

На правах рукописи

КОМПАНЕЕЦ ВЕРОНИКА ВАЛЕРЬЕВНА



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

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Васильева Ирина Александровна

Научный консультант: доктор физико-математических наук, доцент,
профессор Российской академии наук
Наумов Андрей Витальевич

Официальные оппоненты: **Слюсарева Евгения Алексеевна**
доктор физико-математических наук, доцент
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Сибирский федеральный университет», Институт
инженерной физики и радиоэлектроники, базовая
кафедра фотоники и лазерных технологий,
профессор

Хайдуков Евгений Валерьевич
кандидат физико-математических наук,
Федеральное государственное учреждение
«Федеральный научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника» Российской
академии наук, лаборатория лазерной
биомедицины, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Иркутский филиал Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института лазерной
физики Сибирского отделения Российской академии
наук, г. Иркутск

Защита состоится **19 ноября 2020 г. в 15:10** на заседании диссертационного
совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по
адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь 1, физический
факультет, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Воронежского
государственного университета <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.038.06



Голощапов Дмитрий Леонидович

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования:

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. 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 возбужденных электронных состояний на основе экспериментальных данных встречается два метода определения геометрии многоатомных молекул: с помощью вычислений по известной вращательной структуре спектров изменений моментов инерции молекул и 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 [1] ситуация с проблемой размытости спектров начала меняться.

В настоящее время синтезировано огромное количество полиенов, уникальные особенности которых представляют большой интерес. В течение последних нескольких лет, выяснилось, что стильбеноподобные молекулы могут служить удобными моделями для экспериментальных и теоретических исследований механизмов фотофизических процессов, в частности многофотонного поглощения. Широкое применение находят также производные стильбена природного происхождения. Так, гидроксистильбены, благодаря антиоксидантному, противовирусному и противовоспалительному действию используются в фармакологии. В частности, резвератрол предотвращает развитие раковых клеток, а также дезактивирует их, обладает способностью связывать свободные радикалы, образующиеся в процессе окислительных биохимических реакций. Биохимические свойства стильбеноидов изменяются в широких пределах в зависимости от изомерии, положения заместителей, симметричности молекулы. Синтетические стильбеноиды и стильбеноподобные 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.

Исходя из выше написанного, изучение оптических свойств стильбеноподобных соединений, выявление закономерностей спектральных проявлений замещенных молекул и их структурных аналогов является актуальной задачей, имеющей большое практическое значение. 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 стильбеноидов и разработке новых свойств для уже изученных соединений.

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).

Степень разработанности проблемы. В конце 70х годов прошлого 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. Баранов В.И. и Грибов Л.А. с сотрудниками, используя параметрический метод с фрагментарным подходом при формировании молекулярных моделей, проводят модельные прогностические расчеты структуры вибронных спектров и возбужденных состояний на большом числе молекул, принадлежащих различным химическим классам.

Шредер Дж., Стейнел Т., Митрик Р., Таттчен Й., Поллак Э., Сонода Й., Орланди Дж., Гаглиарди Л., На Лин, Биркс Дж. и Бирч Д. Дж. представили теоретическое изучение переходных состояний $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \leftarrow S_1$ для дифенилполиенов. Из расчетов авторами был сделан вывод, что вклад электронов в возбужденное состояние правильнее рассчитывать в НТ приближении.

Чтобы изучить возможность существования дифенилбутадиена в сильно скрученном состоянии Юи В.А. и Харвитс Дж.С. синтезировали дифенилбутадиен, приведенный к почти плоской симметрии. Сравнение свойств этих двух соединений привело к заключению, что наименьшей энергии 1B_u состояния соответствует молекула дифенилбутадиена, лежащая только в одной плоскости. Дифенилполиены в жестких матрицах в плоской симметрии изучались также Такао Ито, Д.Л. Моррисом и Т.Л. Густавсоном.

Сингх А.К. и Махалакшми Г.Р. предложили использовать вместо линейных полиенов доноро-акцепторные дифенилполиены. С помощью замещенных дифенилполиеновых моделей, Радемачеру П., Кубицки А.А., Чон Ин Чо, Акеманну В., Реттингу В., Дегтяру М., Лезноффу и Эль-Гезави Х. удалось предсказать некоторые фотохимические и фотофизические свойства полиенов.

В существующих на сегодняшний день методах расчета вибронных параметров колебательной структуры спектров многоатомных молекул используется либо НТ-, либо ФС-приближение. Несмотря на множество теоретических и экспериментальных исследований дифенилполиенов, получение численного значения не только внутримолекулярного взаимодействия ФС, но одновременно значения НТ-параметра не было выполнено. Особенное практическое значение имеет вопрос о переносимости этих параметров в гомологическом ряду молекул, содержащих одинаковые наборы структурных элементов, что позволило бы расширить возможности по применению фрагментарного подхода для описания фундаментальных полос органических молекул разных гомологических рядов и решить проблему изучения структуры спектров больших молекул.

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.

Основные задачи исследования:

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 [2]. 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.

Научная новизна полученных 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.

II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Выполнен анализ влияния на форму оптической полосы одновременно FC- и HT-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 сходством 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).

Апробация работы и публикации:

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.

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 диссертации:

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.

Краткое содержание работы:

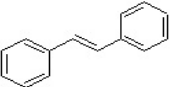
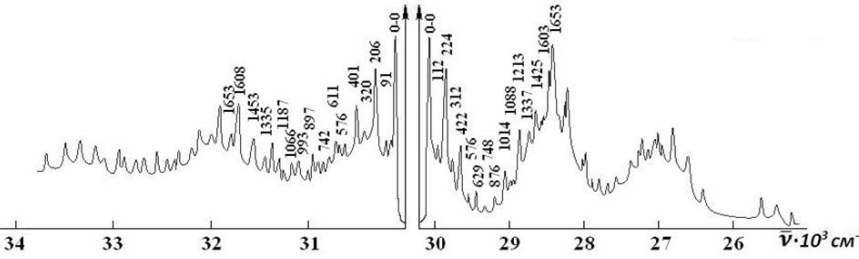
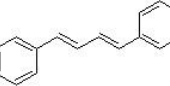
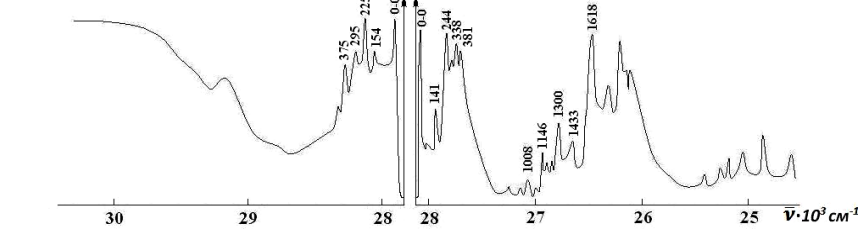
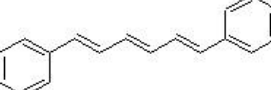
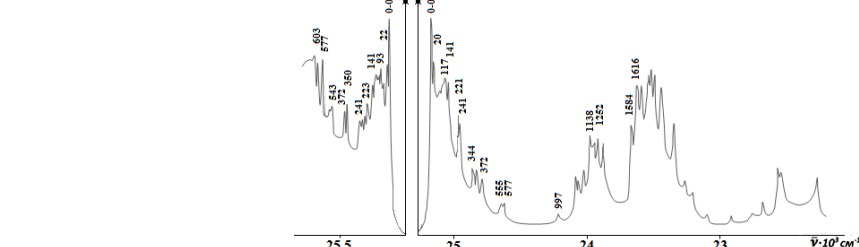
Во **Введении** дана общая характеристика работы и проведено обоснование актуальности темы, научной и практической ценности работы, сформулированы основные задачи исследований, описана структура диссертации, приведен список печатных работ, опубликованных по теме диссертации.

Первая глава носит обзорный характер. В ней описывается возможность теоретических методов для предсказания фотохимических и фотофизических свойств полиенов с использованием разных методов [3-5]. До некоторого времени основной проблемой в анализе электронно-колебательных спектров являлось упрощение

неэмпирических методов расчета. Поэтому был проведен анализ экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению распределения вибронных параметров характеристических спектральных полос сложных молекул ряда дифенилполиенов [6-9]. Поэтому актуальной задачей становится возможность провести вибрационный анализ сопряженных спектров флуоресценции и поглощения 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. Известно, что применимость на больших молекулах теоретических методов несмотря на развитие вычислительной техники все еще ограничено, вследствие трудоемкости и большой погрешности вычислений. В частности – при попытке воспользоваться полуэмпирическими методами расчета для описания качественных спектральных параметров, учитывающих энергию внутри и межмолекулярного взаимодействия. Поэтому представляет интерес вопрос о переносимости этих параметров в гомологическом ряду молекул, содержащих одинаковые наборы структурных элементов, что позволило бы расширить возможности по применению фрагментарного подхода для описания фундаментальных полос органических молекул разных гомологических рядов и решить проблему изучения структуры спектров больших молекул [10-14].

Вторая глава содержит краткую характеристику объектов 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. (табл.1-3).

Таблица 1. Структурные формулы исследованных арилполиенов с числом двойных связей от 1 до 4 и их экспериментальные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева). Спектры флуоресценции исправлены на спектральную чувствительность установки, а возбуждения флуоресценции – на распределение интенсивности по спектру источника возбуждения.

<p>Стильбен в октоне, концентрация 3×10^{-8} моль/л, при 4,2 К (СБ)</p>  <p>$C_6H_5-(CH=CH)-C_6H_5$</p>	
<p>Дифенилбутадиен в н-гексане, концентрация 5×10^{-8} моль/л, при 4,2 К (ДФБ)</p>  <p>$C_6H_5-(CH=CH)_2-C_6H_5$</p>	
<p>Дифенилгексатриен в н-гексане, концентрация 5×10^{-5} моль/л, при 4,2 К (ДФГ)</p>  <p>$C_6H_5-(CH=CH)_3-C_6H_5$</p>	

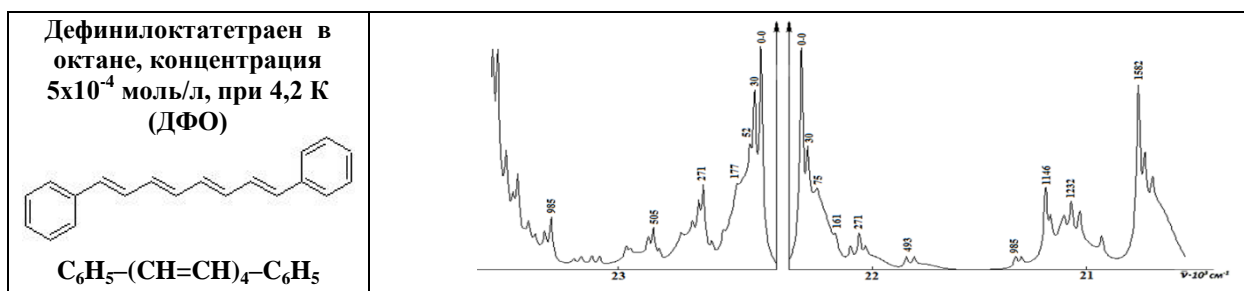
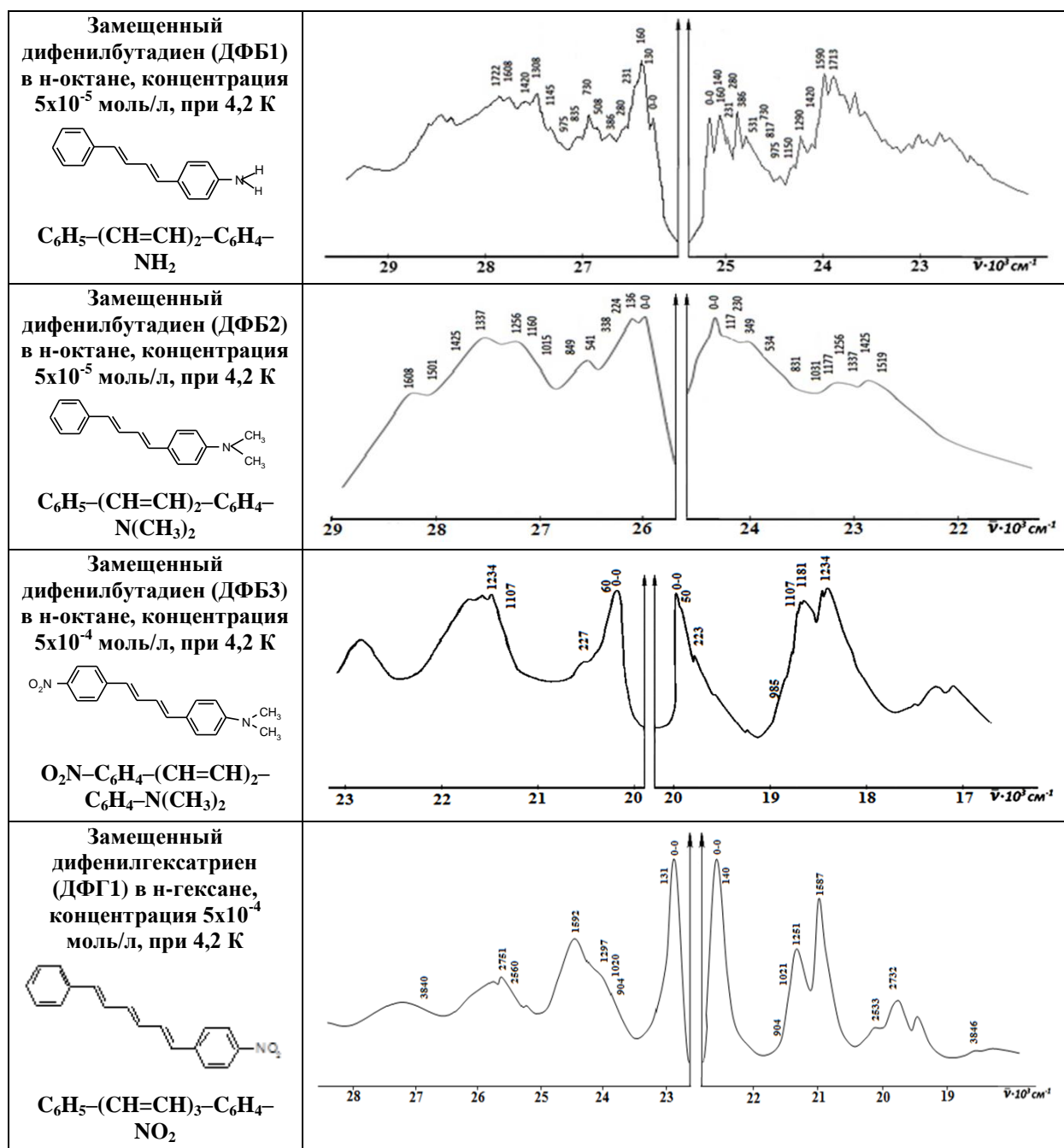


Таблица 2. Структурные формулы исследованных замещенных арилполиенов и их экспериментальные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева). Спектры флуоресценции исправлены на спектральную чувствительность установки, а возбуждения флуоресценции – на распределение интенсивности по спектру источника возбуждения.



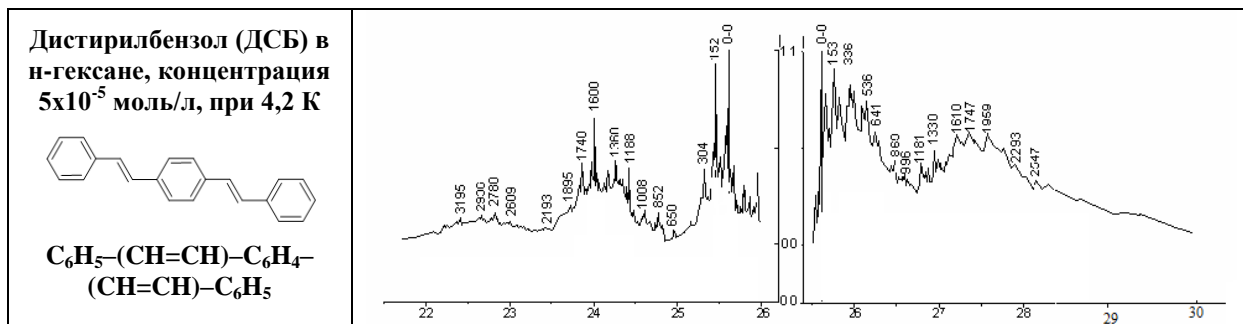
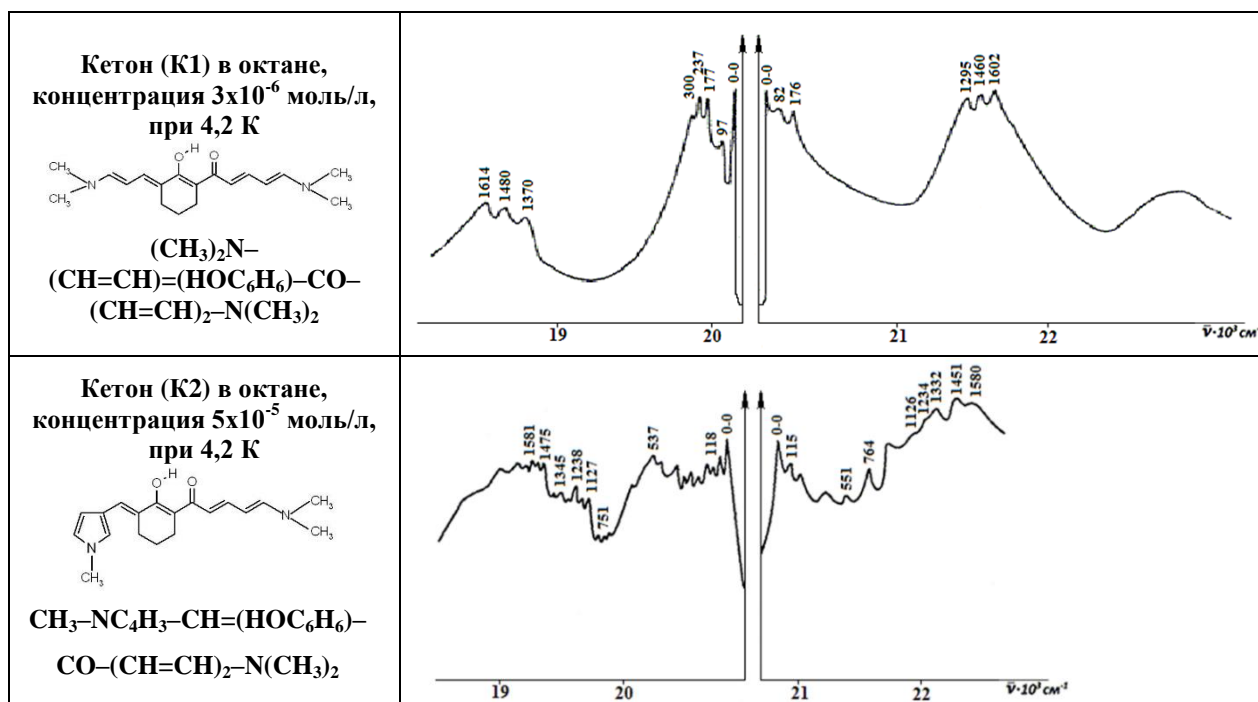


Таблица 3. Структурные формулы исследованных кросс-сопряженных кетонов и их экспериментальные спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева). Спектры флуоресценции исправлены на спектральную чувствительность установки, а возбуждения флуоресценции – на распределение интенсивности по спектру источника возбуждения.



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 HT-взаимодействий. [2,15].

Третья глава. В данной главе подробно изложены результаты анализа колебательной структуры тонкоструктурных сопряженных спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции первой группы исследуемых соединений. Проведено моделирование и вибронный 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. На основании выполненной интерпретации колебаний СБ в основном и возбужденном электронном состоянии проведена интерпретация по

форме и симметрии фундаментальных колебаний, проявляющихся в спектрах исследуемых соединений. Выявлены высокоинтенсивные полностью симметричные и низкоинтенсивные неполностью симметричные колебания.

Для сравнительного анализа разработаны и применены диаграммы, описывающие проявление параметров FC и НТ для одинаковых структурных элементов в разных исследуемых молекулах. Обнаружено, что требуемое количество вибронных параметров, необходимых для количественного воспроизведения спектральных особенностей, составляет не более 20% от числа воспроизводимых спектральных характеристик.

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 $C_6H_5-(CH_2=CH_2)_n-C_6H_5$ (табл. 4).

Полученные параметры хорошо отражают фрагментарную структуру молекул, что позволяет использовать рассмотренный метод для моделирования и расчетов возбужденных состояний сложных π -сопряженных молекул.

Таблица 4. Диаграмма колебаний параметра Франка-Кондона и Герцберг-Теллера для дифенилполиенов $n=1-4$.

Интерпретация колебаний	Колебания параметра Франка-Кондона для характеристических полос при увеличении звеньев в полиеновом мостике	Колебания параметра Герцберг-Теллера для характеристических полос при увеличении звеньев в полиеновом мостике																																								
Плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания связей С-Н в 1,4-замещенных и монозамещенных бензольных элементах [8-11, 21-22].	<table border="1"> <caption>FC parameters for 1,4-substituted benzene</caption> <thead> <tr> <th>Band</th> <th>n=1</th> <th>n=2</th> <th>n=3</th> <th>n=4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>830-850</td> <td>0,28</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>0,15</td> </tr> <tr> <td>1160-1170</td> <td>0,28</td> <td>0,21</td> <td>0,26</td> <td>0,23</td> </tr> </tbody> </table>	Band	n=1	n=2	n=3	n=4	830-850	0,28	0,21	0,19	0,16	1010-1020	0,48	0,21	0,19	0,15	1160-1170	0,28	0,21	0,26	0,23	<table border="1"> <caption>HT parameters for 1,4-substituted benzene</caption> <thead> <tr> <th>Band</th> <th>n=1</th> <th>n=2</th> <th>n=3</th> <th>n=4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>830-850</td> <td>0,18</td> <td>0,11</td> <td>0,09</td> <td>0,05</td> </tr> <tr> <td>1160-1170</td> <td>0,18</td> <td>0,11</td> <td>-0,16</td> <td>-0,13</td> </tr> <tr> <td>1010-1020</td> <td>-0,02</td> <td>-0,11</td> <td>-0,09</td> <td>-0,06</td> </tr> </tbody> </table>	Band	n=1	n=2	n=3	n=4	830-850	0,18	0,11	0,09	0,05	1160-1170	0,18	0,11	-0,16	-0,13	1010-1020	-0,02	-0,11	-0,09	-0,06
Band	n=1	n=2	n=3	n=4																																						
830-850	0,28	0,21	0,19	0,16																																						
1010-1020	0,48	0,21	0,19	0,15																																						
1160-1170	0,28	0,21	0,26	0,23																																						
Band	n=1	n=2	n=3	n=4																																						
830-850	0,18	0,11	0,09	0,05																																						
1160-1170	0,18	0,11	-0,16	-0,13																																						
1010-1020	-0,02	-0,11	-0,09	-0,06																																						
Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в монозамещенных и 1,4-замещенных бензольных элементах [9, 19-20].	<table border="1"> <caption>FC parameters for monosubstituted benzene</caption> <thead> <tr> <th>Band</th> <th>n=1</th> <th>n=2</th> <th>n=3</th> <th>n=4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1160-1170</td> <td>0,34</td> <td>0,62</td> <td>0,26</td> <td>0,23</td> </tr> <tr> <td>1200-1215</td> <td>0,21</td> <td>0,21</td> <td>0,21</td> <td>0,21</td> </tr> <tr> <td>1240-1300</td> <td>0,34</td> <td>0,62</td> <td>0,57</td> <td>0,46</td> </tr> </tbody> </table>	Band	n=1	n=2	n=3	n=4	1160-1170	0,34	0,62	0,26	0,23	1200-1215	0,21	0,21	0,21	0,21	1240-1300	0,34	0,62	0,57	0,46	<table border="1"> <caption>HT parameters for monosubstituted benzene</caption> <thead> <tr> <th>Band</th> <th>n=1</th> <th>n=2</th> <th>n=3</th> <th>n=4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1160-1170</td> <td>0,2</td> <td>0,03</td> <td>-0,16</td> <td>-0,13</td> </tr> <tr> <td>1200-1215</td> <td>-0,11</td> <td>-0,11</td> <td>-0,11</td> <td>-0,11</td> </tr> <tr> <td>1240-1300</td> <td>0,2</td> <td>0,03</td> <td>0,01</td> <td>0,06</td> </tr> </tbody> </table>	Band	n=1	n=2	n=3	n=4	1160-1170	0,2	0,03	-0,16	-0,13	1200-1215	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	1240-1300	0,2	0,03	0,01	0,06
Band	n=1	n=2	n=3	n=4																																						
1160-1170	0,34	0,62	0,26	0,23																																						
1200-1215	0,21	0,21	0,21	0,21																																						
1240-1300	0,34	0,62	0,57	0,46																																						
Band	n=1	n=2	n=3	n=4																																						
1160-1170	0,2	0,03	-0,16	-0,13																																						
1200-1215	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11																																						
1240-1300	0,2	0,03	0,01	0,06																																						

Интерпретация колебаний	Колебания параметра Франка-Кондона для характеристических полос при увеличении звеньев в полиеновом мостике	Колебания параметра Герцберг-Теллера для характеристических полос при увеличении звеньев в полиеновом мостике
Деформационные и валентные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах. Неплоское колебание, тризамещение при двойной связи, слабая полоса. Пульсационные колебания углеродного скелета [8-11].		
Валентные колебания связей С=С в полиеновых элементах. Растяжение олефиновых связей. Три замещение при двойной связи [11, 19-22].		
Плоскостные деформационные колебания связей С-Н в монозамещенных и 1,4-замещенных бензольных элементах [8-10, 19-21].		
Внеплоскостные и плоскостные деформационные колебания связей С-Н в 1,4-замещенных и монозамещенных бензольных элементах. Растяжение олефиновых связей [9-11, 20-22].		

Четвертая глава. 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 взаимодействия.

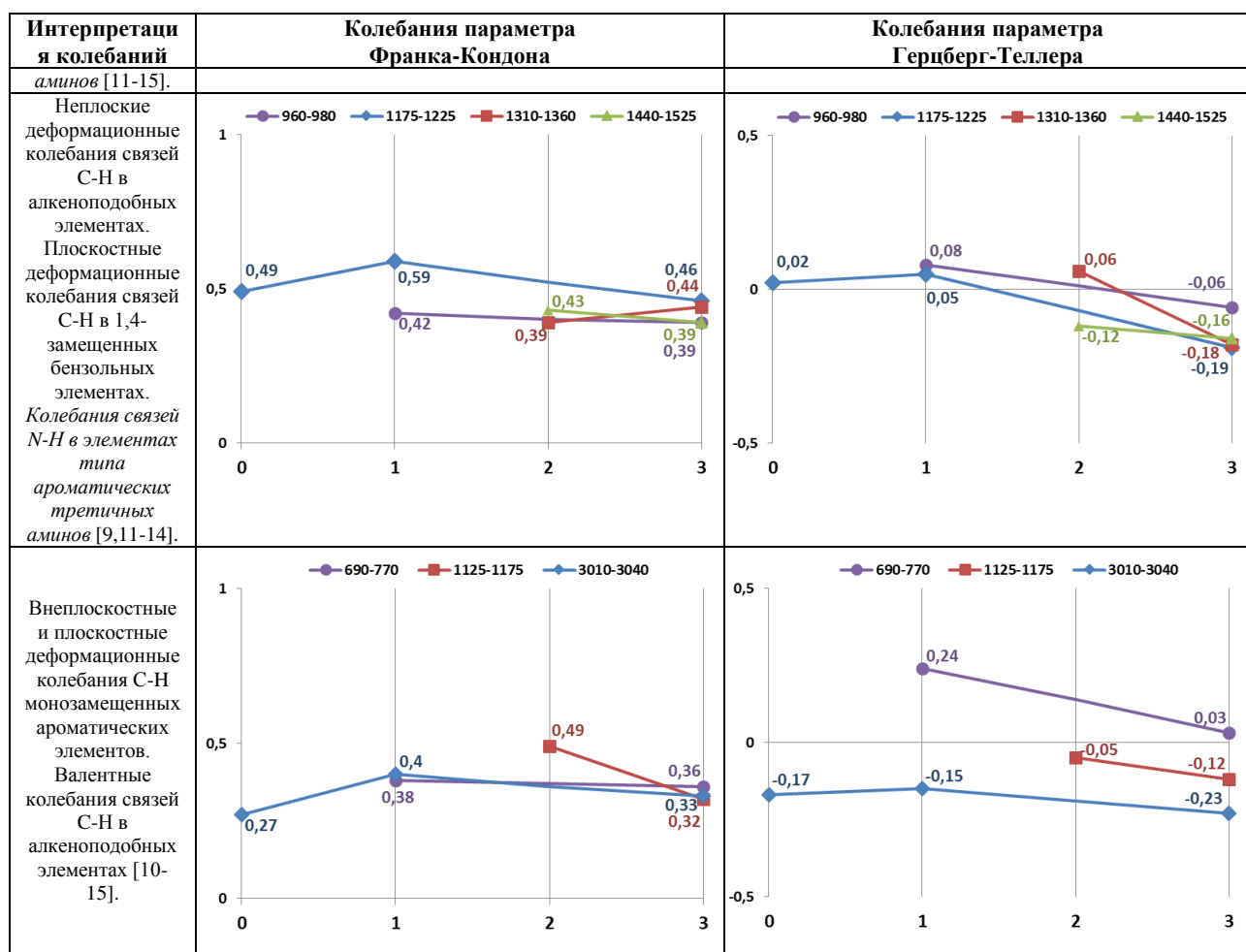
С применением диаграмм проведен сравнительный анализ параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействий для ДФБ с интерпретацией близких по значению частот замещенных соединений ДФБ1, ДФБ2 и ДФБ3; для ДФГ с его замещенным ДФГ1; для СБ с близким ему по структуре ДСБ. Доказано, что к исследуемым в главе группам молекул для описания фундаментальных полос применим фрагментарный подход (табл. 5).

Доказано, что введение заместителей практически не влияет на размещение в спектре характеристических полос и может быть использовано для усиления слабо проявленных полос в спектрах некоторых люминофоров.

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.

Таблица 5. 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
Деформационные колебания связей С-Н в алкеноподобных элементах. Валентные колебания ароматического кольца и в диеновых элементах. Пульсационные колебания углеродного скелета [8,10-11].		
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 [8-12].		
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		



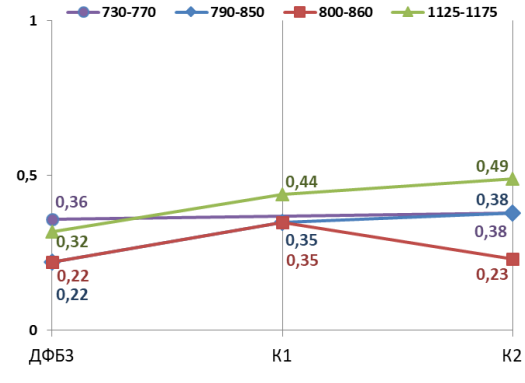
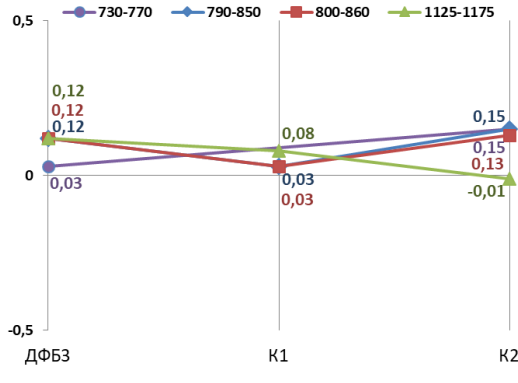
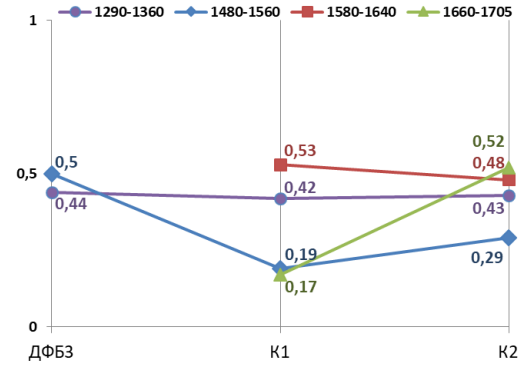
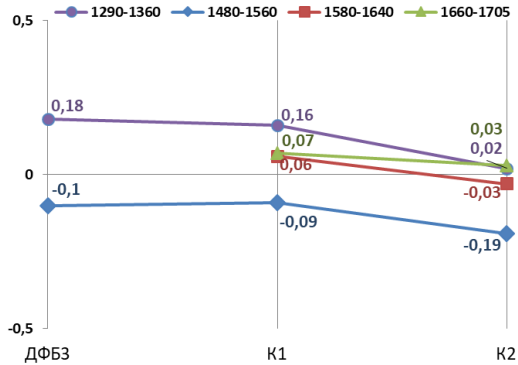
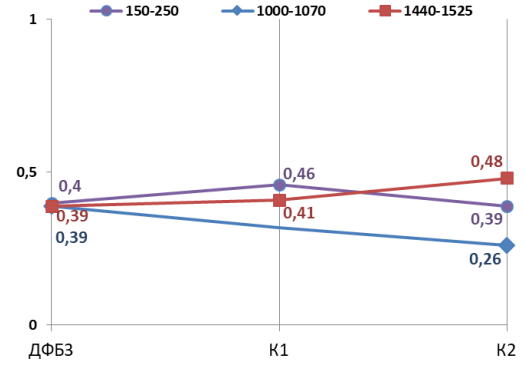
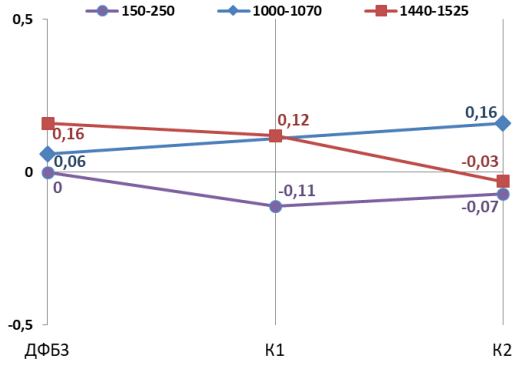
Полученные в данной главе параметры хорошо отражают фрагментарную структуру молекул, что позволяет использовать рассмотренный метод для моделирования и расчетов возбужденных состояний сложных π -сопряженных молекул с произвольной длиной полиенового мостика, а также заместителей в кольцах.

Пятая глава. В главе 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.

Осуществлен анализ влияния геометрии кросс-сопряженных кетонов на вибранные параметры (табл. 6). 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.

Таблица 6. Диаграмма колебаний параметра Франка-Кондона и Герцберг-Теллера.

Интерпретация колебаний	Колебания параметра Франка-Кондона для характеристических полос при увеличении звеньев в полиеновом мостике	Колебания параметра Герцберг-Теллера для характеристических полос при увеличении звеньев в полиеновом мостике
Плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания C-H связей замещенных ароматических элементов при двойной связи.		
Деформационные колебания связей N-H, проявление связи C-N в цикле, проявление арильных нитросоединений R-NO ₂ . Валентные колебания связей C=C, сопряженных с C=O.		
Изгиб по Se=Ce-Srh связи. Валентные колебания ароматического кольца, пульсационные колебания углеродного скелета.		

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В **Заключении** диссертации формулируются основные результаты диссертационной работы.

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.

IV. СПИСОК РАБОТ, В КОТОРЫХ ОПУБЛИКОВАНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертационного исследования изложены в:

- публикациях в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ:

1. Компанец, В.В. Проявление внутримолекулярных вибронных взаимодействий в тонкоструктурных спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции полиеновых δ -диметиламинокетонов / И.А. Васильева, В.В. Компанец, Ж.А. Красная, З.А. Чижикова // **Оптический журнал.** – 2011. – т.78. – с. 3-8 (0,375 п.л.) Авторский вклад 50%.

2. Компанец, В.В. Сравнительный анализ внутримолекулярных взаимодействий в молекулах двух стерилбензолов: транс-стильбена и 1,4-дистирилбензола / И.А. Васильева, В.В. Компанец // **Оптика и спектроскопия.** – 2013. – т.114. – №1. – с. 65-71 (0,4375 п.л.) Авторский вклад 70%.

3. Компанец, В.В. Количественный анализ внутримолекулярных взаимодействий все-транс- α,ω -дифенилполиенов с числом двойных связей от 1 до 4 / И.А. Васильева, В.В. Компанец // **Оптика и спектроскопия.** – 2013. – т.115. – №4. – с. 563-571 (0,5625 п.л.) Авторский вклад 70%.

4. Компанец, В.В. Влияние длины полиеновой цепи на параметры внутри и межмолекулярных взаимодействий все-транс дифенилполиенов / И.А. Васильева, В.В. Компанец // **Известия РАН, Серия физическая.** – 2016. – т.80. – №7. – с. 927-933 (0,4375 п.л.) Авторский вклад 70%.

5. Компанец, В.В. Влияние концевых заместителей дифенилбутадиена на параметры внутри- и межмолекулярного взаимодействия / В.В. Компанец, И.А. Васильева // **Оптика и спектроскопия.** – 2017. – т.122. – №4. – с. 635-644 [In English v.122, №4, pp. 615-624, 2017] (0,625 п.л.) Авторский вклад 70%.

6. Компанец, В.В. Влияние природы заместителя на параметры внутри и межмолекулярного взаимодействия в молекулах кросс-сопряженных кетонов / И.А. Васильева, В.В. Компанец // **Оптика и спектроскопия.** – 2017. – т.123. – №2. – с. 232-241 (0,625 п.л.) Авторский вклад 70%.

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. (0,125 п.л.) Авторский вклад 70%.

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 (0,125 п.л.) Авторский вклад 70%.

- тезисах докладов на научных конференциях:

9. 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: Тровант, 2010: С. 413-414 (0,125 п.л.) Авторство не разделено.

10. 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 (0,0625 п.л.) Авторство не разделено.

11. 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 (0,25 п.л.) Авторство не разделено.

12. 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 (0,0625 п.л.) Авторство не разделено.

13. 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 (0,125 п.л.) Авторство не разделено.

14. Kompaneec, V.V. Quantitative analysis of intramolecular interaction in molecules of arylpolyenes / V.V. Kompaneec, I.A. Vasilyeva // Book of Abstracts of XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of molecules and crystals”, Beregove, Crimea, 2013, P. 104 (0,0625 п.л.) Авторство не разделено.

15. 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: Тровант, Троицк, 2015: С. 927-933 (0,4375 п.л.) Авторство не разделено.

16. Компанеец, В.В. Анализ вибронных взаимодействий в молекулах кроссопряженных кетонов / В.В. Компанеец, И.А. Васильева // XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. г. Троицк – Москва: Тровант, 2016: С. 206-207 (0,125 п.л.) Авторство не разделено.

17. 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: Тровант, 2016: С. 103 (0,0625 п.л.) Авторство не разделено.

18. 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: Тровант, 2019, с.277-278 (0,125 п.л.) Авторство не разделено.

Все вышеперечисленные опубликованные работы полностью соответствуют теме диссертации и отражают её содержание и выводы. Общий объем опубликованных работ – 4,76 п.л. (авторских – 3,65 п.л.).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Шпольский Э.В. Проблемы происхождения и структуры квазилинейчатых спектров органических соединений при низких температурах // УФН. – 1962. – т. 77. – С. 321-336.
2. Наумова Н.Л., Васильева И.А., Осад'ко 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.
3. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул – М.: Наука, 1984.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Kubicki A.A. Time-resolved emission spectra of stilbene derivatives in various solvents // Chem. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 483. – № 4. – P. 268-272.
15. 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.