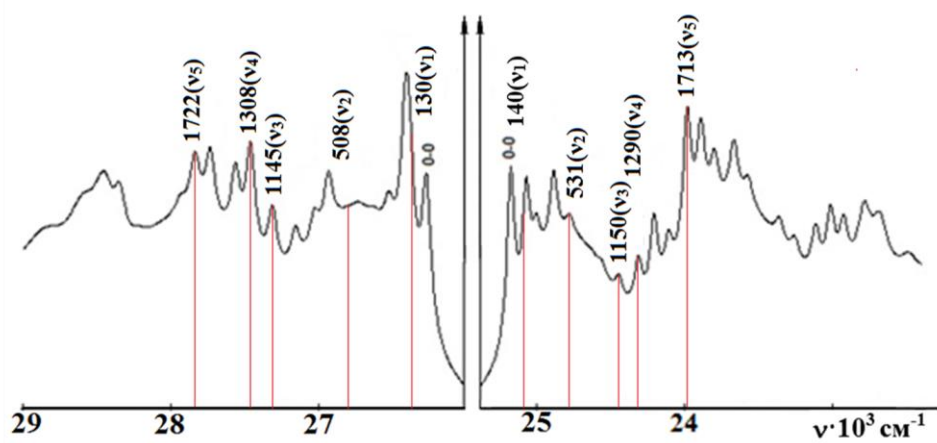
а)



$\nu, \text{см}^{-1}$	141(154)- ν_1	338- ν_2	1618- ν_3
Интерпретация колебаний	Изгиб по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб $\text{C}-\text{H}$ связей колец
I, отн.ед.	0,22(0,54)	0,34(0,01)	0,52(0,01)
Параметр FC a/2	0,60	0,32	0,37
Параметр HT α	0,13	-0,32	-0,35

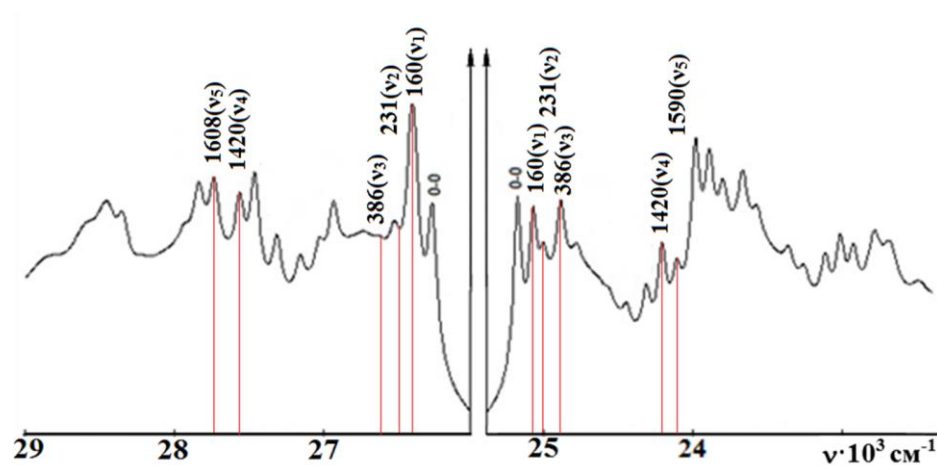
б)

Рисунок 4.5. Проявление полносимметричных (а) и неполносимметричных (б) полос в спектрах ДФБ.



ν, cm^{-1}	140(130)- ν_1	531(508)- ν_2	1150(1145)- ν_3	1290(1308)- ν_4	1713(1722)- ν_5
Интерпретация колебаний	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб С-Н связей	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб $\text{C}_e=\text{C}_e$ связи колец
I, отн.ед.	0,63(0,81)	0,10(0,04)	0,29(0,42)	0,50(0,76)	0,57(0,40)
Параметр FC a/2	0.85	0.26	0.59	0.79	0.69
Параметр НТ α	0.05	-0.06	0.05	0.08	-0,06

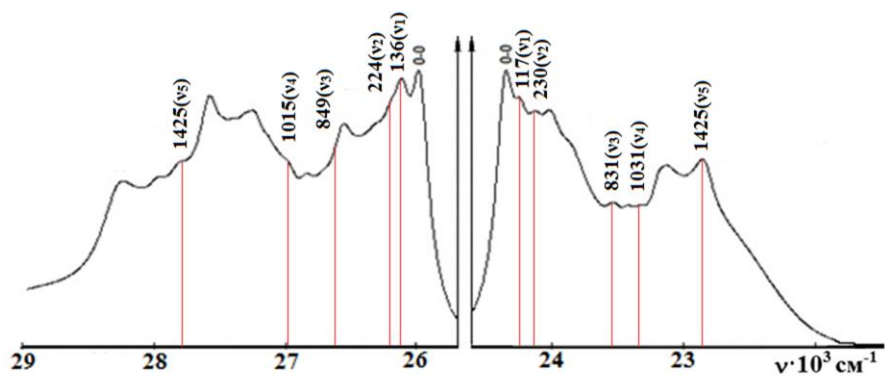
а)



ν, cm^{-1}	160(160)- ν_1	231(231)- ν_2	386(386)- ν_3	1420(1420)- ν_4	1590(1608)- ν_5
Интерпретация колебаний	Изгиб по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Торсионный изгиб С-С связи	Изгиб по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб и растяжение по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи
I, отн.ед.	0,02(0,81)	0,24(0,02)	0,42(0,03)	0,25(0,49)	0,81(0,48)
Параметр FC a/2	0.52	0.32	0.41	0.60	0,80
Параметр НТ α	0.38	-0,17	-0.24	0.10	-0,10

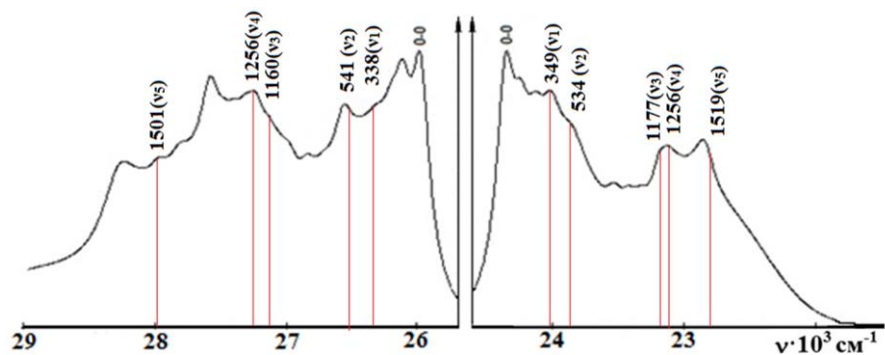
б)

Рисунок 4.6. Проявление полносимметричных (а) и неполносимметричных (б) полос в спектрах ДФБ1.



ν, cm^{-1}	117(136)- ν_1	230(224)- ν_2	831(849)- ν_3	1031(1015)- ν_4	1425(1425)- ν_5
Интерпретация колебаний	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Антисимметричный изгиб по $\text{C}_e=\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб $\text{C}_e=\text{C}_e$ связи колец	Изгиб $\text{C}_e=\text{C}_e$ связи колец
I, отн.ед.	0,40(0,51)	0,22(0,20)	0,15(0,10)	0,16(0,14)	0,10(0,15)
Параметр FC a/2	0,67	0,46	0,35	0,39	0,35
Параметр ИТ α	0,04	-0,01	-0,04	-0,01	0,04

а)



ν, cm^{-1}	349(338)- ν_1	534(541)- ν_2	1177(1160)- ν_3	1256(1256)- ν_4	1519(1501)- ν_5
Интерпретация колебаний	Изгиб по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб С-Н связи	Изгиб по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи	Изгиб и растяжение по $\text{C}_e-\text{C}_{\text{ph}}$ связи
I, отн.ед.	0,02(0,81)	0,24(0,02)	0,42(0,03)	0,25(0,49)	0,81(0,48)
Параметр FC a/2	0,52	0,32	0,41	0,60	0,80
Параметр ИТ α	0,38	-0,17	-0,24	0,10	-0,10

б)

Рисунок 4.7. Проявление полносимметричных (а) и неполносимметричных (б) полос в спектрах ДФБ2.

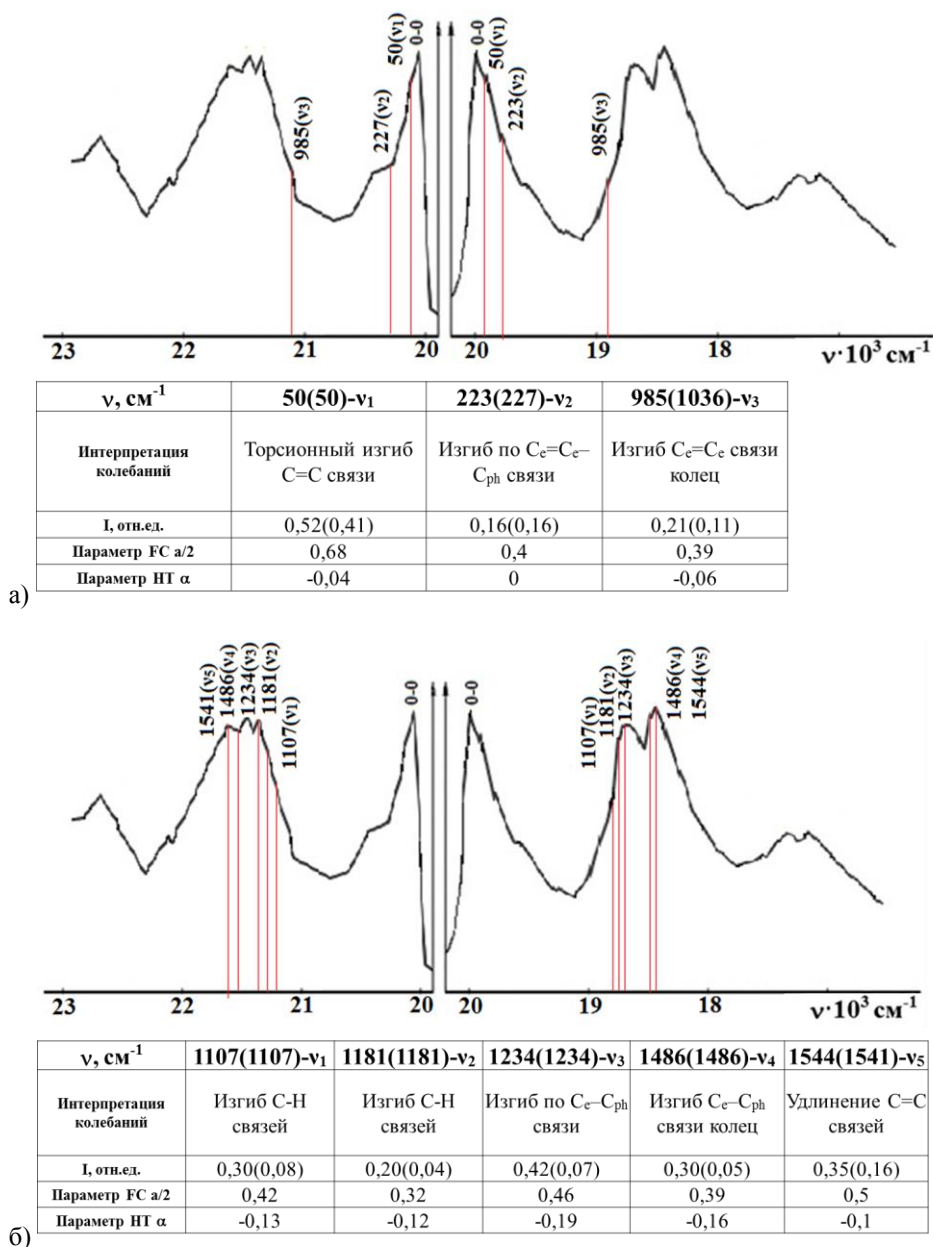


Рисунок 4.8. Проявление полностью симметричных (а) и несимметричных (б) полос в спектрах ДФБ3.

Оптические характеристики ДФБ достаточно хорошо изучены. В главе изучаются тонкоструктурные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции дифенилбутадиена и его замещенных (приложение, табл. 2) в растворах н-гексана (ДФБ) и н-октана (ДФБ1-3) с концентрациями $C=5 \times 10^{-8}$ (ДФБ) моль/л, 5×10^{-5} (ДФБ1) моль/л, 5×10^{-4} (ДФБ2 и ДФБ3) моль/л при температуре 4,2 К. Тонкая структура в спектрах всех четырех соединений

проявляется на сплошном интенсивном фоне. Для проведения анализа экспериментальные спектры были промоделированы серией вибронных полос (рис. 3.3, 4.1-4.3) по методу Осадько.

Молекулы ДФБ1, ДФБ2 и ДФБ3 получаютcя заменой атома водорода в фенильных кольцах на метиламино-, диметиламино- и нитрогруппы. Как можно видеть, для ДФБ1 и ДФБ2 параметры Дебая-Валера η и расстояния между максимумами БФЛ и ФК ($\Delta\omega$) – практически одинаковы (см. табл. 4.1). Для молекулы дифенилбутадиена с двумя нитрогруппами параметр η сильно возрастает. Это указывает на то, что электрон-фононное взаимодействие молекул дифенилбутадиена с матрицей растворителя ослабляется по сравнению с чистым полиеном без заместителей. Введение в фенильные кольца ДФБ заместителей (одного или двух) приводило к изменению симметрии молекулы, как следствие, ширина БФЛ и ФК и расстояние между их максимумами изменяется (см. табл. 4.1.). На рисунке 4.1-4.3 спектры флуоресценции замещенных соединений по отношению к спектру ДФБ заметно смещены в коротковолновую сторону, примерно на 50 нм.

Таблица 4.1. Параметры моделирования для ДФБ, ДФБ1, ДФБ2, ДФБ3.

Соединение	R ₁	R ₂	v _{00 фл}	v _{00 погл}	τ, нс	Кв. Выход	Моделирование			
							Г _{БФЛ}	Г _{ФК}	η	Δω
ДФБ	H	H	28082	27904	1.0±0.2	0.22	18	108	0.20	90
ДФБ1	H	NH ₂	25944	25981	1.0±0.2	0.1	40	480	0.25	380
ДФБ2	H	N(CH ₃) ₂	24272	26076	1.0±0.2	0.1	78	390	0.27	340
ДФБ3	NO ₂	N(CH ₃) ₂	19936	21186	4.0±0.2	0.45	70	350	0.27	300

Количественно оценить параметры внутримолекулярных взаимодействий можно проведя анализ проявляющихся в спектрах возбуждения флуоресценции и флуоресценции интенсивностей вибронных полос исследуемых молекул [103]. Для этого основные колебания 1,4-дифенилбутадиена, спектральные свойства которого были изучены ранее, были соотнесены с интерпретацией выделенных близких по значению частот исследуемых соединений (ДФБ1, ДФБ2 и ДФБ3).

Наличие нескольких фенильных колец в молекулах уменьшает число наблюдаемых характеристических полос в вибронном спектре. Это происходит вследствие маскировки при проявлении в спектре нескольких фенильных колец под одно [138]. В экспериментальных спектрах полифенильных систем число наблюдаемых характеристических полос оказывается меньше теоретически рассчитанных [139]. Замещенные дифенилполиены также подпадают под сокращение количества колебаний, вследствие наличия пары фенильных колец в структуре молекулы [137,140].

Спектры исследуемых соединений моделировались сериями вибронных полос. Чтобы моделированные и экспериментальные спектры совпали, был осуществлен подбор параметров (табл. 4.1). Малый ($\ll 1$) параметр Дебая-Валлера подтверждает, что фон, на котором проявляются вибронные пики, обусловлен не неоднородным уширением, а интенсивными фонными крыльями. Большая ширина и значительная интенсивность фонных крыльев также указывают на сильное электрон-фонное взаимодействие в замороженной матрице.

Проведенный анализ позволил рассчитать параметры внутримолекулярных взаимодействий по формулам (2.4)-(2.8), полученные результаты приведены в приложении (таблицы 5-7).

В результате проведенного моделирования спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции для анализа стали пригодны гораздо больше нормальных колебаний. Так для молекулы ДФБ параметры были рассчитаны для 9 нормальных колебаний, а для ДФБ1, ДФБ2 и ДФБ3 – 14, 11 и 10 нормальных колебаний соответственно. Это существенно больше, чем в случае незамещенной молекулы. Для всех этих колебаний активные в спектрах параметры $a/2$ и α не равны 0, следовательно, на вибронные переходы влияют и FC, и HT взаимодействия. В обеих молекулах у подавляющего большинства колебаний превалирует параметр FC, а влияние герцберг-теллеровского взаимодействия сказывается в нарушении зеркальной симметрии.

Практически для всех вибронных полос параметр \mathbf{a} существенно больше параметра α . Для всех близких колебаний в замещенных молекулах параметр \mathbf{a} примерно одинаков.

По сравнению с спектрами возбуждения флуоресценции и флуоресценции молекулы ДФБ спектры молекулы ДФБ1 имеют нарушенную зеркальную симметрию. Это влияет на величины параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Для ДФБ1 параметры увеличиваются, что обусловлено наличием в одном из фенильных колец молекулы электронно-донорного заместителя $-\text{NH}_2$. Заместитель $-\text{NH}_2$ имеет форму тетраэдра, поскольку для атома азота характерна sp^3 -гибридизация. Исходя из этого атом азота имеет неподеленную электронную пару, которая, вступив в p - π сопряжение с π -электронами находящегося рядом фенильного кольца, смещается в его сторону. При этом происходит рассредоточение электронной плотности и, как следствие, выравнивание связей и зарядов, характерное для таких сопряженных систем (рис. 4.4А).

Смещение электронной плотности от электроотрицательного элемента азота в случае с соединением ДФБ2 также направлено в сторону фенильного кольца. Возникший в фенильном кольце частичный положительный заряд, вследствие смещения, уменьшает дипольный момент молекулы, поскольку распределяется между орто- и пара-положениями. Фенильное кольцо находится в разных плоскостях с присоединенным заместителем $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, что позволяет предположить отсутствие сопряжения (бокового перекрывания) π -орбиталей (рис. 4.4 Б-В). Поскольку в таком случае нет взаимного проникновения заполненных электронных оболочек заместителя ДФБ3 $-\text{NO}_2$ или заместителя ДФБ2 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в группу кольца CH_3 , то возможность повышения энергии молекул ДФБ2 и ДФБ3 из-за этого можно исключить. Сопряжение также нарушается, поскольку благодаря орто-метильным группам диметиламино- и нитрогруппы (в меньшей степени) поворачиваются на некоторый угол относительно плоскости фенильного кольца.

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции молекулы ДФБ2 (по сравнению с ДФБ1) имеют более размытые полосы вследствие наличия у ДФБ2 более сильного донора $-N(CH_3)_2$, по сравнению с $-NH_2$ у ДФБ1. При этом до частот, отвечающих деформации фенильных колец (т.е. до 1000 см^{-1}), наблюдается зеркальная симметричность спектров. По сравнению со значениями, полученным для молекулы ДФБ, присоединение акцептора $-NO_2$ в молекуле ДФБ3 увеличивает значения межмолекулярной энергии (рис. 4.1-4.3), а падение внутренней энергии фиксирует на уровне значений для молекулы ДФБ1. Значения внутренней энергии для ДФБ3 могут даже сравняться со значениями для незамещенной молекулы ДФБ в случае валентных колебаний.

Возврат некоторых параметров к значениям незамещенной молекулы ДФБ происходит при добавлении к азоту двух метильных заместителей в молекуле ДФБ2, поскольку это позволяет уравновесить электронное облако, стянутое от фенильного кольца к азоту. В молекуле ДФБ3 донор $-N(CH_3)_2$ отдает электронную плотность акцептору $-NO_2$, что приводит к равномерному перераспределению электронной плоскости по молекуле, в отличие от неуравновешенной нитрогруппой $-NO_2$ молекулы ДФБ2. С одной стороны, стянутые таким образом нитрогруппой $-NO_2$ электроны еще сильнее, чем в молекуле ДФБ2 уменьшают дипольный момент молекулы, а с другой стороны это приводит к росту энергии молекулы. Полосы спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции ДФБ3 (по сравнению со спектрами ДФБ2) при этом становятся лучше разрешены, зеркальная симметрия спектров также улучшается, но фон по-прежнему остается высоким, что может быть объяснено стерическими эффектами. Параметры внутримолекулярного взаимодействия при наличии в молекуле заместителей обоих типов (донора и акцептора) увеличиваются (см. приложение, табл. 5-7).

Каждой полосе ДФБ соответствует максимум 2 типа симметрии, в то время как у СБ в одной полосе могли проявляться все 4 типа.

Полносимметричное представление A_g получили характеристические колебания $\nu_1, \nu_2, \nu_6, \nu_7, \nu_8$ и ν_9 , а также нормальные колебания 521 см^{-1} и 1433 см^{-1} . Как видно из таблиц 4.2 и 4.3, на указанных частотах молекула ДФБ испытывает плоскостной изгиб относительно двойной связи.

Колебания $\nu_4, \nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9$ и нормальное колебание с частотой 1433 см^{-1} характеризуются неполносимметричным представлением B_u . На частотах молекула ДФБ испытывает изгиб и растяжение С-С и С-Н связей.

Для молекулы ДФБ наиболее интенсивные особенности в спектрах отнесены к $\nu_2 (A_g)$ — валентные колебания С=C-связи ($140\text{--}380 \text{ см}^{-1}$); $\nu_6 (A_g)$ — деформация фенильного кольца ($1000\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$); $\nu_9 (A_g)$ — валентные колебания С-С-связей и изгиб С-Н-связей колец (около 1600 см^{-1}) (см. рис. 4.5)

Незначительный прирост параметров межмолекулярного взаимодействия вызывает увеличение числа конформаций молекулы, а также рост её молекулярной массы (рис. 4.1-4.3).

Ряд особенностей проявления был выявлен при рассмотрении некоторых фундаментальных полос, проявляющихся во всех (или нескольких) молекулах ДФБ и его замещенных. Интерпретация таких полос и соответствующие им параметры внутри и межмолекулярных взаимодействий приведены в таблицах 4.2 и 4.3.

Сравнивая вышеуказанные вибронные параметры (таблицы 4.2-4.3), находим у разных соединений близкие по значениям параметры при частотах порядка $120 \text{ см}^{-1}, 230 \text{ см}^{-1}, 340 \text{ см}^{-1}, 1170 \text{ см}^{-1}, 1520 \text{ см}^{-1}$, и отличающиеся при $1020 \text{ см}^{-1}, 1240 \text{ см}^{-1}, 1430 \text{ см}^{-1}$. На характеристики молекулы не сильно влияет растяжение или деформация только при двойных связях полиеновой цепочки (область частот 1250 см^{-1} и ниже). Колебания фенильных колец затрагивают замещенные нитро- и аминогруппы ближе к области частот 1300 см^{-1} . Это не может не сказываться на значениях вибронных параметров, так как само колебание требует большого количества энергии. Поэтому частоты 1031 см^{-1} и 1425 см^{-1} интерпретируются как деформация колец у молекулы ДФБ2.

У молекул ДФБ и его замещенных в области частот выше 1000 см^{-1} наблюдается изгиб С-Н связей. Изгиб передаётся на С-С связи полиеновой цепи в интервале частот $\sim 1250\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, переходя в растяжение валентных связей. Это выражается положительным значением величин параметров меж- (α) и внутримолекулярного взаимодействия (a) у молекул ДФБ, ДФБ1 и ДФБ2. В то же время у молекулы ДФБ3 параметр α отрицателен. Это объясняется тем, у ДФБ3 на частоте 1234 см^{-1} происходит скручивание С-Н связей, а у молекул ДФБ и ДФБ1 на частотах 1299 см^{-1} и 1256 см^{-1} соответственно деформацию испытывают фенильные кольца. Молекула ДФБ3, не успевает за менее громоздкими дифенилполиенами ДФБ1 и ДФБ2, так как с одной стороны имеет электронно-акцепторный заместитель $-\text{NO}_2$, а с другой стороны электронно-донорный заместитель $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Энергии меж- (параметр FC) и внутримолекулярного взаимодействия (параметр HT) уменьшаются на полосах $100\text{-}150\text{ см}^{-1}$, $1290\text{-}1310\text{ см}^{-1}$, $1575\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 4.3).

Относительно близки к зеркально-симметричным спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции молекулы ДФБ и её вибронных параметров, спектры же флуоресценции и возбуждения флуоресценции молекулы ДФБ1 с заместителем-донором $-\text{NH}_2$ имеют нарушение зеркальной симметрии, а также большие параметры межмолекулярного взаимодействия и меньшие параметры внутримолекулярного взаимодействия (рис. 4.1-4.3). На полносимметричных полосах молекулы ДФБ1 отмечаются валентные колебания двойных связей и ароматического кольца (см. рис. 4.6).

На полосах $1125\text{-}1225\text{ см}^{-1}$, $1440\text{-}1525\text{ см}^{-1}$, $3010\text{-}3040\text{ см}^{-1}$ вибронные параметры изменяются незначительно (табл. 4.4). Небольшой прирост параметра внутримолекулярного взаимодействия в молекуле ДФБ1 наблюдается за счет нарушения симметрии спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции вследствие внедрения NH_2 -группы в фенильное кольцо (рис. 4.2). Значения параметров внутримолекулярного взаимодействия молекул ДФБ2 и ДФБ3

практически идентичны значениям параметров ДФБ (рис. 4.7-4.8). Увеличение по модулю значения параметра НТ наблюдается при увеличении размера молекулы ДФБ за счет заместителя (ДФБ1), при этом величины межмолекулярной энергии для ДФБ и ДФБ1 близки. На рассматриваемых диапазонах частот такая чувствительность к размеру молекулы объясняется внеплоскостными колебаниями связей N-H и C-H.

С увеличением в гомологическом ряду ДФБ молекулярной массы на полосах $500-550\text{ см}^{-1}$, $750-800\text{ см}^{-1}$, $1000-1110\text{ см}^{-1}$, $1310-1360\text{ см}^{-1}$ вследствие деформационных колебаний в фенильных элементах C-H связей растет внутримолекулярная энергия (табл. 4.4). При этом энергия межмолекулярного взаимодействия неизменна по модулю при плоскостных колебаниях, а при неплоских колебаниях она уменьшается.

На полосах $960-980\text{ см}^{-1}$, $1310-1360\text{ см}^{-1}$, $1440-1525\text{ см}^{-1}$, соответствующих плоским деформационным колебаниям C-H при двойной связи внутримолекулярная энергия практически не изменяется (табл. 4.4). Рост параметров внутримолекулярной энергии в молекуле ДФБ1 на полосе $1175-1225\text{ см}^{-1}$, соответствующей неплоскому деформационному колебанию объясняется сильным нарушением симметрии спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции. В молекулах ДФБ2 и ДФБ3 в том же диапазоне частот значение параметров оказываются близки к значениям параметров на тех же частотах спектров молекулы ДФБ (рис. 4.6-4.8, табл. 4.4). Межмолекулярная энергия на вышеперечисленных полосах повышается с увеличением молекулярной массы заместителей в кольцах ДФБ.

В алкеноподобных элементах валентные колебания связей C-H происходят на полосах $690-770\text{ см}^{-1}$, $1125-1175\text{ см}^{-1}$, $3010-3040\text{ см}^{-1}$. На тех же частотах происходят деформационные плоскостные и внеплоскостные колебания C-H связей монозамещенных ароматических элементов (табл. 4.4).

Заместители в фенильных кольцах в молекуле ДФБ3 стабилизируют ароматическую систему кольца, что делает плоскостные деформационные

колебания практически невозможными и приводит к падению параметров межмолекулярной энергии, по сравнению с молекулой ДФБ, в которой заместители отсутствуют. Однако, увеличиваются по модулю параметры межмолекулярного взаимодействия для внеплоскостных деформационных колебаний. Это может быть объяснено разветвленной структурой заместителей, благодаря чему количество возможных конформаций молекулы растет. При валентных колебаниях параметры меж- и внутримолекулярной энергии меняются незначительно.

Таблица 4.2. Интерпретация по основным частотам колебаний молекул ДФБ и ДФБ1. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.

Интерпретация	ДФБ				ДФБ1				Отнесение полос ДФБ	
	$\nu, \text{см}^{-1}$, (I, отн. ед.)		Параметры		$\nu, \text{см}^{-1}$, (I, отн. ед.)		Параметры			
	Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	a	α	Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	a	α		
ν_1	141 (0,22)	154 (0,54)	0,60	0,13	ν_1	140 (0,63)	130 (0,81)	0,85	0,05	Изгиб по C_e-C_{ph} связи [108]
					ν_2	160 (0,02)	160 (0,81)	0,52	0,38	Изгиб по C_e-C_{ph} связи [108]
ν_2	244 (0,78)	225 (0,73)	0,87	-0,01	ν_3	231 (0,24)	231 (0,02)	0,32	-0,17	Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [108]
ν_3	294 (0,36)	295 (0,38)	0,61	0,01	ν_4	280 (0,02)	280 (0,23)	0,31	0,17	Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [108]
ν_4	338 (0,34)	338 (0,00)	0,32	-0,32						Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [108,130]
ν_5	381 (0,34)	375 (0,38)	0,60	0,02	ν_5	386 (0,42)	386 (0,03)	0,41	-0,24	Торсионный изгиб С-С связи [108]
	521 (0,00)	521 (0,21)			ν_6	531 (0,10)	508 (0,04)	0,26	-0,06	Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [108,130]
	831 (0,10)				ν_8	817 (0,06)	835 (0,22)	0,36	0,11	Антисимметричный изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [108]
	938 (0,05)									Изгиб С-Н связей колец [108,130]
	1008 (0,10)				ν_9	975 (0,12)	975 (0,25)	0,42	0,08	Деформация колец [108,109,129]
ν_6	1146 (0,22)		0,49	0,02	ν_{10}	1150 (0,29)	1145 (0,42)	0,59	0,05	Изгиб С-Н связей [59,108,109,129]
ν_7	1299 (0,22)		0,62	0,03	ν_{11}	1290 (0,50)	1308 (0,76)	0,79	0,08	Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [59,108,109,129,130]
ν_8	1592 (0,52)		0,68	-0,04	ν_{13}	1590 (0,81)	1608 (0,48)	0,8	-0,10	Изгиб и растяжение по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [59,108,109,129,130]
ν_9	1618 (0,52)		0,37	-0,35						Изгиб С-Н связей колец [108,129-131]

Таблица 4.3. Интерпретация по основным частотам колебаний молекул ДФБ, ДФБ2 и ДФБ3. В скобках приведены частоты, проявляющиеся в спектрах возбуждения флуоресценции.

Соединение	ДФБ	ДФБ2	ДФБ3	Интерпретация колебаний по ДФБ
Замещающие радикалы в фенильных кольцах	Н Н	Н N(CH ₃) ₂	NO ₂ N(CH ₃) ₂	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	42 (44) ^[3]		50 (50)	Торсионный изгиб С-С связи [108]
Параметр FC a/2			0,68	
Параметр НТ α			-0,04	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	141 (154)	117 (136)		Изгиб по С _e -С _{ph} связи [108]
Параметр FC a/2	0,60	0,67		
Параметр НТ α	0,13	0,04		
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	244 (225)	230 (224)	223 (227)	Изгиб по С _e =С _e -С _{ph} связи [108]
Параметр FC a/2	0,87	0,46	0,40	
Параметр НТ α	-0,01	-0,01	0,00	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	338 (338)	349 (338)		Изгиб по С _e =С _e -С _{ph} связи [108,130]
Параметр FC a/2	0,37	0,37		
Параметр НТ α	-0,27	-0,08		
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹		534 (541)		Изгиб по С _e =С _e -С _{ph} связи [108,130]
Параметр FC a/2		0,39		
Параметр НТ α		0,11		
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	831	831 (849)		Антисимметричный изгиб по С _e =С _e -С _{ph} связи [108]
Параметр FC a/2		0,35		
Параметр НТ α		-0,04		
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	1008	1031 (1015)	985 (1036)	Деформация колец [108,109,129]
Параметр FC a/2		0,39	0,39	
Параметр НТ α		-0,01	-0,06	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	1088 (1089) ^[3]		1107 (1107)	Изгиб С-Н связей [108]
Параметр FC a/2			0,42	
Параметр НТ α			-0,13	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	1146	1177 (1160)	1181	Изгиб С-Н связей [59,108,109,129]
Параметр FC a/2	0,49	0,49	0,32	
Параметр НТ α	0,02	-0,05	-0,12	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	1299	1256 (1256)	1234 (1234)	Изгиб по С _e =С _e -С _{ph} связи [59,108,109,129,130]
Параметр FC a/2	0,62	0,50	0,46	
Параметр НТ α	0,03	0,05	-0,19	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	1433	1425 (1425)	1486	Деформация колец [129]
Параметр FC a/2		0,35	0,39	
Параметр НТ α		0,04	-0,16	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0-0}$), см ⁻¹	1592	1519 (1501)	1544 (1541)	Удлинение С=С связей [130]
Параметр FC a/2	0,36	0,43	0,50	
Параметр НТ α	-0,36	-0,12	-0,10	

Таблица 4.4. Диаграмма колебаний параметра Франка-Кондона и Герцберг-Теллера для ДФБ (обозначен как 0) и его замещенных (1 – ДФБ1, 2 – ДФБ2 и 3 – ДФБ3 соответственно).

Интерпретация колебаний	Колебания параметра Франка-Кондона	Колебания параметра Герцберг-Теллера
<p>Деформационные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах. Валентные колебания ароматического кольца и в диеновых элементах. Пульсационные колебания углеродного скелета [119,131,141].</p>		
<p>Плоскостные и внеплоскостные валентные деформационные колебания связей С-Н в моно- и 1,4-замещенных бензольных и алкеноподобных элементах. Колебания связей N-H в элементах типа ароматических третичных аминов [119,131,136,137, 141].</p>		
<p>Деформационные колебания связей С-Н в алкеноподобных и монозамещенных бензольных элементах. Неплоское колебание, тризамещение при двойной связи. Колебания связей N-H в элементах типа ароматических третичных аминов [137-141].</p>		

Интерпретация колебаний	Колебания параметра Франка-Кондона	Колебания параметра Герцберг-Теллера																																																		
<p>Неплоские деформационные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах. Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в 1,4-замещенных бензольных элементах. <i>Колебания связей N-H в элементах типа ароматических третичных аминов [136-139,141].</i></p>	<table border="1"> <caption>Frank-Condon parameter oscillations</caption> <thead> <tr> <th>Series</th> <th>0</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>960-980</td> <td>0,42</td> <td>0,42</td> <td>0,39</td> <td>0,39</td> </tr> <tr> <td>1175-1225</td> <td>0,49</td> <td>0,59</td> <td>0,43</td> <td>0,44</td> </tr> <tr> <td>1310-1360</td> <td>0,42</td> <td>0,42</td> <td>0,39</td> <td>0,44</td> </tr> <tr> <td>1440-1525</td> <td>0,42</td> <td>0,42</td> <td>0,43</td> <td>0,39</td> </tr> </tbody> </table>	Series	0	1	2	3	960-980	0,42	0,42	0,39	0,39	1175-1225	0,49	0,59	0,43	0,44	1310-1360	0,42	0,42	0,39	0,44	1440-1525	0,42	0,42	0,43	0,39	<table border="1"> <caption>Herzberg-Teller parameter oscillations</caption> <thead> <tr> <th>Series</th> <th>0</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>960-980</td> <td>0,02</td> <td>0,08</td> <td>0,06</td> <td>-0,06</td> </tr> <tr> <td>1175-1225</td> <td>0,02</td> <td>0,05</td> <td>-0,12</td> <td>-0,16</td> </tr> <tr> <td>1310-1360</td> <td>0,02</td> <td>0,08</td> <td>0,06</td> <td>-0,18</td> </tr> <tr> <td>1440-1525</td> <td>0,02</td> <td>0,08</td> <td>-0,12</td> <td>-0,19</td> </tr> </tbody> </table>	Series	0	1	2	3	960-980	0,02	0,08	0,06	-0,06	1175-1225	0,02	0,05	-0,12	-0,16	1310-1360	0,02	0,08	0,06	-0,18	1440-1525	0,02	0,08	-0,12	-0,19
Series	0	1	2	3																																																
960-980	0,42	0,42	0,39	0,39																																																
1175-1225	0,49	0,59	0,43	0,44																																																
1310-1360	0,42	0,42	0,39	0,44																																																
1440-1525	0,42	0,42	0,43	0,39																																																
Series	0	1	2	3																																																
960-980	0,02	0,08	0,06	-0,06																																																
1175-1225	0,02	0,05	-0,12	-0,16																																																
1310-1360	0,02	0,08	0,06	-0,18																																																
1440-1525	0,02	0,08	-0,12	-0,19																																																
<p>Внеплоскостные и плоскостные деформационные колебания С-Н монозамещенных ароматических элементов. Валентные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах [119,137-141].</p>	<table border="1"> <caption>Frank-Condon parameter oscillations (bottom row)</caption> <thead> <tr> <th>Series</th> <th>0</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>690-770</td> <td>0,38</td> <td>0,38</td> <td>0,33</td> <td>0,32</td> </tr> <tr> <td>1125-1175</td> <td>0,27</td> <td>0,4</td> <td>0,49</td> <td>0,36</td> </tr> <tr> <td>3010-3040</td> <td>0,27</td> <td>0,4</td> <td>0,33</td> <td>0,32</td> </tr> </tbody> </table>	Series	0	1	2	3	690-770	0,38	0,38	0,33	0,32	1125-1175	0,27	0,4	0,49	0,36	3010-3040	0,27	0,4	0,33	0,32	<table border="1"> <caption>Herzberg-Teller parameter oscillations (bottom row)</caption> <thead> <tr> <th>Series</th> <th>0</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>690-770</td> <td>0,24</td> <td>0,24</td> <td>0,03</td> <td>0,03</td> </tr> <tr> <td>1125-1175</td> <td>-0,17</td> <td>-0,15</td> <td>-0,05</td> <td>-0,12</td> </tr> <tr> <td>3010-3040</td> <td>-0,17</td> <td>-0,15</td> <td>-0,23</td> <td>-0,23</td> </tr> </tbody> </table>	Series	0	1	2	3	690-770	0,24	0,24	0,03	0,03	1125-1175	-0,17	-0,15	-0,05	-0,12	3010-3040	-0,17	-0,15	-0,23	-0,23										
Series	0	1	2	3																																																
690-770	0,38	0,38	0,33	0,32																																																
1125-1175	0,27	0,4	0,49	0,36																																																
3010-3040	0,27	0,4	0,33	0,32																																																
Series	0	1	2	3																																																
690-770	0,24	0,24	0,03	0,03																																																
1125-1175	-0,17	-0,15	-0,05	-0,12																																																
3010-3040	-0,17	-0,15	-0,23	-0,23																																																

§ 4.2. Влияние нитрогруппы на спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции и вибронные параметры замещенного ДФГ

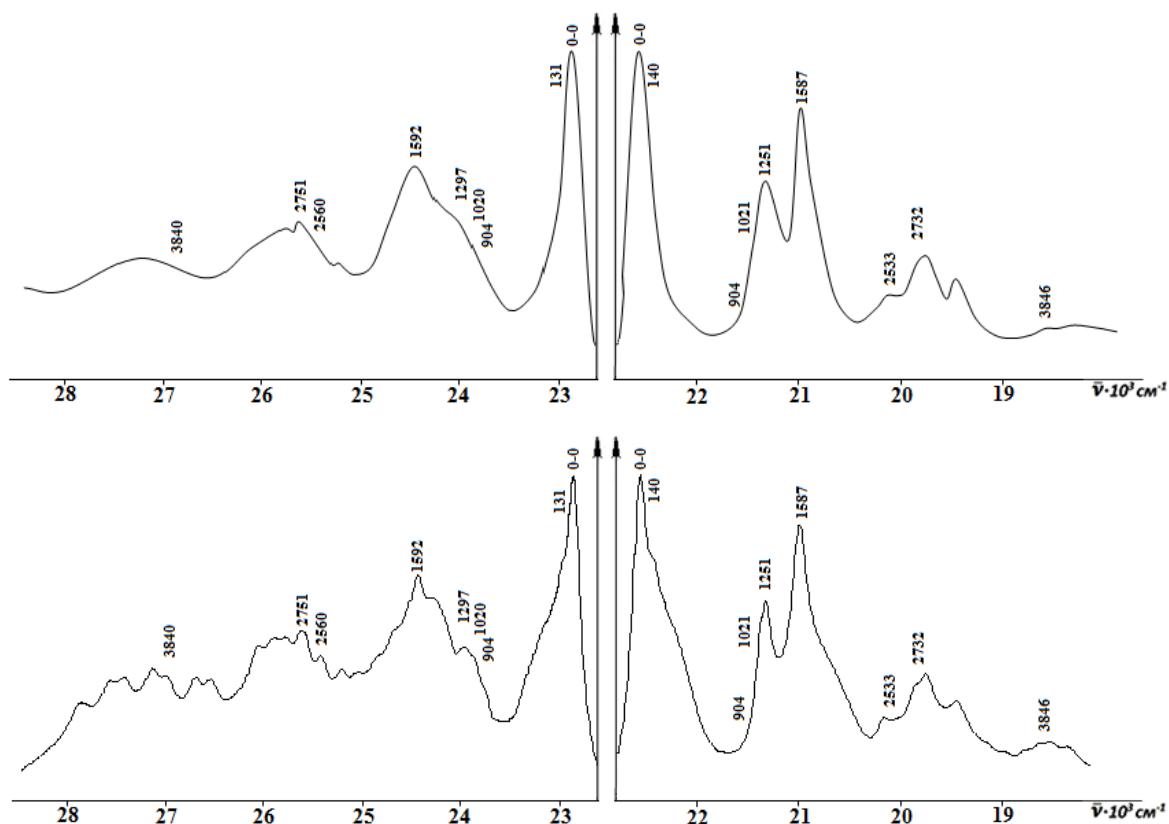


Рисунок 4.9. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) ДФГ в *n*-гексане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К.

Вводя различные заместители в остов молекулы линейных полиенов и, таким образом, изменяя строение соединений, можно получать производные вещества, обладающие как хорошими люминисцентными свойствами и фотостабильностью, так и нелинейными оптическими свойствами. Фотостабильные вещества с хорошими люминисцентными свойствами могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток, лазерно-активных сред, сенсоров на меняющиеся параметры сольватного окружения [139-140]. Соединения с хорошими нелинейными оптическими свойствами могут быть использованы для ограничения сильного оптического излучения [130]. Данный класс соединений интересен также с фундаментальной точки зрения.

Для дифенилгексатриена и его производного можно выделить два «нежестких» фрагмента: с одной стороны вращения возможны в самом гексатриене относительно этиленового мостика $-C=C-$, с другой – в фенильных кольцах.

Также, как и в случае ДФБ, экспериментальный спектр возбуждения флуоресценции ДФГ на высоких частотах невозможно промоделировать, в силу того, что нельзя выделить ни одной полосы в этой части спектра. Поэтому определение вибронных параметров для ДФГ также производится методом обратного расчета. Параметры для полос 1252 см^{-1} и 1584 см^{-1} были проверены сравнением с параметрами характеристических линий ν_4 и ν_5 замещенного ДФГ1. Как видно из приложения, таблица 8, параметры с высокой степенью точности совпали.

Для ДФГ определены 33 нормальных колебания, из которых 17 являются характеристическими; 14 нормальных колебаний найдено для ДФГ1, 5 из них характеристические.

На интенсивном бесструктурном фоне в спектрах ДФГ1 тонкая структура проявляется в виде пиков (см. рис. 4.9). Это затрудняет нахождение характеристических полос. В диапазоне частот $150-900\text{ см}^{-1}$ невозможно указать ни одного характеристического пика. Ширина бесфонной линии и фонного крыла имеют очень большие значения, в то время как фактор Дебая-Валлера такой же, как и у ДФГ. Из-за этого характеристические линии ДФГ и ДФГ1 можно сравнить только в 4 случаях (см. таблицу 4.5-4.6).

Колебания с максимальной интенсивностью в обоих соединениях приходятся на частоту $\sim 1580\text{ см}^{-1}$ (ν_{16} и ν_5 соответственно). Из таблицы 4.7 видно, что при деформации фенильных колец (частота ν_4 и ν_{11} у ДФГ) интенсивность характеристических полос в спектре флуоресценции ДФГ больше интенсивности тех же полос в спектре флуоресценции ДФГ1 [59,131]. В то же время, интенсивность этих же полос в спектрах возбуждения флуоресценции имеет противоположную тенденцию: у замещенного ДФГ1 она становится больше, чем

у ДФГ. Из этого следует, что в возбужденном состоянии деформация фенильных колец у ДФГ1 происходит легче, чем в основном состоянии.

На частотах ν_{16} и ν_{15} у соединения ДФГ наблюдаются валентные колебания С=С-связи [59,131]. При этом интенсивность полос в спектре флуоресценции ДФГ1 становится выше, чем у ДФГ. В спектре возбуждения флуоресценции, наоборот, интенсивность полос ДФГ больше, чем у ДФГ1 (см. таблицу 4.7). Наличие замещения в молекуле ДФГ1 в возбужденном состоянии приводит к упрочнению связи этиленового мостика, а значит к меньшей деформации углеродного скелета молекулы. В возбужденном состоянии в деформации связей этиленового мостика прослеживается следующая тенденция: $\Delta R_{C=C(ДФГ)} > \Delta R_{C=C(ДФГ1)}$, где $\Delta R_{C=C}$ – это деформация С=С связи, в основном состоянии: $\Delta R_{C=C(ДФГ)} < \Delta R_{C=C(ДФГ1)}$.

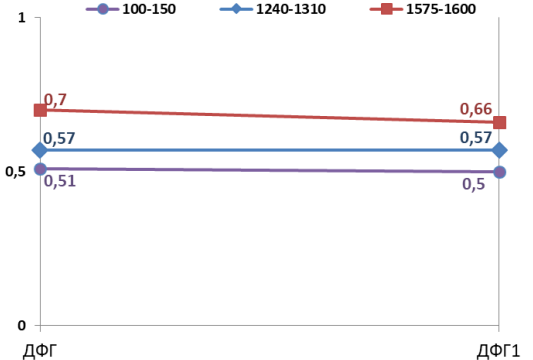
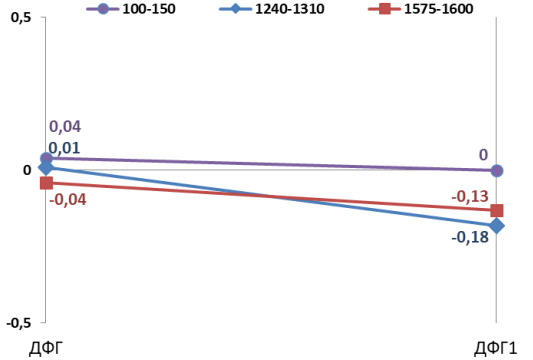
Таблица 4.5. Параметры моделирования для ДФГ и ДФГ1.

Соединение	R ₁	R ₂	$\nu_{00 \text{ фл}}$	$\nu_{00 \text{ погл}}$	Моделирование			
					$\Gamma_{\text{БФЛ}}$	$\Gamma_{\text{ФК}}$	η	$\Delta\omega$
ДФГ	Н	Н	25180	25194	8	80	0.20	63
ДФГ1	Н	NO ₂	25573	27248	80	300	0.20	60

Таблица 4.6. Интерпретация по основным частотам колебаний молекул ДФГ и ДФГ1. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.

Ин-тер-прета-ция	ДФГ				ДФГ1				Отнесение полос ДФБ	
	$\nu, \text{см}^{-1},$ (I, отн. ед.)		Параметры		$\nu, \text{см}^{-1},$ (I, отн. ед.)		Параметры			
	Флуо-рес-цен-ция	Возбуж-дение флуо-ресцен-ции	a	α	Ин-тер-прета-ция	Флуо-рес-цен-ция	Возбуж-дение флуо-ресцен-ции	a		α
ν_4	141 (0,30)	141 (0,22)	0,51	-0,04	ν_1	140 (0,25)	131 (0,25)	0,50	0,00	Изгиб по С _e -С _{ph} связи [138]
ν_{11}	997 (0,09)	(0,05)	0,26	-0,04	ν_3	1021 (0,03)	1020 (0,21)	0,32	0,14	Деформация колец [105,138]
ν_{15}	1252 (0,22)	(0,34)	0,57	0,01	ν_4	1251 (0,56)	1297 (0,15)	0,57	-0,18	Изгиб по С _e =С _e -С _{ph} связи [138]
ν_{16}	1584 (0,54)	(0,43)	0,70	-0,04	ν_5	1587 (0,61)	1592 (0,28)	0,66	-0,13	Изгиб и растяжение по С _e =С _e -С _{ph} связи [105]

Таблица 4.7. Диаграмма колебаний параметра Франка-Кондона и Герцберг-Теллера для ДФГ и его замещенного ДФГ1.

Интерпретация колебаний	Колебания для характеристических полос параметра Франка-Кондона при увеличении звеньев в полиеновом мостике	Колебания для характеристических полос параметра Герцберг-Теллера при увеличении звеньев в полиеновом мостике																								
Изгиб и растяжение по $C=C-C_{sp^3}$ связи. Деформационные плоские колебания связей $C-H$ в алкеноподобных элементах. Валентные колебания ароматического кольца.	 <table border="1"> <caption>Колебания для характеристических полос параметра Франка-Кондона</caption> <thead> <tr> <th>Длина цепи</th> <th>ДФГ</th> <th>ДФГ1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>100-150</td> <td>0,51</td> <td>0,5</td> </tr> <tr> <td>1240-1310</td> <td>0,57</td> <td>0,57</td> </tr> <tr> <td>1575-1600</td> <td>0,7</td> <td>0,66</td> </tr> </tbody> </table>	Длина цепи	ДФГ	ДФГ1	100-150	0,51	0,5	1240-1310	0,57	0,57	1575-1600	0,7	0,66	 <table border="1"> <caption>Колебания для характеристических полос параметра Герцберг-Теллера</caption> <thead> <tr> <th>Длина цепи</th> <th>ДФГ</th> <th>ДФГ1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>100-150</td> <td>0,04</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>1240-1310</td> <td>0,01</td> <td>-0,18</td> </tr> <tr> <td>1575-1600</td> <td>-0,04</td> <td>-0,13</td> </tr> </tbody> </table>	Длина цепи	ДФГ	ДФГ1	100-150	0,04	0	1240-1310	0,01	-0,18	1575-1600	-0,04	-0,13
Длина цепи	ДФГ	ДФГ1																								
100-150	0,51	0,5																								
1240-1310	0,57	0,57																								
1575-1600	0,7	0,66																								
Длина цепи	ДФГ	ДФГ1																								
100-150	0,04	0																								
1240-1310	0,01	-0,18																								
1575-1600	-0,04	-0,13																								

§ 4.3. Сравнительный анализ внутримолекулярных взаимодействий в молекулах СБ и 1,4-дистирилбензола

Интенсивные исследования фотофизических и оптических свойств олигомерных π -конъюгированных и полимерных органических соединений ведутся последние 20 лет, например, полифениленвинилен (ППВ), обладающий уникальными электролюминесцентными свойствами и все расширяющейся областью практического применения. В молекулах подобных соединений, как правило, можно разглядеть структурные элементы, подобные дистирилбензолам и стильбенам. Спектрально-люминесцентным свойствам транс-стильбена (СБ) [40,111-114,142,143] и 1,4-дистирилбензола (ДСБ) [144,145] посвящено много экспериментальных и теоретических работ. Формально молекулу ДСБ можно представить как результат присоединения в паре положении транс-СБ фенильного кольца с этиленовым фрагментом. Очевидно, что заместители в ароматических кольцах молекулы дифенилполиена влияют на перераспределение электронной плотности в молекуле [138], поэтому интерес представляет количественная оценка вклада внутримолекулярных взаимодействий в формирование тонкоструктурных спектров СБ и ДСБ, а также сравнительный анализ

спектральных свойств этих соединений, которые близки по химической структуре, но отличаются длиной π -сопряжения.

На рисунках 3.1 и 4.10 приведены тонкоструктурные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ и ДСБ.

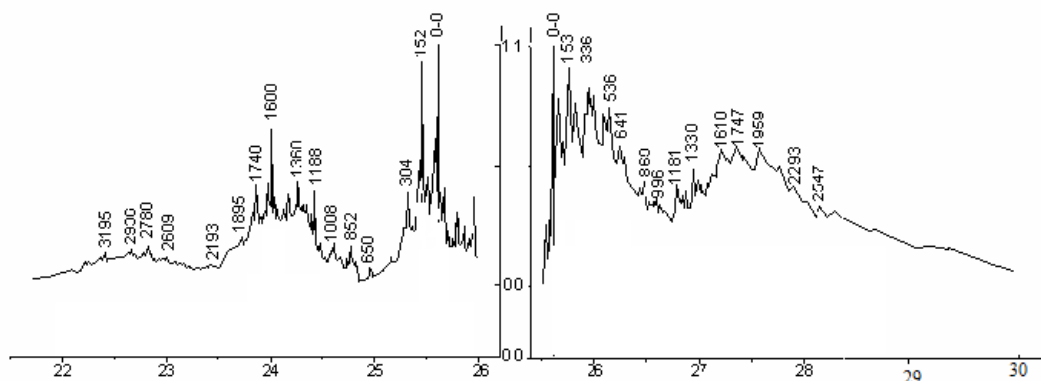


Рисунок 4.10. Спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) 1,4-дистирилбензола в *n*-гексане концентрации $C=10^{-5}$ М/л при 4.2 К [146-147].

Относительно спектров СБ спектры ДСБ сдвинуты в длинноволновую область на ~ 60 см^{-1} . Наблюдается небольшое нарушение зеркальной симметрии между спектрами возбуждения флуоресценции и флуоресценции СБ и ДСБ как по частотам, так и по распределению интенсивности.

В спектрах соединений СБ и ДСБ на сплошном интенсивном фоне проявляется тонкая структура. Проявляющиеся в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ и ДСБ частоты близки. Точно вычислить параметры герцберг-теллеровского (НТ) и франк-кондоновского (ФС) взаимодействий, формирующие электронно-колебательные спектры, невозможно. По экспериментальным спектрам можно с большой погрешностью определить только значения относительных интегральных интенсивностей каждой вибронной полосы (бесфононной линии). Вследствие этого, значения относительных интенсивностей полос в спектрах СБ (см. приложение, таблица 1) были рассчитаны по методике, описанной в работе [28]. При ширине бесфононной

линии – 12 см^{-1} , ширине фонного крыла – 144 см^{-1} и факторе Дебая-Валера равном 0,2 экспериментальные спектры СБ полностью совпали с моделируемыми.

Для молекулы ДСБ в работе [147] были получены величины параметров a и α , а также относительные интенсивности полос в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Как и для других органических люминофоров цепочечного строения, параметры a и α которых были рассчитаны ранее [117,148,149], наблюдаемая незеркальность между спектрами возбуждения флуоресценции и флуоресценции ДСБ как по распределению интенсивностей в спектрах, так и по частотам, объясняется интерференцией FC- и HT-взаимодействий. Так полосы, соответствующие частотам 576 см^{-1} , 682 см^{-1} , 794 см^{-1} , 849 см^{-1} , 1261 см^{-1} , проявляются только в спектре возбуждения флуоресценции, а полосы, соответствующие частотам 1129 см^{-1} , 1213 см^{-1} , 1501 см^{-1} , 1532 см^{-1} , 1653 см^{-1} , – в спектре флуоресценции. В таблице 4.8 приведены частоты нормальных колебаний исследуемых молекул и рассчитанные параметры внутримолекулярных взаимодействий.

При интерпретации спектров молекул углеводов, включающих в себя ароматические циклы, большая часть колебаний может быть отнесена к колебаниям углеродного скелета. Колебательные частоты, соответствующие отдельным циклическим фрагментам, обладают определенной устойчивостью, а типы колебаний могут меняться при включении фрагмента в состав большой молекулы или при введении в них заместителей. Это позволяет соотносить вибронные линии ДСБ с линиями СБ на одинаковых частотах (см. табл. 4.9).

В спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции ДСБ наблюдается 21 полоса, соответствующая нормальным колебаниям, проявляющимся в спектрах СБ. Почти у всех пар вибронных полос в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции, обусловленных одинаковыми для обеих молекул колебаниям, параметры внутримолекулярных взаимодействий отличаются, что приводит к различию в распределении интенсивности по спектрам флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ и ДСБ.

Полученные результаты согласуются выполненными полуэмпирическими и теоретическими методами результатами расчетов в работах [28,76,77,80].

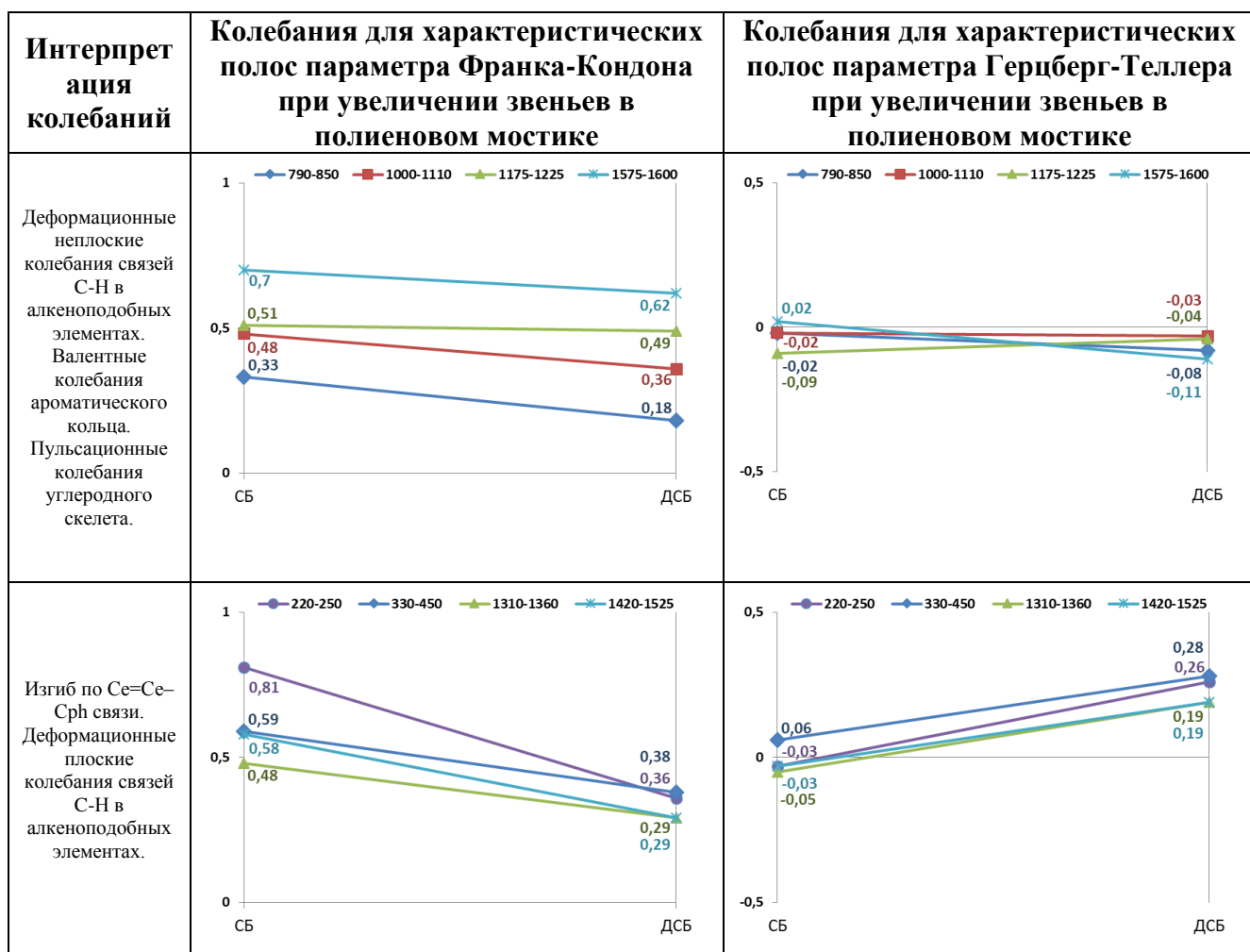
Таблица 4.8. Положения (ν) вибронных полос, обусловленных нормальными колебаниями, их относительная интегральная интенсивность (I – приведена в скобках) и параметры внутримолекулярных взаимодействий для молекул СБ и ДСБ.

СБ				ДСБ				Отнесение полос СБ
$\nu, \text{см}^{-1}$, (I , отн. ед.)		Параметры		$\nu, \text{см}^{-1}$, (I , отн. ед.)		Параметры		
Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	a	α	Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	a	α	
112 (0.11)	91 (0.09)	0.32	-0.02	102 (0.12)	90 (0.26)	0.43	0.08	Изгиб по C_e-C_{ph} связи [40,113,114]
				132 (0.08)		0.19	-0.09	
				152 (0.68)	153 (0.45)	0.75	-0.08	
				183 (0.24)	172 (0.23)	0.49	-0.01	
224 (0.70)	206 (0.61)	0.81	-0.03		205 (0.39)	0.36	0.26	Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [40,114]
				263 (0.06)	292 (0.39)	0.43	0.19	
312 (0.08)	320 (0.24)	0.38	0.10	337 (0.13)	336 (0.54)	0.55	0.19	Антисимметричный изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ связи [40]
					366 (0.37)	0.36	0.26	
422 (0.29)	401 (0.43)	0.59	0.06		389 (0.42)	0.38	0.28	Деформация колец [112,113,142]
521 (0.05)	517 (0.23)	0.35	0.12		536 (0.49)	0.4	0.3	Изгиб С–Н связей колец [40,112]
	576 (0.21)	0.28	0.18					Изгиб по С–С–С связям [113,142]
629 (0.12)	611 (0.23)	0.41	0.07	650 (0.06)	641 (0.37)	0.43	0.18	Деформация колец [40,112-114,142-143]
	682 (0.13)	0.23	0.13					Изгиб С–Н связей колец [112]
748 (0.06)	742 (0.12)	0.30	0.05					Изгиб С–Н связей колец [114,142]
	794 (0.15)	0.24	0.14	794 (0.09)		0.2	-0.1	Изгиб С–Н связей колец [113,142]
	849 (0.21)	0.28	0.18	852 (0.16)	869 (0.22)	0.44	0.04	Изгиб по С=C–С и С–С–С связям [112,114]

СБ				ДСБ				Отнесение полос СБ
$\nu, \text{см}^{-1}$, (I, отн. ед.)		Параметры		$\nu, \text{см}^{-1}$, (I, отн. ед.)		Параметры		
Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	a	α	Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	a	α	
876 (0.13)	897 (0.10)	0.33	-0.02	887 (0.07)		0.18	-0.08	Изгиб по $C_e=C_e-C_{ph}$ и $C-C$ связям [40,114,142]
1014 (0.25)	993 (0.22)	0.48	-0.02	1008 (0.15)	996 (0.11)	0.36	-0.03	Изгиб $C-H$ связей колец и $C-C-C$ связей [40,113]
				1036 (0.10)	1021 (0.07)	0.30	-0.03	
1088 (0.11)	1066 (0.18)	0.38	0.05	1088 (0.04)	1066 (0.07)			Изгиб $C-H$ и C_e-C_{ph} связей [40,114]
1129 (0.11)		0.21	-0.11	1127 (0.13)		0.23	-0.13	Изгиб $C_{ph}-H$ связей [114]
1187 (0.36)	1187 (0.18)	0.51	-0.09	1188 (0.28)	1181 (0.20)	0.49	-0.04	Изгиб $C-H$ и растяжение C_e-C_{ph} связей [114,144]
1213 (0.10)		0.21	-0.11	1209 (0.15)		0.25	-0.15	Изгиб $C-H$ и растяжение C_e-C_{ph} связей [40,113]
					1229 (0.12)			
	1261 (0.30)	0.34	0.20	1252 (0.20)	1265 (0.14)	0.41	-0.04	Изгиб $C-H$ и растяжение C_e-C_{ph} связей [113]
				1297 (0.18)		0.26	-0.16	
1337 (0.28)	1335 (0.18)	0.48	-0.05		1330 (0.22)	0.29	0.19	Изгиб $C-H$ и C_e-C_{ph} связей [40,140]
				1360 (0.27)		0.31	-0.21	
				1375 (0.12)	1375 (0.13)	0.35	0.01	
				1401 (0.07)	1399 (0.1)	0.29	0.03	
1425 (0.38)	1453 (0.30)	0.58	-0.03	1448 (0.22)		0.29	-0.19	Изгиб C_e-C_{ph} и $C-H$ связей, растяжение по C_e-C_{ph} связям [113]
1501 (0.17)		0.25	-0.15	1484 (0.14)	1479 (0.11)	0.35	-0.02	Изгиб $C-H$ связей [40,112,113]
1532 (0.17)		0.26	-0.16	1553 (0.12)	1525 (0.17)	0.38	0.04	Растяжение $C_{ph}-C_{ph}$ связей [114]

СБ				ДСБ				Отнесение полос СБ
$\nu, \text{см}^{-1}$, (I, отн. ед.)		Параметры		$\nu, \text{см}^{-1}$, (I, отн. ед.)		Параметры		
Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	a	α	Флуоресценция	Возбуждение флуоресценции	a	α	
				1573 (0.15)	1569 (0.20)	0.41	0.03	
1603 (0.47)	1608 (0.52)	0.70	0.02	1600 (0.54)	1610 (0.26)	0.62	-0.11	Растяжение $\text{C}_c\text{-C}_{\text{ph}}$ связей колец [40,112]
				1633 (0.24)		0.30	-0.20	
1653 (0.58)		0.43	-0.33	1657 (0.09)	1668 (0.22)	0.39	0.09	Растяжение олефиновых связей [40,112]

Таблица 4.9. Диаграмма для СБ и ДСБ колебаний параметра Франка-Кондона и Герцберг-Теллера.



Интерпретация колебаний	Колебания для характеристических полос параметра Франка-Кондона при увеличении звеньев в полиеновом мостике	Колебания для характеристических полос параметра Герцберг-Теллера при увеличении звеньев в полиеновом мостике																														
<p>Изгиб по $C=C-Sp^h$ связи. Внеплоскостные деформационные колебания C-H ароматических элементов.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Волновое число (см⁻¹)</th> <th>СБ</th> <th>ДСБ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>300-350</td> <td>0,41</td> <td>0,55</td> </tr> <tr> <td>630-770</td> <td>0,38</td> <td>0,43</td> </tr> <tr> <td>500-550</td> <td>0,35</td> <td>0,43</td> </tr> </tbody> </table>	Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ	300-350	0,41	0,55	630-770	0,38	0,43	500-550	0,35	0,43	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Волновое число (см⁻¹)</th> <th>СБ</th> <th>ДСБ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>300-350</td> <td>0,12</td> <td>0,19</td> </tr> <tr> <td>630-770</td> <td>0,1</td> <td>0,18</td> </tr> <tr> <td>500-550</td> <td>0,07</td> <td>0,3</td> </tr> </tbody> </table>	Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ	300-350	0,12	0,19	630-770	0,1	0,18	500-550	0,07	0,3						
Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ																														
300-350	0,41	0,55																														
630-770	0,38	0,43																														
500-550	0,35	0,43																														
Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ																														
300-350	0,12	0,19																														
630-770	0,1	0,18																														
500-550	0,07	0,3																														
<p>Деформационные колебания связей C-H в алкеноподобных элементах. Плоскостные деформационные колебания связей C-H в бензольных элементах.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Волновое число (см⁻¹)</th> <th>СБ</th> <th>ДСБ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>790-850</td> <td>0,24</td> <td>0,2</td> </tr> <tr> <td>1125-1175</td> <td>0,21</td> <td>0,23</td> </tr> <tr> <td>1175-1225</td> <td>0,21</td> <td>0,25</td> </tr> </tbody> </table>	Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ	790-850	0,24	0,2	1125-1175	0,21	0,23	1175-1225	0,21	0,25	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Волновое число (см⁻¹)</th> <th>СБ</th> <th>ДСБ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>790-850</td> <td>-0,11</td> <td>-0,1</td> </tr> <tr> <td>1125-1175</td> <td>-0,11</td> <td>-0,13</td> </tr> <tr> <td>1175-1225</td> <td>-0,14</td> <td>-0,15</td> </tr> </tbody> </table>	Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ	790-850	-0,11	-0,1	1125-1175	-0,11	-0,13	1175-1225	-0,14	-0,15						
Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ																														
790-850	0,24	0,2																														
1125-1175	0,21	0,23																														
1175-1225	0,21	0,25																														
Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ																														
790-850	-0,11	-0,1																														
1125-1175	-0,11	-0,13																														
1175-1225	-0,14	-0,15																														
<p>Деформационные колебания связей C-H в алкеноподобных элементах. Валентные колебания ароматического кольца. Пульсационные колебания углеродного скелета.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Волновое число (см⁻¹)</th> <th>СБ</th> <th>ДСБ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>790-850</td> <td>0,43</td> <td>0,44</td> </tr> <tr> <td>1250-1310</td> <td>0,34</td> <td>0,41</td> </tr> <tr> <td>1440-1525</td> <td>0,28</td> <td>0,39</td> </tr> <tr> <td>1575-1660</td> <td>0,26</td> <td>0,38</td> </tr> </tbody> </table>	Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ	790-850	0,43	0,44	1250-1310	0,34	0,41	1440-1525	0,28	0,39	1575-1660	0,26	0,38	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Волновое число (см⁻¹)</th> <th>СБ</th> <th>ДСБ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>790-850</td> <td>-0,16</td> <td>0,09</td> </tr> <tr> <td>1250-1310</td> <td>-0,18</td> <td>0,04</td> </tr> <tr> <td>1440-1525</td> <td>-0,2</td> <td>0,04</td> </tr> <tr> <td>1575-1660</td> <td>-0,33</td> <td>0,04</td> </tr> </tbody> </table>	Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ	790-850	-0,16	0,09	1250-1310	-0,18	0,04	1440-1525	-0,2	0,04	1575-1660	-0,33	0,04
Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ																														
790-850	0,43	0,44																														
1250-1310	0,34	0,41																														
1440-1525	0,28	0,39																														
1575-1660	0,26	0,38																														
Волновое число (см⁻¹)	СБ	ДСБ																														
790-850	-0,16	0,09																														
1250-1310	-0,18	0,04																														
1440-1525	-0,2	0,04																														
1575-1660	-0,33	0,04																														

§ 4.4. Выводы главы IV

Проведено моделирование и вибранный анализ полос тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции замещенных соединений ДФБ1, ДФБ2, ДФБ3 и ДФГ1. Для каждого соединения найдены характеристические полосы, их частоты, интегральные интенсивности и параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействий.

С применением диаграмм проведен сравнительный анализ параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий для ДФБ с интерпретацией близких по значению частот замещенных соединений ДФБ1, ДФБ2 и ДФБ3; для ДФГ с его замещенным ДФГ1; для СБ с близким ему по структуре ДСБ. Доказано, что к исследуемым в главе группам молекул для описания фундаментальных полос применим фрагментарный подход.

Сделан вывод, что введение в каждое фенильное кольцо по одному заместителю противоположной природы (донора и акцептора) приводит к повышению внутренней энергии молекулы и улучшает симметрию спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции. Материалы, вошедшие в данную главу, опубликованы в работах [118,150,151].

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВНУТРИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЛЯ КЕТОНОВ

§ 5.1. Определение вибронных параметров из спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции кетонов

Измерение времен жизни возбужденного состояния (τ) кросс-сопряженных δ -диметиламинокетонов методом однофотонного счета дало следующие значения для соединения К1: $\tau=1,1\pm 0,1$ нс и для соединения К2: $\tau=2,2\pm 0,1$ нс [62,152-154]. Эти результаты были получены из спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, снятых при 77 и 4,2 К в матрицах Шпольского. На основании данных кинетических измерений можно утверждать, что излучающих ассоциатов и конформеров в растворах нет, а спектры принадлежат исключительно молекулам исследуемых соединений.

Тонкоструктурные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции кросс-сопряженных δ -диметиламинокетонов (рис. 5.1, 5.2 – верхние спектры) получены при температуре 4,2 К в растворе н-октана при концентрациях $C=3\times 10^{-6}$ (К1) моль/л и $C=5\times 10^{-5}$ (К2) моль/л. Указанные растворители и их концентрация обеспечивают максимально разрешенные спектры. В спектрах всех соединений тонкая структура проявляется на интенсивном сплошном фоне.

На основе экспериментальных спектров по методике Осадько были рассчитаны серии вибронных полос (рис. 5.1, 5.2 – нижние спектры), которые затем были использованы при расчете вибронных параметров. Так как для близко расположенных полос положение максимума интенсивности полосы отклоняется от истинного, в расчетном спектре вводится соответствующая поправка на расположение максимума каждой полосы.

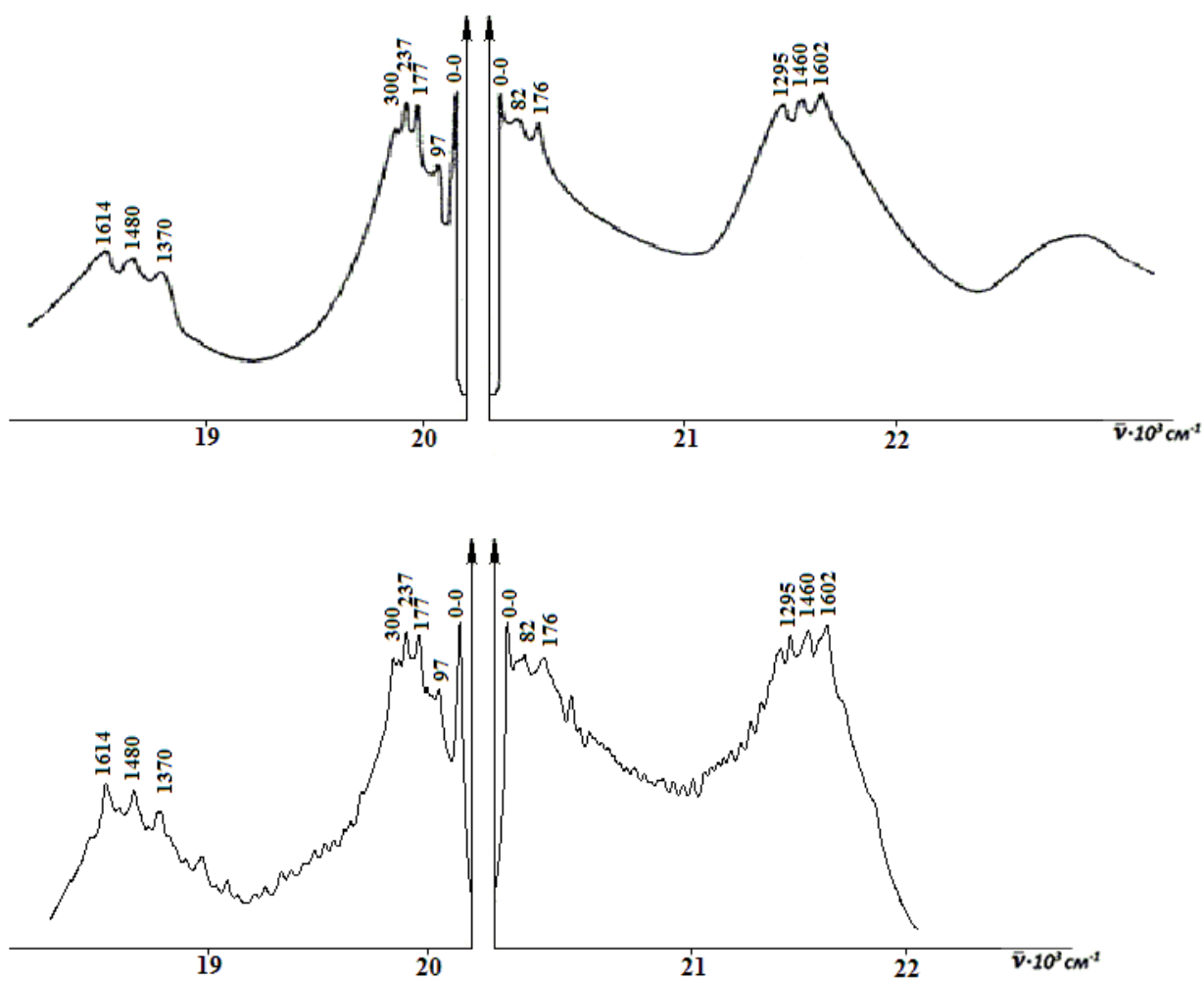


Рисунок 5.1. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{возб}} = 460 \text{ нм}$) и возбуждения флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{рег}} = 540 \text{ нм}$) соединения KI в октане, концентрация 3×10^{-6} моль/л, при 4,2 К [154].

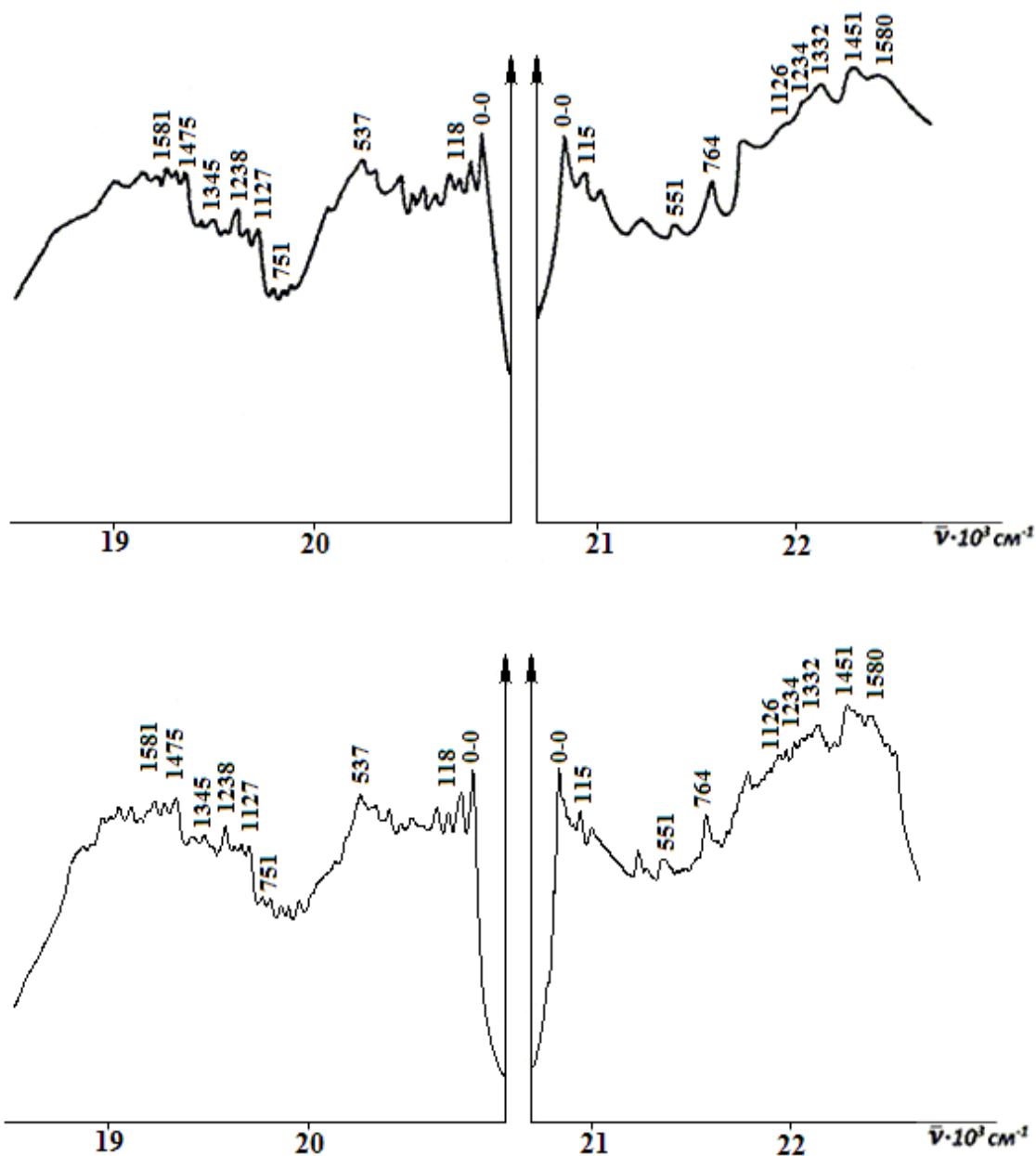


Рисунок 5.2. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{возб}} = 455$ нм) и возбуждения флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{рег}} = 520$ нм) соединения К2 в октане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К [154].

Чтобы моделированные и экспериментальные спектры совпали, был осуществлен подбор параметров (табл. 5.1). Малый ($\ll 1$) параметр Дебая-Валлера η для К1 и К2 (0,37 и 0,3 соответственно) подтверждает, что фон, на котором проявляются вибронные пики, обусловлен не неоднородным уширением, а интенсивными и широкими фоновыми крыльями, что указывает на сильное

электрон-фононное взаимодействие в замороженной матрице. Чтобы объяснить появление в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции δ -диметиламинокетонов полос, описывающих только полиеновую цепочку с –N(CH₃)₂ группой (R₁), сравнивались параметры Дебая-Валлера кетонов. Меньший параметр Дебая-Валлера кетона K2 указывает на большее электрон-фононное взаимодействие молекулы кетона с матрицей растворителя, а это значит, что цикл с двумя двойными связями и гетероатомом в кольце (R₂) кетона K1 будет проявлен слабо.

В приложении (таблицы 9 и 10) приведены результаты вибронного анализа спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, а именно: определенные при моделировании интегральные интенсивности вибронных полос. В рамках используемой методики разделить однородное и неоднородное уширение спектров по экспериментальным данным не представляется возможным, поэтому все параметры определены с учетом неоднородного уширения.

Таблица 5.1. Оптимизированные параметры для моделирования спектров.

Соединение	$\nu_{\text{оо фл}}$	$\nu_{\text{оо погл}}$	τ , нс	Моделирование		
				$\Gamma_{\text{БФЛ}}$	$\Gamma_{\text{ФК}}$	η
K1	28082	27904	1.1±0.1	17	136	0.37
K2	25944	25981	2.2±0.1	20	240	0.3

Параметры FC- и НТ-взаимодействий, приведенные в приложении таблицах 9 и 10, были получены для соединений K1 и K2 в интервале вибронных полос 82-1614 см⁻¹ и 115-1581 см⁻¹ соответственно. Параметры взаимодействий FC и НТ были определены для 10 характеристических частот K1 и 11 характеристических частот K2. Величины параметров FC и НТ для всех характеристических колебаний не равны нулю и, в соответствии с расчетами, в большинстве случаев FC-параметр больше НТ-параметра. Исключение составляет полоса 404 (421) см⁻¹ соединения K2, являющаяся полносимметричной. Для соединения K1 найдена 21 вибронная линия, а для соединения K2 – 20 вибронных

линий. (см. приложение, таблицы 9 и 10). Интегральные интенсивности полос, рассчитанные по полученным параметрам и соответствующие комбинациям и обертонам частот нормальных колебаний, и интенсивности полос самих нормальных колебаний, полученных из моделированных спектров, хорошо согласуются.

Максимальная интенсивность в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции зарегистрирована у K1 на полосе ν_{10} , а у K2 – на полосе ν_8 . Второй самой сильной линией в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции K1 является ν_8 , а у K2 – ν_9 . Деформация молекул на этих частотах может быть охарактеризована в основном, как деформационные колебания C–H связей в бензольном кольце, а также как валентные колебания связей C=C в полиеновом мостике (для полосы ν_{10} соединения K1). Следует уточнить, что высокоинтенсивные полосы ν_1 , ν_4 соединения K1 не были рассмотрены, поскольку не имеют сопряженной полосы в спектре флуоресценции (возбуждения).

Рассчитанные интенсивности вибронных полос соединения K1, соответствующие обертонам частот (160) см^{-1} , (206) см^{-1} , 410 см^{-1} , 450 см^{-1} , 1550 см^{-1} , (1626) см^{-1} , 1690 см^{-1} и (1818) см^{-1} оказались очень малы. Для спектров соединения K2 такими полосами оказались (208) см^{-1} , 248 см^{-1} , 300 см^{-1} , 670 см^{-1} , 720 см^{-1} и 1273 см^{-1} . В скобках приведены значения частот в спектре возбуждения флуоресценции. Полос, близких по величине к интенсивности полосы 0-0, в спектрах обоих кетонов нет.

На основании того, что рассчитанные и экспериментально полученные спектры практически совпали сделан вывод, что вибронные линии проявляются на интенсивном фоне, который обусловлен наложением фононных крыльев этих линий. Нарушение зеркальной симметрии в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции двух рассматриваемых кросс-сопряженных кетонов может быть объяснено наличием одновременно FC и HT взаимодействия, причем

спектры могут быть описаны в рамках адиабатического гармонического приближения.

§ 5.2. Анализ влияния геометрии кросс-сопряженных кетонов на вибронные параметры

Оба δ -диметиламинокетона (K1 и K2) и замещенный дифенилбутadiен (ДФБЗ) являются молекулами с симметрией C_1 . В применяемой теоретической модели для молекул с симметрией C_1 можно получить точные значения только FC параметров. Параметры НТ-взаимодействия вычисляются как модуль проекций векторов дипольного момента, обусловленных НТ-взаимодействием, на направления векторов дипольного момента, обусловленных FC-взаимодействием [103,116,123,133].

Для интерпретации характеристических колебаний в изучаемых молекулах использована методика, разработанная и опробованная при анализе вибронных спектров дифенилполиенов в главах 3 и 4. Суть этой методики состоит в том, что спектральные данные группируются по частотам, соответствующих характеристических полос с указанием характера колебаний (табл. 5.2). На основании данных таблицы 5.2, а также таблиц 9 и 10 (см. приложение) составлены диаграммы, показывающие изменения параметров FC и НТ для каждого набора характеристических полос. Параметры сгруппированы по функциональным группам исследуемых соединений (табл. 5.3).

Таблица 5.2. Интерпретация колебаний по основным частотам спектров флуоресценции (возбуждения флуоресценции) молекул K1, K2 и ДФБЗ.

Соединение	ДФБЗ	K1	K2	Интерпретация колебаний
Положение полосы $\nu_{0,0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0,0}$), см^{-1}	223 (227)	177 (176)	172 (169)	Изгиб по $C_c=C_c-C_{ph}$ связи
Параметр FC $\alpha/2$	0,40	0,46	0,39	
Параметр НТ α	0,00	-0,11	-0,07	
Положение полосы $\nu_{0,0}-\nu_i$ ($\nu_i-\nu_{0,0}$), см^{-1}	735 (750)		751 (764)	Внеплоскостные деформационные колебания C-H монозамещенных ароматических элементов
Параметр FC $\alpha/2$	0,36		0,38	

Соединение	ДФБЗ	K1	K2	Интерпретация колебаний
Параметр НТ α	0,03		0,15	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$	860 (860)	815 (804)	751 (764)	Неплоские деформационные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах, тризамещение при двойной связи
Параметр FCa/2	0,22	0,35	0,38	
Параметр НТ α	0,12	0,03	0,15	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$	860 (860)	815 (804)	859 (859)	Внеплоскостные деформационные колебания связей С-Н в 1,4-замещенных бензольных элементах
Параметр FCa/2	0,22	0,35	0,23	
Параметр НТ α	0,12	0,03	0,13	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$	985 (985)		1009 (1009)	Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в 1,4-замещенных бензольных элементах
Параметр FCa/2	0,39		0,26	
Параметр НТ α	-0,06		0,16	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$	1181 (1181)	1176 (1161)	1167 (1161)	Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в монозамещенных бензольных элементах
Параметр FCa/2	0,32	0,44	0,49	
Параметр НТ α	-0,12	0,08	-0,01	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$	1307 (1304)	1300 (1295)	1345 (1332)	Деформационные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах и связей N-H в элементах типа ароматических третичных аминов
Параметр FCa/2	0,44	0,42	0,43	
Параметр НТ α	-0,18	0,16	0,02	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$	1486 (1486)	1450 (1460)	1475 (1476)	Валентные колебания ароматического кольца, пульсационные колебания углеродного скелета
Параметр FCa/2	0,39	0,41	0,48	
Параметр НТ α	-0,16	0,12	-0,03	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$	1544 (1541)	1550 (1550)	1537 (1537)	Проявление связи С-N в цикле, проявление арильных нитросоединений R-NO ₂
Параметр FCa/2	0,50	0,19	0,29	
Параметр НТ α	-0,10	-0,09	-0,19	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$		1614 (1602)	1581 (1580)	Валентные колебания связей С=C, сопряженных с С=О и в кетонах енольной формы -CO-C=C-OH
Параметр FCa/2		0,53	0,48	
Параметр НТ α		0,06	-0,03	
Положение полосы $\nu_{0-0}-\nu_i (\nu_i-\nu_{0-0}), \text{ см}^{-1}$		1690 (1690)	1703 (1716)	Валентные колебания связей С=О в $\alpha\beta$ -непредельных кетонах типа С=C-CO, в сопряженных полиеновых связях С=C-C=C- и в первичных амидах N-C=O
Параметр FCa/2		0,17	0,52	
Параметр НТ α		-0,07	0,03	

Таблица 5.3. Диаграммы колебаний для ДФБЗ, К1 и К2 параметров Франка-Кондона и Герцберг-Теллера [155,156].

Интерпретация колебаний	Колебания для характеристических полос параметра Франка-Кондона при увеличении звеньев в полиеновом мостике	Колебания для характеристических полос параметра Герцберг-Теллера при увеличении звеньев в полиеновом мостике																																								
Плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания С-Н связей замещенных ароматических элементов при двойной связи.	<table border="1"> <caption>DFBZ, K1, K2 parameters for C-H stretching</caption> <thead> <tr> <th>Band (cm⁻¹)</th> <th>DFБЗ</th> <th>K1</th> <th>K2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>730-770</td> <td>0,36</td> <td>0,35</td> <td>0,38</td> </tr> <tr> <td>790-850</td> <td>0,32</td> <td>0,35</td> <td>0,38</td> </tr> <tr> <td>800-860</td> <td>0,22</td> <td>0,35</td> <td>0,23</td> </tr> <tr> <td>1125-1175</td> <td>0,32</td> <td>0,44</td> <td>0,49</td> </tr> </tbody> </table>	Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2	730-770	0,36	0,35	0,38	790-850	0,32	0,35	0,38	800-860	0,22	0,35	0,23	1125-1175	0,32	0,44	0,49	<table border="1"> <caption>DFBZ, K1, K2 parameters for C-H stretching (HT)</caption> <thead> <tr> <th>Band (cm⁻¹)</th> <th>DFБЗ</th> <th>K1</th> <th>K2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>730-770</td> <td>0,03</td> <td>0,03</td> <td>0,15</td> </tr> <tr> <td>790-850</td> <td>0,12</td> <td>0,03</td> <td>0,15</td> </tr> <tr> <td>800-860</td> <td>0,12</td> <td>0,03</td> <td>0,13</td> </tr> <tr> <td>1125-1175</td> <td>0,12</td> <td>0,08</td> <td>-0,01</td> </tr> </tbody> </table>	Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2	730-770	0,03	0,03	0,15	790-850	0,12	0,03	0,15	800-860	0,12	0,03	0,13	1125-1175	0,12	0,08	-0,01
Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2																																							
730-770	0,36	0,35	0,38																																							
790-850	0,32	0,35	0,38																																							
800-860	0,22	0,35	0,23																																							
1125-1175	0,32	0,44	0,49																																							
Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2																																							
730-770	0,03	0,03	0,15																																							
790-850	0,12	0,03	0,15																																							
800-860	0,12	0,03	0,13																																							
1125-1175	0,12	0,08	-0,01																																							
Деформационные колебания связей N-H, проявление связи С-Н в цикле, проявление арильных нитросоединений R-NO ₂ . Валентные колебания связей С=C, сопряженных с С=О.	<table border="1"> <caption>DFBZ, K1, K2 parameters for N-H and C=C</caption> <thead> <tr> <th>Band (cm⁻¹)</th> <th>DFБЗ</th> <th>K1</th> <th>K2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1290-1360</td> <td>0,44</td> <td>0,42</td> <td>0,43</td> </tr> <tr> <td>1480-1560</td> <td>0,5</td> <td>0,19</td> <td>0,29</td> </tr> <tr> <td>1580-1640</td> <td>0,44</td> <td>0,53</td> <td>0,48</td> </tr> <tr> <td>1660-1705</td> <td>0,44</td> <td>0,17</td> <td>0,52</td> </tr> </tbody> </table>	Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2	1290-1360	0,44	0,42	0,43	1480-1560	0,5	0,19	0,29	1580-1640	0,44	0,53	0,48	1660-1705	0,44	0,17	0,52	<table border="1"> <caption>DFBZ, K1, K2 parameters for N-H and C=C (HT)</caption> <thead> <tr> <th>Band (cm⁻¹)</th> <th>DFБЗ</th> <th>K1</th> <th>K2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1290-1360</td> <td>0,18</td> <td>0,16</td> <td>0,03</td> </tr> <tr> <td>1480-1560</td> <td>-0,1</td> <td>-0,09</td> <td>-0,19</td> </tr> <tr> <td>1580-1640</td> <td>0,18</td> <td>0,07</td> <td>-0,03</td> </tr> <tr> <td>1660-1705</td> <td>0,18</td> <td>0,06</td> <td>0,02</td> </tr> </tbody> </table>	Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2	1290-1360	0,18	0,16	0,03	1480-1560	-0,1	-0,09	-0,19	1580-1640	0,18	0,07	-0,03	1660-1705	0,18	0,06	0,02
Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2																																							
1290-1360	0,44	0,42	0,43																																							
1480-1560	0,5	0,19	0,29																																							
1580-1640	0,44	0,53	0,48																																							
1660-1705	0,44	0,17	0,52																																							
Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2																																							
1290-1360	0,18	0,16	0,03																																							
1480-1560	-0,1	-0,09	-0,19																																							
1580-1640	0,18	0,07	-0,03																																							
1660-1705	0,18	0,06	0,02																																							
Изгиб по Се=Ce-Sph связи. Валентные колебания ароматического кольца, пульсационные колебания углеродного скелета.	<table border="1"> <caption>DFBZ, K1, K2 parameters for ring and skeletal</caption> <thead> <tr> <th>Band (cm⁻¹)</th> <th>DFБЗ</th> <th>K1</th> <th>K2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>150-250</td> <td>0,4</td> <td>0,46</td> <td>0,39</td> </tr> <tr> <td>1000-1070</td> <td>0,39</td> <td>0,41</td> <td>0,26</td> </tr> <tr> <td>1440-1525</td> <td>0,39</td> <td>0,41</td> <td>0,48</td> </tr> </tbody> </table>	Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2	150-250	0,4	0,46	0,39	1000-1070	0,39	0,41	0,26	1440-1525	0,39	0,41	0,48	<table border="1"> <caption>DFBZ, K1, K2 parameters for ring and skeletal (HT)</caption> <thead> <tr> <th>Band (cm⁻¹)</th> <th>DFБЗ</th> <th>K1</th> <th>K2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>150-250</td> <td>0,06</td> <td>-0,11</td> <td>-0,07</td> </tr> <tr> <td>1000-1070</td> <td>0,06</td> <td>-0,11</td> <td>0,16</td> </tr> <tr> <td>1440-1525</td> <td>0,16</td> <td>0,12</td> <td>-0,03</td> </tr> </tbody> </table>	Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2	150-250	0,06	-0,11	-0,07	1000-1070	0,06	-0,11	0,16	1440-1525	0,16	0,12	-0,03								
Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2																																							
150-250	0,4	0,46	0,39																																							
1000-1070	0,39	0,41	0,26																																							
1440-1525	0,39	0,41	0,48																																							
Band (cm⁻¹)	DFБЗ	K1	K2																																							
150-250	0,06	-0,11	-0,07																																							
1000-1070	0,06	-0,11	0,16																																							
1440-1525	0,16	0,12	-0,03																																							

В диапазоне частот 1300-1700 см⁻¹ проявляются частоты, отвечающие проявлению карбонильных С=О групп и С-N связей, а особенно сильно проявляется нарушение зеркальной симметрии спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции для молекул кросс-кетонв К1 и К2.

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединения К1 имеют более размытые вибронные полосы по сравнению со спектрами соединения К2 по причине наличия в соединении К1 двух сильных доноров – $N(CH_3)_2$ (R_1). Пятичленный цикл с гетероатомом в кольце (R_2) влияет на молекулярные орбитали полиенового фрагмента в меньшей степени, чем R_1 , и является более слабым донором, что находит отражение в росте интенсивностей полос в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединения К2, отвечающих за изгиб полиенового мостика (рис. 5.1, 5.2). Это также подтверждается понижением НТ-параметра, отвечающего дипольному моменту молекулы К2 на полосах $1450-1475\text{ см}^{-1}$ и $172-177\text{ см}^{-1}$.

Полосы в интервале $500-900\text{ см}^{-1}$ характерны для проявления группы пиррола. Наличие их только в соединении К2 позволяет нам утверждать, что мы видим проявление в спектре радикала R_2 . С другой стороны, присутствие в соединении К1 двух групп $N(CH_3)_2$, приводит к увеличению в соединении К1 интенсивности полосы $1370-1450\text{ см}^{-1}$.

В соединении К1 три полосы, отвечающие за проявление полиенового мостика, 1614 (1602) см^{-1} , 1626 см^{-1} , 1818 см^{-1} , из которых одна высокоинтенсивная, а в соединении К2 – это одна низкоинтенсивная полоса 1009 см^{-1} .

Частота карбонильной группы возбуждения флуоресценции является характеристической. В К1 это полоса 1614 (1602) см^{-1} и 1690 (1690) см^{-1} , а в К2 – 1581 (1580) см^{-1} и 1703 (1716) см^{-1} (см. приложение, табл. 9-10).

Сопряжение карбонильной группы со связью $C=C$ приводит к уменьшению частоты полосы колебаний группы $C=O$. Сопряжение карбонильной группы с пятичленным циклом приводит к увеличению частоты полосы колебаний группы $C=O$.

Ряд особенностей, проявляющихся в исследуемых кетонах, обозначаются при рассмотрении выделенных в таблицу 5.2 характеристических полос и соответствующих им внутри- и межмолекулярных вибронных параметров.

Относительно значений параметров внутримолекулярного взаимодействия для соединения К1 аналогичные параметры соединения К2 меньше на полосах 172 см^{-1} , 859 см^{-1} , 1581 см^{-1} и значительно больше на полосах 1537 см^{-1} и 1703 см^{-1} . В соединении К1, два сильных донора $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ расположены на равных расстояниях от кетонной группы, что приводит к равномерному распределению электронной плотности в молекуле К1. В молекуле К2 по отношению к кетонной группе заместители разные, и это может продуцировать слабые заряды, превращая молекулу в диполь. Поэтому для параметров межмолекулярного взаимодействия характерно сильное увеличение значений соединения К2 на полосах 751 см^{-1} , 859 см^{-1} , 1537 см^{-1} и уменьшение значений параметров на полосах 172 см^{-1} , 1167 см^{-1} , 1345 см^{-1} , 1475 см^{-1} (табл. 5.2-5.3) по сравнению с соединением К1.

Рассмотрим динамику вибронных параметров. В области частот $730\text{--}700\text{ см}^{-1}$, $790\text{--}850\text{ см}^{-1}$ и $1125\text{--}1175\text{ см}^{-1}$ можно отметить, что НТ-параметры соединения К1 значительно меньше параметров соединений К2 иДФБЗ, которые между собой примерно равны, в то время как параметры FC стабильно растут, достигая максимума для соединения К2. В области частот $1290\text{--}1360\text{ см}^{-1}$, $1480\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ и $1580\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ параметры FC практически одинаковы для всех исследуемых соединений, а параметры НТ наибольшие у соединенияДФБЗ и наименьшие у соединения К2. Провал значений параметра FC на полосе $1480\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ соединения К1 можно объяснить уменьшением количества ароматических колец в соединении по сравнению с другими исследуемыми соединениями.

Валентные колебания атомов ароматического кольца проявляются в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединений К1 и К2 как структурный элемент с вполне конкретной частотой, что позволяет рассматривать фенильное кольцо как единое целое. Стабильные значения параметров FC и НТ показывают полосы $150\text{--}100\text{ см}^{-1}$ и $1440\text{--}1525\text{ см}^{-1}$, определяющие колебания углеродного скелета молекул в целом и $\text{C}=\text{C}$ связей (табл. 5.3).

Для соединений K1 и K2 рост значений параметра FC на полосе 1450 см^{-1} , по сравнению с параметрами для соединения ДФБЗ на той же частоте, объясняется тем, что в этом диапазоне частот у кетонов проявляется полоса, отвечающая за группу –ОН. В этом же диапазоне частот проявляется полоса, ответственная за валентные колебания ароматического кольца. Это приводит к усилению обеих полос.

Падение параметров межмолекулярного взаимодействия и одновременный сильный рост параметров внутримолекулярного взаимодействия на полосе $815\text{ (}804\text{)}\text{ см}^{-1}$ спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции соединения K1, обусловлено наличием двух сильных доноров $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, расположенных на равных расстояниях от кетонной группы, что приводит к равномерному распределению электронной плотности в молекуле K1.

Значение параметров FC на полосе $170\text{--}250\text{ см}^{-1}$ для исследуемых соединений различно и соответствует изменению длины полиеновой цепочки сравниваемых молекул. Так, самое большое значение параметра FC у соединения K1, имеющего наиболее длинную полиеновую цепочку, а у соединений K2 и ДФБЗ параметры FC практически равны. Присутствие элементов, затрудняющих деформацию полиеновой цепи подтверждает рост параметра НТ на полосе $170\text{--}250\text{ см}^{-1}$. Функцию такого элемента выполняет ароматическое кольцо и $\text{C}=\text{O}$ группа у кетонов.

На полосе $1160\text{--}1190\text{ см}^{-1}$ происходят скручивания по $\text{C}\text{--}\text{H}$ связи в структурном фрагменте $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, это приводит к увеличению параметра FC в соединении K1. В соединении K2 замена $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ на пятичленный цикл с гетероатомом в кольце приводит к еще большему росту параметра FC.

Наложение сразу нескольких полос в диапазоне частот $1530\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ приводит к большой разнице в вибронных параметрах. В частности, для соединения ДФБЗ это полоса с максимальным параметром FC, определяющая проявление связи $\text{C}\text{--}\text{N}$ и валентные колебания внутри ароматических колец. В соединении K2 на этой полосе проявляются колебания пиррольного кольца и двух

C-N связей, поэтому параметр ν_{CS} меньше, чем в соединении ДФБЗ. Самое маленькое значение параметра у соединения К1, где на полосе проявляются только колебания C-N связей.

Частота группы C=O заметно снижена из-за включение молекулы кетона в комплексные ассоциаты через образование водородных связей (см. табл. 5.3). На положение полосы в диапазоне 1500-1760 cm^{-1} влияет сопряжение с ароматическими кольцами и кратными. Дипольный момент молекулы уменьшается из-за внедрения заместителей (R_1 и R_2), что приводит к уменьшению параметров межмолекулярного взаимодействия (табл. 5.3).

§ 5.3. Выводы главы V

Проведено моделирование и вибранный анализ полос тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции замещенных соединений кросс-сопряженных кетонов К1 и К2. Для каждого соединения найдены характеристические полосы, их частоты, интегральные интенсивности и параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействий.

С применением диаграмм проведен сравнительный анализ параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий для ДФБЗ с интерпретацией близких по значению частот соединений К1 и К2.

Показано, что параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействия, вычисленные на основе анализа интенсивностей характеристических полос спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции демонстрируют высокую степень переносимости внутри одного гомологического ряда (на примере кетонов). Таким образом, доказана возможность применения фрагментарного подхода для описания фундаментальных полос для моделирования и расчетов возбужденных состояний сложных π -сопряженных молекул разных гомологических рядов. Материалы, вошедшие в данную главу, опубликованы в работах [117,155,156].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы структуры электронно-колебательных спектров возбужденных состояний цепочечных молекул 11 соединений с π -сопряжением цепочечной структуры: дифенилполиены с числом двойных связей от 1 до 4, замещенные дифенилполиены и кросс-сопряженные кетоны.

Основные результаты и выводы:

1. Рассчитаны вибронные параметры тонкоструктурных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции π -сопряженных молекул на примере дифенилполиенов и кетонов.

2. Разработан алгоритм (диаграммы) сравнения вибронных линий, указывающих на проявление в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции определенных структурных элементов разных π -сопряженных молекул.

3. Количественные характеристики внутри- и межмолекулярного взаимодействий, полученные на основе анализа интегральных интенсивностей характеристических полос спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции демонстрируют высокую степень переносимости внутри одного гомологического ряда.

4. Установлено, что введение в каждое фенильное кольцо по одному заместителю противоположной природы (донора и акцептора) приводит к повышению внутренней энергии молекулы и тем самым способствует повышению симметрии спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции в ряду молекул дифенилполиенов.

5. Доказана возможность применения фрагментарного подхода для описания фундаментальных полос для моделирования и расчетов возбужденных состояний сложных π -сопряженных молекул разных гомологических рядов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

СБ – стильбен

ДФБ – дифенилбутадиен

ДФГ – дифенлгексатриен

ДФО – дифенилоктатетраен

ДСБ – дистерилбензол

ФК – фононное крыло

БФЛ – бесфононная линия

ПС колебание – полносимметричное колебание

НПС колебание – неполносимметричное колебание

ФС – Франк-Кондон

НТ – Герцберг-Теллер

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи в ведущих научных журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Компанеец, В.В. Проявление внутримолекулярных вибронных взаимодействий в тонкоструктурных спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции полиеновых δ -диметиламинокетонов / И.А. Васильева, В.В. Компанеец, Ж.А. Красная, З.А. Чижикова // Оптический журнал. – 2011. – т.78. – с. 3-8 (Главы 2, 5).

2. Компанеец, В.В. Сравнительный анализ внутримолекулярных взаимодействий в молекулах двух стерилбензолов: транс-стильбена и 1,4-дистирилбензола / И.А. Васильева, В.В. Компанеец // Оптика и спектроскопия. – 2013. – т.114. – №1. – с. 65-71 (Главы 2, 4).

3. Компанеец, В.В. Количественный анализ внутримолекулярных взаимодействий все-транс- α,ω -дифенилполиенов с числом двойных связей от 1 до 4 / И.А. Васильева, В.В. Компанеец // Оптика и спектроскопия. – 2013. – т.115. – №4. – с. 563-571 (Главы 2, 3).

4. Компанеец, В.В. Влияние длины полиеновой цепи на параметры внутри и межмолекулярных взаимодействий все-транс дифенилполиенов / И.А. Васильева, В.В. Компанеец // Известия РАН, Серия физическая. – 2016. – т.80. – №7. – с. 927-933 (Глава 3).

5. Компанеец, В.В. Влияние концевых заместителей дифенилбутадиена на параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействия / И.А. Васильева, В.В. Компанеец // Оптика и спектроскопия. – 2017. – т.122. – №4. – с. 635-644 (Глава 4).

6. Компанеец, В.В. Влияние природы заместителя на параметры внутри и межмолекулярного взаимодействия в молекулах кросс-сопряженных кетонов / И.А. Васильева, В.В. Компанеец // Оптика и спектроскопия. – 2017. – т.123. – №8. – с. 232-241 (Глава 5).

7. Kompaneec, V.V. Analysis of the parameters of Franck–Condon and Herzberg–Teller interactions the molecules of substituted diphenylbutadienes / V.V. Kompaneec, I.A. Vasilieva // EPJ Web of Conferences. – 2017. – v.132. – 02011 (Глава 4).

8. Kompaneec, V.V. Analysis of vibronic interactions in the molecules of cross-conjugated ketones / V.V. Kompaneec, I.A. Vasilieva // EPJ Web of Conferences – 2017. – v.132. – 03005 (Глава 5).

Статьи в журналах и тезисы докладов:

1. Компанеец, В.В. Количественный анализ электронно-колебательных взаимодействий в сопряженных тонкоструктурных спектрах двух кетонов / И.А. Васильева, В.В. Компанеец, Ж.А. Красная, З.А. Чижикова // XXIV Съезд по спектроскопии «Молодежная школа по оптике и спектроскопии»: Сборник тезисов. г. Троицк, 28 февраля – 5 марта 2010 г. – Москва: Тривант, 2010: С. 413-414 (Глава 5).

2. Kompaneec, V.V. Evaluation of vibronic interactions in conjugate fluorescence and fluorescence excitation spectra of all-trans stilbene and diphenylbutadiene in rigid matrices / V.V. Kompaneec, I.A. Vasilyeva // Book of Abstracts of XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska «Spectroscopy of Molecules and Crystals», Beregove, Crimea, September 20 – 27, 2011; P. 40 (Главы 2, 3).

3. Компанеец, В.В. Сравнительный анализ внутримолекулярных взаимодействий в молекулах соединений ряда $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ с $n=1-4$ / В.В. Компанеец, И.А. Васильева // XVIII Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»: Сборник тезисов, Краснодар, 2012: С. 203-206 (Главы 2, 3).

4. Kompaneec, V.V. Quantitative Analysis of Intramolecular Interactions from Conjugated Luminescence Spectra of Arylpolyenes / V.V. Kompaneec, I.A. Vasilyeva // Book of Abstracts of the 3-rd international symposium “Molecular photonics»

dedicated to academician A.N. Terenin, Repino, St.Petersburg, June 24-29, 2012; P. 104 (Главы 2, 3).

5. Компанеец, В.В. Сравнительный анализ сопряженных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции двух дифенилгексатриенов / А.Ю. Обвинцев, В.В. Компанеец, И.А. Васильева // XXV Международная научная конференция «Дисперсные системы»: Сборник тезисов, Одесса, 17-21 сентября, 2012; С. 187-188 (Главы 2, 4).

6. Kompaneez, V.V. Quantitative analysis of intramolecular interaction in molecules of arylpolyenes / V.V. Kompaneez, I.A. Vasilyeva // Book of Abstracts of XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of molecules and crystals”, Beregove, Crimea, 2013, P. 104 (Главы 2, 3).

7. Компанеец, В.В. Влияние длины полиеновой цепи на параметры внутри- и межмолекулярных взаимодействий все-транс-дифенилполиенов / В.В. Компанеец, И.А. Васильева // XII Международные чтения по квантовой оптике (IWQO): Сборник тезисов. г. Троицк – Москва: Тривант, Троицк, 2015: С. 927-933 (Глава 3).

8. Компанеец, В.В. Анализ вибронных взаимодействий в молекулах кросс-сопряженных кетонов / В.В. Компанеец, И.А. Васильева // XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. г. Троицк – Москва: Тривант, 2016: С. 206-207 (Глава 5).

9. Компанеец, В.В. Анализ Франк-Кондоновского и Герцберг-Теллеровского взаимодействий в молекулах замещенных дифенилбутадиена / В.В. Компанеец, И.А. Васильева // XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. г. Троицк – Москва: Тривант, 2016: С. 103 (Глава 4).

10. Компанеец, В.В. Влияние одинаковых наборов структурных элементов π -сопряженных молекул на параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействия / В.В. Компанеец, К.Р. Каримуллин, И.А. Васильева // XIII международные чтения по квантовой оптике (IWQO – 2019): Сборник тезисов. г. Владимир, 9 – 14 сентября 2019 г. – Москва: Тривант, 2019, с.277-278 (Глава 3-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yip K.L., Lipari N.O., Duke C.B., Hudson B.S. and Diamond J. The electronic structure of bond-alternating and nonalternant conjugated hydrocarbons: Diphenylpolyenes and azulene // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol. 64. – № 10. – P. 4020.
2. Bredas J.L., Belionne D., Cornil J. et al. Electronic structure of π -conjugated oligomers and polymers: a quantum-chemical approach to transport properties // Synth. Met. – 2002. – V.125. – P.107-116.
3. Баранов В.И., Соловьев А.Н. Теоретический анализ электронно-колебательных спектров 1,8-дифенил-1,3,5,7-октатетраена // Оптика и спектроскопия. 1987. – Т.62. – № 2. P. 346-350.
4. Yee W.A., Horwiltz J.S., Goldbeck R.A., Elnterz C.M., and Kliger D.S. Evidence That the Excited-State Geometry of Diphenylbutadiene Is Nearly Planar // J. Phys. Chem. – 1983. – № 87. P. 380-382.
5. Goldbeck R.A., Twarowski A.J., Russell E.L., Rice J.K., Birge R.R., Switkes E., Kliger D.S. Excited state absorption spectroscopy and state ordering in polyenes. II. α,ω -diphenylpolyenes // J. Chem. Phys. 1982. – Vol. 77. – № 7. – P. 3319-3326.
6. Шпольский Э.В. Проблемы происхождения и структуры квазилинейчатых спектров органических соединений при низких температурах // УФН. – 1962. – т. 77. – С. 321-336.
7. Hutchison G.R., Ratner M.A., Marks T.J. Hopping Transport in Conductive Heterocyclic Oligomers: Reorganization Energies and Substituent Effects // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – V.127. – P. 2339-2350.
8. Jang M., Cai L., Udeani G. O. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes // Science. – 1997. – V. 275. – P. 218-220.
9. Kim S., Ko H., Park J.E. Design, synthesis and discovery of novel trans - stilbene analogues as potent and selective human cytochrome P450 1B1 inhibitors //J. Med. Chem. – 2002. – V. 45. – P. 160-164.

10. Ku K. L., Chang P. S., Cheng Y.A. C. Production of stilbenoids from the callus of arachis hypogaea. A novel source of the anticancer compound piceatannol // *J. Agric. Food Chem.* – 2005. – V. 53. – № 10. – P. 3877-3881.
11. Assensi M, Medina I, Ortega A, et al. Inhibition of cancer growth by resveratrol // *Free radical Biology & Medicine.* – 2002. – V. 33. – № 3. – P. 387-398.
12. Savouret J.F, Quesne M. Resveratrol and cancer: a review // *Biomedicine & Pharmacotherapy.* – 2002. – V. 56. – № 2. – P. 84-87.
13. Matsuda H, Tomohiro N, Hiraba K, et al. Anti-allergic effects of stilbene components from *Rhei undulati Rhizoma* // *Biol. Pharm. Bull.* – 2001. – V. 24. – № 3. – P. 264-267.
14. Pont V., Pezet R. Relation between the chemical structure and the biological activity of hydroxystilbenes against *Botrytis cinerea* // *J. Phytopathol.* – 1990. – V. 130. – № 1. – P. 1-8.
15. Tarbin J.A., Sharman M. Development of stilbene-type estrogenic compounds // *Analytica Chim. Acta.* – 2001. – V. 433. – № 1. – P. 71-79.
16. Ali M.A., Kondo K., Tsuda Y. Synthesis and Nematocidal Activity of Hydroxystilbenes // *Chem. Pharm. Bull.* – 1992. – V. 40. – № 5. – P. 1130-1136.
17. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. – М.: Химия, 1971. – 523 с.
18. Шмурак С.З., Кедров В.В., Классен Н.В., Шахрай О.А. Спектроскопия композитных сцинтилляторов // *ФТТ.* – 2012. – т. 54. – №11. – С. 2131-2140.
19. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: «Химия», 1984.
20. Raskar R., Nii H., Decker B., Hashimoto Y., Summet J., Moore D., Zhao Y., Westhues J., Dietz P., Barnwell J., Nayar Sh., Inami M., Bekaert Ph., Noland M., Branzoi V., Bruns E. Prakash: lighting aware motion capture using photosensing markers and multiplexed illuminators // *ACM Trans. Graph.* – 2007. – Vol. 26. – № 3. – P. 36.

21. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Том VI. – Пер. с англ. под ред. Л. С. Эфроса. Л.: Химия, 1977. – С. 329-419.
22. Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123. – № 6. – P. 2206.
23. Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 384 с. – С. 197-267.
24. Давыдов А. С. Квантовая механика. – 2-ое изд. – М.: Наука, 1973. – 704 с. – С. 347-353.
25. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. – John Willey & Sons. – 2nd edn, 2007.
26. Осадько И.С., Нарушение зеркальной симметрии вибронных спектров поглощения и люминесценции // Опт. и спектр. – 1972. – Т.32. – №2. – С.259-263.
27. Наумов А.В., Наумова Н.Л., Осадько И.С. Спектры люминесценции и поглощения сложных молекул, подверженных конформации // Опт. и спектр. – 2001. – Т. 91. – № 5. – С. 750-7574.
28. Наумова Н.Л., Васильева И.А., Осадько И.С., Наумов А.В. — Исследование вибронного взаимодействия в примесных центрах по сопряженным спектрам поглощения и флуоресценции с плохо разрешенной структурой // Опт. и спектр. – 2005. – Т.98. – №4. – С. 586-594.
29. Dou Y. and Allen R.E. Detailed dynamics of a complex photochemical reaction: cis-trans photoisomerization of stilbene // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 119. – № 10. – P. 658.
30. Минкин В.И. Теория строения молекул. / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов-на-Дону, 1997.
31. Van Walree C.A., van Lenthe J.H., van der Wiel B.C. On the UV spectrum of cross-conjugated 2,3-diphenyl-1,3-butadiene // Chem. Phys. Lett. 2012. – № 528. – P. 29-33.

32. Tavan P. and Schulten K. The $21A_g$ - $11B_u$ energy gap in the polyenes: An extended configuration interaction study // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 10. – №12. P. 5407-5413.
33. Schulten K., Ohmine I., and Karplus M. Correlation effects in the spectra of polyenes // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 64. – № 11. – P. 4422-4441.
34. Aoyagi M., Ohmine I. and Kohler B.E. Frequency Increase of the C=C ν_g Stretch Mode of Polyenes in the $21A_g$ - State: Ab Initio MCSCF Study of Butadiene, Hexatriene, and Octatetraene // *J. Phys. Chem.* – 1990. – № 94. – P. 3922-3926.
35. Nakabayashi T., Okamoto H. and Tasumi M. Pump- And Probe-Wavelength Dependencies of Picosecond Anti-Stokes Raman Spectrum of Trans-Stilbene in the S_1 State // *Laser Chem.* – 1999. – Vol. 19. – P. 75-78.
36. Orlandi G., Gagliardi L., Melandri S., Caminati W. Torsional potential energy surfaces and vibrational levels in trans-Stilbene // *J. Mol. Structure.* – 2002. – № 612. – P. 383-391.
37. El-Gezawy H., Rettig W., Lapouyade R. Solvatochromic Behavior of Donor-Acceptor-Polyenes: Dimethylamino-cyano-diphenylbutadiene // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – № 110. – P. 67-75.
38. Catalán J., de Paz J. L. G. On the photophysics of all-trans polyenes: Hexatriene versus octatetraene // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 124. – № 3. – P. 4306.
39. Rettig W., Dekhtyar M. Merocyanines: polyene-polymethine transition in donor-acceptor-substituted stilbenes and polyenes // *Chemical Physics.* – 2003. – № 293. – P. 75-90.
40. Choi Ch.H. and Kertesz M. Conformational Information from Vibrational Spectra of Styrene, trans-Stilbene, and cis-Stilbene // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – № 101. – P. 3823-3831.
41. Schroeder J., Steinel T., and Troe J. Quantitative Representation of Specific Rate Constants $k(E)$ for the Photoisomerization of Diphenylpolyenes: The Solution of a Longstanding Problem // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – № 106. – P. 5510-5516.

42. Meic Z., Hrenar T., Mitric R. Dependence of Calculated Vibrational Dynamics in trans-Stilbene on the Choice of DFT Functionals // Bull. of the Chemists and Technologists of Macedonia. – 2002. – Vol. 21. – № 2. – P. 161–164.
43. Lin N., Zhao X., Rizzo A. and Luo Y. Vibronic induced one- and two-photon absorption in a charge-transfer stilbene derivate // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 126. – № 24. – P. 4509.
44. Sonoda Y., Goto M., Tsuzuki S., and Tamaoki N. Fluorinated Diphenylpolyenes: Crystal Structures and Emission Properties // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. – № 51. – P. 13441-13451.
45. Biemann L., Braun M., Kleinermanns K. Gas phase infrared spectra and corresponding DFT calculations of α,ω -diphenylpolyenes // J. Mol. Spectr. – 2010. – № 259. – P. 11-15.
46. Xiaonan M., Linyin Y., Xuefei W., Qianjin G., Andong X. Spectral and Intramolecular Charge Transfer Properties in Terminal Donor/Acceptor-Substituted all-trans- α,ω -Diphenylpolyenes and α,ω -Diphenylpolyenes // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – № 13. – P. 17273-17283.
47. Слюсарева Е.А., Томилин Ф.Н., Сизых А.Г., Танкевич Е.Ю., Кузубов А.А., Овчинников С.Г. Влияние галогензамещения на структуру и электронные спектры флуороновых красителей// Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 112. – № 5. – С. 729.
48. Geskin V.M., Lambert Ch., Bredas J.-L. Origin of High Second- and Third-Order Nonlinear Optical Response in Ammonio/Borato Diphenylpolyene Zwitterions: the Remarkable Role of Polarized Aromatic Groups // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – № 125. – P. 15651-15658.
49. Nagano Ya, Ikoma T., Akiyama K., and Tero-Kubota Sh. Symmetry Switching of the Fluorescent Excited State in α,ω -Diphenylpolyenes // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125 – № 46. – P. 14103-14112.

50. Баранов В.И., Грибов Л.М. Расчеты электронно-колебательных спектров многоатомных молекул в франк-кондоновском и герцберг-теллеровском приближениях // Опт. и спектр. – 1979. – Т.47. – № 1. – С. 91-99.

51. Santoro F., Lami A., Improta R. and Barone V. Effective method to compute vibrationally resolved optical spectra of large molecules at finite temperature in the gas phase and in solution // J. Chem. Phys. – 2007. – № 126. P. 184102.

52. Molnar V., Billes F., Tyihak E., Mikosch H. Theoretical study on the vibrational spectra of methoxy- and formyl-dihydroxy-trans-stilbenes and their hydrolytic equilibria // Spectrochimica Acta Part A. – 2008. – № 69. – P. 542-558.

53. Баранов В.И., Соловьев А.Н. Параметрический метод расчета структуры возбужденных состояний и вибронных спектров сложных молекул. Спектры поглощения и флюоресценции перилена // Журн. структурной химии. – 1999. – Т.40. – № 2. – С. 242-250.

54. Saltiel J., Sears Jr. D.F., and Turek A.M. UV Spectrum of the High Energy Conformer of 1,3-Butadiene in the Gas Phase // J. Phys. Chem. A. – 2001. – № 105. – P. 7569-7578.

55. Anderson R.J.M., Holtom G.R., and McClain Wm.M. Two-photon absorptivities of the all trans α,ω -diphenylpolyenes from stilbene to diphenyloctatetraene via three wave mixing // J. Chem. Phys. – 1979 – Vol. 70. – № 9. – P. 4310.

56. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дженжер В.О., Зеленцов Д.Ю. Параметрический метод расчета электронно-колебательных спектров сложных молекул. Дифенилполиены. // Журн. структурной химии. – 1996. – Т.37. – № 6. – С. 1040-1050.

57. Баранов В.И., Соловьев А.Н. Моделирование колебательной структуры вибронных спектров дифенилполиенов с помощью параметрического метода // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т. 101. – №6. – С. 898-907.

58. Баранов В.И., Соловьев А.Н. Моделирование колебательной структуры вибронного спектра и возбужденного состояния динафтилэтилена // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 102. – №4. – С. 541-547.
59. Morris Jr. D. L., Gustafson T. L. Solvent/Solute Interactions Probed by Picosecond Transient Raman Spectroscopy: Vibrational Dynamics and State Ordering in S1 1,4-Diphenyl-1,3-butadiene // J. Phys. Chem. – 1994. – № 98. – P. 6725-6730.
60. Hudson B.S., Ridyard J.N.A., Diamond J. Polyene Spectroscopy. Photoelectron Spectra of the Diphenylpolyenes // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – № 5. – P. 1126-1129.
61. Осадько И.С. Проявление ориентационных колебаний примеси в оптических спектрах примесных органических кристаллов. // Оптика и спектроскопия. – 1972. – Т. 32. – № 2. – С. 259-263.
62. Осадько И.С. Selective Spectroscopy of Single Molecules. Berlin: Springer series in Chemical Physics. – Селективная спектроскопия одиночных молекул. – М.: Физматлит, 2000.
63. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул – М.: Наука, 1984.
64. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул – М.: Наука, 1981.
65. Баранов В.И., Савин Ф.А., Грибов Л.А. Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул – М.: Наука, 1983.
66. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. Adiabatic semi-empirical parametric method for computing electronic-vibrational spectra of complex molecules part 1. Polyenes and diphenylpolyenes // J. Mol. Struct. – 1997. – Vol. 407. – № 2/3. – P. 177-220.
67. Баранов В.И., Соловьев А.Н. Параметрический метод в теории вибронных спектров. Структура стильбена в возбужденном состоянии и спектр флуоресценции // Журн. структурной химии. – 2000. – Т. 41. – № 2. – С. 369.

68. Баранов В.И., Соловьев А.Н. Усовершенствование параметрического метода теории вибронных спектров сложных молекул. // *Опт. и спектр.* – 2001. – Т. 90. – № 2. – С 221.
69. Астахов С.А., Баранов В.И. Моделирование тонкоструктурных электронно-колебательных спектров многоатомных молекул с временным разрешением. Постановка задачи и анализ кинетических уравнений // *Опт. и спектр.* – 2001. – Т. 90. – № 2. – С. 237-245.
70. Баранов В.И., Соловьев А.Н. Моделирование вибронных спектров и возбужденных состояний полиенов с помощью параметрического метода. // *Опт. и спектр.* – 2002. – Т. 93. – №5. – С. 751.
71. Zharkov D. K., Shmelev A. G., Leontyev A. V., Nikiforov V. G., Lobkov V. S. Control of Molecular Dynamics in Benzonitrile and Femtosecond Spectroscopy of the Ultrafast Optical Kerr Effect. // *Bull. of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2018. – Vol. 82. – № 8. – P. 1030-1033.
72. Астахов С.А., Баранов В.И. Моделирование тонкоструктурных электронно-колебательных спектров многоатомных молекул с временным разрешением. Постановка задачи и анализ кинетических уравнений// *Опт. и спектр.* – 2001. – Т. 90. – № 2. – С. 237-245.
73. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул: Теория и методы расчета. – М.: Наука, 1997.
74. Astakhov S.A. and Baranov V.I. Simulation of Time-Resolved Vibronic Spectra and the Possibility of Analyzing Molecules with Similar Spectral Properties // *Optics and Spectroscopy.* – 2002. – Vol. 92. – № 1. – P. 20-26.
75. Tatchen J., Pollak E. Ab initio spectroscopy and photoinduced cooling of the trans-stilbene molecule // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 128. – № 16. – P. 4303.
76. Bublitz G.U. and Boxer S.G. Stark spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Materials Science // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1997. – Vol. 48 – № 2. – P. 213-242.

77. Bublitz G.U., Ortiz R., Marder S.R., and Boxer S.G. Stark Spectroscopy of Donor/Acceptor Substituted Polyenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – № 3. – P. 3365-3376.

78. Itoh T. Fluorescence Spectral Patterns of α,ω -Diphenylpolyenes near the S1 (21Ag) and S2 (11Bu) Level Crossing Point in Solution Fluorescence Spectral Patterns of Diphenylpolyenes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2002. – Vol. 75. – № 1. – P. 1973–1976.

79. Akemann W., Laage D., Plaza P., Martin M.M., Blanchard-Desce M. Photoinduced Intramolecular Charge Transfer in Push-Pull Polyenes: Effects of Solvation, Electron-Donor Group, and Polyenic Chain Length // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – № 112. – P. 358-368.

80. Singh A.K. and Mahalaxmi G.R. Excited State Properties of α,ω -Diphenylpolyenes: Photophysical and Photochemical Studies of Donor–Acceptor Diarylbutadienes // *Photochemistry and Photobiology.* – 2000. – Vol. 71. – № 4. – P. 387-396.

81. Choe J.-I., Park S.J., Cho Ch.-H., Kim Ch.-B., Park Kw.Y. mPW1PW91 Calculated and Experimental UV/IR Spectra of Unsymmetrical trans-Stilbenes // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 31. – № 8. – P. 2175-2179.

82. Bouwman W.G., Jones A.C., Phillips D., Thibodeau P., Friel Ch., Christensen R.L. Fluorescence of gaseous tetraenes and pentaenes // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94. – № 7. – P. 7429-7434.

83. Leopold D.G., Pendley R.D., Roebber J.L., Hemley R.J.; Vaida V., Granville M.F. Direct absorption spectroscopy of jet-cooled polyenes. The $1^1B_u^+ \leftarrow 1^1A_g^-$ transitions of butadienes and hexatrienes // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 81. – № 4. – P. 4210-4217.

84. Hemley R.J., Lasaga A.C., Vaida V., Karplus M. Theoretical analysis of the $1^1B_u^+ ({}^1B_1^+) \leftarrow 1^1A_g^- ({}^1A_1^-)$ transition of trans- and cis-1,3,5-hexatriene // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92. – № 9. – P. 945-954.

85. Yamamoto S., Okuyama K., Mikami N., Ito M. Selective complexation of rotational isomers of p-dimethoxybenzene as studied by electronic spectra in a supersonic jet // Chem. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 125. – P. 1-4.
86. Birks J.B., Birch D.J.S. The fluorescence of diphenyl- and retinol-polyenes // Chem. Phys. Lett. – 1975. – Vol. 31. – № 3. – P. 608-610.
87. Nikitina A.N., Osad'ko I.S., Vasilieva I.A., Yanovskaya L.A. Vibronic and electron-phonon coupling in spectra of substituted polyenes in rigid matrices // Phys. Stat. Sol. (b). – 1983. – Vol. 115. – P. 493-498.
88. Heimbrook L.A., Kohler B.E., Spiglanin T.A. Free jet excitation and emission spectra of diphenylbutadiene // Proc. Natl.Acad.Sci. U.S.A. – 1983. – Vol. 80. – № 14. – P. 4580-4584.
89. Baranov V.I. and Solov'ev A.N. Calculation and interpretation of the absorption and fluorescence spectra of diphenylbutadiene // Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii. – 1987. – Vol. 46. – № 1. – P. 69-74.
90. Kohler B.E., Hudson B.S. Polyene spectroscopy: The lowest energy excited singlet state of diphenyloctatetraene and other linear polyenes // J. Chem. Phys. – 1973. – Vol. 59. – № 9. – P. 4984-5002.
91. Hudson B.S., Kohler B.E. A low-lying weak transition in the polyene α,ω -diphenyloctatetraene // Chem.Phys.Lett. – 1972. – Vol. 14. – №3. – P. 299-304.
92. Hudson B.S., Kohler B.E. Linear Polyene Electronic Structure and Spectroscopy // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1974. – Vol. 437 – № 25. – P. 437-460.
93. Edelson M., Bree A. The geometry of trans-stilbene in the liquid phase // Chem. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 41. – № 5. – P. 562-564.
94. Furuya K., Kawato K., Yokoyama H., Sakamoto A., Tasumi M. Molecular Distortion of trans-Stilbene and the Raman Intensity of the In-Phase CH Out-of-Plane Wag of the Central CH=CH Group // J. Phys. Chem. A. – 2003. – Vol. 107. – № 8. – P. 8251-8258.

95. Leznoff C.C., Hayward R.J. Photocyclization reactions of aryl polyenes. The photocyclization of 1-substitutedphenyl-4-phenyl-1,3-butadienes // *Can. J. Chem.* – 1970. – Vol. 48. – № 1. – P. 1842-1849.
96. Rademacher P., Marzinik A.L., Kowski K., Weiß M.E. Photoelectron Spectra, Electronic Structures, and Conformational Properties of (E)-Stilbene, Styrylthiophenes, and (Thienylethenyl)pyridines // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – № 1. – P. 121-130.
97. Kubicki A.A. Time-resolved emission spectra of stilbene derivatives in various solvents // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 483. – № 4. – P. 268-272.
98. Heimbrook L.A., Kenny J.E., Kohler B.E., Scott G.W. Free-jet fluorescence excitation spectrum of trans, trans-1,3,5,7-octatetraene // *J. Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 75. – № 9. – P. 4338.
99. Saito K., Ikemoto I. Lattice-Dynamical Study of the Abnormally Short Bond-Length in trans-Stilbene Molecules in a Crystal // *Bull. Chem. Soc. Jp.* – 1996. – Vol. 69. – № 4. – P. 909-913.
100. Лазарева Н.Л., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф. Релаксация возбужденных центров окраски в сапфире // *Фундаментальные исследования.* – 2015. – Т.12. – № 2. – С. 2585-2589.
101. Alaverdian I.S., Feofanov A.V., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V. Structure of Charge-Transfer Complexes Formed by Biscrown Stilbene and Dipyriddyethylene Derivatives As Probed by Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – Vol. 107. – № 9. – P. 9542-9546.
102. Saariaho A.-M., Argyropoulos D.S., Jaaskelainen A.-St., Vuorinen T. Development of the partial least squares models for the interpretation of the UV resonance Raman spectra of lignin model compounds // *Vibrational Spectroscopy.* – 2005. – Vol. 37. – № 1. – P. 111–121.
103. Осадько И.С. Исследование электронно-колебательного взаимодействия по структурным оптическим спектрам примесных центров // *УФН.* – 1979. – Т. 128. – С. 31.

104. Osad'ko I.S. Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems edited by V. M. Agranovich and R. M. Hochstrasser. – Amsterdam: North Holland, 1983. – P. 437.

105. Персонов Р.И., Осадько И.С., Годяев Э.Д., Альшиц Е.И. Исследование фононных крыльев и бесфононных линий в спектрах примесных кристаллов парафинов. // ФТТ. – 1971. – Т. 13. – № 9. – С. 2653-2663.

106. Берсукер, И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1986. – 287 с.

107. Brédas J.L.; Silbey R.J. Conjugated polymers: the novel science and technology of highly conducting and nonlinear optically active materials. – Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers, 1991.

108. Pierce B.M., Birge R.R. A Theoretical Study of the Low-Frequency Normal Modes of all-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadiene // J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86. – № 14. – P. 2651-2656.

109. Gustafson T.L., Palmer J.F., Roberts D.M. The structure of S1 diphenylbutadiene: UV resonance Raman and picosecond transient Raman studies // Chem. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 127. – № 5. – P. 505-511.

110. Wilbrand R., Jensen N.-H., Langkilde F.W. Time-resolved resonance raman spectrum of all-trans-diphenylbutadiene in the lowest excited singlet state // Chem. Phys. Lett. – 1984. – Vol. 111. – P.123-126.

111. Tsumura K., Furuya K., Sakamoto A., Tasumi M. Vibrational analysis of trans-stilbene in the excited singlet state by time-dependent density functional theory: Calculations of the Raman, infrared, and fluorescence excitation spectra // Journal of Raman Spectroscopy. – 2008. – Vol. 39. – № 11. – P. 1584-1591.

112. Watanabe H., Okamoto Yu., Furuya K. Vibrational Analysis of trans-Stilbene in the Ground and Excited Singlet Electronic States Revisited // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106. – № 14. – P. 3318-3324.

113. Gagliardi L., Orlandi G., Molina V., Malmqvist P.-A., Roos B. Theoretical Study of the Lowest 1B_u States of trans-Stilbene // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106. – № 32. – P. 7355-7361.

114. Weigel A., Ernsting N.P. Excited Stilbene: Intramolecular Vibrational Redistribution and Solvation Studied by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114. – № 23. – P. 7879-7893.

115. Naumova N.L., Vasil'eva I.A., Osad'ko I.S., Naumov A.N. Evaluation of parameters of intramolecular interaction from absorption and fluorescence spectra of substituted arylpolyene with poor resolved vibrational structure. // Journal of Luminescence. – 2005. – Vol. 111. – P. 37-45.

116. Гастилович Е.А., Михайлова К.В., Шигорин Д.Н. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на вероятности и поляризацию электронно-колебательных переходов // ДАН СССР. – 1981. – № 257. – С. 389.

117. Васильева И.А., Компанец В.В., Красная Ж.А., Чижикова З.А. Проявление внутримолекулярных вибронных взаимодействий в тонкоструктурных спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции полиеновых δ -диметиламинокетонов // Оптический журнал. – 2011. – Т. 78. – С. 3-8.

118. Васильева И.А., Компанец В.В. Сравнительный анализ внутримолекулярных взаимодействий в молекулах двух стерилбензолов: транс-стильбена и 1,4-дистирилбензола // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114. – С. 65-71.

119. Васильева И.А., Компанец В.В. Количественный анализ внутримолекулярных взаимодействий все-транс- α,ω -дифенилполиенов с числом двойных связей от 1 до 4 // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 115. – С. 563-571.

120. Wykes M., Parambil R., Beljonne D., Gierschner J. Vibronic coupling in molecular crystals: A Franck-Condon Herzberg-Teller model of H-aggregate

fluorescence based on quantum chemical cluster calculations // J. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 143. – № 11. – P. 4116.

121. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дженжер И.О. Параметрический полуэмпирический метод в теории электронно-колебательных спектров многоатомных молекул // Журн. структур. химии. – 1996. – Т. 37. – № 3. – С. 419-431.

122. Itoh T. Frank-Condon analysis of the absorption and fluorescence spectra of all-trans- α,ω -diphenylpolyenes with one to seven polyene double bonds. // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123. – № 6. – P. 4302.

123. Аношин А.Н., Валькова Г.А., Гаспилович Е.А. и др. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами. – М.: Наука, 1984.

124. Персонов Р.И., Альшиц Е.И., Быковская Л.А. Возникновение тонкой структуры в спектрах флуоресценции сложных молекул при лазерном возбуждении // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т. 15. – С. 609.

125. Персонов Р.И., Альшиц Е.И., Быковская Л.А., Харламов Б. М. Тонкая структура спектров люминесценции органических молекул при лазерном возбуждении и природа широких спектральных полос твердых растворов // ЖЭТФ. – 1973. – Т. 65. – С. 1825-1836.

126. Шпольский Э.В. Линейные спектры флуоресценции органических соединений и их применения // УФН. – 1960. – Т. 71. – С. 215-242.

127. Шпольский Э.В. Новые данные о природе квазилинейчатых спектров органических соединений // УФН. – 1963. – Т. 80. – С. 255-279.

128. Lakowicz J.R., Kusba J., Gryczynski I., Wiczak W., Szymanski H., Johnson M.L. End-to-end diffusion and distance distributions of flexible donor-acceptor systems observed by intramolecular energy transfer and frequency-domain fluorometry; enhanced resolution by global analysis of externally quenched and nonquenched samples // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95. – № 24. – P. 9654-9660.

129. Wilbrand R., Grossman W.E.L., Killough P.M., Bennett J.E., Hester R.E. Triplet-State Resonance Raman Spectrum of all-trans-Diphenylbutadiene // J. Phys. Chem. – 1984. – Vol. 88. – № 5. – P. 5971-5975

130. Lasaga A.C., Aerni R.J., Karplus M. Photodynamics of polyenes: The effect of electron correlation on potential surfaces // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 73. – № 10. – P. 5230-5243.

131. Mizukami W., Kurashige Yu., Ehara M., T. Yanai, Itoh T. Ab initio study of the excited singlet states of all-trans α,ω -diphenylpolyenes with one to seven polyene double bonds: Simulation of the spectral data within Franck–Condon approximation // J. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 131. – № 17. – P. 4313.

132. Catalan J. The emission of α,ω -diphenylpolyenes: A model involving several molecular structures // Chem. Phys. – 2007. – Vol. 335. – P. 69-78.

133. Hausser K.W., Kuhn R., Smakula A., Hoffer M. Lichtabsorption und Doppelbindung. II. Polyenaldehyde und Polyencarbonsäuren // Z. Phys. Chem. – 1935. – Vol. 29. – P. 371-377.

134. Гастилович Е.А. Электронно-колебательные взаимодействия в возбужденных электронных состояниях сложных молекул // УФН. – 1991. – Т. 161. – № 7. – С. 83-132.

135. Васильева И.А., Нурмухаметов Р.Н., Киселева Н.А. Тонкоструктурная флуоресценция сопряженных молекул цепочечной структуры // Опт. и спектр. – 2005. – Т. 98. – № 5. – С. 820-827.

136. Компанеец В.В., Васильева И.А. Влияние длины полиеновой цепи на параметры внутри- и межмолекулярных взаимодействий все-транс-дифенилполиенов // Известия РАН, Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 7. – С. 927-933.

137. Shorter J. Electronic Effects of Nitro, Nitroso, Amino and Related Groups, in Amino, Nitroso, Nitro and Related Groups (ed S. Patai). – John Wiley & Sons, Ltd, Chichester: UK, 2003.

138. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 334 с.
139. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.
140. Abbotto A., Beverina L., Bradamante S., Facchetti A., Pagani G.A., Bozio R., Ferrante C., Pedron D., Signorini R. Design and synthesis of heterocyclic multi-branched dyes for two-photon absorption // *Synthetic Metals*. – 2003. – Vol. 136. – P. 795-797.
141. Minkin V.I., Osipov O.A., Zhdanov Y.A., Vaughan W.E. Dipole Moments and the Electronic Structure of Organic Compounds // *Physical Methods in Organic Chemistry*. – Boston, MA: Springer, 1970. – P. 191-247.
142. Warshel A. Calculation of vibronic structure of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of trans- and cis- stilbene // *J. Chem. Phys.* – 1975. – Vol. 62. – № 1. – P. 214-221.
143. Gustafson T.L., Roberts D.M., Chernoff D.A. Picosecond transient Raman spectroscopy: The photoisomerization of trans- stilbene // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 79. – № 4. – P. 1559-1564.
144. Marri E., Pannacci D., Galiazzi G., Mazzucato U., Spalletti A. Effect of the Nitrogen Heteroatom on the Excited State Properties of 1,4-Distyrylbenzene // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – Vol. 107. – № 50. – P. 11231-11238.
145. Gierschner J., Mack H.-G., Lürer L., Oelkrug D. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinyls: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – № 19. – P. 8596-8609.
146. Васильева И.А., Компанец В.В., Войтова Н.А. Анализ незеркальности сопряженных тонкоструктурных спектров на примере стибена и 1,4-дистирилбензола. В кн.: Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVII Всероссийской конференции, Краснодар, 18–24 сентября 2011. С. 55-58.

147. Васильева И.А., Войтова Н.А., Нурмухаметов Р.Н. Влияние фторзамещения в этильных звеньях 1,4-дистирилбензола на тонкоструктурные спектры возбуждения и флуоресценции. // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 112. – № 3. – С. 488-497.

148. Васильева И.А., Киселева Н.А., Нурмухаметов Р.Н., Чижикова З.А. Вибронные спектры флуоресценции и возбуждения ди(фенил-оксазолил)бензола и его оксадиазольного аналога // Опт. и спектр. – 2006. – Т. 101. – № 2. – С. 226-233.

149. Васильева И.А., Киселева Н.А., Нурмухаметов Р.Н., Беленький Л.И., Луйкассар С.И. Особенности вибронных спектров флуоресценции аналогов РОРОР с оксадиазольными и фурановым циклами // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 103. – № 4. – С. 597-603.

150. Компанеец В.В., Васильева И.А. Влияние концевых заместителей дифенилбутадиена на параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействия // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 122. – № 4. – С. 635-644.

151. Kompaneetz V.V., Vasilieva I.A. Analysis of the parameters of Franck–Condon and Herzberg–Teller interactions the molecules of substituted diphenylbutadienes // EPJ Web of Conferences. – 2017. – Vol. 132. – P. 02011.

152. Krasnaya Zh. A., Smirnova Yu. V., Bogdanov V.S. Interaction of dimethylaminomethylenemalonic aldehyde bis-N, O-acetal with ketones. New way of formation of substituted N-methylpyrroles // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1996. – Vol. 5. – P. 654.

153. Васильева И.А., Галанин М.Д., Никитина А.Н., Красная Ж.А., Чижикова З.А. Флуоресценция и конформационные превращения некоторых полиеновых соединений // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 1995. – № 1-2. – С. 74-79.

154. Васильева И.А., Галанин М.Д., Красная Ж.А., Никитина А.Н., Смирнова Ю.В., Чижикова З.А. Низкотемпературная флуоресценция сопряженных δ -диметиламинокетонов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 1998. – № 6. – С. 47-55.

155. Компанец В.В., Васильева И.А. Влияние природы заместителя на параметры внутри и межмолекулярного взаимодействия в молекулах кросс-сопряженных кетонов // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – № 8. – С. 232-241.

156. Kompaneetz V.V., Vasilieva I.A. Analysis of vibronic interactions in the molecules of cross-conjugated ketones // EPJ Web of Conferences. – 2017. – Vol. 132. – P. 03005.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Характеристики вибронных полос спектров стильбена и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.

Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
$\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	J_v^ϕ		$\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	$J_v^{в.ф}$		ФС	НТ
		Экспери- мент	Расчет			Экспери- мент	Расчет	a/2	α
0		1.00		0		1.00			
112	ν_1	0.11		91	ν_1	0.09		0.32	-0.02
224	ν_2	0.70		206	ν_2	0.61		0.81	-0.03
312	ν_3	0.08		320	ν_3	0.24		0.38	0.10
422	ν_4	0.29		401	ν_4 $2*\nu_2$	0.43		0.59	0.06
521	ν_5	0.05		517	ν_5	0.23		0.35	0.12
				576	ν_6	0.21		0.28	0.18
629	ν_7	0.12		611	ν_7	0.23		0.41	0.07
				682	ν_8	0.13		0.23	0.13
748	ν_9	0.06		742	ν_9	0.12		0.30	0.05
				794	ν_{10} $2*\nu_4$	0.15		0.24	0.14
				849	ν_{11}	0.21		0.28	0.18
876	ν_{12}	0.13		897	ν_{12}	0.10		0.33	-0.02
1014	ν_{13}	0.25		993	ν_{13}	0.22		0.48	-0.02
1088	ν_{14}	0.11		1066	ν_{14}	0.18		0.38	0.05
1129	ν_{15}	0.11						0.21	-0.11
				1151	$\nu_1 + \nu_{14}$ $\nu_4 + \nu_9$	0.11	0.10		
1187	ν_{16}	0.36		1187	ν_{16}	0.18		0.51	-0.09
1213	$\nu_1 + \nu_{14}$ $\nu_4 + \nu_{10}$	0.10	0.10					0.21	-0.11
				1261	ν_{17}	0.30		0.34	0.20
1337	ν_{18}	0.28		1335	ν_{18}	0.18		0.48	-0.05
1425	ν_{19}	0.38		1453	ν_{19}	0.30		0.58	-0.03
1501	ν_{20}	0.17						0.25	-0.15
1532	ν_{21}	0.17						0.26	-0.16
1603	ν_{22}	0.47		1608	ν_{22}	0.52		0.70	0.02
1653	ν_{23}	0.58						0.43	-0.33
1684	$\nu_2 + \nu_6 + \nu_{12}$	0.00	0.00	1684	$\nu_{22} + \nu_1$ $\nu_7 + \nu_{14}$ $\nu_4 + \nu_{17}$	0.27	0.27		
1713	$\nu_{22} + \nu_1$ $\nu_7 + \nu_{14}$	0.16	0.16	1713	$\nu_9 + \nu_{13}$	0.00	0.00		
1744	$\nu_3 + \nu_{19}$	0.08	0.08	1744	$\nu_{23} + \nu_1$	0.00	0.00		
1823	$\nu_2 + \nu_6 + \nu_{13}$ $\nu_3 + \nu_4 + \nu_{14}$ $\nu_8 + \nu_{15}$	0.17	0.16	1799	$\nu_{22} + \nu_2$ $\nu_2 + \nu_7 + \nu_{13}$	0.42	0.42		
1853	$\nu_4 + \nu_{19}$ $\nu_7 + \nu_{16}$ $\nu_9 + \nu_{14}$	0.33	0.32	1853	$\nu_{23} + \nu_2$ $\nu_4 + \nu_{19}$	0.00	0.00		
1903	$\nu_{22} + \nu_3$ $\nu_{12} + \nu_{13}$	0.06	0.06	1887	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_{22}$ $\nu_{12} + \nu_{13}$	0.23	0.24		
2016	$\nu_{22} + \nu_4$	0.00	0.00	2016	$\nu_{22} + \nu_4$	0.31	0.32		

Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
$\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	J_{ν}^{Φ}		$\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	$J_{\nu}^{B,\Phi}$		FC	HT
		Экспери- мент	Расчет			Экспери- мент	Расчет	a/2	a
	2* ν_{13}				2* $\nu_{2+V_{22}}$				
2050	$\nu_{2+V_7+V_{16}}$ $\nu_{7+V_{19}}$	0.14	0.14	2050	ν_{23+V_4}	0.00	0.00		
2100	$\nu_{12+V_{16}}$ $\nu_{9+V_{18}}$ ν_{22+V_5}	0.22	0.22	2093	$\nu_{12+V_{16}}$ $\nu_{9+V_{18}}$	0.22	0.21		
2178	ν_{22+V_6} ν_{23+V_5}	0.09	0.09	2178	ν_{23+V_5}	0.00	0.00		
2223	ν_{22+V_7} ν_{23+V_6}	0.00	0.00	2223	ν_{22+V_7} ν_{23+V_6}	0.20	0.20		
2274	ν_{23+V_7} $\nu_{2+V_7+V_{19}}$ ν_{22+V_8}	0.14	0.14	2263	ν_{23+V_7}	0.12	0.11		
2343	ν_{22+V_9} ν_{23+V_8}	0.00	0.00	2343	ν_{22+V_9} ν_{23+V_8}	0.17	0.17		
2399	ν_{23+V_9} $\nu_{4+V_{12+V_{14}}}$ $\nu_{22+V_{10}}$	0.12	0.12	2399	ν_{23+V_9} $\nu_{14+V_{18}}$	0.00	0.00		
2447	2* ν_{16} $\nu_{22+V_{11}}$ $\nu_{23+V_{10}}$	0.00	0.00	2447	$\nu_{2+V_6+V_{23}}$ $\nu_{13+V_{19}}$ $\nu_{4+V_{13+V_{14}}}$ $\nu_{23+V_{10}}$	0.25	0.25		
2504	$\nu_{14+V_{19}}$ $\nu_{23+V_{11}}$ $\nu_{13+V_{20}}$	0.18	0.18	2504	$\nu_{22+V_{12}}$	0.00	0.00		
2580	$\nu_{4+V_9+V_{19}}$	0.00	0.00	2580	$\nu_{4+V_9+V_{19}}$ $\nu_{22+V_{13}}$	0.21	0.21		
2655	$\nu_{23+V_{13}}$ $\nu_{16+V_{19}}$ 2* ν_{18}	0.27	0.27	2660	$\nu_{23+V_{13}}$ $\nu_{22+V_{14}}$ 2* ν_{18}	0.17	0.17		
2804	$\nu_{22+V_{16}}$ $\nu_{23+V_{15}}$	0.21	0.21	2781	$\nu_{22+V_{16}}$ $\nu_{7+V_{13+V_{16}}}$ $\nu_{23+V_{15}}$	0.18	0.17		
2850	$\nu_{4+V_{13+V_{19}}}$ 2* ν_{19} $\nu_{23+V_{16}}$ $\nu_{22+V_{17}}$	0.29	0.28	2835	$\nu_{4+V_{13+V_{19}}}$ $\nu_{23+V_{16}}$	0.26	0.25		
2933	$\nu_{22+V_{18}}$ $\nu_{4+V_{14+V_{19}}}$ $\nu_{23+V_{17}}$	0.18	0.18	2933	$\nu_{22+V_{18}}$ $\nu_{23+V_{17}}$	0.00	0.00		
2985	$\nu_{23+V_{18}}$	0.00	0.00	2985	$\nu_{23+V_{18}}$ $\nu_{5+V_{11+V_{22}}}$	0.17	0.16		
3025	$\nu_{22+V_{19}}$	0.18	0.18	3025	$\nu_{3+V_{14+V_{23}}}$	0.00	0.00		
3062	$\nu_{23+V_{19}}$	0.22	0.21	3080	$\nu_{22+V_{19}}$	0.26	0.26		
3116	$\nu_{3+V_{16+V_{22}}}$ $\nu_{12+V_{13+V_{16}}}$ $\nu_{22+V_{20}}$	0.15	0.15	3116	$\nu_{3+V_{16+V_{22}}}$ $\nu_{22+V_{20}}$	0.00	0.00		
3217	2* ν_{22}	0.11	0.11	3233	2* ν_{22} $\nu_{4+V_{16+V_{23}}}$ $\nu_{13+V_{14+V_{16}}}$	0.33	0.32		
3260	$\nu_{22+V_{23}}$	0.28	0.28	3260	$\nu_{22+V_{23}}$	0.00	0.00		
3287	2* ν_{23}	0.03	0.03	3287	2* ν_{23}	0.00	0.00		

Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
$\nu_i - \nu_{0-0},$ см^{-1}	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0-0},$ см^{-1}	J_{ν}^{Φ}		$\nu_i - \nu_{0-0},$ см^{-1}	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0-0},$ см^{-1}	$J_{\nu}^{\nu, \Phi}$		FC	HT
		Экспери- мент	Расчет			Экспери- мент	Расчет	a/2	a
3386	$\nu_9 + \nu_{16} + \nu_{19}$	0.00	0.00	3386	$\nu_9 + \nu_{16} + \nu_{19}$ $\nu_4 + \nu_{18} + \nu_{23}$ $\nu_3 + \nu_{19} + \nu_{22}$	0.30	0.30		
3474	$\nu_2 + \nu_{22} + \nu_{23}$	0.06	0.06	3474	$\nu_2 + \nu_{22} + \nu_{23}$	0.00	0.00		
3583	$\nu_3 + \nu_{22} + \nu_{23}$	0.00	0.00	3583	$\nu_3 + \nu_{22} + \nu_{23}$ $\nu_{14} + \nu_{16} + \nu_{18}$ $2 * \nu_{13} + \nu_{22}$	0.26	0.25		
3667	$\nu_4 + \nu_{22} + \nu_{23}$ $\nu_6 + \nu_{19} + \nu_{23}$	0.06	0.06	3667	$\nu_4 + \nu_{22} + \nu_{23}$	0.00	0.00		
4452	$\nu_{16} + \nu_{22} + \nu_{23}$ $2 * \nu_{19} + \nu_{22}$	0.17	0.17	4452	$\nu_{18} + \nu_{19} + \nu_{23}$ $\nu_{16} + \nu_{22} + \nu_{23}$	0.00	0.00		
4655	$\nu_{18} + 2 * \nu_{23}$	0.08	0.06	4655	$\nu_{19} + 2 * \nu_{22}$ $\nu_{18} + 2 * \nu_{23}$	0.00	0.00		
4855	$2 * \nu_{22} + \nu_{23}$	0.06	0.09	4855	$2 * \nu_{22} + \nu_{23}$	0.00	0.00		

Таблица 2. Характеристики вибронных полос спектров ДФБ и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.

Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
$\nu_{0-0}-\nu_i$, см ⁻¹	интер претация $\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	$I_{\nu}^{флуо}$		$\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	интер претация $\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	$I_{\nu}^{погл}$		ФС	НТ
		экспер имент	вычис ление			экспер имент	вычис ление	a/2	a
0		1,00		0		1,00			
141	ν_1	0,22		154	ν_1	0,54		0,60	0,13
244	ν_2	0,78		225	ν_2	0,73		0,87	-0,01
294	ν_3	0,36		295	ν_3	0,38		0,61	0,01
338	ν_4	0,41		338	ν_4	0,01		0,37	-0,27
381	ν_5 $\nu_1+\nu_2$	0,34	0,17 0,17	375	ν_5 $\nu_1+\nu_2$	0,38	0,12 0,26	0,38	-0,04
521	$\nu_1+\nu_5$	0,00	0,00	521	$\nu_1+\nu_5$ $\nu_2+\nu_3$	0,21	0,21		
831	$2*\nu_2+\nu_4$	0,10	0,08						
938	$\nu_2+\nu_3+\nu_5$	0,05	0,04						
1008	$\nu_3+\nu_4+\nu_5$	0,10	0,07						
1146	ν_6	0,22		(определялос ь по 1433 и 1548 обратным расчетом)	ν_6	0,26		0,49	0,02
1299	ν_7	0,35		(опр. по 1433 и 1548)	ν_7	0,42		0,62	0,03
1433	$\nu_1+\nu_7$ $\nu_3+\nu_6$	0,18	0,20						
1548	$\nu_2+\nu_7$ $\nu_1+\nu_2+\nu_6$	0,28	0,29						
1592	ν_8	0,52		(опр. по 1870 и 1976)	ν_8	0,42		0,68	-0,04
1618	ν_9	0,52		(опр. по 1870 и 1976)	ν_9	0,00		0,37	-0,35
1766	$\nu_1+\nu_9$ $\nu_1+\nu_4+\nu_7$ $\nu_2+\nu_5+\nu_6$	0,30	0,28						
1870	$\nu_2+\nu_9$ $\nu_2+\nu_4+\nu_7$ $\nu_3+\nu_8$	0,66	0,65						
1938	$\nu_4+\nu_8$ $\nu_2+\nu_5+\nu_7$	0,32	0,35						
1976	$\nu_1+\nu_2+\nu_8$ $\nu_1+\nu_2+\nu_9$	0,32	0,32						
2669	$\nu_2+\nu_6+\nu_7$ $\nu_5+2*\nu_6$	0,16	0,12						
2814	$\nu_5+\nu_6+\nu_7$	0,14	0,12						
2898	$\nu_7+\nu_8$ $\nu_1+\nu_6+\nu_9$	0,17	0,18						
3027	$\nu_1+\nu_7+\nu_8$	0,19	0,21						
3234	$2*\nu_9$ $\nu_4+\nu_7+\nu_8$	0,33	0,30						
3482	$\nu_2+2*\nu_9$ $\nu_3+2*\nu_8$	0,23	0,22						

Таблица 3. Характеристики вибронных полос спектров ДФГ и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.

№	Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
	$\nu_i - \nu_{0,0}$, см ⁻¹	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0,0}$, см ⁻¹	J_{ν}^{ϕ}		$\nu_i - \nu_{0,0}$, см ⁻¹	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0,0}$, см ⁻¹	$J_{\nu}^{\nu,\phi}$		FC	HT
			Экспер и мент	Расчет			Экспер и мент	Расчет	a/2	a
1	0		1,00		0		1,00			
2	20	ν_1	0,47		22	ν_1	0,50		0,70	0,01
3	58	$2*\nu_1$	0,11	0,12	50	$2*\nu_1$	0,20	0,19		
4	73	ν_2	0,11		70	ν_2	0,24		0,41	0,08
5	95	ν_3	0,18		93	ν_3	0,19		0,43	0,01
6	117	ν_4	0,28		115	ν_4	0,26		0,52	-0,01
7	141	ν_5	0,30		141	ν_5	0,22		0,51	-0,04
8	201	$2*\nu_3$	0,00		201	$2*\nu_3$	0,16	0,15		
9	221	ν_6	0,35		223	ν_6	0,19		0,51	-0,08
10	241	ν_7	0,30		241	ν_7	0,20		0,50	-0,05
11	344	ν_8	0,21		350	ν_8	0,48 (0,12)		0,57 (0,40)	0,12 (-0,06)
12	372	ν_9	0,19		372	ν_9	0,39 (0,31)		0,53 (0,50)	0,09 (0,06)
13	412	$2*\nu_1 + \nu_9$	0,16	0,15	412	$2*\nu_1 + \nu_9$	0,00			
14	470	$\nu_6 + \nu_7$	0,00		470	$\nu_6 + \nu_7$ $\nu_3 + \nu_9$	0,31	0,32		
15	486	$\nu_4 + \nu_9$	0,00		486	$\nu_4 + \nu_9$	0,31	0,30		
16	555	ν_{10}	0,14		543	ν_{10}	0,58 (0,18)		0,57 (0,40)	0,19 (0,03)
17	577	ν_{11}	0,12		577	ν_{11}	0,40 (0,08)		0,49 (0,31)	0,14 (-0,03)
18	603	ν_{12}	0,05		603	ν_{12}	0,47 (0,35)		0,45 (0,41)	0,23 (0,18)
19	997	ν_{13}	0,09			(опр. по 1740)	0,05		0,26	-0,04
20	1015	$2*\nu_6 + \nu_{11}$	0,08	0,07						
21	1138	ν_{14}	0,24			(опр. по 1162)	0,32		0,53	0,04
22	1162	$\nu_1 + \nu_{14}$ $2*\nu_{11}$ $\nu_{10} + \nu_{12}$	0,17	0,18						
23	1198	$\nu_{11} + \nu_{12}$ $\nu_3 + 2*\nu_{10}$	0,18	0,17						
24	1252	ν_{15}	0,31			(опр. по 1276)	0,34		0,57	0,01
25	1276	$\nu_1 + \nu_{15}$ $\nu_5 + \nu_{14}$	0,24	0,24						
26	1307	$2*\nu_1 + \nu_{15}$ $\nu_1 + \nu_5 + \nu_{14}$ $\nu_4 + \nu_{11} + \nu_{12}$	0,24	0,23						
27	1361	$\nu_4 + \nu_{15}$ $\nu_6 + \nu_{14}$ $\nu_8 + \nu_{13}$	0,27	0,26						
28	1584	ν_{16}	0,54			(опр. по 1660)	0,43		0,70	-0,04
29	1616	ν_{17}	0,46			(опр. по 1717)	0,03		0,43	-0,25

№	Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
	$\nu_i - \nu_{0,0}$, см^{-1}	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0,0}$, см^{-1}	J_ν^ϕ		$\nu_i - \nu_{0,0}$, см^{-1}	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0,0}$, см^{-1}	$J_\nu^{\text{в.}\phi}$		ФС	НТ
			Экспер и мент	Расчет			Экспер и мент	Расчет	$a/2$	a
30	1632	$\nu_1 + \nu_{17}$ $\nu_9 + \nu_{15}$	0,34	0,35						
31	1660	$\nu_2 + \nu_{16}$	0,33	0,33						
32	1717	$\nu_5 + \nu_{16}$ $\nu_4 + \nu_{17}$	0,28	0,28						
33	1740	$\nu_5 + \nu_{16}$ $\nu_{12} + \nu_{13}$	0,31	0,30						

Таблица 4. Характеристики вибронных полос спектров ДФО и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.

№	Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
	$\nu_{0-0}-\nu_i$, см ⁻¹	Интер- прета- ция $\nu_{0-0}-\nu_i$, см ⁻¹	Интенсив- ность, отн. ед		$\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интер- прета- ция $\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интенсив- ность, отн. ед		FC	HT
			Экс- пери- мент	Рас- чет			Экспер- и мент	Рас- чет	a/2	α
1	0		1,00		0		1,00			
2	30	ν_1	0,30		30	ν_1	0,55		0,64	0,10
3	75	ν_2	0,04		52	ν_2	0,17		0,31	0,11
4	115	$\nu_1+\nu_2$	0,00	0,00	115	$2*\nu_2$	0,06	0,04		
5	161	ν_3	0,06		177	ν_3	0,06		0,24	0,00
6	231	$\nu_2+\nu_3$ $2*\nu_1+\nu_3$	0,07	0,06	231	$\nu_2+\nu_3$	0,06	0,05		
7	271	ν_4	0,13		271	ν_4	0,33		0,47	0,11
8	300	$\nu_1+\nu_4$	0,05	0,07	292	$\nu_1+\nu_4$	0,19	0,17		
9	322	$2*\nu_3$	0,00	0,00	322	$\nu_2+\nu_4$	0,07	0,09		
10	376	$\nu_1+\nu_2+\nu_4$	0,00	0,00	376	$\nu_1+2*\nu_3$ $2*\nu_2+\nu_4$	0,04	0,02		
11	478	$\nu_1+\nu_3+\nu_4$	0,00	0,00	478	$\nu_1+\nu_3+\nu_4$	0,05	0,05		
12	493	ν_5	0,06		505	ν_5	0,16		0,32	0,08
13	529	$\nu_1+\nu_5$	0,05	0,05	529	$\nu_1+\nu_5$	0,09	0,08		
14	613	$\nu_2+2*\nu_4$	0,00	0,00	613	$2*\nu_2+\nu_5$	0,03	0,01		
15	633	$2*\nu_2+\nu_5$	0,00	0,00	633	$2*\nu_3+\nu_4$	0,06	0,01		
16	758	$\nu_4+\nu_5$	0,00	0,00	758	$\nu_4+\nu_5$	0,05	0,05		
17	794	$\nu_1+\nu_4+\nu_5$	0,00	0,00	794	$\nu_1+\nu_4+\nu_5$	0,05	0,05		
18	844	$\nu_2+\nu_4+\nu_5$	0,00	0,00	844	$\nu_2+\nu_4+\nu_5$	0,04	0,03		
19	985	ν_6 $2*\nu_5$	0,24 0,02		985	ν_6	0,22		0,49	-0,02
20	1005	$\nu_1+\nu_6$	0,05	0,06						
21	1033	$2*\nu_4+\nu_5$	0,04	0,02						
22	1146	ν_7	0,34		(опр. по 1170)	ν_7	0,30		0,57	-0,02
23	1170	$\nu_1+\nu_7$	0,13	0,13						
24	1200	$\nu_2+\nu_7$	0,10	0,06						
25	1232	ν_8	0,16		(опр. по 1307)	ν_8	0,28		0,46	0,06
26	1266	$\nu_1+\nu_8$	0,09	0,11						
27	1307	$\nu_2+\nu_8$	0,09	0,08						
28	1409	$\nu_3+\nu_8$	0,11	0,05						
29	1582	ν_9	0,77		(опр. по 1612)	ν_9	0,40		0,75	-0,12
30	1612	ν_{10} $\nu_1+\nu_9$ $\nu_5+\nu_7$	0,30	0,29	(опр. по 1648)	ν_{10}	0,05		0,39	-0,16
31	1648	$\nu_2+\nu_9$ $\nu_5+\nu_7$	0,14	0,14						

Таблица 5. Характеристики вибронных полос спектров ДФБ1 и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.

Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
ν_{0-0} ν_{i-1} см^{-1}	интер претация $\nu_i - \nu_{0-0}$ см^{-1}	$I_{\nu}^{\text{флуо}}$		$\nu_i - \nu_{0-0}$ см^{-1}	интер претация $\nu_i - \nu_{0-0}$ см^{-1}	$I_{\nu}^{\text{погл}}$		ФС	НТ
		экспери мент	вычисл ение			экспери мент	вычисле ние	a/2	α
0		1.00		0		1.00			
140	ν_1	0.63		130	ν_1	0.81		0.85	0.05
160	ν_2	0.02		160	ν_2	0.81		0.52	0.38
231	ν_3	0.24		231	ν_3	0.02		0.32	-0.17
280	ν_4	0.02		280	ν_4	0.23		0.31	0.17
386	ν_5	0.42		386	ν_5	0.03		0.41	-0.24
531	ν_6	0.10		508	ν_6	0.04		0.26	-0.06
730	ν_7	0.02		730	ν_7	0.39		0.38	0.24
817	ν_8	0.06		835	ν_8	0.22		0.36	0.11
975	ν_9	0.12		975	ν_9	0.25		0.42	0.08
1150	ν_{10}	0.29		1145	ν_{10}	0.42		0.59	0.05
1290	ν_{11}	0.50		1308	ν_{11}	0.76		0.79	0.08
1420	ν_{12} $\nu_4 + \nu_{10}$ $\nu_2 + \nu_4 + \nu_9$ $\nu_3 + \nu_5 + \nu_8$	0.25	0.19	1420	ν_{12} $\nu_1 + \nu_{11}$ $\nu_4 + \nu_{10}$	0.49	0.50	0.60	0.10
1590	ν_{13} $\nu_1 + \nu_{12}$ $\nu_4 + \nu_{11}$ $\nu_2 + \nu_{12}$	0.81	0.82	1608	ν_{13} $\nu_4 + \nu_{11}$ $\nu_2 + \nu_{12}$	0.48	0.49	0.80	-0.10
1713	ν_{14} $\nu_1 + \nu_{13}$ $\nu_7 + \nu_9$ $\nu_4 + \nu_{12}$	0.57	0.57	1722	ν_{14} $\nu_1 + \nu_{13}$ $\nu_7 + \nu_9$ $\nu_4 + \nu_{12}$	0.40	0.40	0.69	-0.06
1835	$\nu_1 + \nu_{14}$	0.30	0.31	1830	$\nu_3 + \nu_{13}$ $\nu_6 + \nu_{11}$	0.10	0.09		
2010	$\nu_4 + \nu_{14}$ $\nu_7 + \nu_{11}$	0.35	0.35	2010	$2 * \nu_9$	0.00	0.00		
2140	$\nu_6 + \nu_{13}$	0.16	0.16	2140	$\nu_7 + \nu_{12}$	0.04	0.04		
2280	$2 * \nu_{10}$	0.00	0.00	2280	$\nu_8 + \nu_{12}$ $\nu_9 + \nu_{11}$	0.32	0.33		
2410	$\nu_9 + \nu_{12}$	0.00	0.00	2390	$\nu_9 + \nu_{12}$ $\nu_1 + 2 * \nu_{10}$	0.35	0.32		
2422	$\nu_7 + \nu_{14}$	0.14	0.13	2430	$\nu_8 + \nu_{13}$ $\nu_{10} + \nu_{11}$	0.16	0.15		
2560	$2 * \nu_{11}$ $\nu_9 + \nu_{13}$	0.13	0.13	2560	$\nu_8 + \nu_{14}$ $\nu_{10} + \nu_{12}$	0.45	0.44		
2748	$\nu_{10} + \nu_{13}$ $\nu_3 + \nu_8 + \nu_{14}$	0.28	0.28	2765	$\nu_{10} + \nu_{13}$	0.15	0.16		
2882	$\nu_{11} + \nu_{13}$	0.39	0.40	2865	$2 * \nu_{12}$ $2 * \nu_7 + \nu_{12}$ $\nu_{10} + \nu_{14}$	0.22	0.22		

Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
ν_{0-0} $\nu_i - \nu_{i-1}$ см^{-1}	интер претация $\nu_i - \nu_{0-0}$ см^{-1}	$I_{\nu}^{\text{флуо}}$		$\nu_i - \nu_{0-0}$ см^{-1}	интер претация $\nu_i - \nu_{0-0}$ см^{-1}	$I_{\nu}^{\text{погл}}$		ФС	НТ
		экспери мент	вычисл ение			экспер имент	вычисле ние	$a/2$	a
3000	$\nu_{11} + \nu_{14}$	0.30	0.30	2980	$\nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}$	0.06	0.06		
3180	$2^* \nu_{13}$ $\nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11}$	0.36	0.36	3190	$\nu_2 + \nu_{11} + \nu_{14}$	0.16	0.17		
3326	$\nu_{13} + \nu_{14}$	0.30	0.31	3306	$\nu_2 + 2^* \nu_{13}$	0.08	0.08		
3590	$\nu_4 + \nu_3 + \nu_{14}$ $\nu_7 + \nu_{10} + \nu_{14}$	0.15	0.15	3590	$\nu_7 + \nu_{10} + \nu_{14}$	0.00	0.00		
3750	$\nu_7 + \nu_{11} + \nu_{14}$ $\nu_7 + \nu_{12} + \nu_{13}$	0.16	0.15	3750	$\nu_7 + \nu_{12} + \nu_{13}$	0.00	0.00		

Таблица 6. Характеристики вибронных полос спектров ДФБ2 и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.

Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
$\nu_{0-0}-\nu_i$, см ⁻¹	интер претация $\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	$I_{\nu}^{флуо}$		$\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	интер претация $\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	$I_{\nu}^{погл}$		ФС	НТ
		экспери мент	вычисл ение			экспери мент	вычисл ение	a/2	α
0		1.00		0		1.00			
117	ν_1	0.40		136	ν_1	0.51		0.67	0.04
230	ν_2	0.22		224	ν_2	0.20		0.46	-0.01
349	ν_3	0.20		338	ν_3	0.08		0.37	-0.08
534	ν_4	0.08		541	ν_4	0.25		0.39	0.11
748	$\nu_2+\nu_4$	0.00	0.00	748	$\nu_2+\nu_4$	0.10	0.13		
831	ν_5	0.15		849	ν_5	0.10		0.35	-0.04
880	$\nu_3+\nu_4$	0.00	0.00	880	$\nu_3+\nu_4$	0.10	0.08		
938	$\nu_1+\nu_5$ $\nu_2+2*\nu_3$	0.15	0.09	938	$\nu_1+\nu_5$ $\nu_2+2*\nu_3$	0.00	0.00		
985	$\nu_1+\nu_5$ $\nu_1+\nu_3+\nu_4$	0.00	0.00	985	$\nu_1+\nu_5$ $\nu_1+\nu_3+\nu_4$	0.10	0.10		
1031	ν_6	0.16		1015	ν_6	0.14		0.39	-0.01
1089	$\nu_2+\nu_5$ $2*\nu_4$	0.00	0.00	1089	$\nu_2+\nu_5$ $2*\nu_4$	0.15	0.15		
1177	ν_7	0.29		1160	ν_7	0.20		0.49	-0.05
1256	ν_8	0.20		1256	ν_8	0.31		0.50	0.05
1337	ν_9	0.11		1337	ν_9	0.20		0.39	0.06
1425	ν_{10}	0.10		1425	ν_{10}	0.15		0.35	0.04
1519	ν_{11}	0.30		1501	ν_{11}	0.10		0.43	-0.12
1608	$\nu_1+\nu_{11}$ $\nu_3+\nu_8$ $\nu_2+\nu_4+\nu_5$	0.00	0.00	1608	$\nu_1+\nu_{11}$ $\nu_3+\nu_8$ $\nu_2+\nu_4+\nu_5$	0.40	0.39		
1840	$\nu_3+\nu_{11}$	0.00	0.00	1840	$\nu_3+\nu_{11}$	0.10	0.11		
2000	$\nu_5+\nu_7$	0.00	0.00	2000	$\nu_5+\nu_7$	0.10	0.12		
2140	$\nu_5+\nu_8$	0.00	0.00	2140	$\nu_5+\nu_8$	0.10	0.12		
2300	$\nu_5+\nu_{10}$ $\nu_6+\nu_8$ $2*\nu_7$	0.00	0.00	2300	$\nu_5+\nu_{10}$ $\nu_6+\nu_8$ $\nu_1+\nu_5+\nu_9$ $2*\nu_7$	0.41	0.41		

Таблица 7. Характеристики вибронных полос спектров ДФБЗ и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.

Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
$\nu_{0-0}-\nu_i$, см ⁻¹	интер претация $\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	$I_{\nu}^{флуо}$		$\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	интер претация $\nu_i-\nu_{0-0}$, см ⁻¹	$I_{\nu}^{погл}$		ФС	НТ
		экспери мент	вычисле ние			экспери мент	вычисл ение	a/2	α
0		1,00		0		1,00			
50	ν_1	0,52		60	ν_1	0,41		0,68	-0,04
223	ν_2	0,16		227	ν_2	0,16		0,40	0,00
500	$2*\nu_2$	0,05	0,05	500	$2*\nu_2$	0,00	0,00		
735	ν_3	0,11		750	ν_3	0,15		0,36	0,03
860	$2*\nu_1+\nu_3$	0,00	0,00	860	$2*\nu_1+\nu_3$	0,11	0,12		
985	ν_4	0,21		985	ν_4	0,11		0,39	-0,06
1107	ν_5	0,30		1107	ν_5	0,08		0,42	-0,13
1181	ν_6	0,20		1181	ν_6	0,04		0,32	-0,12
1234	ν_7	0,42		1234	ν_7	0,07		0,46	-0,19
1286	$\nu_1+\nu_7$	0,10	0,11	1286	$\nu_1+\nu_7$	0,00	0,00		
1307	ν_8	0,38		1304	ν_8	0,07		0,44	-0,18
1404	$\nu_2+\nu_6$	0,10	0,10	1404	$\nu_2+\nu_6$	0,07	0,07		
1486	ν_9	0,30		1486	ν_9	0,05		0,39	-0,16
1544	ν_{10}	0,35		1541	ν_{10}	0,16		0,50	-0,10
1794	$\nu_2+\nu_9$	0,09	0,10	1794	$\nu_2+\nu_9$	0,10	0,10		
2120	$\nu_4+\nu_5$	0,14	0,14	2120	$\nu_4+\nu_5$	0,08	0,08		
2270	$\nu_3+\nu_{10}$	0,17	0,15	2270	$\nu_3+\nu_{10}$	0,00	0,00		
2426	$\nu_5+\nu_8$ $\nu_6+\nu_7$	0,30	0,30	2426	$\nu_5+\nu_8$ $\nu_6+\nu_7$	0,11	0,10		
2617	$2*\nu_8$ $\nu_5+\nu_9$ $\nu_1+\nu_4+\nu_{10}$	0,34	0,36	2624	$2*\nu_8$	0,06	0,06		
2822	$\nu_1+\nu_8+\nu_9$ $\nu_1+\nu_7+\nu_{10}$	0,32	0,32	2822	$\nu_1+\nu_8+\nu_9$	0,00	0,00		
3204	$\nu_3+\nu_4+\nu_9$	0,00	0,00	3204	$\nu_3+\nu_4+\nu_9$	0,04	0,03		

Таблица 8. Характеристики вибронных полос спектров ДФГ1 и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.

№	Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
	$\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интер- претац ия $\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	J_v^Φ		$\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	Интер- претац ия $\nu_i - \nu_{0-0}$, см ⁻¹	$J_v^{B,\Phi}$		FC	HT
			Экспери мент	Расчет			Экспери мент	Расчет	a/2	α
1	0		1,00		0		1,00			
2	140	ν_1	0,25		131	ν_1	0,25		0,50	0,00
3	904	ν_2	0,04		904	ν_2	0,15		0,29	0,09
4	1021	ν_3	0,03		1020	ν_3	0,21		0,32	0,14
5	1123	$\nu_1 + \nu_3$ $2 * \nu_1 + \nu_2$	0,00	0,00	1123	$\nu_1 + \nu_3$ $2 * \nu_1 + \nu_2$	0,19	0,18		
6	1251	ν_4	0,56		1297	ν_4	0,15		0,57	-0,18
7	1385	$\nu_1 + \nu_4$	0,00	0,00	1385	$\nu_1 + \nu_4$	0,11	0,08		
8	1587	ν_5	0,61		1592	ν_5	0,28		0,66	-0,13
9					1700	$\nu_1 + \nu_5$	0,07	0,07		
10					1834	$2 * \nu_1 + \nu_5$	0,08	0,12		
11					2018	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ $2 * \nu_3$	0,07	0,06		
12					2205	$\nu_2 + \nu_4$	0,09	0,10		
13					2363	$\nu_3 + \nu_4$	0,15	0,11		
14	2432	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ $\nu_2 + \nu_5$	0,14	0,15	2432	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ $\nu_2 + \nu_5$	0,00	0,00		
15	2533	ν_6	0,07		2560	ν_6	0,19		0,35	0,09
16	2613	$\nu_1 + \nu_6$	0,05	0,05	2613	$\nu_1 + \nu_6$	0,00	0,00		
17	2732	ν_7	0,16		2751	ν_7	0,24		0,44	0,04
18	2860	$\nu_1 + \nu_7$	0,19	0,20	2860	$\nu_1 + \nu_7$	0,00	0,00		
19	2916	$\nu_4 + \nu_5$	0,00	0,00	2916	$\nu_4 + \nu_5$	0,13	0,10		
20	3050	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_5$	0,00	0,00	3050	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_5$	0,13	0,14		
21	3180	$2 * \nu_5$	0,09	0,08	3220	$2 * \nu_5$	0,15	0,11		
22	3489	$\nu_2 + \nu_6$	0,03	0,04	3489	$\nu_2 + \nu_6$	0,00	0,00		
23	3669	$\nu_2 + \nu_7$	0,04	0,03	3680	$\nu_2 + \nu_7$	0,15	0,15		
24	3846	ν_8	0,07		3840	ν_8	0,17		0,34	0,07
25	3985	$\nu_1 + \nu_8$	0,09	0,09	3995	$\nu_1 + \nu_8$	0,16	0,14		
26	4106	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_7$	0,07	0,07	4110	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_7$	0,14	0,14		
27	4275	$\nu_5 + \nu_7$	0,06	0,08	4280	$\nu_5 + \nu_7$	0,16	0,10		

Таблица 9. Характеристики вибронных полос спектров соединения К1.

№	Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
	$\nu_i - \nu_{0,0}$, см ⁻¹	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0,0}$, см ⁻¹	J_ν^Φ		$\nu_i - \nu_{0,0}$, см ⁻¹	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0,0}$, см ⁻¹	$J_\nu^{\nu,\Phi}$		ФС	НТ
			Экспери- мент	Расчет			Экспе- ри- мент	Расчет	a/2	α
1	0		1,00		0		1,00			
2		ν_1	0,00		82	ν_1	0,40		0,32	0,32
3	97	ν_2	0,21			ν_2	0,00		0,23	-0,23
4		$2\nu_1$		0,01	160	$2\nu_1$	0,06	0,05		
5	177	ν_3	0,33		176	ν_3	0,12		0,46	-0,11
6		$2\nu_2$				$\nu_1 + \nu_2$		0,05		
7				0,00	206	$2\nu_2$	0,10	0,01		
8	237	ν_4	0,35			ν_4			0,30	-0,30
9						$\nu_2 + \nu_3$		0,06		
10		$\nu_1 + \nu_3$		0,00	248	$\nu_1 + \nu_3$	0,14	0,07		
11	300	ν_5	0,28			ν_5			0,26	-0,26
12	410	$\nu_2 + \nu_5$	0,01	0,00		$\nu_2 + \nu_5$		0,00		
13	450	$\nu_3 + \nu_5$	0,11	0,13		$\nu_3 + \nu_5$		0,00		
14	815	ν_6	0,10		804	ν_6	0,14		0,35	0,03
15	1176	ν_7	0,13		1161	ν_7	0,27		0,44	0,08
16						$\nu_1 + \nu_7$		0,17		
17		$\nu_1 + \nu_7$		0,01	1253	$\nu_2 + \nu_7$	0,28	0,09		
18	1300	ν_8	0,07		1295	ν_8	0,34		0,42	0,16
19		$\nu_3 + \nu_7$		0,17						
20	1370	$\nu_1 + \nu_8$	0,20	0,02		$\nu_1 + \nu_8$		0,02		
21						$\nu_4 + \nu_7$		0,08		
22		$\nu_2 + \nu_8$			1391	$\nu_2 + \nu_8$	0,16	0,08		
23	1450	ν_9	0,08		1460	ν_9	0,28		0,41	0,12
24	1480	$\nu_3 + \nu_8$	0,19	0,17		$\nu_3 + \nu_8$		0,00		
25	1550	$\nu_2 + \nu_9$	0,08	0,08		$\nu_2 + \nu_9$		0,00		
26		$\nu_5 + \nu_8$		0,01	1579	$\nu_5 + \nu_8$	0,16	0,11		
27	1614	ν_{10}	0,22		1602	ν_{10}	0,35		0,53	0,06
28		$\nu_3 + \nu_9$		0,01	1626	$\nu_3 + \nu_9$	0,10	0,13		
29						$\nu_1 + \nu_{10}$		0,13		
30		$\nu_1 + \nu_5 + \nu_8$		0,01	1674	$\nu_1 + \nu_5 + \nu_8$	0,15	0,02		
31	1690	$\nu_1 + \nu_{10}$	0,06	0,10		$\nu_2 + \nu_{10}$		0,00		
32		$2\nu_2 + \nu_{10}$		0,00	1818	$\nu_4 + \nu_{10}$	0,10	0,09		

Таблица 10. Характеристики вибронных полос спектров соединения К2.

№	Флуоресценция				Возбуждение флуоресценции				Параметры	
	$\nu_i - \nu_{0-0},$ см^{-1}	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0-0},$ см^{-1}	J_v^Φ		$\nu_i - \nu_{0-0},$ см^{-1}	Интер- претация $\nu_i - \nu_{0-0},$ см^{-1}	$J_v^{B,\Phi}$		ФС	НТ
			Экспе- ри- мент	Расчет			Экспе- ри- мент	Расчет	a/2	α
1	0		1,00		0		1,00			
2		ν_1	0,00		115	ν_1	0,25		0,25	0,25
3	118	ν_2	0,30		121	ν_2	0,10		0,43	-0,12
4	172	ν_3	0,21		169	ν_3	0,10		0,39	-0,07
5		$2\nu_1$		0,00	208	$2\nu_1$	0,03	0,02		
6	248	$2\nu_2$	0,02	0,02		$2\nu_2$		0,00		
7	300	$\nu_2 + \nu_3$	0,09	0,06		$\nu_2 + \nu_3$	0,00	0,00		
8	404	ν_4	0,25		421	ν_4	0,25		0,50	0,00
9	466	ν_5	0,25	0,02		ν_5		0,00	0,25	-0,25
10	537	$\nu_2 + \nu_4$	0,28	0,24	533	$\nu_2 + \nu_4$	0,22	0,19		
11	560	ν_6	0,20		551	ν_6	0,18		0,44	-0,01
12	670	$\nu_1 + \nu_6$	0,08	0,05	660	$\nu_1 + \nu_6$	0,10	0,11		
13	720	$\nu_3 + \nu_6$	0,02	0,03	715	$\nu_3 + \nu_6$	0,10	0,11		
14	751	ν_7	0,05		764	ν_7	0,28		0,38	0,15
15		$\nu_1 + \nu_7$		0,00	859	$2\nu_4$	0,12	0,13		
16		$\nu_2 + \nu_7$		0,01	896	$\nu_2 + \nu_7$	0,16	0,15		
17		$2\nu_2 + \nu_7$				$\nu_6 + \nu_5$		0,11		
18				0,00	1009	$2\nu_2 + \nu_7$	0,18	0,04		
19	1127	ν_8	0,37		1126	ν_8	0,21		0,53	-0,08
20	1167	$\nu_4 + \nu_7$	0,25	0,14	1161	$\nu_4 + \nu_7$	0,24	0,20		
21	1238	ν_9	0,31		1234	ν_9	0,20		0,50	-0,05
22	1273	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_7$	0,07	0,06		$\nu_2 + \nu_4 + \nu_7$		0,01		
23		$\nu_6 + \nu_7$		0,00	1310	$\nu_6 + \nu_7$	0,16	0,16		
24		$\nu_1 + \nu_2 + \nu_8$		0,03		$\nu_1 + \nu_2 + \nu_8$		0,05		
25	1345	$\nu_1 + \nu_9$	0,17	0,07	1332	$\nu_1 + \nu_9$	0,20	0,14		
26		$2\nu_1 + \nu_9$				$\nu_1 + \nu_2 + \nu_9$		0,03		
27				0,00	1451	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_8$	0,16	0,13		
28	1475	ν_{10}	0,26		1476	ν_{10}	0,20		0,48	-0,03
29	1537	$\nu_4 + \nu_8$	0,24	0,28		$\nu_2 + \nu_3 + \nu_9$		0,01		
30	1581	ν_{11}	0,26		1580	ν_{11}	0,20		0,48	-0,03
31		$\nu_6 + \nu_8$		0,22		$\nu_6 + \nu_8$		0,22		
32	1703	$\nu_2 + \nu_{11}$	0,24	0,04	1716	$\nu_2 + \nu_{11}$	0,30	0,13		

СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 1.1. Воздействия электронно-донорной и электронно-акцепторной группы, присоединенной к фенильным кольцам дифенилполиена, на электронную структуру полиенового мостика [77].	40
Рисунок 2.1. Принципиальная схема установки для измерения спектров флуоресценции и спектров возбуждения флуоресценции.	51
Рисунок 2.2. Примерные контуры линии поглощения (а) и излучения (б) при наличии бесфонной линии, и экспериментально наблюдаемый [106] спектр поглощения центрами окраски в LiF.	54
Рисунок 3.1. Экспериментальные (а) и моделированные (б) спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) СБ в октане, концентрация 3×10^{-8} моль/л, при 4,2 К.	60
Рисунок 3.2. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева)ДФБ в н-гексане, концентрация 5×10^{-8} моль/л, при 4,2 К.	60
Рисунок 3.3. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева)ДФГ в н-гексане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К.	61
Рисунок 3.4. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева)ДФО в октане, концентрация 5×10^{-4} моль/л, при 4,2 К.	62
Рисунок 3.5. Моделированные спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) СБ в октане, концентрация 3×10^{-8} моль/л, при 4,2 К. Зеленым обозначена интенсивность характеристических полос спектров, если бы они были рассчитаны без учета взаимодействия Франка-Кондона.	65
Рисунок 4.1. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева)ДФБ1 в н-октане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К.	83
Рисунок 4.2. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева)ДФБ2 в н-октане, концентрация 5×10^{-4} моль/л, при 4,2 К.	84
Рисунок 4.3. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева)ДФБ3 в н-октане, концентрация 5×10^{-4} моль/л, при 4,2 К.	85
Рисунок 4.4. А) Наличие р-п сопряжения в молекуле ДФБ1 – π -электроны кратной связи кольца образуют перекрывание с р-электронами неподеленной электронной пары гетероатома –N–; Б) пересечение π -орбиталей в случае расположения фенильных колец и радикалов ДФБ3 в одной плоскости; В) энергетически выгодное состояние молекулы ДФБ3 без π, π -сопряжения.	86

Рисунок 4.5. Проявление полностью симметричных (а) и несимметричных (б) полос в спектрах ДФБ.....	87
Рисунок 4.6. Проявление полностью симметричных (а) и несимметричных (б) полос в спектрах ДФБ1.....	88
Рисунок 4.7. Проявление полностью симметричных (а) и несимметричных (б) полос в спектрах ДФБ2.....	89
Рисунок 4.8. Проявление полностью симметричных (а) и несимметричных (б) полос в спектрах ДФБ3.....	90
Рисунок 4.9. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) ДФГ1 в н-гексане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К.....	102
Рисунок 4.10. Спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) 1,4-дистирилбензола в н-гексане концентрации $C=10^{-5}$ М/л при 4,2 К [146-147].....	106
Рисунок 5.1. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм) и возбуждения флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{рег}} = 540$ нм) соединения К1 в октане, концентрация 3×10^{-6} моль/л, при 4,2 К [154]....	114
Рисунок 5.2. Экспериментальные и моделированные спектры флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{возб}} = 455$ нм) и возбуждения флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{рег}} = 520$ нм) соединения К2 в октане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К [154].....	115

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 2.1. Структурные формулы исследованных арилполиенов с числом двойных связей от 1 до 4.	46
Таблица 2.2. Структурные формулы исследованных замещенных арилполиенов.	47
Таблица 2.3. Структурные формулы исследованных кросс-сопряженных кетонов.	47
Таблица 2.4. Структурные формулы растворителей.	49
Таблица 3.1. Параметры моделирования для дифенилполиенов $n=1\div 4$	63
Таблица 3.2. Интерпретация колебаний молекулы стильбена по основным частотам. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.	68
Таблица 3.3. Интерпретация колебаний молекулы дифенилбутадиена по основным частотам. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.	70
Таблица 3.4. Интерпретация колебаний молекулы дифенилгексатриена по основным частотам. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.	72
Таблица 3.5. Интерпретация колебаний молекулы дифенилоктатетраена по основным частотам. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.	74
Таблица 3.6. Интерпретация по основным частотам колебаний молекул дифенилполиенов с числом двойных связей $n=1\div 4$. Частоты, проявляющиеся в спектрах возбуждения флуоресценции приведены в скобках.	78
Таблица 3.7. Диаграмма колебаний параметров Герцберг-Теллера и Франка-Кондона.	79
Таблица 4.1. Параметры моделирования для ДФБ, ДФБ1, ДФБ2, ДФБ3.	91
Таблица 4.2. Интерпретация по основным частотам колебаний молекул ДФБ и ДФБ1. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.	98
Таблица 4.3. Интерпретация по основным частотам колебаний молекул ДФБ, ДФБ2 и ДФБ3. В скобках приведены частоты, проявляющиеся в спектрах возбуждения флуоресценции.	99
Таблица 4.4. Диаграмма колебаний параметра Франка-Кондона и Герцберг-Теллера для ДФБ (обозначен как 0) и его замещенных (1 – ДФБ1, 2 – ДФБ2 и 3 – ДФБ3 соответственно).	100
Таблица 4.5. Параметры моделирования дляДФГ иДФГ1.	104
Таблица 4.6. Интерпретация по основным частотам колебаний молекулДФГ иДФГ1. В скобках приведены интегральные интенсивности полос.	104
Таблица 4.7. Диаграмма колебаний параметра Франка-Кондона и Герцберг-Теллера дляДФГ и его замещенногоДФГ1.	105
Таблица 4.8. Положения (ν) вибронных полос, обусловленных нормальными колебаниями, их относительная интегральная интенсивность (I – приведена в скобках) и параметры внутримолекулярных взаимодействий для молекул СБ и ДСБ.	108
Таблица 4.9. Диаграмма для СБ и ДСБ колебаний параметра Франка-Кондона и Герцберг-Теллера.	110

Таблица 5.1. Оптимизированные параметры для моделирования спектров.....	116
Таблица 5.2. Интерпретация колебаний по основным частотам спектров флуоресценции (возбуждения флуоресценции) молекул К1, К2 и ДФБ3.....	118
Таблица 5.3. Диаграммы колебаний для ДФБ3, К1 и К2 параметров Франка-Кондона и Герцберг-Теллера [155,156].	120

Приложение

Таблица 1. Характеристики вибронных полос спектров стильбена и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.....	148
Таблица 2. Характеристики вибронных полос спектров ДФБ и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.....	151
Таблица 3. Характеристики вибронных полос спектров ДФГ и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.....	152
Таблица 4. Характеристики вибронных полос спектров ДФО и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.....	154
Таблица 5. Характеристики вибронных полос спектров ДФБ1 и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.....	155
Таблица 6. Характеристики вибронных полос спектров ДФБ2 и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.....	157
Таблица 7. Характеристики вибронных полос спектров ДФБ3 и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.....	158
Таблица 8. Характеристики вибронных полос спектров ДФГ1 и определенные из них параметры электронно-колебательного взаимодействия.....	159
Таблица 9. Характеристики вибронных полос спектров соединения К1.....	160
Таблица 10. Характеристики вибронных полос спектров соединения К2.....	161