

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

539.194

**ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ  
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ***Е.А. Гастилович*

(Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва)

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	83
1. Структура спектров люминесценции сложных молекул	85
1.1. Тонкая структура спектров. 1.2. Электронно-колебательные (вибронные) взаимодействия (ЭКВ) и интенсивность линий. 1.3. Особенность структуры спектров сложных молекул.	
2. Некоторые результаты анализа вибронной структуры спектров люминесценции сложных молекул	95
3. Электронно-колебательные взаимодействия и орбитальная структура возбужденных электронных состояний	100
3.1. Атомные группы, активные в ЭКВ. 3.2. Внутримолекулярная водородная связь. 3.3. Дейтерозэффект на частоте $\nu_{00}$ .	
4. Характеристики возбужденных электронных состояний молекул и электронно-колебательные взаимодействия в приближении Герцберга—Теллера	109
4.1. Механизмы взаимодействий. 4.2. Идентификация орбитального типа электронных состояний.	
5. Отражение фотохимических свойств сложных молекул в спектроскопических параметрах электронно-колебательных взаимодействий	116
6. Локальность электронно-колебательных взаимодействий и электронное строение молекул	120
Заключение	127
Примечания	129
Список литературы	129

**Введение**

Экспериментальные исследования молекулярных тонкоструктурных электронно-колебательных (вибронных) спектров позволяют получать сведения о тонких эффектах электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий — спин-орбитальных и электронно-колебательных — в возбужденных электронных состояниях многоатомных молекул. Исследованию электронно-колебательных взаимодействий (ЭКВ) в многоатомных молекулах посвящено несколько обзоров [1 — 4], в которых однако главное внимание уделялось теоретическим аспектам и не затрагивались вопросы, касающиеся связи ЭКВ с индивидуальным электронным строением молекул. В обзорах рассмотрены вопросы теоретического описания вибронных спектров и внутримолекулярных взаимодействий в изолированных молекулах, а также элек-

трон-фоонных взаимодействий в примесных молекулах [2, 3], и вопросы взаимодействий в димерах и кристаллах [1, 2].

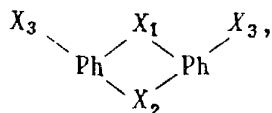
Исследования показали, что при объяснении эффектов изменения структуры молекул (в случае химических реакций, влияния катализатора) эффективной является концепция неадиабатических вибронных взаимодействий [5]. Для описания же электронно-колебательных спектров многоатомных молекул, как правило, достаточно адиабатического и гармонического приближений [2 — 4], а в больших (сложных) молекулах можно также пренебречь [6] эффектом Душинского (различием системы нормальных колебательных координат в основном и возбужденном электронных состояниях). Такая концепция позволяет представить в простом аналитическом виде связь между интенсивностью вибронной линии в электронно-колебательном спектре и спектроскопическими параметрами, которые отражают ЭКВ, реализующиеся по нормальным координатам молекулы [3,6]. Нормальная координата связана со структурой молекулы через расчетную форму колебания. Поэтому распределение интенсивности в тонкоструктурных вибронных спектрах молекул становится в результате теоретической обработки ценным источником для получения данных о связи строения молекул с ЭКВ, которые, в свою очередь, содержат сведения о возбужденных электронных состояниях сложных молекул [6].

Такие представления положены в основу настоящего обзора, где экспериментальные данные получены с использованием метода тонкоструктурной электронно-колебательной спектроскопии твердых растворов при 4,2 К (в основной массе цитированных работ исследования опираются на спектры испускания). В обзоре рассмотрены различные подходы к получению из экспериментальных данных об ЭКВ некоторых характеристик низших возбужденных синглетных или триплетных электронных состояний сложных молекул (ароматических соединений с гетероатомами). Такими характеристиками являются данные о роли различных гетероатомов в формировании возбужденных электронных состояний; об орбитальном типе состояний, об изменении геометрии молекулы при электронном возбуждении; о наиболее вероятных механизмах спин-орбитальных взаимодействий; о роли различных групп атомов молекулы в разных типах ЭКВ; о потенциально возможных координатах фотохимических реакций. Большое внимание уделено в обзоре эффекту локализации ЭКВ в некоторых колебательных модах молекул (эффект избирательности ЭКВ [7]), который в вибронных спектрах сложных молекул проявляется в относительной бедности их колебательной структуры и доминирующей интенсивности лишь нескольких линий.

В электронное строение молекул ароматических соединений вносят большое разнообразие гетероатомы. Так, например, каждому из низших возбужденных электронных состояний в таких соединениях может соответствовать какой-либо из теоретически возможных различных орбитальных типов ( $\pi\pi^*$ ,  $\pi\nu\pi^*$ ,  $\nu\nu\pi^*$ ,  $\pi l^*$  и др.) [8]. Главная особенность орбитального типа состояния, скупое отраженная в обозначении, связана с электронным строением гетероатома, наличием в нем, кроме валентных электронов, вакантных орбиталей ( $\nu$ ) или орбиталей, занятых неподеленной парой электронов ( $n$ ,  $l$ ). Поэтому в плане выявления связи электронного строения молекул с ЭКВ боль-

шое внимание уделяется в обзоре различным подходам к экспериментальному установлению роли орбиталей гетероатомов в формировании возбужденных электронных состояний.

Большую роль при исследовании ЭКВ в сложных молекулах играет возможность использовать теоретико-групповой анализ. Поэтому в настоящем обзоре рассматриваются данные об ЭКВ, полученные в основном для молекул не самой низкой симметрии, а имеющих также, кроме плоскости, оси симметрии. Общие черты строения рассматриваемых молекул могут быть переданы схемой



где Ph — бензольные фрагменты,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  — атомные группы, содержащие гетероатомы. Такая схема объединяет молекулы соединений разнообразных химических классов, относящихся к важнейшим красителям или их полупродуктам (производные антрахинона, акридоны, производные флуорена, индигоиды).

В целом, можно констатировать, что количественные методы тонкоструктурной электронно-колебательной спектроскопии являются в настоящее время тонким инструментом исследования низших возбужденных электронных состояний сложных многоатомных молекул.

## 1. Структура спектров люминесценции сложных молекул

При рассмотрении теоретической или экспериментальной спектроскопической информации о возбужденных электронных состояниях многоатомных молекул с большим количеством колебательных степеней свободы (например,  $\geq 60$ ) молекулы обычно называются сложными (см. труды современных конференций по спектроскопии). Такое представление [9] имеет следующую основу. Теоретическое рассмотрение возбужденных электронных состояний сложных молекул различных ароматических соединений с гетероатомами показывает, что расстояния между уровнями энергии различных возбужденных адиабатических состояний невелики. (Методами современной квантовой химии рассчитываются адиабатические электронные состояния, т.е. с фиксированными положениями ядер.) В каждом из них, в свою очередь, велика плотность колебательных состояний, включающих состояния обертонов и составных частот. Спин-орбитальные взаимодействия и ЭКВ, уточняющие начальное описание электронных состояний как адиабатических [10, 11], могут приводить к непренебрежимо малому смешиванию адиабатических возбужденных электронных состояний (эффект Герцберга—Теллера) или к дальнейшему смешиванию таких герцберг-теллеровских (ГТ) электронно-колебательных состояний (неадиабатические взаимодействия и псевдоэффект Яна—Теллера (ЯТ)). Так как правилами отбора в результате разрешаются почти все электронно-колебательные переходы, то перекрывание контуров отдельных линий может размывать структуру электронных спектров.

### 1.1. Тонкая структура спектров. Электронные спектры больших

молекул (растворы при комнатной температуре) состоят из широких бесструктурных или малоструктурных размытых полос. Однако как показали исследования, основная причина в размывании структуры электронных полос при комнатных температурах заключается во взаимодействии с растворителем<sup>(1\*)</sup>: в электрон-фононном взаимодействии [3], а также в наличии статистического разброса энергии электронных уровней примесной молекулы в поле растворителя (последнее определяет неоднородное уширение спектра [13, 14]).

Структура электронных спектров сложных молекул проявляется в особых условиях эксперимента: в исследованиях при низких температурах ( $77 \div 4$  К) в матрицах — растворах в *n*-парафинах (эффект Шпольского) или в других растворителях [15 — 17], либо при исследованиях паров, охлажденных в сверхзвуковой струе инертных газов [18]. Существенное уменьшение неоднородного уширения спектра достигается путем использования для электронного возбуждения молекул монохроматического света (метод селективной спектроскопии [13, 14]).

На рис. 1 представлен для примера вид тонкоструктурных спектров люминесценции сложной молекулы: флуоресценции в твердых растворах (*б*) и флуоресценции паров в сверхзвуковой струе (*а*).

Структуру спектров растворов при 4 К составляют бесфононные линии

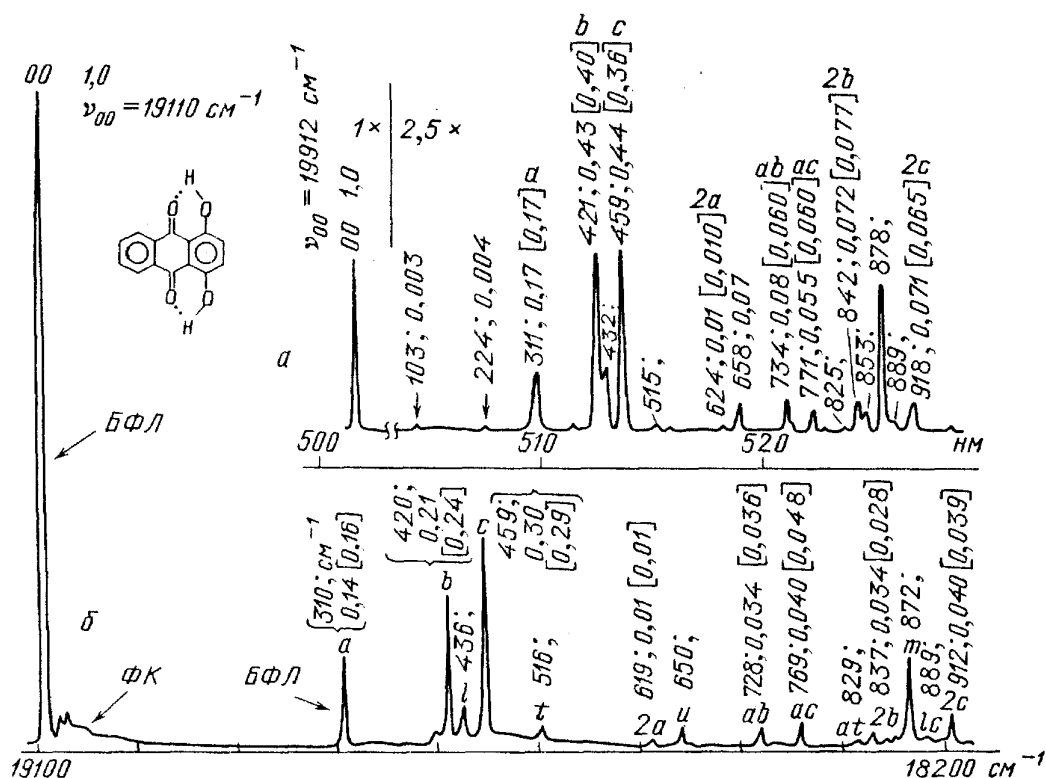


Рис. 1. Спектры флуоресценции 1,4-дигидрокси-9,10-антрахинона. *а* — Пары в сверхзвуковой струе Ar,  $\nu_{\text{возб}} = \nu_{00}$  [19]. *б* — Твердый раствор в *n*-октаноле при 4,2 К;  $\nu_{\text{возб}} = 19435 \text{ cm}^{-1}$  [20]. БФЛ и ФК — бесфононная линия и фонное крыло. В максимумах линий приведены: частота колебания,  $\text{cm}^{-1}$  (равная разности между максимумами  $\nu_{00}$  и вибронной линии  $\nu^n$ ); измеренная интенсивность  $I$  в отн. ед.; в квадратных скобках — теоретическое значение интенсивности; одинаковым вибронным переходам присвоены в спектрах *а* и *б* одинаковые буквенные обозначения

с фоннными крыльями. Соотношение интегральной интенсивности этих компонентов (в рамках основного приближения теории электрон-фононных взаимодействий) сохраняется в спектре [3]. Во многих случаях можно добиться подбором растворителей [16] и селективным возбуждением [13] такого эффекта, когда интенсивность в максимумах широких фононных крыльев составляет менее 10% от максимумов соответствующих узких бесфононных линий. Такие спектры характеризуют молекулу, находящуюся в условиях слабых межмолекулярных взаимодействий [3] и которую можно считать "изолированной".

Рассмотрим типичную структуру электронно-колебательных спектров (см. рис. 1), состоящую из узких линий (с шириной  $1 - 10 \text{ см}^{-1}$ ). Чисто электронному переходу между электронными состояниями — основным  $S_0$  и возбужденным синглетным  $S_1$  (или триплетным  $T_1$ ) — соответствует линия, обозначаемая  $00$ , с максимумом  $\nu_{00} \text{ см}^{-1}$ . Максимумы вибронных линий наблюдаются на частотах  $\nu^{ab} = \nu_{00} + \sum_i \nu_i' \nu_i$  (в спектрах поглощения или спектрах возбуждения люминесценции) и  $\nu^n = \nu_{00} - \sum_i \nu_i \nu_i$  (в спектрах люминесценции), где  $\nu_i$  — колебательное квантовое число,  $\nu_i$  — частота колебания с номером  $i$ , штрих обозначает принадлежность к возбужденному электронному состоянию. Часто индексу  $i$  присваивают номер или произвольное (иногда, специальное) буквенное обозначение:  $a, b, m$  и другие. Как видно из рис. 1, в тонкоструктурных вибронных спектрах уверенно регистрируются частоты как основных (фундаментальных) колебаний, так и частот суммарных колебаний и обертонов. Обозначениям интегральной интенсивности вибронных линий также придаются индексы колебательных состояний, например  $I_{0v}(a)$  или  $I(\nu_a a)$ .

**1.2. Электронно-колебательные (вибронные) взаимодействия (ЭКВ) и интенсивность линий.** Интенсивность линий в тонкоструктурных электронно-колебательных спектрах отражает внутримолекулярные ЭКВ и спин-орбитальные взаимодействия. Эти взаимодействия описываются в рамках теории возмущений. В разных приближениях ЭКВ выражаются через различные матричные элементы операторов [1 — 6, 11], представляющих зависимость кулоновского взаимодействия  $V$  ядер и электронов молекулы от малых смещений ядер из положения равновесия. В качестве невозмущенных (базисных) выступают электронные функции грубого адиабатического приближения, т.е. зависящие лишь от координат электронов. Приняты названия взаимодействий. Франк-кондоновские (ФК) взаимодействия вызывают сдвиг минимума  $\delta Q_i$  электронного потенциала возбужденного электронного потенциала вдоль полносимметричных нормальных колебательных координат, симметрия молекулы не изменяется; ГТ-взаимодействия приводят к зависимости дипольного момента электронного перехода от координат ядер. В результате ЯТ-взаимодействий понижается симметрия равновесной ядерной конфигурации молекулы в возбужденном электронном состоянии по сравнению с основным  $S_0$ . Спин-орбитальные взаимодействия разрешают переходы между состояниями с разной мультиплетностью (T—S).

В приближении ФК-взаимодействий разрешены переходы на все подуровни колебательных состояний полносимметричного типа [1,2] (при температуре 4 К обсуждаемых экспериментов начальным является подуровень нулевых колебаний). На рис. 1 колебательные моды с буквенными обозначениями ( $\nu_a, \nu_c$  и др.) соответствуют полносимметричным колебаниям электронного состояния  $S_0$ .

В результате ГТ- (или спин-орбитальных и ГТ-взаимодействий) разрешаются переходы  $S_1-S_0$  и  $T_1-S_0$  на колебательные подуровни неперисимметричных нормальных колебаний. Правила отбора при этом содержатся в свойствах симметрии операторов и комбинирующих электронных состояний (прямое произведение представлений ( $\Gamma$ ) должно содержать поперисимметричное (ПС) представление) и имеют следующий вид [11]:

$$\Gamma(S_1) \times \Gamma(Q_i) \times \Gamma(M_{0k}) \text{ содержит } \Gamma(\text{ПС}), \quad (1a)$$

$$\Gamma(T_1) \times \Gamma(\hat{H}'_{s0}) \times \Gamma(Q_i) \times \Gamma(M_{0k}) \text{ содержит } \Gamma(\text{ПС}); \quad (16)$$

здесь  $Q_i$  — нормальная колебательная координата, соответствующая частоте  $\nu_i$  разрешаемого колебания;  $M_{0k}$  — чисто электронный дипольный момент перехода между состоянием  $S_0$  и состоянием  $S_k$ , связанным внутримолекулярными взаимодействиями с  $S_1$  ( $M_{0k} = \langle \psi_0(r) | r | \psi_k(r) \rangle$ , где  $\psi_n(r)$  — электронные функции адиабатических состояний, зависящие от координат электронов  $r$ );  $\hat{H}'_{s0}$  — орбитальный компонент оператора спин-орбитальных взаимодействий  $\hat{H}_{s0}$ . Следует также учесть, что триплетное состояние Т имеет три подуровня  $T^{(x)}, T^{(y)}, T^{(z)}$ , с расстоянием  $< 1 \text{ см}^{-1}$ , которым в таких спектрах соответствует одна линия чисто электронной перехода  $T_1-S_0$  (структура ее скрыта). В результате участия в электронно-колебательных переходах каждого из подуровней состояния  $T_1$  разрешаются согласно правилам отбора (1) колебания разной симметрии из числа неперисимметричных<sup>(2\*)</sup>.

На рис. 1,а стрелками отмечены вибронные линии в спектре флуоресценции, которые соответствуют переходам на подуровни колебательных состояний неперисимметричного типа (разрешены, согласно правилам отбора (1a) при  $\Gamma(S_1) = A_1$  [6], плоские колебания с координатами  $Q_i(b_2)$  и неплоские с координатами  $Q_i(b_1)$ ). В рассматриваемом спектре, названные линии имеют низкую интенсивность, что, однако, не является характерным признаком таких вибронных переходов. В спектрах других молекул интенсивность подобных линий может доминировать в спектрах (см. следующий раздел).

Итак, теоретически, согласно правилам отбора разрешается появление всех или многих из нормальных колебаний в тонкоструктурных электронных спектрах сложных молекул, неперисимметричных или принадлежащих точечным группам невысокой симметрии  $C_s, C_{2h}, C_{2v}, D_{2h}$ .

Распределение интенсивности среди вибронных линий содержит более детальную информацию об ЭКВ [1 — 3, 6]. Внутримолекулярные ФК- и ГТ-взаимодействия можно характеризовать соответственно спектроскопическими параметрами  $\gamma_i$  и  $L_i$ , через которые выражается относительная интегральная

интенсивность  $\nu I_{0\nu}(i)$  вибронной линии с максимумом  $\nu^{ab} = \nu_{00} + \nu'_i \nu'_i$  или  $\nu^{\downarrow} = \nu_{00} - \nu_i \nu_i$ . (Интенсивность  $\nu I_{0\nu}(i)$  со значком сверху содержит частотный множитель  $(\nu_{00}/\nu^{ab})$  или  $(\nu_{00}/\nu^{\downarrow})^4$  и пропорциональна квадрату дипольного момента вибронного перехода.) В случае только ФК-взаимодействий справедлив выражение (2а), а в случае только ГТ-взаимодействий — выражение (2б)<sup>(3\*)</sup>:

$$\nu I_{01}(i) = \gamma_i \equiv (\Delta_i/\sqrt{2})^2, \quad (2a)$$

$$\nu I_{01}(\alpha) = 0,5L_{\alpha}^2. \quad (2б)$$

Смысл спектроскопических параметров  $\Delta_i$  и  $L_i$  раскрыт в выражениях (3) и (4).

Безразмерный параметр  $\Delta_i$  (и размерный  $\delta Q_i$ ) — это величины сдвигов минимума электронного потенциала возбужденного состояния  $\varphi_m(\mathbf{r})$  вдоль колебательных координат  $\xi_i(Q_i)$  относительно потенциала основного электронного состояния  $\varphi_0(\mathbf{r})$ :

$$\Delta_i = \delta Q_i(\omega_i/\hbar)^{1/2},$$

где  $\omega_i$  — угловая частота колебаний.

Сдвиг минимума потенциала вызывается электронным возбуждением молекулы и определяется величиной диагонального матричного элемента ЭКВ:

$$\delta Q_i[\text{r}^{1/2}\text{см}] = \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \left( \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_0 | \varphi_m(\mathbf{r}) \rangle \omega_i^{-2}, \quad (3)$$

$$\Delta_i = \langle \varphi_m(\mathbf{r}) | \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_0 | \varphi_m(\mathbf{r}) \rangle (\hbar \omega_i)^{-1}.$$

Как следует из (3), для неполносимметричных (НПС) координат сдвиг  $\delta Q_{\text{НПС}} = 0$ .

Параметр  $L_i$  с индексом  $i$  отражает зависимость дипольного момента электронного перехода  $P_{0k}(\mathbf{r}, Q) = \mathbf{M}_{0k} + \sum_i \mathbf{M}_{0k}^{(i)} Q_i$  от координат ядер:  $L_i \sim |\mathbf{M}_{0k}^{(i)}|$ .

В приближении теории возмущений величину  $\mathbf{M}_{0k}^{(i)}$  можно выразить [11] через операторы ЭКВ и функции  $\varphi(\mathbf{r})$ , при этом  $L_i$  определяется сложным выражением. Так в случае синглет-триплетного перехода  $T_1-S_0$ , разрешенного по орбитальной симметрии с частотой  $\nu_{00}$ , параметр  $L_{\alpha} \neq 0$ , разрешающий переход с частотой  $\nu_{00} - \nu_{\alpha}$  (см. соотношение (2б), где  $\alpha$  — индекс НПС колебания), выражается следующим образом:

$$\begin{aligned}
|L_\alpha| = |\vec{\Phi}_{00}|^{-1} & \left[ \sum_n \frac{\langle {}^1\varphi_n | \hat{H}_{vs0}^{(\alpha)} | {}^3\varphi_m \rangle M_{0n}}{{}^3E_m - {}^1E_n} + \right. \\
& + \sum_n \sum_k \frac{\langle {}^1\varphi_n | \hat{H}_{s0} | {}^3\varphi_k \rangle \langle {}^3\varphi_k | \hat{H}_{ve}^{(\alpha)} | {}^3\varphi_m \rangle M_{0n}}{({}^3E_m - {}^1E_n)({}^3E_m - {}^3E_k)} + \\
& \left. + \sum_n \sum_{k'} \frac{\langle {}^1\varphi_n | \hat{H}_{ve}^{(\alpha)} | {}^1\varphi_{k'} \rangle \langle {}^1\varphi_{k'} | \hat{H}_{s0} | {}^3\varphi_m \rangle M_{0n}}{({}^3E_m - {}^1E_n)({}^3E_m - {}^1E_{k'})} \right]; \quad (4)
\end{aligned}$$

здесь  ${}^1\varphi$ ,  ${}^3\varphi$  — волновые функции синглетных и триплетных электронных возбужденных состояний (с индексами  $n, m, k, k'$ ), не зависящие от координат ядер, в которых для краткости опущены обозначения зависимости от координат электронов ( $\mathbf{r}$ );  ${}^1E$  и  ${}^3E$  — энергии этих состояний,  $(\partial V / \partial \xi_\alpha)_0 \equiv H_{ve}^{(\alpha)}$  и  $(\partial \hat{H}_{s0} / \partial \xi_\alpha)_0 \equiv \hat{H}_{vs0}^{(\alpha)}$  — операторы ЭКВ. В выражении (4) для разных  $L_\alpha$ , различающихся индексами  $\alpha$ , величина  $|\vec{\Phi}_{00}|$  остается постоянной [6], так как связана с интенсивностью линии чисто электронного перехода с частотой  $\nu_{00}$  (см. ниже).

Слагаемые в выражениях типа (4) часто отождествляются с определенными схемами внутримолекулярных взаимодействий, в которых операторами  $\hat{H}_{ve}^{(i)}$ ,  $\hat{H}_{vs0}^{(i)}$ ,  $\hat{H}_{s0}$  смешиваются диабатические состояния  $\varphi(\mathbf{r})$ . В приближении двухуровневого смешивания (например, состояния  ${}^1\varphi_1(\mathbf{r})$  с  ${}^1\varphi_k(\mathbf{r})$  в случае перехода  $S_1 - S_0$ ) выражение для  $L_i$  приобретает следующий простой вид [21]:

$$|L_i| = |\vec{\Phi}_{00}|^{-1} \left| M_{0k} \frac{\langle \varphi_k | \hat{H}_{ve}^{(i)} | \varphi_1 \rangle}{E_1 - E_k} \right| \sim \frac{|M_{0k}|}{|M_{01}|} \left| \frac{\langle \varphi_k | \hat{H}_{ve}^{(i)} | \varphi_1 \rangle}{E_1 - E_k} \right|. \quad (5)$$

По грубой оценке с использованием выражения (5) величины недиагональных матричных элементов ЭКВ составляют несколько сотен  $\text{см}^{-1}$  [21].

В приближении ГТ-взаимодействий по неполносимметричным (НПС) координатам  $Q_i$  и в рамках основной модели ЭКВ ( $\nu_i = \nu'_i$ ,  $Q_i = Q'_i$ ) интенсивность  $\nu I_{01}(i)$  вибронных линий с максимумами  $\nu_{00} \pm \nu_i$  одинакова в спектрах испускания и поглощения (спектры зеркально-симметричны), что обычно и наблюдают. Величины  $L_i$  находятся по интенсивности  $\nu I_{01}$  в соответствии с (3). Зеркальная симметричность спектров на частотах, связанных с НПС колебаниями, может нарушаться неadiaбатическими взаимодействиями, причем такими взаимодействиями можно пренебречь в исследованиях спектров люминесценции [22].

В спектре на рис. 1 интенсивность линий с максимумами  $\nu_{00} - \nu_\alpha$  (где  $\nu_\alpha$  — частоты НПС колебаний  $\nu_\alpha = 103$  и  $224 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлена, согласно изложенным теоретическим представлениям, ГТ ЭКВ, которые, оставляя  $\delta Q_\alpha = 0$ , суммируются в спектроскопическом параметре  $L_\alpha$  (см. формулы (2б) и (4)).



В приближении ФК взаимодействий, которые описываются в системе полносимметричных (ПС) колебательных координат, спектры поглощения и излучения зеркально-симметричны. В этом приближении интенсивности  $\nu I_{01}(i)$  вибронных линий  $a, b, c$  в спектрах на рис. 1 можно использовать в соответствии с формулой (2а) для грубой оценки величины сдвига минимума потенциала,  $\delta Q_i$ , состояния  $S_1$  вдоль соответствующих полносимметричных (ПС) координат  $Q_i$ . Однако зеркальная симметрия спектров на соответствующих частотах  $\nu^{ab}, \nu^l$  может нарушаться даже в адиабатическом приближении, так как ГТ взаимодействия могут реализовываться (согласно соотношениям (1)) и по ПС колебательным координатам.

Так, анализ распределения интенсивности среди вибронных линий с максимумами  $\nu_{00} \mp \nu_{\text{ПС}}$  или  $\nu_{00} \mp \nu_{\text{НПС}} \mp \nu_{\text{ПС}}$  (где  $\nu$  — колебательное квантовое число) в спектрах люминесценции и поглощения ароматических углеводородов [21 — 23] и гетероароматических соединений [6] показал, что, кроме нарушения зеркальной симметрии, в области обертонов ПС колебаний наблюдается отклонение от теоретического распределения (6), которое обусловлено чисто ФК-взаимодействием по полносимметричным координатам  $Q_i$  [1, 2]:

$$\nu I_{0\nu}(i) = \gamma_i^\nu / \nu_i! \quad (6)$$

Этот эффект может быть обусловлен проявлением совместно ГТ- и ФК-взаимодействий по одной и той же ПС координате  $Q_i$  [3].

Отметим, что механизм совместных ФК и ГТ взаимодействий по ПС координатам отражается также на интенсивности линии чисто электронного перехода [24]. Так в приближении ФК взаимодействий интенсивность линии с максимумом  $\nu_{00}$  в спектре синглет-синглетного перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  пропорциональна величине  $|M_{01}|^2$ , а при учете также ГТ-взаимодействий — пропорциональна величине  $|\vec{\Phi}_{00}|$ :

$$|\vec{\Phi}_{00}| = |M_{01} - \frac{1}{2} \sum_{\text{ПС}} \Delta_{\text{ПС}} \sum_k M_{0k} \frac{\langle \varphi_k | \hat{H}_{\text{ve}}^{(\text{ПС})} | \varphi_1 \rangle}{E_1 - E_k}| \quad (7)$$

Для триплет-синглетного перехода  $|\vec{\Phi}_{00}|$  может быть представлен подобным, но более сложным выражением.

Когда по одной и той же ПС колебательной координате  $Q_i$  реализуются и ФК-, и ГТ-взаимодействия, соответствующие пары параметров ЭКВ могут быть выделены в результате исследования распределения интенсивности среди линий, связанных с обертонами и суммарными частотами ПС колебаний. Те же данные о параметрах  $\Delta_i$  и  $L_i$  можно получить, исследуя отклонения от зеркальной симметрии в спектрах поглощения и излучения. В приближении  $Q_i = Q_i$  и  $\nu_i \approx \nu_i'$  анализ может быть выполнен с использованием аналитических выражений [3, 6].

Ниже представлено выражение, связывающее распределение относительной интенсивности  $\nu I_{0\nu}(i)$  в спектре люминесценции со спектроскопическими параметрами  $\gamma_i$  и  $L_i$  в случае малого различия частот ПС колебаний  $\nu_i$  и  $\nu_i'$

[6, 25]:

$$\nu I_{0v} = \frac{F_i^{\nu_i-2}}{\nu_i!} \left[ F_i + \frac{\nu_i(\nu_i-1)}{2} C_i \right]^2 \left( 1 + 2\rho_i \frac{\nu_i G_i}{(2F_i)^{1/2}} \eta_i + \frac{\nu_i^2 G_i^2}{2F_i} \eta_i^2 \right), \quad (8)$$

где

$$F_i = \left( \frac{2\nu'_i}{\nu_i + \nu'_i} \right)^2 \gamma_i, \quad G_i = \frac{2(\nu'_i \nu_i)^{1/2}}{\nu_i + \nu'_i} L_i,$$

$$C_i = \frac{\nu_i - \nu'_i}{\nu_i + \nu'_i}, \quad \eta_i = \frac{F_i + 2^{-1}(\nu_i - 1)(\nu_i - 2)C_i}{F_i + 2^{-1}(\nu_i - 1)\nu_i C_i}.$$

В выражении (8) использован еще один спектроскопический параметр ( $|\rho_i| \leq 1$ ) в связи с тем, что направления дипольного момента перехода на частотах  $\nu_{00}$ ,  $\nu_{00} - \nu_i$ ,  $\nu_{00} - 2\nu_i$  и т.д. (где  $i = \text{ПС}$ ) могут различаться (в молекулах без элементов симметрии или обладающих симметрией группы  $C_s$ ,  $C_2$ ,  $C_i$ ,  $C_{2h}$ ). В молекулах, принадлежащих группам симметрии  $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$ , дипольные моменты чисто электронных переходов  $M_{0k}$  коллинеарны, если принадлежат одному и тому же неприводимому представлению группы симметрии; в этом случае  $|\rho_i| = 1$ .

Асимметрия интенсивности в спектрах поглощения и люминесценции, обусловленная ФК- и ГТ-взаимодействиями по ПС координатам, хорошо видна на частотах  $\nu^a$  и  $\nu^{ab}$ , связанных с фундаментальными колебаниями ( $\nu_{00} - \nu_i$  и  $\nu_{00} + \nu'_i$ ). Так интенсивность вибронных линий с максимумами  $\nu_{00} \mp \nu_i$  определяется в приближении  $\nu_i = \nu'_i$ ,  $|\rho_i| = 1$  следующим выражением:

$$\nu I(i) = (\gamma_i^{1/2} \pm L_i/\sqrt{2})^2. \quad (9)$$

Асимметрия интенсивности на частотах  $\nu^a$ ,  $\nu^{ab}$  связана с разными знаками перед ГТ параметрами ( $+ \nu_i L_i$  и  $- \nu_i L_i$ ) в выражениях для интенсивности  $\nu I(\nu_i)$  вибронных линий.

Для иллюстрации случая совместных ФК и ГТ взаимодействий по ПС колебательным координатам рассмотрим данные об интенсивности вибронных линий для молекулы, представленной на рис. 1,б (назовем ее кратко 1,4-ОАХ). Установлена асимметрия интенсивности в ее вибронных спектрах твердых растворов при 4,2 К [20]. Так в спектрах возбуждения флуоресценции ( $\nu^{ex} = \nu^{ab}$ ) интенсивности линий  $a$ ,  $c$ ,  $2c$  равны соответственно 0,03; 0,49; 0,15 ( $\nu'_a = 325$ ,  $\nu'_c = 481$ ,  $2\nu'_c = 961 \text{ см}^{-1}$ ). Эти величины, особенно для линий  $a$  и  $2c$ , существенно отличаются от интенсивности в спектре флуоресценции (см. рис. 1,б). В соответствии с изложенными теоретическими представлениями совокупность пар параметров ( $\Delta_i/\sqrt{2}$  и  $L_i/\sqrt{2}$ ) для каждой из координат  $Q_i$  ( $i = a, b, c$ ) позволяет в итоге в рамках приближения  $\nu_i = \nu'_i$ ,  $Q_i = Q_i$  удовлет-

ворительно описать интенсивность 15 линий на частотах  $\nu^l$ ,  $\nu^{\text{ex}}$ , куда входят обертоны, суммарные и основные частоты колебаний. Теоретические значения интенсивности в спектрах флуоресценции для сравнения их с экспериментальными представлены на рис. 1,б. С таким же небольшим отклонением от эксперимента описывается интенсивность на частотах  $\nu^{\text{ex}}$  в спектрах твердых растворов.

Можно ожидать, что спектры сверхзвуковой струи с их узкими линиями ( $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ) явятся в плане исследований ЭКВ прекрасным объектом для выявления неадиабатических взаимодействий в возбужденном электронном состоянии при  $\nu'_i > 1$ , а также эффекта Душинского [19]. Следует отметить, что при исследовании распределения интенсивности и последующем сравнении спектров сверхзвуковой струи и твердых растворов необходимо обращать внимание на различие процессов колебательной релаксации, которые предшествуют излучению. Так, например, существенно разная интенсивность вибронных линий наблюдалась в коротковолновой части спектров поглощения и спектров возбуждения в условиях сверхзвуковой струи [26], эффекты насыщения оптических переходов, искажающие истинное распределение интенсивности на частотах  $\nu^{\text{ex}}$  в спектре струи, отмечаются даже при весьма умеренных энергиях возбуждения [20].

Эксперименты, посвященные специально ЭКВ и анализу распределения интенсивности в областях спектра, где  $\sum_i \nu_i > 1$ , в условиях сверхзвуковой струи пока единичны. Оказалось, что модель совместных ФК- и ГТ-взаимодействий по ПС колебательным координатам при  $\nu_i = \nu'_i$  и  $Q_i = Q'_i$  позволяет и для паров, охлажденных в струе, описать распределение интенсивности в спектре флуоресценции и в спектре возбуждения флуоресценции в рамках погрешности эксперимента (данные об интенсивности в спектре флуоресценции см. на рис. 1,а).

Малое различие спектроскопических параметров ФК взаимодействий ( $\gamma_i^{1/2}$ ), извлеченных из спектров твердых растворов и сверхзвуковой струи, позволяет сделать заключение [20] о слабом влиянии поликристаллического поля парафиновой матрицы на изменение ядерной конфигурации примесной молекулы, которое в изолированной молекуле определяется возбуждением электронной подсистемы молекулы. (Например, для ЭКВ по координате  $Q_c$  рассматриваемой молекулы 1,4-ОАХ в охлажденных парах ( $j$ ) и твердых растворах ( $m$ ) получены следующие величины параметров ( $\gamma_c^{1/2} = 0,64 \pm 0,06$ ) $_j$  и ( $\gamma_c^{1/2} = 0,63 \pm 0,03$ ) $_m$ ).

Малые абсолютные значения ГТ параметров ЭКВ, полученных из спектров струи и твердых растворов исследованных молекул [20] (например, для 1,4-ОАХ: ( $L_c/\sqrt{2} = -0,01 \pm 0,05$ ) $_j$  и ( $L_c/\sqrt{2} = -0,07 \pm 0,03$ ) $_m$ ), не позволили пока установить экспериментально закономерность влияния среды на величины  $L_i$ . Однако из теоретического описания спектроскопического параметра  $L_i$  (формула (4)) можно увидеть некоторые причины ожидаемых изменений его измеряемых величин: это выражение  $L_i$  через высшие электронные возбужденные (adiaбатические) состояния и зависимость от энергетической щели

между ними. В такой области энергий (где находятся полосы собственного электронного поглощения матрицы) наиболее вероятна связь между адиабатическими (или адиабатическими) состояниями молекул примеси и матрицы при описании межмолекулярных взаимодействий.

**1.3. Особенность структуры спектров сложных молекул.** В заключение этого раздела, посвященного описанию структуры вибронных спектров сложных молекул, отметим, что сразу же после открытия эффекта Шпольского показали весьма интригующими и неожиданными сообщения [27 — 30] о бедности колебательной структуры спектров люминесценции твердых растворов при 77 К, принадлежащих ароматическим соединениям с гетероатомом.

Например, в спектре люминесценции 9,10-антрахинона (АХ) доминирует ряд максимумов с расстоянием между ними  $1680 \div 1650 \text{ см}^{-1}$ , эта частота отнесена к валентным колебаниям групп  $\text{C} = \text{O}$  [27]. В спектре наблюдается как ПС, так и НПС колебание этих групп [31, 32]. В спектре люминесценции молекулы ТОАХ (1,4,5,8-тетраокси-9,10-антрахинона, которая получается присоединением к АХ в  $\alpha$ -положении четырех групп ОН), частоты колебаний групп  $\text{C} = \text{O}$  не обнаружены [29, 33]. Основные максимумы в спектре обусловлены переходами на колебательные подуровни других и лишь четырех колебаний. Аналогично в спектрах люминесценции тиюиндиго (ТИН) и индиго [28, 34] отсутствуют частоты валентных колебаний групп  $\text{C} = \text{O}$ . Доминирование шести вибронных линий в спектре люминесценции ТИН связано всего с тремя фундаментальными полносимметричными колебаниями ( $\nu = 234; 492$  и  $1534 \text{ см}^{-1}$ ). Частота  $\nu = 1534 \text{ см}^{-1}$  отнесена к валентному колебанию центральной в молекуле связи  $\text{C} = \text{C}$ . В спектрах люминесценции N-алкилпроизводных акридона [6, 7, 30] доминирующая вибронная линия отделена от частоты  $\nu$  интервалом  $672 \text{ см}^{-1}$ , эта частота соответствует неплоским колебаниям групп СН в ароматических фрагментах молекулы.

Этот относительно "простой" вид колебательной структуры вибронных спектров не нарушается существенно [6] и при значительном сужении вибронных линий в экспериментах при температурах ниже  $\sim 10 \text{ К}$  (когда бесфононная узкая линия отделяется от фононного крыла).

Например, при 77 К в спектре ТИН три основные вибронные линии (см. выше) имеют ширины  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ . При понижении температуры до 4,2 К ширины линий уменьшились до  $5 - 7 \text{ см}^{-1}$ . В этих условиях эксперимента зарегистрировано 13 частот фундаментальных колебаний [6, 7, 34], из них 11 класса  $a_g$  (группа симметрии  $C_{2h}$ ) и 2 частоты — класса  $b_g$ , хотя по правилам отбора в спектре флуоресценции (переход  ${}^1B_u \rightarrow S_0$ ) разрешены все колебания типа  $g$ :  $27a_g + 12b_g$ . Таким образом в спектре флуоресценции проявляется менее половины разрешенных колебаний. Относительная интенсивность  $\nu I_{01}$  соответствующих линий на-

ходится в диапазоне  $0,60 \div 0,01$ . При этом по-прежнему при 4,2 К, как и при 77 К, в спектре доминируют упомянутые выше три линии с интенсивностью в диапазоне  $0,60 - 0,30$ . Интенсивности всех остальных линий малы (не превышают 0,06 единиц).

"Простота" колебательной структуры электронных спектров сложных молекул может быть обусловлена (согласно выражениям (2), (8)) тем, что в многоатомной молекуле относительно большие сдвиги минимума электронного потенциала происходит лишь по небольшому количеству координат  $Q_i$  и лишь от небольшого количества таких координат существенно зависит функция возбужденного состояния. Такой эффект назван избирательностью ЭКВ или локализацией ЭКВ в некоторых колебательных модах [7]. Причину этого явления, согласно теоретическому описанию ЭКВ, следует искать в особой электронной орбитальной структуре возбужденных электронных состояний сложных молекул.

## 2. Некоторые результаты анализа вибронной структуры спектров люминесценции сложных молекул

Широкополосные электронные спектры гетероароматических соединений давно используются для определения орбитального типа соответствующего синглет-синглетного электронного перехода  $S_k \leftarrow S_0$ :  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi l \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  [30]. (Это переходы с изменением заряда в  $\pi$ -системе молекулы и переходы с переносом заряда с гетероатома в  $\pi$ -систему. Соответственно для обозначения орбитального типа низших возбужденных электронных синглетных и триплетных состояний  $S_k$  и  $T_k$  используются [8] символы  $\pi\pi^*$ ,  $\pi l\pi^*$ ,  $n\pi^*$  и другие)<sup>(4\*)</sup>. При идентификации орбитального типа опираются на такие характеристики полос, как коэффициент экстинкции в максимуме и сдвиг максимума полосы (в длинноволновую или коротковолновую сторону) в зависимости от полярности растворителя. Однако известно, что эти обобщенные характеристики полос не всегда способны правильно отразить орбитальный тип синглет-синглетного перехода. Остается открытым вопрос об определении орбитального типа синглет-триплетных переходов из широкополосных электронных спектров из-за малой интенсивности полос поглощения  $T_k \leftarrow S_0$ .

Первые успехи в получении структурных спектров люминесценции растворов позволили использовать именно колебательную структуру таких спектров для идентификации орбитальных типов соответствующих электронных переходов молекул с карбонильными группами ( $C=O$ ), а эта характеристика  $S_1$  и  $T_1$  возбужденных электронных состояний явилась, в свою очередь, важным звеном в разработке систематики молекул по спектрально-люминесцентным свойствам [8, 30]. Для определения неизвестного орбитального типа возбужденного состояния используют следующую эмпирически установленную закономерность. Сильные линии, связанные с валентными колебаниями групп  $C=O$ , наблюдаются в вибронных спектрах в случае переходов  ${}^3n\pi^* \rightarrow S_0$ . Такие линии не доминируют при переходах  ${}^3\pi\pi^* \rightarrow S_0$ ,  ${}^3\pi l\pi^* \rightarrow S_0$ ,  ${}^1\pi l\pi^* \rightarrow S_0$ ; вместо них в спектрах выделяются вибронные линии, связанные с колебани-

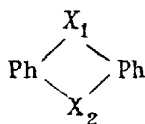
ями углеводородного скелета. Отметим, что сам факт отражения орбитального типа электронного состояния в структуре электронно-колебательных спектров не объясняет в общем случае бедности колебательной структуры вибронных спектров.

Основанные на анализе ЭКВ различные подходы для получения более детальных характеристик возбужденных электронных состояний молекул по тонкоструктурным спектрам люминесценции будут рассмотрены нами в следующих разделах.

Хорошо выраженная структура вибронных спектров растворов сложных молекул при 4 К позволяет измерять интегральные интенсивности вибронных линий с приемлемой погрешностью (от  $\sim 10\%$  для  $\nu_i = 1$  до  $\sim 30\%$  для  $\sum_i \nu_i = 3$ ). Это обстоятельство использовано для испытания теоретической модели ЭКВ. Установлено [3, 6], что в приближении  $Q_i = Q'_i$ , а в большинстве случаев и при  $\nu_i = \nu'_i$ , удается, как правило, для больших молекул ароматических соединений лишь двумя параметрами ЭКВ для каждой из координат  $Q_i$  при  $|\rho_i| = 1$  описать интенсивность избыточной информации количества вибронных линий в рамках погрешности эксперимента.

Структура вибронных спектров использована также для исследований эффекта Душинского ( $Q_i \neq Q'_i$ ) [35 — 40]. Эффект перепутывания нормальных колебательных координат моделируется на ЭВМ ( $J$  — матрица перепутывания) и рассчитываются интенсивности вибронных линий с учетом диагональных и недиагональных элементов матрицы  $J$ , а также в предположении  $J = E'$ , где  $E'$  — диагональная матрица с элементами  $J_{ii}$ . Сделаны выводы [35], что при перепутывании координат, когда диагональные и недиагональные элементы матрицы  $J$  сравнимы по величине ( $J_{ii} \approx J_{ij} \approx 0,5$ ), различие таких расчетных значений интенсивности вибронных линий ( $I_{0i}$ ) составляет 20 — 30% (молекулы стильбена, дифенилбутадиена). При величинах ( $J_{ij}/J_{ii} \approx 0,3$ ) это различие пренебрежимо мало ( $\sim 1,5\%$ ). Следует отметить, однако, что погрешность, вносимая в чисто теоретический расчет интенсивности, связанная с грубостью моделирования как параметров  $\Delta_i$ , так и матрицы  $J$  [38, 41, 42] может нивелировать, по-видимому, всю пользу от учета перепутывания координат. Например, различия чисто расчетных значений интенсивности вибронных линий ( $J \neq E'$ ) и экспериментальных в области спектра, где моделируется эффект Душинского, могут достигать 100% [35, 43].

Полагается, что для больших молекул ароматических соединений, в которых отличие частот колебаний  $\nu'$  от  $\nu$  составляет 10 — 30  $\text{см}^{-1}$  (1 — 5%), эффектом Душинского можно пренебречь при анализе вибронных спектров [6]. В согласии с таким предположением оказалось пренебрежимо малым по данным модельных расчетов влияние перепутывания координат на интенсивность вибронных линий в спектре фосфоресценции ( ${}^3\pi\pi^* \rightarrow S_0$ ) 9,10-антрахинона [38] и спектре флуоресценции ( ${}^1\pi\pi^* \rightarrow S_0$ ) антрацена [39], структура молекулы которых может быть охарактеризована упомянутой ранее схемой.



(см. введение).

Недостаток способа теоретического моделирования эффекта Душинского заключается в настоящее время в том, что для определения изменений потенциального поля  $\delta U$  и изменений геометрических параметров (длин связей  $\delta q$ ) молекулы при электронном возбуждении, необходимых для расчета  $J$  и  $\Delta_i$ , используются довольно грубые корреляции величин  $\delta U_{kk}$  и  $\delta q_k$  с изменением порядка связей молекулы [37]. Пренебрегается при этом изменениями в электронных состояниях как недиагональных силовых коэффициентов  $U_{кр}$ , так и диагональных элементов, связанных с естественными колебательными координатами углов между связями и плоскостями. В результате такого подхода различие экспериментальных и расчетных значений частот колебаний  $\nu'$  достигает в ряде случаев сотен  $\text{см}^{-1}$ .

Отметим, что результаты экспериментальных исследований тонкоструктурных вибронных спектров являются стимулирующим фактором в развитии чисто теоретических моделей ЭКВ. Так, если первоначально предполагалось, что изменениями углов  $\delta\alpha$  между связями можно пренебречь в возбужденном электронном состоянии молекулы [37], то в последующих работах [40, 44] развивались подходы для теоретического учета изменений  $\delta\alpha$ .

Вернемся к экспериментальным данным об ЭКВ, полученным в результате обработки спектров сложных молекул в пренебрежении эффектом Душинского.

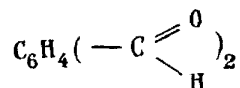
Анализ тонкоструктурных вибронных спектров многоатомных молекул (с учетом распределения интенсивности в областях обертонов и суммарных частот колебаний) показал, что механизм совместных ФК- и ГТ-взаимодействий по ПС координатам — распространенное явление [3, 6, 45 — 50]. Установлено, например, что этот механизм реализуется всегда в  $^3_{пл*}$ -состояниях соединений, содержащих группы  $C=O$  (одну или две) как в случае запрещенных по орбитальной симметрии переходов  $T_1 - S_0$ , так и в случае разрешенных [6, 49]. Сделано заключение, что большую роль во внутримолекулярных ЭКВ играют не только линейные по колебательным координатам  $Q_{нпс}$  или  $Q_{пс}$ , но и квадратичные по  $Q_{пс}Q_{нпс}$  ГТ-взаимодействия [45, 49, 51]. Получаемые из вибронных спектров параметры  $\gamma_i, L_i$  характеризуют ЭКВ в низшем  $S_1$ - или  $T_1$ -возбужденном электронном состоянии. Исследование совместно спектров предрезонансного комбинационного рассеяния света и тонкоструктурных вибронных спектров позволяет определить [52] величины параметров ЭКВ в более высоких электронных состояниях.

Неадиабатические взаимодействия, как правило, слабо влияют на распределение интенсивности в спектрах излучения; получаемые из таких спектров параметры  $\gamma_i$  и  $L_i$  позволяют [22] с использованием выражений типа (5) оценить влияние неадиабатических взаимодействий на спектры поглощения. Сравнение вибронных спектров сверхзвуковой струи и твердого раствора позволило сделать вывод [53], что неадиабатическими внутримолекулярными взаимодействиями, а не кристаллическим полем матрицы могут быть обусловлены известные для твердых растворов эффекты понижения симметрии

$D_{2h}$  равновесной ядерной конфигурации молекул (с потерей центра инверсии) в возбужденном электронном состоянии.

На примере сравнения ароматических и гетероароматических соединений, содержащих азот, показано, что параметры ГТ-взаимодействий по ПС координатам в состоянии  $S_1$  не становятся, как правило, малыми, когда сила осциллятора перехода  $S_1(\pi\pi^*) - S_0$  увеличивается на порядок при введении атома N в ароматический цикл углеводородов [48]. В ряду гетероциклических производных флуорена, содержащих атомы O, S, Se в центральном пятичленном фрагменте молекул, установлено [54] для состояния  $T_1$  возрастание (в этой же последовательности) роли гетероатома в ЭКВ и спин-орбитальных взаимодействиях.

Распределение интенсивности в вибронных спектрах очень чувствительно к изменениям конформации молекул [50, 55 — 57], например существенно различно для плоских и "скрученных" форм дифенила ( $C_6H_5-C_6H_5$ ) или цис- и транс-формы терфталевого альдегида



в растворах. Отметим, что наблюдаемые различия таких спектров могут быть обусловлены не только разными сдвигами  $\delta Q_i$  минимума возбужденного электронного потенциала (относительно основного) в разных конформерах [57], но и изменением правил отбора для соответствующих молекул в связи с их различной симметрией. В ряде случаев установлено, что изменения интенсивности в электронно-колебательных спектрах при изменении растворителя или условий внедрения молекул примеси в матрицу-растворитель не связано с изменениями конфигурации молекулы под воздействием растворителя. Так в случае перехода  $T_1(\pi\pi^*) - S_0$ , как установлено исследованиями дифенилена, при изменении межмолекулярных взаимодействий (замене, например, углеводородного растворителя на  $CCl_4$ ) претерпевают значительные изменения ГТ параметра ЭКВ, а ФК параметры остаются неизменными [46]. С другой стороны, именно различие ФК параметров  $\gamma_i$  для двух центров свечения позволило установить [50] существование плоских и "скрученных" форм молекул дифенила, флуоресцирующих в твердых растворах. В некоторых случаях сложные трансформации спектров примесных молекул в матрицах при вариации последних, а также условий внедрения в них, обусловлены существованием многоатомных потенциалов лишь по межмолекулярным ядерным координатам [58 — 60], в этом случае влияние растворителя на форму электронного потенциала примесной молекулы пренебрежимо мало.

Установлено, что внутримолекулярные ЭКВ избирательно локализуются в некоторых колебательных модах [6, 7]. Например, в случае нескольких  $Q_{ПС}$  с близкими частотами интенсивность одной из соответствующих вибронных линий может определяться чистым ФК-взаимодействием, а интенсивность другой — механизмом совместных ФК-ГТ-взаимодействий с преобладающим значением ГТ-параметра  $L_{ПС}$  [45, 61]. В случае чисто ГТ-взаимодействий



часто значительно выделяется величина взаимодействия по одной координате из нескольких координат  $Q_{\text{СН}}^{\perp}$ , соответствующих неплоским колебаниям групп СН в ароматических фрагментах и принадлежащих одному и тому же неприводимому представлению группы симметрии молекулы [6].

Выявлен один из факторов, приводящих к существенному ослаблению определенных линий в вибронном спектре. Этот фактор, проявляясь в рамках разрешенных переходов, не связан, однако, с величинами матричных элементов ЭКВ. Так установлено [6, 62], что некоторые закономерности в спин-орбитальном смешивании [63] состояний орбитального типа  $A'$  и  $A''$  (см. примечание<sup>(4\*)</sup>), а также соотношение сил осциллятора ( $f$ ) переходов  $A' - S_0$  и  $A'' - S_0$ , отраженные в следующих неравенствах:

$$\langle A'' | \hat{H}_{S_0} | A'' \rangle \approx \langle A' | \hat{H}_{S_0} | A' \rangle \ll \langle A'' | \hat{H}_{S_0} | A' \rangle, \quad (10a)$$

$$f(A'' - S_0) \ll f(A' - S_0), \quad (10б)$$

обуславливают выполнение определенного правила (табл. I) в появлении в вибронных спектрах плоских и неплоских НПС колебаний. При составлении правила не принималось во внимание различие величин матричных элементов ЭКВ (ГТ-взаимодействий с координатой  $Q_i$ ), смешивающих электронные состояния различной орбитальной структуры. Правило, подтвержденное экспериментальными исследованиями, показывает, что часть колебаний из числа разрешенных правилами отбора (1a) или (1б), не появляется в вибронном спектре, так как интенсивность таких линий подавляется, причем факторами, связанными не с ЭКВ, а с соотношениями (10a), (10б).

Таблица I. Правила соотношения интенсивности вибронных линий  $I^{(\parallel)}$  и  $I^{(\perp)}$  с максимумами  $\nu_{00} - \nu^{\parallel}$  и  $\nu_{00} - \nu^{\perp}$  соответственно в спектрах переходов  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $T_1 \rightarrow S_0$  в плоских молекулах

Симметрия и орбитальный тип состояний	$I^{(\parallel)}$	$I^{(\perp)}$	Симметрия и орбитальный тип состояния	$I^{(\parallel)}$	$I^{(\perp)}$
$S_1(A''; \pi\pi^*)$	—	+	$T_1(A''; \pi\pi^*)$	+ <sup>а</sup>	—
$S_1(A'; \pi\pi^*, \pi\pi^*)$	+	—	$T_1(A'; \pi\pi^*, \pi\pi^*)$	— <sup>б</sup>	+ <sup>в</sup>

$\nu^{\parallel}$  и  $\nu^{\perp}$  — частоты неполносимметричных плоских и неплоских колебаний; значки "+" "—" обозначают относительно сильные и слабые линии соответственно. <sup>а</sup> В молекулах с двумя карбонильными группами. <sup>б</sup> Относительно сильные линии могут появиться при неплоском искажении ядерной конфигурации. <sup>в</sup> Частоты  $\nu^{\perp}$  часто соответствуют неплоским колебаниям групп СН. При составлении правила не принимались во внимание величины матричных элементов электронно-колебательных взаимодействий и разности энергий смешивающихся адиабатических состояний  $\varphi_k(r)$

Итак, в зависимости от орбитальной симметрии  $A'$ ,  $A''$  (или орбитального типа  $\pi\pi^*$ ,  $\pi\pi^*$ ) электронных состояний и их мультиплетности (S, T) подавляется в спектре интенсивность всех тех линий с максимумами  $\nu_{00} - \nu_{\text{НПС}}$  из числа разрешенных, в которых  $\nu_{\text{НПС}}$  принадлежит определенному классу в группе симметрии молекулы (см. табл. I). Этот эффект действительно существенно обедняет вибронную структуру спектров люминесценции, однако не объясняет полностью эффект избирательности ЭКВ, который проявляется

также среди координат  $Q_i$ , принадлежащих одному и тому же классу в группе симметрии (см. обсуждение в разделе 6).

Правило, объясняющее появление в вибронных спектрах для четырех типов электронных переходов либо преимущественно плоских  $\nu_{\text{НПС}}^{\parallel}$ , либо неплоских  $\nu_{\text{НПС}}^{\perp}$  колебаний (см. табл. I и примечания), может быть использовано в другом аспекте: для определения неизвестного орбитального типа возбужденного электронного состояния (см. раздел 4).

### 3. Электронно-колебательные взаимодействия и орбитальная структура возбужденных электронных состояний

В этом разделе основное внимание уделяется ФК-взаимодействиям. В приближении адиабатических состояний электронное возбуждение  $\varphi_0(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_k(\mathbf{r})$  вызывает увеличение энергии состояния на величину  $E^0$ , если пренебречь при этом изменением ядерной конфигурации молекулы. Возбужденное электронное состояние  $\varphi_k(\mathbf{r})$  принято характеризовать, в частности, изменениями  $\pi$ -порядков связей ( $\delta p_{\pi}$ ) или индексов связей ( $\delta \zeta$ ) между атомами, а также изменениями зарядов на атомах ( $\delta e$ ), по сравнению с основным электронным состоянием  $\varphi_0(\mathbf{r})$ . Таким образом теоретически, через  $\delta p_{\pi}$  и  $\delta e$  в результате приближенного квантово-химического расчета, определяется роль атомных орбиталей (АО) атомов в формировании орбитальной структуры возбужденных электронных состояний.

Следующее приближение в определении энергии состояния  $\varphi_k(\mathbf{r})$  — учет линейных по  $Q_i$  ЭКВ в первом порядке теории возмущений — приводит дополнительно к небольшому понижению энергии  $E^0$  на величину  $\delta E^{\text{ФК}}$  вследствие неучтенного на первом шаге изменения геометрических параметров молекулы (см. выражение (3)). Эта величина  $\delta E^{\text{ФК}}$  может быть представлена в виде разложения по нормальным колебательным координатам и выражена через экспериментальные спектроскопические параметры  $\gamma_i$ :

$$\delta E^{\text{ФК}} = \sum_i \varepsilon_i^{\text{ФК}}, \quad \varepsilon_i^{\text{ФК}} = -\gamma_i \nu_i. \quad (11)$$

По экспериментально определенному из вибронных спектров набору величин  $\gamma_i, \nu_i$ , получив распределение  $\varepsilon_i^{\text{ФК}}$  из соотношения (11), можно установить координаты  $Q_i$ , которые вносят основной вклад в ЭКВ [64], т.е. соответствуют наибольшим  $\varepsilon_i^{\text{ФК}}$ . Форма соответствующих координат  $Q_i$ , которая получается в результате расчета колебаний, позволяет наибольшие  $\varepsilon_i^{\text{ФК}}$  связать со структурными элементами молекулы и установить в результате, какие группы атомов молекулы вносят основной вклад в рассматриваемые ЭКВ. Назовем эти группы атомов активными (АГ).

Можно также выделять АГ в возбужденном электронном состоянии молекулы, рассчитав по экспериментальным данным о  $\gamma_i$  [6, 41] величины изменения геометрических параметров молекулы — длин связей  $\delta q$  (Å) и углов

между ними  $\delta\alpha$  (рад  $\times 1 \text{ \AA}$ ) — с использованием следующего соотношения [65]:

$$\left\| \begin{matrix} \delta q \\ \delta\alpha \end{matrix} \right\| = |D| \cdot \left\| \delta Q \right\| \quad (12)$$

где  $\left\| \right\|$  — столбцевая матрица,  $|D|$  — матрица форм колебаний.

Ожидается качественное соответствие между экспериментально определенными АГ (по данным о  $\gamma_i$ ,  $\nu_i$ ,  $Q_i$ ) и теми группами атомов, которым в квантово-химических расчетах соответствуют наибольшие  $\delta e$  и  $\delta p_\pi$ . Это следует из того, что для основного электронного состояния установлены соотношения между изменениями геометрических параметров  $\delta q$  и квантово-химическими величинами  $\delta p_\pi$  (или  $\delta\xi$ ), которые приближенно справедливы и для возбужденных электронных состояний с энергией  $E^0$  [37, 66]:

$$\delta q \approx A(p_\pi)\delta p_\pi, \quad \delta q \approx B(\xi)\delta\xi, \quad (13)$$

где  $A(p_\pi)$ ,  $B(\xi)$  — коэффициенты (например, для ароматических углеводородов  $A(p_\pi) \approx 0,2$ ).

**3.1. Атомные группы, активные в ЭКВ.** Выделение АГ по экспериментальным данным о спектроскопических параметрах ЭКВ,  $\gamma_i$  (с использованием выражений (11), (12) и расчетной формы координат  $Q_i$ ) позволяет выявлять роль АО разных групп атомов, в частности гетероатомов, в формировании орбитальной структуры возбужденных электронных состояний сложных молекул.

Приведем некоторые примеры использования параметров  $\gamma_i$ , полученных из тонкоструктурных вибронных спектров, и выражений (11), (12) для определения характерных особенностей электронных состояний  $S_1$  или  $T_1$  многоатомных молекул.

В табл. II представлены результаты анализа экспериментальных данных о распределении  $\epsilon_i^{\text{ФК}}$  в электронном состоянии  $S_1$  и/или  $T_1$  ряда сложных молекул. Определена полная энергия  $\delta E^{\text{ФК}}$ ; показано, что количество наблюдаемых в спектре люминесценции частот полносимметричных колебаний ( $N^*$ ) меньше их полного числа ( $N_{\text{ПС}}$ ); указаны частоты  $\nu_R$  таких нормальных координат  $Q_R$ , вклад которых в полную энергию ЭКВ ( $\epsilon_i^{\text{ФК}}/\delta E^{\text{ФК}}$ ) превышает некоторое среднее значение ( $1/N^*$ ). Рассмотрение выделенных таким образом координат  $Q_R$  позволяет установить группы атомов молекулы, которые в основном представляют форму этих нормальных координат; соответствующие фрагменты молекул и есть АГ. В предпоследнем столбце таблицы приведены для сравнения полученные без привлечения данных об ЭКВ орбитальный тип и симметрия электронного состояния. Выводы о симметрии получены с использованием правил отбора (1), орбитальный тип определен из данных квантово-химического расчета адиабатического электронного состояния, и из спектроскопических данных о времени затухания фосфоресценции, об энергии и силе осциллятора ( $\nu_{00}$  и  $f$ ) перехода  $S_1 - S_0$ .

Таблица II. Распределение франк-кондоновской энергии  $\epsilon_R^{\text{ФК}}$  в сложной молекуле или использовании вибронной структуры спектров люминесценции для выявления атомных активных групп (АГ), в которых происходят наибольшие изменения электронной плотности при возбуждении молекулы в электронные состояния  $S_1$  или  $T_1$

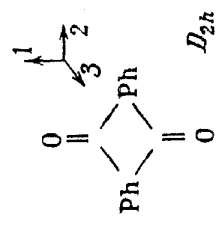
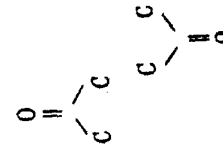
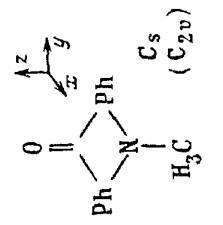
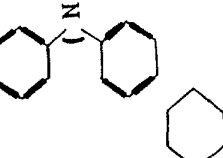
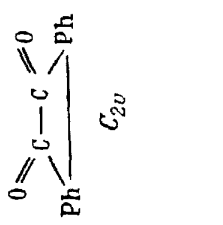
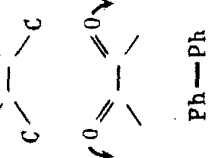
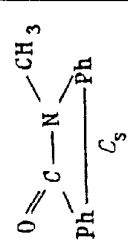
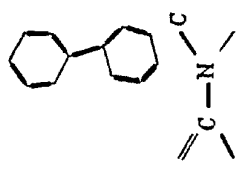
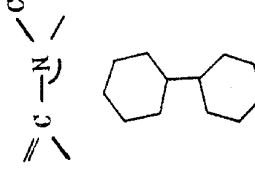
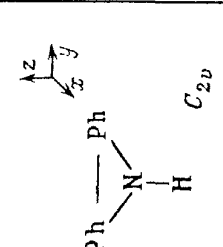
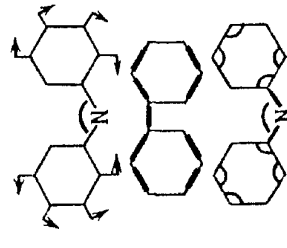
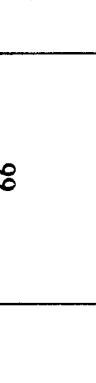
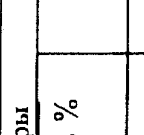
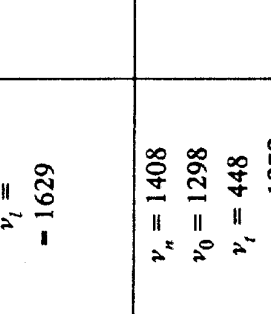
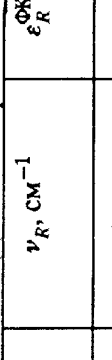
Молекула		Данные вибронной структуры				АГ	Орбитальный тип, симметрия состояния
Обозначение и структурная формула молекулы	$N_{\text{ГС}}$ , состояние, $\nu_{00}$ , $\text{см}^{-1}$	$N^*$ , $(1/N^*)\%$ , $\delta E^{\text{ФК}}$	$\nu_R$ , $\text{см}^{-1}$	$\epsilon_R^{\text{ФК}}/\delta E^{\text{ФК}}$ , %			
AX (I)  $D_{2h}$	$12a_{1g}'$ $T_1$ 21768	$4^*$ , 25%, 3400 (1500) <sup>a</sup>	$\nu_{\theta} =$ - 1653	96 90 <sup>a</sup>		$\pi\pi^*$ , ${}^3B_{1g}$ [38, 67]	
NMA (II)  $C_s$ ( $C_{2v}$ )	$40a'$ ( $25a_1$ ), $T_1$ , 22260	$7^*$ , 14%, 830	$\nu_l =$ - 1611 $\nu_m =$ - 1460	60 16		$\pi\pi^*$ , ${}^3A'$ ( ${}^3A_1$ ) [7, 45]	
ФХ (III)  $C_{2v}$	$23a_1'$ $T_1$ , 17014	$13^*$ , 8%, 1210	$\nu_{\theta} = 1684$ $\nu_{\psi} = 360$ $\nu_z = 1285$	60 16 11		$\pi\pi^*$ , ${}^3B_1$ [68]	

Таблица II (продолжение)

Молекула		Данные вибронной структуры				Орбитальный тип, симметрия состояния
Обозначение и структурная формула молекулы	$\nu_{00}$ , $\text{см}^{-1}$	$N^*$ , $(1/N^*)\%$ , $\delta E_{\text{ФК}}$	$\nu_R$ , $\text{см}^{-1}$	$\epsilon_R/\delta E_{\text{ФК}}$ , %	АГ	
МФД (IV) 	$50a'$ , $T_1$ , $23246$	$18^*$ , $6\%$ , $1710$	$\nu_l = 1612$ $\nu_g = 1338$	$33$ $12$		$\pi\pi^*$ , ${}^3A'$ [64]
	$50a'$ , $S_1$ , $29107$	$9^*$ , $11\%$ , $1045$	$\nu_g = 1340$ $\nu_z = 1278$ $\nu_0 = 1313$	$33$ $17$ $14$		$\pi\pi^*$ , ${}^1A'$ [69]
КБЗ (V) 	$21a_1$ , $S_1$ , $29978$	$11^*$ , $9\%$ , $1780$	$\nu_e = 1311$ $\nu_l = 1631$ $\nu_g = 1277$ $\nu_s = 645$	$24$ $15$ $14$ $12$		$\pi\pi^*$ , ${}^1A_1$ [70]

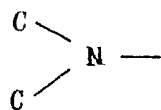
Молекула		Данные вибронной структуры				Орбитальный тип, симметрия состояния	
Обозначение и структурная формула молекулы	$N_{ГС}$ , состояние, $\nu_{00}$ , $\text{см}^{-1}$	$N^*$ , $(1/N^*)\%$ , $\delta E_{\text{ФК}}$	$\nu_R$ , $\text{см}^{-1}$	$\epsilon_R^{\text{ФК}}/\delta E_{\text{ФК}}$ , %	АГ		
КБЗ (V)		$21a_1$ , $T_1$ , 24421	$7^*$ , 14%, 2480	$\nu_l =$ - 1629	66		$\pi\pi^*$ , ${}^3B_2$ [70]
ААХ (VI)		$39a'$ , ( $27a_1$ ), $S_1$ , 17049	$18^*$ , 6%, 1360	$\nu_n = 1408$ $\nu_0 = 1298$ $\nu_l = 448$ $\nu_{\text{CN}} = 1272$ $\nu_x = 1005$ $\nu_\psi = 405$	$30$ $14$ $11$ $13$ $10$ $11$		$\pi\pi^*$ , ${}^1A'$ ( ${}^1A_1$ ) [71]

Ph — бензольные фрагменты  $C_6H_5$ ;  $\nu_{00}$  — частота чисто электронного перехода;  $N_{ГС}$  — количество полностью симметричных (ПС) колебаний, в скобках то же, но для приближенной более высокой группы симметрии, куда включаются лишь плоские колебания;  $N^*$  — количество ПС (плоских) колебаний, наблюдаемое в спектрах люминесценции; R — принятое в [72] обозначение формы нормальных колебаний;  $\nu_R$  — частоты нормальных колебаний с наибольшей амплитудой (отмеченной при необходимости) на группах АГ, которым соответствуют значения  $\epsilon_R^{\text{ФК}}$  (см. выражение (11)), выделяющиеся своим вкладом в полное значение франк-кондоновской (ФК) энергии

$$\delta E_{\text{ФК}} = \sum_R^{N^*} \epsilon_R^{\text{ФК}}$$

<sup>a</sup> Величины, полученные в рамках модели чисто ФК-взаимодействий, пренебрегающей герцберг-теллеровскими взаимодействиями.

Из данных о ФК-взаимодействиях (см. табл. II) следует, что в молекулах I и III, которые различаются взаимным положением групп  $>C=O$ , главными АГ в состоянии  $T_1$  являются группы атомов, содержащие  $n$ -орбитали, что соответствует определению состояния  $T_1$  как  ${}^3n\pi^*$ -состояния. Замена в таких молекулах одной из групп  $C=O$  на группу  $N-CH_3$  (соединения II и IV) увеличивает длительность флуоресценции, и состояние  $T_1$  этих соединений можно отнести к иному орбитальному типу. Действительно по данным об ЭКВ в состоянии  $T_1$  этих молекул являются АГ ароматические (крайние) фрагменты молекул. Однако в молекуле II в АГ включена также группа



(связанное с ней изменение внутреннего угла), а в молекуле IV — центральная бифенильная связь. Эти данные позволяют заключить, что  $l$ -орбитали, центрированные на атоме N, играют большую роль в формировании состояния  $T_1$  молекулы II, по сравнению с IV. Такой вывод не противоречит данным квантово-химического расчета [61, 73], если сравнить, например, расчетные данные об отношениях величин изменения электронной плотности  $\delta e_N / \delta e_C$  с одинаковыми знаками в этих молекулах, где  $\delta e_C$  соответствует максимальному изменению электронной плотности на одном из атомов C. Так в молекулах II и IV это отношение равно 2,0 и 0,14.

Роль  $l$ -орбиталей гетероатома различается также в формировании  $S_1$ - и  $T_1$ -возбужденных электронных состояний, что продемонстрировано в табл. II на примере молекул IV и V с шестичленным и пятичленным центральными фрагментами. Тогда как в состоянии  $T_1$  этих молекул по данным об ЭКВ в качестве главных АГ выступают ароматические фрагменты с бифенильной связью (см. *vi*), то в состояниях  $S_1$  большее значение начинают приобретать в качестве АГ фрагменты, содержащие гетероатом азота с  $l$ -орбиталью (см.  $\nu_l$  в молекуле IV и  $\nu_e, \nu_q, \nu_s$  в молекуле V). Действительно, по данным квантово-химического расчета [73, 74] отношение  $\delta e_N / \delta e_C$  возрастает от состояния  $T_1$  к  $S_1$ : для молекулы IV изменяется от 0,14 до 0,48 соответственно, для молекулы V — от 1,0 до 3,8.

Очень интересная особенность ФК-взаимодействий представлена на примере состояния  $S_1$  молекулы VI (последняя подобна молекуле I, но имеет два заместителя в ароматическом фрагменте, обозначенном цифрой 1). Так в электронном состоянии  $S_1(\pi l\pi^*)$  молекулы VI как главная АГ выступает половина молекулы: ароматический фрагмент 1, заместители —  $NH_2$ , а также (см.  $\nu_{\psi}$ ) группа  $C=O$ ; вклад в  $\delta E^{ФК}$  от этих групп составляет 89%. В другой половине молекулы (в ароматическом фрагменте, обозначенном Ph) ЭКВ оказались очень малыми. Такой же эффект обнаружен в молекуле, подобной по строению, но содержащей две группы OH вместо двух  $NH_2$  [71].

Установлена приближенная эквивалентность ЭКВ в состоянии  $S_1$  для молекул с заместителями OH и NH<sub>2</sub> во фрагменте 1 [75]. Так результат разного замещения в нем — одной группой OH и одной NH<sub>2</sub> — выражается для молекул такого строения в более высокой, чем  $C_s$ , симметрии ЭКВ в ароматическом фрагменте 1 (приблизительно  $C_{2v}$ ), несмотря на различие электронодонорной способности атомов O и N и энергии внутримолекулярной водородной связи между C=O и группами OH и NH<sub>2</sub>.

Роль  $l$ -орбиталей атомов X (N или O) в формировании орбитальной структуры состояний  $S_1(\pi l \pi^*)$  в молекулах типа VI отражается в ЭКВ, а именно, в выделяющихся величинах энергии  $\epsilon_x^{\Phi K}$ , связанных с координатами изменения угла CXH (табл. II). По данным квантово-химического расчета [76, 77] в диабатическом состоянии  $S_1$  молекулы VI отношение  $\delta e_N / \delta e_C = 2,2$ , т.е. электронное состояние действительно относится к  $\pi l \pi^*$ -, а не к  $\pi \pi^*$ -орбитальному типу.

Примеры выделения АГ путем определения изменений геометрических параметров молекул в состояниях  $T_1$  или  $S_1$  по сравнению с основным  $S_0$  в

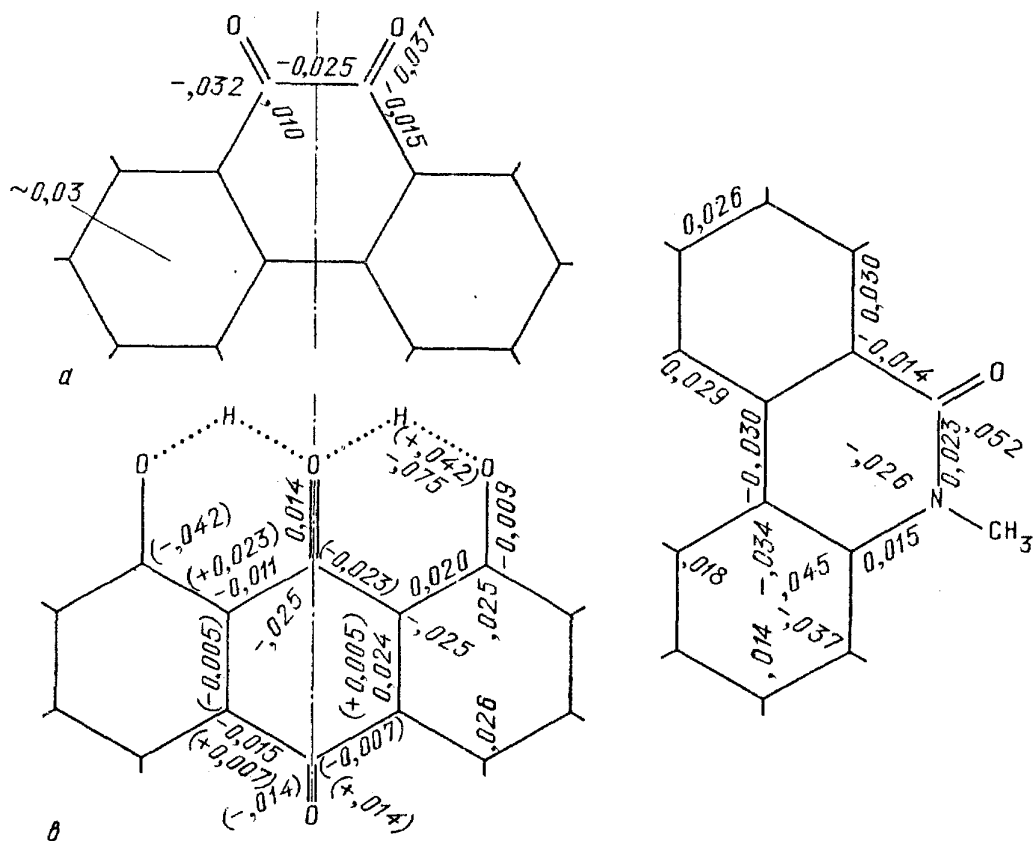
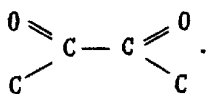


Рис. 2. Изменение равновесной ядерной конфигурации молекул в возбужденном электронном состоянии по данным электронно-колебательной спектроскопии (изменения длин связей  $\delta q$  (Å) и углов  $\delta \alpha$  (рад); в последних опущено целое значение числа, нуль). *a* — Фенантренхинон в состоянии  $^3\pi\pi^*$  (представлены величины одного из симметрично эквивалентных элементов) [68]. *б* — N-метилфенантридон в состоянии  $^1\pi l \pi^*$  [78]. *в* — 1,8-дигидрокси-9,10-антрахинон в состоянии  $S_1(\pi l \pi^*)$  с переносом протона [79] (см. текст), оценка изменения положения атома водорода не проводилась; даны величины одного из симметрично эквивалентных элементов, а в скобках — добавки, нарушающие симметрию. \* — не приводятся значения  $\delta q$  и  $\delta \alpha$ , составляющие  $\leq 25\%$  максимального значения



результате использования соотношения (12) представлены на рис. 2а,б. В качестве АГ молекулы *a* (или III в табл. II) в состоянии  $T_1$  выступает [68] фрагмент



Так основные изменения длин связей и углов между ними наблюдаются именно в этом отдельном фрагменте; интересно, что происходят изменения не только внутренних углов молекулы, но и внешних: в состоянии  $T_1$  связи  $\text{C} = \text{O}$  поворачиваются симметрично в направлении длинной оси молекулы. Изменения длин связей в бензольных фрагментах молекулы III в электронном состоянии  $T_1(\pi\pi^*)$  составляют величины на порядок меньшие, чем, например, в состоянии  $T_1(\pi\pi^*)$  бензола [6].

В молекуле *b* роль лактамного фрагмента в ФК взаимодействиях (ему соответствует характеристическое по форме колебание  $\nu_q$ , см. молекулу IV в табл. II) не столь четко выступает в картине изменений геометрических параметров молекулы в состоянии  $S_1$ , как в распределении величин  $\epsilon_R^{\text{ФК}}$ . (Хотя оба метода определения АГ опираются на распределение интенсивности в вибронном спектре: в одном используются величины  $(2\gamma_R)^{1/2}$ , а в другом  $\gamma_R$ ). Для определения АГ по данным об изменении геометрических параметров молекул предлагается [78] использовать метод поиска приближенных локальных осей симметрии  $C_2$  по данным о  $\delta q$ , или/и по данным о  $\delta\alpha$ . Направление  $C_2$  указывает на положение АГ. Как видно из рис. 2,б, в состоянии  $S_1$  молекулы IV такую наклонную ось с атомом N на ней можно найти в одном из ароматических фрагментов молекулы. Заметим, что для состояния  $T_1$  той же молекулы основная ось  $C_2$  на карте изменений геометрических параметров другая и совпадает с бифенильной связью [78].

**3.2. Внутримолекулярная водородная связь.** На рис. 2,в представлен пример использования вибронных спектров и выражения (12) не в связи с поиском АГ, а для получения данных о конфигурации молекулы, которая может реализоваться в одной из особых форм: в форме с перенесенным либо водородом, либо протоном в возбужденном электронном состоянии  $S_1'$ . Согласно теоретическим представлениям (рис. 3) молекулы с внутримолекулярной водородной связью  $\text{O}^{***}\text{HN} <$  или  $\text{O}^{***}\text{HO}$  (в основном электронном

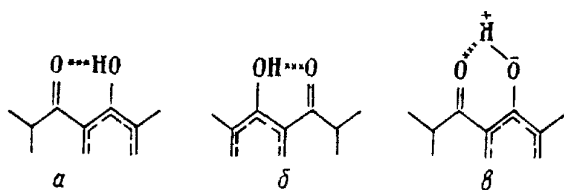


Рис. 3

состоянии  $S_0$ , см. *a*) могут в возбужденном состоянии  $S_1'$  находиться либо в хиноидной форме (*b*), либо в биполярной форме (*v*) [80, 81].

Соответственно перенос H или  $\text{H}^+$  обычно представляют в виде четырех-

уровневой схемы энергии системы в состояниях  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S'_1$  и  $S'_0$ , где символы со штрихом обозначают другой минимум соответствующего электронного потенциала. Переходу  $S'_1 \rightarrow S'_0$  соотносят широкую бесструктурную полосу флуоресценции с аномально большим стоксовым сдвигом (более  $2000 \text{ см}^{-1}$ ) относительно спектра поглощения  $S_1 \leftarrow S_0$  [80, 82]. В нескольких случаях (для ОН-замещенных молекул АХ) удалось зафиксировать [83 — 86] одновременно с  $S'_1 \rightarrow S'_0$  более коротковолновый переход  $S'_1 \leftrightarrow S_0$ , которому соответствует слабый тонкоструктурный спектр. Такой спектр использован для оценки изменения конфигурации молекулы (см. рис. 2,в) в состоянии  $S'_1$  по сравнению с состоянием  $S_0$ .

Численные оценки изменения длин связей и углов показали, что конфигурацию молекул в состоянии  $S'_1$  следует отнести скорее к биполярной форме (в), чем к хиноидной (б) с измененным расположением одинарной С — О- и двойной С = О-связей (длины таких связей различаются, как правило, более, чем на  $0,1 \text{ \AA}$ ). Заключение о реализации биполярной формы [79] находится в согласии с выводами, которые основаны на исследованиях химических сдвигов методами ЯМР в основном электронном состоянии ( $S_0$  и  $S'_0$ ) и на спектральных исследованиях энергии переходов  $S'_1 \rightarrow S'_0$  и  $S_1 \leftarrow S_0$  некоторых молекул при вариации растворителя [81, 82, 87].

Следует отметить, что особенность изменения геометрических параметров молекулы в форме с переносом протона — а именно, изменения определенных углов между связями и тенденция к выравниванию длин связей в бензольных (боковых) фрагментах и центральном фрагменте (полуторных и одинарных связей) — отраженная в симметричном компоненте (см. рис. 2,в), не является особенностью исключительно биполярной формы. Такая же особенность изменения конфигурации характерна для другой молекулы, подобной по строению (для молекулы 1,8-диамино-9,10-антрахинона), но которая обладает одноямыными потенциалами состояний  $S_0$  и  $S_1$  и обычной структурной флуоресценцией [79]. Таким образом симметричный компонент изменений  $\delta q$  и  $\delta \alpha$  (рис. 2,в) отражает в главном орбитальную природу обычного возбужденного электронного состояния ( $\pi l \pi^*$ -орбитального типа) в молекулах с группами заместителей ОН или  $\text{NH}_2$  в положениях 1,8 антрахинона-9,10.

Важным результатом выделения АГ и численных оценок изменения геометрических параметров молекул в результате анализа электронно-колебательных спектров являются данные (см. табл. II и рис. 2) о значительных изменениях углов  $\delta \alpha$  (относительно не меньших, чем длин связей молекул) не только в электронных состояниях  $\pi l \pi^*$ -орбитального типа, но и  $\pi \pi^*$ - или  $\pi l \pi^*$ -типа. Во многих случаях наблюдается такая закономерность: относительно большие изменения  $\pi$ -электронной плотности на атомах (с  $\pi$ - или  $l$ -орбиталями валентных или неподеленных пар электронов), получаемые по данным квантовохимических расчетов адиабатических  $\pi \pi^*$ - или  $\pi l \pi^*$ -состояний, сопровождаются (согласно данным вибронной спектроскопии) заметными изменениями в возбужденном состоянии углов с соответствующими центральными атомами.

Не последнюю роль в возбужденных электронных состояниях сложных молекул играет внутримолекулярная водородная связь (ВМВС). Ее яркое проявление — перенос протона. Однако это не столь частый случай. Тем не менее и в состояниях без переноса протона в результате электронного возбуждения изменяется положение атома Н, образующего ВМВС. Так изменение угла

СОН в состоянии  $S_1$  составляет  $\sim 3^\circ$  [6, 41] в производных антрахинона-9,10, что следует из данных об ЭКВ ( $\gamma_x$ ), линейных по координате деформационных колебаний.

**3.3. Дейтероэффект на частоте  $\nu_{00}$ .** Наиболее богатая информация о ВМВС в состоянии  $S_1$  содержится в ЭКВ, линейных по координатам  $Q_{OH}$  (или  $Q_{NH}$ ) валентных колебаний групп ОН или NH. Однако соответствующие вибронные переходы, как правило не удается зарегистрировать. Исследования показали [88, 89], что ЭКВ, квадратичные или линейные по координатам  $Q_{OH}$  (или  $Q_{NH}$ ), обуславливающие изменения силовых коэффициентов, т.е. форму электронного потенциала в заданном сечении, дают основной вклад в величину  $\Delta_{00} = \nu_{00} - \nu_{00}^D$  — изменение частоты чисто электронного перехода при замещении атомов Н на D в группах с ВМВС. Показано, что величины  $\Delta_{00}$  можно использовать для оценки изменения энергии ВМВС ( $\delta E_{BC}$ ) в состоянии  $S_1$ . Так для молекулы  $\alpha$ -тетразамещенного антрахинона-9,10 увеличение  $\delta E_{BC}$  на каждую из связей  $O^{***}H-O$  составляет  $\sim 1,8$  ккал/моль.

Величина  $\Delta_{00}$  в молекулах с ВМВС может служить также тонким индикатором влияния изменений в строении молекул (вызванных, например, присоединением различных заместителей), на изменение формы потенциала в сечении его по координате  $Q_{XH}$  (где X-атомы, O или N) при переходе молекулы в возбужденное электронное состояние [89]. Одним из крайних случаев изменения формы электронного потенциала в состоянии  $S_1$  является образование второго минимума ( $S'_1$ ) и перенос протона. Результаты исследований дейтероэффекта на частоте чисто электронного перехода (данные о  $\Delta_{00}$ ) позволили сделать следующий вывод. В состоянии  $S_1(\pi l \pi^*)$  форма электронного потенциала в сечении по координате  $Q_{XH}$  претерпевает все меньшие изменения (по сравнению с состоянием  $S_0$ ) по мере увеличения электронодонорных свойств группы Y, находящейся в пара-положении к X (в порядке Y = H, Ph, OH, NH<sub>2</sub>).

#### 4. Характеристики возбужденных электронных состояний молекул и электронно-колебательные взаимодействия в приближении Герцберга—Теллера

В этом разделе представлены некоторые результаты, а также возможные пути использования экспериментальных данных о ГТ-взаимодействиях для исследований возбужденных электронных состояний сложных молекул.

С учетом ГТ и спин-орбитальных взаимодействий волновая функция адиабатического возбужденного состояния  $\Psi_m^{GT}(\mathbf{r}Q)$  может быть представлена в виде линейной комбинации электронных функций высших диабатических состояний  $\varphi_k(\mathbf{r})$ . Например, функция триплетного состояния имеет следующий вид:

$${}^3\Psi_m^{GT}(\mathbf{r}, Q) = {}^3\varphi_m(\mathbf{r}) + \sum_k b_k^1 \varphi_k(\mathbf{r}) + \sum_{k'} \sum_s \eta_{k'}^{(s)} Q_s \left( \frac{\omega_s}{\hbar} \right)^{1/2} {}^1\varphi_{k'}(\mathbf{r}) +$$

$$+ \sum_n \sum_\alpha \mu_n^{(\alpha)} Q_\alpha \left( \frac{\omega_\alpha}{\hbar} \right)^{1/2} \varphi_n(\mathbf{r}) + \sum_{n'} \sum_{\alpha, s} \lambda_{n'}^{(\alpha, s)} Q_s Q_\alpha \frac{(\omega_s \omega_\alpha)^{1/2}}{\hbar} \varphi_{n'}(\mathbf{r}), \quad (14)$$

где  $b, \eta, \mu, \lambda$  — коэффициенты,  $\alpha$  и  $s$  — индексы колебательных координат НПС и ПС соответственно;  $m, k, k', n, n'$  — индексы электронных функций. Коэффициенты  $\eta_{k'}^{(s)}, \mu_n^{(\alpha)}, \lambda_{n'}^{(\alpha, s)}$  входят в выражения соответствующих спектроскопических параметров  $L_i$  (если коэффициенты равны нулю, то и  $L_i$  равен нулю;  $i = \alpha$  или  $s$ ). В качестве примера можно рассмотреть выражение (4) для параметра  $L_\alpha$ . Сравнение соответствующего слагаемого в выражении (14) и вида выражения (4) в приближении лишь трех уровней смешивания (при пренебрежении, ради простоты изложения, суммированием по индексу  $n$ ), показывает, что коэффициент  $\mu^{(\alpha)}$  (или параметр  $L_\alpha$ ) может определяться разными механизмами внутримолекулярных взаимодействий. Один механизм — совместные спин-орбитальные и электронно-колебательные взаимодействия (первое слагаемое в (4)). Второе слагаемое представляет механизм вибронного смешивания триплетных состояний  $\langle H_{ev}^{(\alpha)} \rangle_{TT}$ , а последнее слагаемое — механизм вибронного смешивания синглетных состояний  $\langle H_{ev}^{(\alpha)} \rangle_{SS}$ . Отметим также, что орбитальный компонент оператора спин-орбитальных взаимодействий,  $\hat{H}_{s0}'$ , соответствует трем неприводимым представлениям группы вращений (например,  $b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}$  для группы симметрии  $D_{2h}$ ).

Использование правил отбора (1) и других правил и соотношений (см. (10) и табл. I) при анализе тонкоструктурных электронно-колебательных спектров позволяет в каждом конкретном случае выявить наиболее вероятные схемы смешивания адиабатических электронных состояний, либо неизвестную симметрию состояний. При этом полезно также привлекать сведения самого общего вида, вытекающие из теоретических расчетов взаимодействий в приближении ЛКАО [90]:

а) смешивающиеся операторами внутримолекулярных взаимодействий электронные адиабатические состояния должны иметь общие молекулярные орбитали (МО)  $\psi$ , занятые одним электроном;

б) основной вклад в спин-орбитальные взаимодействия вносят одноцентровые интегралы;

в) действие оператора должно приводить к лучшему перекрыванию атомных орбиталей, которые соответствуют двум смешивающимся МО.

Приведем пример анализа внутримолекулярных взаимодействий по вибронному спектру. Положение группы X, содержащей гетероатом, на оси симметрии  $C_2$  молекулы позволяет ограничить по свойствам симметрии типы рассматриваемых МО  $\psi$  при исследовании взаимодействий. Например, для состояния  $T_1(n\pi^*)$  молекулы AX, где X — группы C = O (см. I в табл. II), основными могут быть, из пространственных соображений, МО  $\pi$ -типа

$\psi(b_{3u})$  или  $\psi(b_{2g})$ ; МО  $\sigma n$ -типа  $\psi(b_{2u})$  или  $\psi(b_{3g})$  с результирующей орбитальной симметрией  $B_{1g}$  или  $A_{1u}$  состояния; оператор  $\hat{H}'_{s0}(b_{1g})$ . По данным тонкоструктурной вибронной спектроскопии переход  $T_1 - S_0$  с частотой  $\nu_{00}$  запрещен, с наибольшей вероятностью разрешены переходы на колебательные подуровни симметрии  $b_{1u}$  (т.е. основным из  $\hat{H}_{ve}^{(\alpha)}$  является оператор  $\hat{H}_{ve}^{(\alpha)}(b_{1u})$  [31, 32, 91]). По таким данным могут быть составлены следующие схемы внутримолекулярных взаимодействий, разрешающих переходы с частотами  $\nu_{00} - \nu_{\alpha}(b_{1u})$  в спектре фосфоресценции  $\pi\pi^*$ -типа:

$$[{}^3B_{1g}(\pi\pi^*) \xrightarrow{\hat{H}_{vs0}(b_{1g} \times b_{1u} = a_{1u})} {}^1B_{1u}(\pi\pi^*)] \rightarrow S_0, \quad (15a)$$

$$[{}^3B_{1g}(\pi\pi^*) \xrightarrow{\hat{H}_{ve}(b_{1u})} {}^3A_{1u}(\pi\pi^*) \xrightarrow{\hat{H}'_{s0}(b_{1g})} {}^1B_{1u}(\pi\pi^*)] \rightarrow S_0, \quad (15б)$$

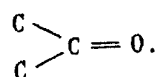
$$[{}^3B_{1g}(\pi\pi^*) \xrightarrow{\hat{H}'_{s0}(b_{1g})} {}^1A_{1g}(\pi\pi^*) \xrightarrow{\hat{H}_{ve}(b_{1u})} {}^1B_{1u}(\pi\pi^*)] \rightarrow S_0, \quad (15в)$$

где, слева в квадратных скобках дается обозначение (симметрия, орбитальный тип) диабатического низшего ( $m = 1$ ) возбужденного состояния  ${}^3\varphi_m(\mathbf{r})$ , а справа — высшего возбужденного диабатического электронного состояния  ${}^1\varphi_n(\mathbf{r})$  из которого, как говорят, "заимствуется" интенсивность вибронного перехода.

В схемах типа (15) находят отражение три механизма ЭКВ и спин-орбитальных взаимодействий, которые представлены также в выражении, спектроскопического параметра  $L_{\alpha}$ . Схема (15б) соответствует вибронному механизму  $\langle H_{ve}^{(\alpha)} \rangle_{TT}$ , а схема (15в) — механизму  $\langle H_{ve}^{(\alpha)} \rangle_{SS}$ . Только теоретико-групповой анализ не позволяет отдать предпочтение одному из них. Однако некоторые дополнительные данные (о МО,  $Q_i$ ,  $L_i$ ) позволяют в некоторых случаях указать наиболее вероятный из механизмов внутримолекулярных взаимодействий. Приведем такие данные (см. п. 4.1.1 — 4), где вывод отмечен номерами 1\* — 4\*.

#### 4.1. Механизм взаимодействий.

4.1.1. Исследованы внутримолекулярные взаимодействия в состоянии  $T_1(\pi\pi^*)$  молекул, содержащих группы C = O, с чисто электронным переходом как запрещенным, так и разрешенным по орбитальной симметрии; с разной энергетической щелью между состояниями, важными в схеме  $\langle H_{ve}^{(\alpha)} \rangle_{TT}$ . Принято во внимание, что наблюдаемые в спектре наиболее сильные линии (максимальные  $L_{\alpha}$ ) соответствуют ЭКВ по колебательным координатам  $Q_{\theta}$ , а форма последних, в свою очередь характеризуется локализацией больших амплитуд на группах



Сделан следующий вывод [61]:  $1^*$ . В формировании триплетного адиабатического состояния  ${}^3\Psi_{\Gamma\Gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$   $\pi\pi^*$ -орбитального типа в молекулах с двумя группами  $C=O$  наиболее вероятным является механизм вибронного смешивания триплетных диабатических состояний  ${}^3\varphi(\mathbf{r})$   $\pi\pi^*$ -орбитального типа по сравнению с механизмом, при котором смешиваются синглетные диабатические состояния  $\pi\pi^*$ -орбитального типа (т.е.

$$\langle H_{ve}^{(\alpha)} \rangle_{\Gamma\Gamma} > \langle H_{ve}^{(\alpha)} \rangle_{SS}.$$

**4.1.2.** В результате анализа вибронных спектров, соответствующих переходам  $T_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$  в молекулах, содержащих на оси симметрии  $C_2$  как гетероатомы N или O с  $l$ -орбиталью, так и группу  $C=O$ , также сделаны заключения о механизмах взаимодействий [45, 61, 92]. Примерами таких молекул являются молекулы NMA (см. II в табл. 2) и ксантона (в последней на месте группы  $>N-CH_3$  находится атом  $>O$ ).

Низшее возбужденное электронное состояние  ${}^3\varphi_1(\pi\pi^*)$  этих молекул полносимметрично ( ${}^3A_1$  в приближении группы симметрии  $C_{2v}$ ) и соответствуют переносу заряда с  $l$ -орбитали. Триплетное состояние  ${}^3\pi\pi^*$  лежит выше. По данным вибронной спектроскопии электронный переход с частотой  $\nu_{00}$  разрешен, а из вибронных переходов с наибольшей вероятностью разрешены переходы на колебательные подуровни неплоских колебаний симметрии  $b_1$ .

Схемы взаимодействий, составленные по экспериментальным данным для молекул NMA и ксантона и с использованием различных правил, названных в начале этого раздела, показали следующее (см. 2 и 3):

$2^*$ . Существуют случаи пренебрежимо малого вибронного смешивания триплетных диабатических состояний разного орбитального типа  ${}^3\pi\pi^*$  и  ${}^3n\pi^*$  ( $\langle H_{ve}^{(\alpha)} \rangle_{\Gamma\Gamma} \approx 0$ ) при небольшой энергетической щели между ними ( $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ ).

Отметим в качестве уточнения, что эти взаимодействия разрешены по правилам отбора:

$${}^3A_1(\pi\pi^*), \quad H_{ve}^{(\alpha)}(a_2), \quad {}^3A_2(n\pi^*).$$

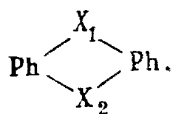
Однако оператор ЭКВ имеет при этом такую симметрию, что не может содержать смещения из положения равновесия тех атомов, которые лежат на оси симметрии  $C_2$ . Поэтому спектрально проявляется вибронная связь синглетных состояний (основной механизм  $\langle H_{ve}^{(\alpha)} \rangle_{SS}$ ), которые относятся к разному орбитальному типу —  $\pi\pi^*$  и  $\sigma\pi^*$ :

$${}^1A_1(\pi\pi^*), \quad H_{ve}^{(\alpha)}(b_1), \quad {}^1B_1(\sigma\pi^*).$$

Схемы взаимодействий, дополненные результатами определения величин  $L_\theta$  и  $L_\theta^{(\alpha)}$  из вибронных спектров [45] (где  $\theta$  и  $\alpha$  — индексы колебательных

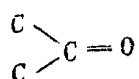
координат ПС ( $a_1$ ) и НПС ( $b_1$ ) соответственно) показали также следующее.

**3\***. В триплетных состояниях  $\pi\pi^*$ -типа молекул строения



где гетероатом группы  $X_2$ , обладающий  $l$ -АО, лежит на оси симметрии второго порядка ( $C_2$ ), основную роль в спин-орбитальных взаимодействиях, разрешающих оптические вибронные переходы, играет  $T^{(Y)}$  подуровень состояния  $T_1$ . Это обозначает, что наиболее эффективным компонентом оператора  $\hat{H}_{s0}$  для состояний  ${}^3\pi\pi^*$ , является компонент симметрии  $b_1$  (в точечной группе  $C_{2v}$ ) либо  $b_g$  (в точечной группе  $D_{2h}$ ). Этот вывод подтверждается также результатами анализа ГТ-компонента спектров фосфоресценции молекул гетероциклических производных флуорена (см. ниже).

**4.1.3.** С использованием только условий а) — в) (см. начало раздела) можно сделать еще одно важное заключение, которое касается спин-орбитального смешивания состояний  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -орбитальных типов. Как следует из соотношений (10а), такие взаимодействия обычно относительно велики ( $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  [63]). Однако это не всегда так. Пусть в молекуле группа  $C=O$  с  $n$ -орбиталью лежит на оси симметрии  $C_2$ ; состояние  $n\pi^*$ -типа имеет симметрию  $A_2$  (что соответствует главным конфигурациям  $\psi_{n\sigma}(b_2) \times \psi_{\pi}(b_1)$ ), а состояние  $\pi\pi^*$ -типа имеет симметрию  $B_2$  с главными конфигурациями  $\psi_{\pi}(a_2) \times \psi_{\pi}(b_1)$ . В таком случае орбитальным компонентом  $\hat{H}'_{s0}(b_1)$  смешиваются  $\psi_{n\sigma}(b_2)$  и  $\psi_{\pi}(a_2)$ , в которых первая из МО имеет большие коэффициенты при атомных орбиталях лишь в группе

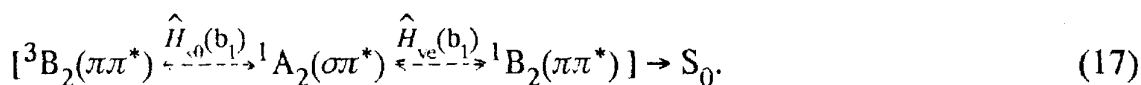
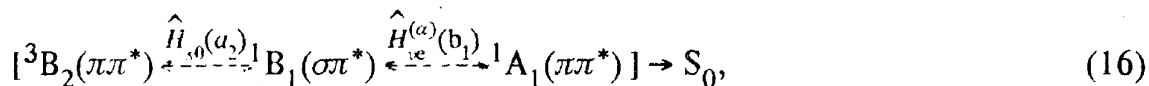


(особенно в  $C=O$ ), а вторая имеет равные нулю коэффициенты для всех атомов, лежащих на оси  $C_2$ . В результате в спин-орбитальном смешивании не участвуют в одноцентровом приближении атомные орбитали самой двухатомной группы  $C=O$ .

**4\***. Таким образом, в молекулах с определенной ядерной конфигурацией и определенной орбитальной симметрией состояний типа  $\pi\pi^*$  и  $n\pi^*$  можно ожидать резкого уменьшения, по сравнению с  $10 \text{ см}^{-1}$ , энергии спин-орбитального смешивания этих состояний (матричный элемент  $\langle {}^3A_2(n\pi^*) | \hat{H}_{s0} | {}^1B_2(\pi\pi^*) \rangle$  — мал). Так как соотношения (10а) играют важную роль в разработке систематики молекул по спектрально-люминесцентным свойствам [30, 63, 91], то вывод 4 указывает на одну из причин возможных отклонений от установленных закономерностей в этих свойствах.

**4.1.4.** Приведем пример использования правил, представленных в табл. I, для исследования триплетных возбужденных электронных состояний молекул, не содержащих карбонильную группу и имеющих пятичленный центральный фрагмент с гетероатомом  $X$ , лежащем на оси симметрии  $C_2$  [54] (пример такой молекулы — V, или КБЗ, в табл. II).

Согласно правилу (см. табл. I) в спектрах перехода  $T_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$  должны наблюдаться неплоские колебания ( $a_2$  или  $b_1$ ). Такие колебания, а именно  $b_1$ , действительно наблюдаются в спектрах фосфоресценции ( ${}^3B_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ ) молекул гетероциклических производных флуорена, где X — атомы N, O, S, Se (обозначим молекулы КБЗ, ДБФ, ДБТ, ДБС). Однако в спектрах первых двух молекул интенсивность соответствующих линий невелика ( $I_{01} \sim 0,2$  и  $0,04$ ), а в спектрах молекул ДБТ и ДБС такие линии очень интенсивны ( $I_{01} \sim 1,7$  и  $14,0$  соответственно). Так как величины ГТ-параметров  $L_\alpha$  зависят от соотношения сил осцилляторов электронных переходов, то можно в рамках используемого правила искать причины этого различия интенсивности в величинах дипольных моментов переходов  $|M_{0n}|$  из высших конечных состояний (см. выражение (4)). Именно для гетероциклических производных флуорена известно большое различие сил осцилляторов переходов  ${}^1A_1 - S_0$  и  ${}^1B_2 - S_0$ . Приняв это обстоятельство во внимание и ограничиваясь здесь, ради простоты, вибранными взаимодействиями типа  $\langle H_{ve}^{(\alpha)} \rangle_{SS}$  можно представить следующие схемы взаимодействий, разрешающие переходы с частотами  $\nu_{00} - \nu(b_1)$  в этих молекулах:



При этом схема (16) объясняет слабость соответствующих вибранных линий в спектрах КБЗ и ДБФ, а схема (17) — значительное увеличение интенсивности таких линий в спектрах фосфоресценции ДБТ и ДБС. Из сравнения этих схем можно заключить, что замена атомов O и N на многоэлектронные атомы S и Se, обладающие d-орбиталями, увеличивает эффективность внутримолекулярных спин-орбитальных взаимодействий с оператором  $\hat{H}_{s_0'}(b_1)$  по сравнению с взаимодействиями с оператором  $\hat{H}_{s_0'}(a_2)$ . Такое изменение механизма взаимодействий может быть обусловлено увеличением вклада в спин-орбитальное взаимодействие одноцентровых интегралов, локализованных на гетероатоме [54].

Исследование ФК-взаимодействий по вибранный структуре тех же спектров фосфоресценции показало [54], что вклад орбиталей гетероатомов S и Se в формирование диабатического состояния  ${}^3\varphi_1(r)$  увеличивается в соответствующих молекулах по сравнению с тем, что наблюдается для молекул с гетероатомами O или N (см. КБЗ в табл. II). Таким образом результаты анализа ФК- и ГТ-взаимодействий в гетероциклических производных флуорена подтверждает вывод 3\*.

Полезными в установлении схем внутримолекулярных взаимодействий, которые представляют состояние  $\Psi^{1T}(r, Q)$ , являются, помимо данных о вибранных спектрах, также независимые данные о направлении дипольных моментов вибранных переходов  $M_{0n}$  и данные метода ОДМР о подуровнях



$T(x)$ ,  $T(y)$ ,  $T(z)$  состояния  $T_1$ . Отметим, что такие, в ряде случаев известные в литературе результаты исследований служили для независимых подтверждений выбираемых схем взаимодействий (см. ссылки на соответствующую литературу в [6, 54]).

**4.2. Идентификация орбитального типа электронных состояний.** В заключение остановимся на использовании данных вибронной структуры электронных спектров о ГТ взаимодействиях для определения орбитального типа (см. сноску 4) состояний  $S_1$  или  $T_1$ . Орбитальную характеристику состояния относят к  $\varphi_1(\mathbf{r})$ , адиабатической составляющей, которая входит в выражение адиабатической функции  $\Psi_1^{\text{ГТ}}(\mathbf{r}, Q)$ . Тем не менее, данные о спектроскопических параметрах  $L_i$ , которые определяются более точным описанием (14) состояния, также могут служить индикатором орбитального типа. С этой целью следует использовать данные таблицы I, с помощью которой неизвестный орбитальный тип состояния  $S_1$  или состояния  $T_1$  может быть определен по соотношению интенсивности линий, связанных с колебаниями  $\nu_i^{\parallel}$  и  $\nu_i^{\perp}$ .

Отметим, что одно присутствие в вибронных спектрах частот  $\nu_{\theta}$ , связанных с валентными колебаниями групп  $C=O$ , не является достоверным признаком  $\pi\pi^*$ -орбитального типа электронного состояния. Во-первых, понижение симметрии молекулы в состоянии  $T_1(\pi\pi^*)$  в результате даже слабого конфигурационного смешивания состояния  ${}^3\varphi(\pi\pi^*)$  с  ${}^3\varphi(\pi\pi^*)$  в начально плоской молекуле приводит к появлению в вибронном спектре сильных линий с частотами  $\nu_{\theta}$ , к уменьшению времени затухания фосфоресценции, к изменению поляризации люминесценции (что, например, наблюдалось для бензальдегида [93]). Во-вторых, присутствие в вибронных спектрах колебаний  $\nu_{\theta}$  может быть обусловлено главным образом ГТ-взаимодействиями, а не ФК. Иначе, ПС колебание  $\nu_{\theta}$  может наблюдаться в спектре при  $\gamma_{\theta} \approx 0$ , т.е. когда изменение, например длины связи группы  $C=O$  мало в соответствии с малым изменением электронной плотности на этой связи; при этом состояние  $\varphi_1(\mathbf{r})$  относится к  $\pi\pi^*$ -, а не  $\pi\pi^*$ -орбитальному типу. Такая особенность наблюдалась, например в спектрах фосфоресценции молекул NMA и ксантона [61, 92]. Сложным является также случай возможной инверсии в относительном положении уровней энергии двух низших, разного орбитального типа электронных состояний молекул в разных растворителях под влиянием межмолекулярных взаимодействий [92] либо в результате конформационных изменений молекулы, вызванных внутренними вращениями [94].

Кропотливому анализу интенсивности линий с целью определения параметров  $\gamma_i$ , связанных с  $\varphi_1(\mathbf{r})$ , можно предпочесть частотный анализ спектра в областях появления НПС колебаний, который также может дать информацию об орбитальном типе состояния  $S_1$  или  $T_1$ . Так, согласно правилу появления НПС колебаний в спектрах люминесценции (см. табл. I) в спектре перехода  $T_1(\pi\pi^*) - S_0$  должны наблюдаться интенсивные линии с максимумами  $\nu_{00} - \nu_{\perp}$ , связанные с неплоскими колебаниями  $\nu_{\perp}$  молекулы. Как по-

казывает эксперимент, среди них часто наблюдаются неплоские колебания групп С—Н с характеристическими частотами. В спектрах же переходов  $T_1(n\pi^*) - S_0$  линии с максимумами  $\nu_{00} - \nu^\perp$  должны быть, наоборот, относительно слабыми. Работоспособность "правила" (см. табл. I) экспериментально проверена на большом ряде молекул, содержащих группы С = О, группы с гетероатомами N, O, S, ароматические фрагменты [6].

Особо подчеркнем, что при использовании НПС колебаний, наблюдаемых в вибронных спектрах, в качестве индикатора орбитального типа состояний  $S_1$  или  $T_1$  не играет особой роли форма колебательных нормальных координат, по которым реализуются ГТ-взаимодействия (в отличие от случая использования данных о ФК-взаимодействиях).

### 5. Отражение фотохимических свойств сложных молекул в спектроскопических параметрах электронно-колебательных взаимодействий

Согласно высказанной недавно гипотезе [95] спектроскопические параметры  $L_i$ , связанные с внутримолекулярными ГТ взаимодействиями, содержат информацию о потенциальной способности молекул к фотопревращениям в результате фотохимических реакций (ФХР). При этом совокупность нормальных колебательных координат, по которым реализуются ГТ-взаимодействия, указывает на реакционно активную группу атомов сложной молекулы. Таким образом в этой особой роли параметров  $L_i$  приобретает большое значение форма соответствующих нормальных координат  $Q_i$  внутримолекулярных ГТ-взаимодействий.

В теоретических исследованиях ФХР [96] рассматривается форма электронного потенциала. В данном же случае основное внимание обращается на функцию электронного состояния. Из представления функции состояния (14) следует, что связь между смещениями атомов из положения равновесия (точнее, безразмерными нормальными колебательными координатами  $\xi$ ) и изменением при этом электронной функции отражается в коэффициентах  $\eta^{(s)}$ ,  $\mu^{(\alpha)}$ ,  $\lambda^{(\alpha s)}$ . Наоборот, в ситуации внешних возмущений возникающее изменение функции состояния молекулы в результате межмолекулярных взаимодействий должно вызывать сдвиги атомов, из положения равновесия, если названные выше коэффициенты (или один из них) не равны нулю. Величина коэффициентов — мера этой связи.

Полагается [95], что совокупность смещений атомов под влиянием внешних возмущений, которая названа начальной координатой реакции в возбужденном электронном состоянии молекулы ( $Q^{\text{ФХР}}$ ), может быть представлена в виде линейной комбинации координат  $Q_i(\omega_i/\hbar)^{1/2}$  и квадратов соответствующих коэффициентов  $\eta^{(s)}$ ,  $\mu^{(\alpha)}$ ,  $\lambda^{(\alpha s)}$ . Эти коэффициенты выражаются через матричные элементы ГТ взаимодействий (см. выражение (4)), и в приближении двух- или трехуровневого смешивания состояний справедливо (на примере  $\mu^{(\alpha)}$ ) следующее соотношение:

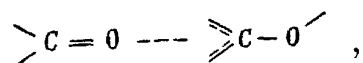
$$L_\alpha : L_{\alpha+1} : L_{\alpha+2} \dots \approx \mu^{(\alpha)} : \mu^{(\alpha+1)} : \mu^{(\alpha+2)} \dots, \quad (18)$$

где  $\alpha$ ,  $\alpha + 1$  и т.д. соответствует индексам колебательных координат  $Q$ , соответствующих одному и тому же неприводимому представлению ( $\Gamma$ ) группы симметрии молекулы в состоянии  $S_0$ . Соотношение величин  $L_\alpha$ , принадлежащих разным  $\Gamma$ , не отражает соотношение величин  $\mu^{(\alpha)}$ . С использованием  $L_i$  координата  $Q^{\text{ФХР}}$  может быть выражена в следующем виде

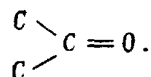
$$Q^{\text{ФХР}} = \sum_{\Gamma} a_{\Gamma} \sum_i (\tilde{L}_i^2 Q_i (\omega_i \hbar^{-1})^{1/2})_{\Gamma}, \quad (19)$$

где  $a_{\Gamma}$  — коэффициенты,  $(\tilde{L}_i)_{\Gamma}$  — нормированное на максимальное значение  $(L_i)_{\Gamma}^{\text{max}}$  для каждого  $\Gamma$  значение спектроскопического параметра  $L_i$ .

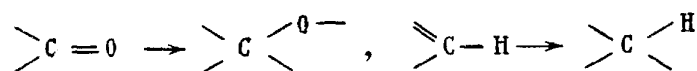
Для практического использования соотношения (19), т.е. для прогноза координат  $Q^{\text{ФХР}}$  по данным о величинах  $\tilde{L}_i$  и форме координат  $Q$ , а также для последующего сравнения с экспериментальными данными о собственно ФХР, предложены следующие корреляции и упрощения. Так результаты реакции фотовосстановления по карбонильной группе, при которой существенно изменяется гибридизация атомных орбиталей кислорода



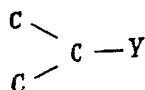
сопоставляются с координатой  $Q^{\text{ФХР}}$  (ФВ), для которой главной в выражении (19) принимается нормальная координата  $Q_{\theta}$ , валентных колебаний групп



Результаты реакции фотоприсоединения, при которой существенно изменяется гибридизация ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ) орбиталей центрального в группе атома, например



сопоставляется с координатой  $Q^{\text{ФХР}}$  (ПР), для которой главными в выражении (19) принимаются неплоские нормальные координаты, связанные с выходом из плоскости концевых атомов. Для групп  $\text{>C} = \text{O}$ ,  $\text{>C} - \text{H}$  это координаты  $Q_{\gamma}$  и  $Q_{\text{СН}}^{\perp}$  соответственно<sup>(5\*)</sup>. Реакции, которая сопровождается разрывом какой-либо связи в группе атомов



(реакции замещения), ставится в соответствие координата  $Q^{\text{ФХР}}$  (ЗМ), для которой главной принимается координата  $Q_{\text{ССУ}}^{\parallel}$  плоских деформационных колебаний группы ССУ; нормальные координаты  $Q_{\text{ССУ}}^{\parallel}$ , как и  $Q_{\text{СН}}^{\perp}$ , имеют собственные буквенные обозначения формы.

Прогноз вероятности протекания фотохимических реакций в возбужденных электронных состояниях молекул проводится с использованием следующих соотношений:

$$\begin{aligned}
 Q^{\text{ФХР}}(\text{ФВ}) &\approx \tilde{L}_\theta^2 Q_\theta, & Q^{\text{ФХР}}(\text{ПР}) &\approx \tilde{L}_\gamma^2 Q_\gamma, \\
 Q^{\text{ФХР}}(\text{ПР}) &\approx \tilde{L}_{\text{СН}}^2 Q_{\text{СН}}^\perp, & Q^{\text{ФХР}}(\text{ЗМ}) &\approx \tilde{L}_{\text{ССУ}}^2 Q_{\text{ССУ}}^\parallel,
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

согласно которым реакция фотовосстановления или присоединения или замещения вероятна, если по данным анализа вибронных спектров "изолированных" молекул соответствующий параметр  $\tilde{L}_\theta^2$ ,  $\tilde{L}_\gamma^2$ ,  $\tilde{L}_{\text{СН}(\perp)}^2$  или  $\tilde{L}_{\text{ССУ}}^2$  близок по величине к единице. Считается что "изолированной" молекуле соответствует тонкоструктурный вибронный спектр твердых растворов в н-парафинах при 4,2 К или спектр паров. Для изучения же собственно ФХР обычно используются растворы в предельных и непредельных углеводородах, спиртах и других растворителях при комнатных температурах при фотовозбуждении с частотами в диапазоне энергий нескольких низших синглет-синглетных электронных переходов молекулы [97].

Следует отметить, что для прогноза ФХР по данным о параметрах  $L_i$  следует использовать не только сильные вибронные линии спектра, но и очень слабые, те, например, которые в табл. I отмечены знаком "—". Это связано с обязательной нормировкой  $\tilde{L}_i^2$  при использовании соотношений (20). Совокупность нормированных величин  $(\tilde{L}_i^2)_\Gamma$  в отличие от  $(L_i)_\Gamma$ , не содержит информации об орбитальном типе состояний  $S_1$  или  $T_1$ ; к тому же в выражении  $L_i$  основную роль может играть вибронная связь высших электронных диабатических состояний. Поэтому прогноз ФХР по данным о параметрах  $\tilde{L}_i$  может относиться не к низшему  $S_1$ - или  $T_1$ -состоянию, а к более высоколежащим возбужденным электронным состояниям. Реакция может описываться как в адиабатическом приближении, так и неадиабатическом.

Предполагается, что эффективность протекания реакции ФХР (в соответствующих условиях проведения эксперимента) может быть — согласно развиваемым представлениям о роли ЭКВ в способности молекул к ФХР в возбужденных электронных состояниях — стимулирована дополнительной подсветкой на частоте таких колебаний  $\nu_R$  молекулы, которым соответствуют максимальные значения  $\tilde{L}_R^2$  [98].

К настоящему времени прогноз  $Q^{\text{ФХР}}$ , сделанный на основе спектроскопических полных данных о параметрах  $L_i$ , и его сопоставление с известными литературными данными о собственно ФХР осуществлены для небольшого количества сложных молекул: таких как АХ, ФХ, NMA, МФД (см. формулы в табл. II), ксантон, п-бензохинон, 1,4-нафтохинон [62, 98 — 101]. Получено удовлетворительное согласие прогноза и эксперимента. Некоторые данные представлены в табл. III.

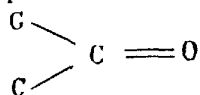
Таблица III. Прогноз способности молекул к фотореакциям  $Q^{ФХР}(ТП)$  в возбужденных электронных состояниях по спектроскопическим параметрам ГТ-взаимодействий в сопоставлении с данными о собственно фотохимических реакциях (ФХР)

Молекула	$N(N^*)$	$\Gamma$	$R$	$\nu_R$	$I_R^2(B)$	$Q^{ФХР}(ТП)$	ФХР	Литература
ПБХ, $T_1$ ( $n\pi^*$ )	5(4 <sup>*</sup> )	$b_{1u}$	$\theta$	1665	1(90%)	(ФВ) <sub>C=O</sub>	Да	[6] <sup>c</sup> ,
	3(2 <sup>*</sup> )	$b_{3u}$	$f$	903	1(77%)	(ПР) <sub>CH</sub>	Да	[98] <sub>ф</sub> ,
	5(2 <sup>*</sup> )	$b_{2u}$	$\psi$	414	1(67%)	(ЗМ) <sub>C=O</sub>	Нет	[97, 102] <sub>ф</sub>
АХ, $T_1$ ( $n\pi^*$ )	10(9 <sup>*</sup> )	$b_{1u}$	$\theta$	1676	1(75%)	(ФВ) <sub>C=O</sub>	Да	[6] <sup>c</sup> ,
	6(3 <sup>*</sup> )	$b_{3u}$	$\gamma$	175	1(50%)	(ПР) <sub>C=O</sub>	Да	[62] <sub>ф</sub> ,
	10(3 <sup>*</sup> )	$b_{2u}$	$\psi$	390	1(60%)	(ЗМ) <sub>C=O</sub>	Да	[103] <sub>ф</sub>
NMA $T_1$ ( $\pi\pi^*$ )	25(1 <sup>*</sup> )	$a_1$	$\theta$	1655	1(100%)	{ (ФВ) <sub>C=O</sub> (ПР) <sub>C=O</sub> (ПР) <sub>CH</sub>	Да	[99] <sub>ф</sub> ,
	12(8 <sup>*</sup> )	$b_1$	$g$	671	1(65%)		Да	[100] <sup>c</sup>
ФХ, $T_1$ ( $n\pi^*$ )	23(2 <sup>*</sup> )	$a_1$	{ $\theta$ $\psi$	1684	0,9(47%)	(ФВ) <sub>C=O</sub>	Да	[99] <sub>ф</sub> , [100] <sub>ф</sub>
	360			1(53%)				
	22(7 <sup>*</sup> )	$b_2$	$\theta$	1700	1(73%)	{ (ПР) <sub>C=O</sub> (ПР) <sub>CH</sub> (ЗМ) <sub>C=O</sub>	Да	Нет
	10(1 <sup>*</sup> )	$b_1$	$\nu$	534	1(100%)			
	11(2 <sup>*</sup> )	$a_2$	$g$	700	1(62%)		Да	
МФД, $T_1$ ( $\pi\pi^*$ )	45(3 <sup>*</sup> )	$a'$	$\theta$	1660	0,0(0%)	Нет (ФВ) <sub>C=O</sub> РЦФ	Нет	[100] <sub>ф</sub>
	21(7 <sup>*</sup> )	$a''$	$\gamma_{NC}$	161	1(31%)			
			$x$	131	1(31%)			
КБЗ, $T_1$ ( $\pi\pi^*$ )	10(3 <sup>*</sup> )	$b_1$	$i$	887	1(50%)	(ПР) <sub>CH</sub>	Нет	[70] <sup>c</sup> ,
	20(1 <sup>*</sup> )	$b_2$	$\varphi_{NH}$	1230	1(100%)	(ЗМ) <sub>NH</sub>	Да	[104] <sub>ф</sub>

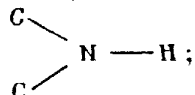
ПБХ — молекула п-бензохинона



Структурные формулы остальных молекул даны в табл. II;  $N$  и  $N^*$  — полное число и число наблюдаемых в спектрах фосфоресценции колебаний класса  $\Gamma$  соответствующей группы симметрии,  $R$  — принятое буквенное обозначение формы колебаний [72];  $\nu_R$  — частота колебания, которому соответствует максимальное нормированное значение параметра  $(L_R^2)_\Gamma = (L_R^2)_\Gamma / (L_R^{\max})_\Gamma^2$ ;  $B$  — относительная величина  $(L_R^2)_\Gamma / (\sum L_R^2)_\Gamma$ .  $Q^{ФХР}(ТП)$  — прогнозируемый тип (ТП) фотореакции: (ФВ)<sub>C=O</sub> или (ЗМ)<sub>C=O</sub> фотовосстановление или замещение по группе >C=O, (ПР)<sub>C=O</sub> или (ПР)<sub>CH</sub> — присоединение по группе >C=O или >C—H, РЦФ — разрывы связей в центральном фрагменте. В графе ФХР слова “да” или “нет” обозначают, что соответствующий продукт реакции обнаружен или не обнаружен экспериментально; в ссылках символы “ф” или “с” указывают на содержащиеся в работе данные о ФХР или о спектроскопических параметрах  $L_R$ . Обозначение  $R$ :  $\theta, \psi$  и  $\gamma$  колебаний группы



валентные, плоские деформационные и неплоские;  $\varphi_{NH}$  — плоские деформации группы



$\gamma_{NC}, x, \nu$  — неплоские деформации группы  $\begin{array}{l} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$ ,

центрального фрагмента и бензольного; см. также примечание (5\*) в конце статьи

Отметим некоторые интересные стороны в совпадении выводов о  $Q^{\Phi X P}$  и данных о ФХР. Так, если в молекуле АХ реакционноспособной является группа С - О, то в молекуле ПБХ (и 1,4-нафтохинона) такой группой становится также  $>C-H$ . Молекулы NMA и ее изомер МФД, содержащие также гетероатом  $>N-$ , резко различаются способностью к фотовосстановлению по группе С = О. Гетероатомы О группы  $>C = O$  и N группы  $>NH$  в молекулах соответственно NMA и КБЗ не вносят заметного вклада в формирование возбужденного адиабатического электронного триплетного состояния (см. табл. II). Однако в согласии с данными о параметрах  $\tilde{L}_R$ , свидетельствующими о необходимости более точного описания функции состояния, атомные группы С = О и  $>NH$  в возбужденных электронных состояниях этих молекул являются реакционноспособными.

Итак, в результате экспериментального исследования ГТ взаимодействий, отражающихся в спектроскопических параметрах  $L_R^2$ , можно выделить в "изолированной" сложной молекуле (имеющей  $\geq 60$  колебательных степеней свободы) небольшое количество нормальных колебательных мод, соответствующих большим величинам  $\tilde{L}_R^2$ . Сравнение прогноза вероятных координат  $Q^{\Phi X P}$ , использующего  $\tilde{L}_R^2$ , с независимыми экспериментальными данными о собственно ФХР в растворах показало, что способность молекул к фотохимическим реакциям в возбужденном электронном состоянии действительно находит отражение в экспериментальных величинах спектроскопических параметров  $L_R^2$ .

## 6. Локальность электронно-колебательных взаимодействий и электронное строение молекул

Внутримолекулярные ЭКВ в сложных молекулах, как ФК-взаимодействия, так и ГТ, — реализуются по небольшому количеству координат, связанных со смещением атомов из положения равновесия, — нормальных колебательных мод  $Q_R$ . Это явление локализации ЭКВ лишь в некоторых модах (иначе, эффект избирательности ЭКВ [7]) представлен в табл. II для случая ФК-взаимодействий и в табл. III — для случая ГТ-взаимодействий. Так для каждого из представлений  $\Gamma$  группы симметрии молекулы, во-первых, количество фундаментальных колебаний  $(N^*)_{\Gamma}$ , наблюдаемых в вибронном спектре (согласно правилам отбора), обычно меньше их полного количества  $(N)_{\Gamma}$ . Во-вторых, как правило, существенно выделяется вклад вибронных взаимодействий лишь по некоторым модам  $Q_R$  в суммарное ЭКВ, реализующееся для каждого  $\Gamma$  по всем наблюдаемым модам. В такой характеристике ЭКВ, представленной в графе  $\epsilon_R^{\Phi K} / \delta E^{\Phi K}$  табл. II и в графе В табл. III, использованы спектроскопические параметры  $\gamma_R$  и  $\tilde{L}_R^2$  соответственно.

Итак, анализ ЭКВ методами тонкоструктурной вибронной спектроскопии показал, что избирательность ЭКВ может быть связана как с ФК, так и ГТ взаимодействиями по координатам  $Q_R$ . Избирательность наблюдается в случае координаты  $Q_R$  как с относительно локализованной формой (например  $Q_{\theta}$ ),

так и с делокализованной (например,  $Q_1, Q_2$ ). Эффект избирательности ЭКВ в сложных многоатомных молекулах играет ключевую роль в теоретическом исследовании процессов безызлучательной конверсии [63].

Отметим, что отмечающаяся во многих работах относительная бедность колебательной структуры вибронных спектров (см. раздел 1), обуславливается — все также в рамках правил отбора (1) — не только явлением локализации ЭКВ в модах, но и некоторыми другими факторами, которые не связаны с ЭКВ (см. соотношения (10) и табл. I). Эти дополнительные факторы, обедняющие колебательную структуру вибронных спектров, связаны, в частности, с пространственной характеристикой атомных орбиталей —  $\sigma, \pi, l, n$  — в молекулах.

Помимо локализации ЭКВ в некоторых модах, большой интерес представляет также явление локализации ЭКВ в отдельных фрагментах, иначе, подсистемах сложных молекул (молекулы АХ, ФХ, ААХ в табл. II и рис. 2,а). На рис. 4 подсистемы некоторых молекул, определяемые ФК взаимодействиями в возбужденных электронных состояниях, ограничены пунктиром (Ph — бензольный фрагмент).

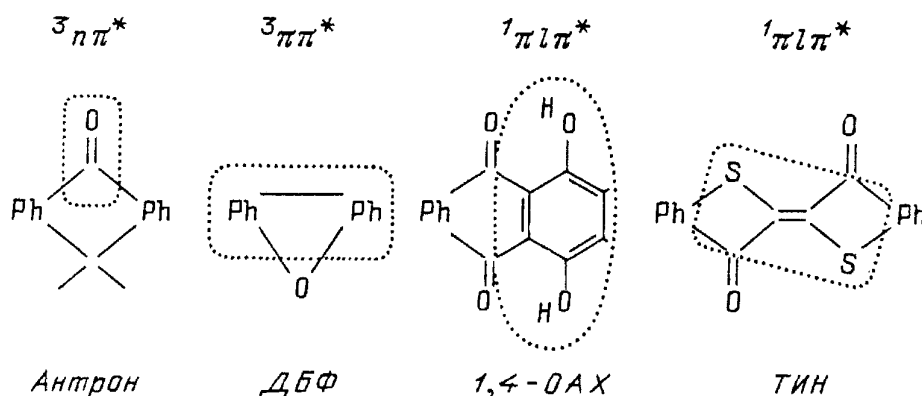
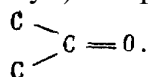


Рис. 4

Сравнение таких данных об ЭКВ [6] с данными квантово-химических расчетов адиабатических электронных состояний соответствующих молекул показали, что одной из причин явления локализации ЭКВ в отдельных фрагментах может быть приближенно локальный характер электронного возбуждения в соответствующих состояниях сложных молекул. Так основные изменения электронной плотности на атомах ( $\delta e$ ) и порядков связей ( $\delta p_\pi$ ) в  ${}^3n\pi^*$ -состояниях антрона (как и в  $n\pi^*$ -состоянии других карбонилсодержащих молекул) сосредоточены в основном в группе [16]



В молекуле дибензофурана (ДБФ) или 1,4-дигидрокси-9,10-антрахинона (1,4-ОАХ) изменения  $\delta e, \delta p_\pi$  малы соответственно в группе  $>O$  или фрагменте Ph, свободном от заместителя [105, 106]. В молекуле теоиндиг (ТИН) основной хромофорной группой является центральный фрагмент: пятичленные циклы, соединенные связью  $C = C$  [107, 108].

Установленный эффект выделения отдельных подсистем в многоатомных молекулах электронно-колебательными взаимодействиями позволяет пред-

полагать сохранение основных характеристик люминесценции молекул люминофоров в еще более сложных молекулярных структурах (например, структурированных полимерах). Такие свойства многоатомных молекул являются основой создания перспективного направления в поисках новых материалов [109].

Отметим, что в случае приближенной локальности электронного возбуждения в сложных молекулах явление локализации ЭКВ в некоторых фрагментах молекул может проявиться в вибронных спектрах при условии особой формы нормальных колебательных координат  $Q_R$ . А именно, форма некоторых координат  $Q_R$  также должна для некоторой группы атомов иметь выделяющиеся по величине амплитуды соответствующих естественных колебательных координат. Такое свойство (локализованность формы) некоторых координат  $Q_R$  известно [72], оно установлено, например, для названных выше молекул антрона, 1,4-ОАХ, ТИН. Локализованность формы координаты  $Q_\theta$  широко используется при анализе экспериментальных данных (см., например, выводы 1\* и 4\* в разделе 4 об особых чертах ЭКВ и спин-орбитальных взаимодействий).

Явление локализации ЭКВ в колебательных модах (а не фрагментах молекул) требует для своего объяснения в общем случае детального рассмотрения структуры как электронных конфигураций, так и координат  $Q_R$ . Можно показать [110], что эффект избирательности ЭКВ является следствием локальной приближенно высокой симметрии внутримолекулярных взаимодействий в многоатомных сложных молекулах.

Ниже представлено выражение для матричных элементов ФК взаимодействий  $H_{mm}^{(R)}$  (см. также (3)) в возбужденном электронном состоянии  $\varphi_m(\mathbf{r})$ , где использовано разложение этого состояния на молекулярные орбитали (МО) и индексы  $i, j$  относятся к вакантной и занятой МО ( $\psi_i$  и  $\psi'_j$ ) из главной конфигурации, представляющей  $\varphi_m(\mathbf{r})$ .

$$\{H_{mm}^{(r)} H_{mm}^{(k)} H_{mm}^{(t)} \dots\} = [\{\langle \vec{\delta}_1 \rangle_{ii} \langle \vec{\delta}_2 \rangle_{ii} \dots\} - \{\langle \vec{\delta}_1 \rangle_{jj} \langle \vec{\delta}_2 \rangle_{jj} \dots\}] \times$$

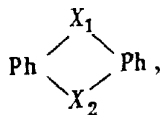
$$\times \begin{vmatrix} \vec{\gamma}_{1r} & \vec{\gamma}_{1k} & \vec{\gamma}_{1t} & \dots \\ \vec{\gamma}_{2r} & \vec{\gamma}_{2k} & \vec{\gamma}_{2t} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}; \quad (21)$$

здесь  $\{H_{mm}^{(R)}\}_{R'}$ ,  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}_{\beta'}$  и  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{jj}\}_{\beta'}$  — строковые матрицы размерности  $R'$  и  $\beta'$ , где  $R$  — буквенное обозначение нормальных колебательных мод, а  $\beta$  — нумерация атомов в молекуле; в прямоугольной матрице  $|\vec{\gamma}|$  каждый столбец соответствует смещению атомов из положения равновесия, представляя колебательную моду с обозначением  $R$ . Матрицы  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}$  и  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{jj}\}$  можно рассматривать как представление сил [111], действующих на атомы молекулы в состоянии  $\varphi_m(\mathbf{r})$ , в результате чего изменяется ядерная конфигурация молекулы. Для простоты изложения вес коэффициенты  $C^{(m)}$  конфигурационного



смешивания, представляющие адиабатическое состояние  $\varphi_m(\mathbf{r})$ , приняты пренебрежимо малыми, кроме одного, равного единице в главной из электронных конфигураций.

Без потери общности можно рассмотреть молекулы со структурой типа



обладающие симметрией  $C_{2v}$ , обращая внимание на колебательные моды молекулы, связанные в основном с ароматическими Ph фрагментами. В приближении ФК взаимодействий разрешены в вибронном спектре все 9 ПС колебаний (класса  $A_1$ ), относящиеся к этим фрагментам. В этом случае симметрия смещения атомов из положения равновесия в каждом из Ph фрагментах соответствует классу  $a'$  группы  $C_s$ .

Однако, колебательные моды молекул с ароматическими фрагментами имеют существенную особенность [72, 101]. Как показал анализ формы нормальных координат  $Q_R$  сложных молекул, колебания молекулы, связанные с фрагментами Ph, можно приближенно по знакам амплитуд смещения атомов из положения равновесия классифицировать по неприводимым представлениям ( $\Gamma$ ) более высокой, чем  $C_s$ , группы симметрии, например,  $D_{2h}$ . По этому признаку каждой паре из частот колебаний  $\nu_R$  и соответствующих координат  $Q_R$  всей молекулы предложено присвоить специальные буквенные обозначения  $R$ . Тогда приближенно ПС колебания молекулы, связанные с Ph-фрагментами, можно классифицировать следующим образом:

$$\begin{aligned} 9A_1(C_{2v}) \approx [9a'(C_s) = \{3a_{1g}\nu_R(R = r, k, t) + 2b_{3g}\nu_R(R = l, s) + \\ + 2b_{1u}\nu_R(R = m, p) + 2b_{2u}\nu_R(R = o, n)\}(D_{2h})]_{\text{локально}} \end{aligned} \quad (22)$$

Аналогично классифицируются 9 неполносимметричных плоских колебаний,  $B_2(C_{2v})$ . Заметим, что близкие по форме во фрагментах Ph колебания классов  $A_1$  и  $B_2$  имеют одинаковые буквенные обозначения (но им соответствуют разные частоты колебаний). В этом приближении можно рассматривать форму координаты  $Q_R$  локально во фрагменте.

Смещения атомов из положения равновесия в каждом из нормальных колебаний,  $\vec{\gamma}_\beta^{(R)}$ , входят в выражение ЭКВ (21). Поэтому существенным аспектом классификации колебаний сложных молекул является то, что в каждом Ph фрагменте все независимые варианты смещения 6 атомов из положения равновесия в плоскости (без движения центра тяжести) представляются 9 наборами вида  $\vec{\gamma}_1^{(R)} \dots \vec{\gamma}_6^{(R)}$  не только приближенно взаимно ортогональными, но и приближенно классифицированными по неприводимым представлениям групп  $D_{2h}$  или  $D_{6h}$ . (Подобная классификация возможна в сложных многоатомных молекулах и для неплоских смещений атомов.) Поэтому столбцы матрицы  $|\vec{\gamma}|$  являются как бы "сеткой" всегда существующей и локально анализирующей в Ph фрагментах симметрию представлений  $\{(\vec{\delta}_\beta)_{ii}\}$  и  $\{(\vec{\delta}_\beta)_{jj}\}$ .

Свойства симметрии последних (если пренебречь геометрическим фактором) определяются свойствами симметрии МО  $\psi_i, \psi_j$ :

$$\Gamma(\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}) = \Gamma(\psi_i) \times \Gamma(\psi_j).$$

В молекулах ароматических соединений с гетероатомами или без них низшие возбужденные электронные состояния  $\pi l\pi^*$  или  $\pi\pi^*$  орбитального типа содержат МО  $\psi_i$  и  $\psi_j$ , представленные в виде ЛКАО, в основном, типа  $p_x(\pi)$ . Локально во фрагментах Ph функции  $\psi_i, \psi_j$  относятся в общем случае к представлению  $a''$  группы симметрии  $C_3$ . Индивидуальную структуру этих МО можно передать приближенно линейной комбинацией из 6 МО молекулы бензола. Известные МО бензола  $\psi_N^0$  имеют общепринятую нумерацию ( $N = 1, 2, \dots, 6$ ) и относятся к неприводимым представлениям группы симметрии  $D_{6h}$ :  $a_{2u}(N = 1)$ ,  $e_{1g}(N = 2, 3)$ ,  $e_{2u}(N = 4, 5)$ ,  $b_{2g}(N = 6)$ .

Если как МО  $\psi_i$ , так и  $\psi_j$  в сложной молекуле локально во фрагменте Ph подобны каждой какой-либо одной из базисных функций  $\psi_N^0$ , то  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}$  и  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{jj}\}$  могут относиться только к ПС представлению  $(a_{1g})$  группы симметрии  $D_{2h}$  (в матрице  $|\vec{\gamma}|$  этому представлению соответствуют столбцы с  $R = r, k, t$ ). Если локально в Ph фрагменте МО  $\psi_i$  выразить через базисные функции бензола:  $\psi_i \sim \psi_N^0 + \psi_{N'}^0 + \dots$ , то те представления группы  $D_{2h}$ , на которые можно разложить представление  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}$ , можно получить из следующего выражения:

$$\Gamma(\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}) = \Gamma(\psi_N^0) \times \Gamma(\psi_N^0) + \Gamma(\psi_{N'}^0) \times \Gamma(\psi_{N'}^0) + \Gamma(\psi_N^0) \times \Gamma(\psi_{N'}^0) + \dots \quad (23)$$

И в этом случае представление  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}$  не будет содержать полного представления группы  $D_{2h}$  для многих из возможных структур МО  $\psi$  (см. ниже). (В соответствии с формулой (21) ту же процедуру разложения по  $\psi_N^0$  следует сделать для МО  $\psi_j$ ).

Многие квантовохимические расчеты функций низших возбужденных электронных состояний  $\varphi_m(\mathbf{r})$  типов  $\pi\pi^*$  или  $\pi l\pi^*$  разных молекул показали, что рассматриваемые здесь МО  $\psi_i, \psi_j$  действительно очень похожи на  $\psi_N^0$  бензола. Различными комбинациями можно передать различные возможные случаи расстановки знаков "+" и "-" на АО, которые представляют индивидуальные МО  $\psi_i$  или  $\psi_j$  локально в Ph фрагменте сложной молекулы. Таких различных случаев вида МО, например, с четным количеством (6 или 4) не равных нулю коэффициентов при АО может быть 26 (если включить в их число также все шесть  $\psi_N^0$ ), причем в представлении этих МО количество слагающих их  $\psi_N^0$  колеблется от одной до четырех. Большинство из таких МО, а именно 22 (обозначим их  $\psi_i^*$  или  $\psi_j^*$ ) имеют следующие важные особенности. Представление  $\Gamma(\psi_i^*) \times \Gamma(\psi_j^*)$ , разложенное по представлениям груп-

пы симметрии  $D_{2h}$ , содержит кроме  $a_{1g}$  одно лишь из НПС представлений: либо  $b_{1u}$ , либо  $b_{2u}$ , либо  $b_{3g}$  (рис. 5). Таким образом, для многих из возможных типов структуры МО  $\psi_i$  (и  $\psi_j$ ) может реализоваться эффект избирательности ЭКВ по ПС координатам молекулы.

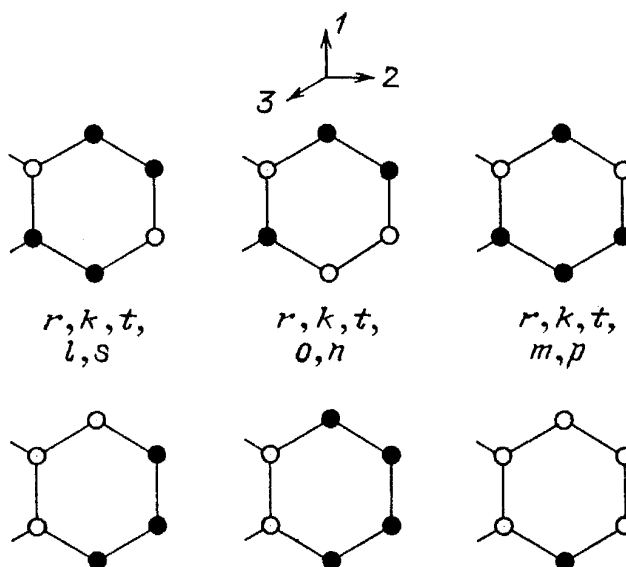


Рис. 5. Некоторые варианты структуры  $\pi$ -МО  $\psi_i$  или  $\psi_j$  на фрагментах молекул и соответствующие этой структуре колебательные моды  $Q_R$ , с которыми связан эффект избирательной ЭКВ. Разным светом переданы разные знаки коэффициентов при АО на МО. Связь между  $\psi$  и выделенными модами  $Q_R$  ( $R = m, p$  или  $o, n$ , или  $l, s$ ) отражена в выражениях (21) и (22)

В случае ГТ взаимодействий, смешивающих возбужденные электронные состояния  $\varphi_m(\mathbf{r})$  и  $\varphi_n(\mathbf{r})$ , выражение для соответствующих матричных элементов  $H_{nm}^{(R)}$  имеет следующий вид:

$$\{H_{nm}^{(r)} H_{nm}^{(k)} \dots H_{nm}^{(n)}\} = \{\langle \vec{\delta}_1 \rangle_{ij} \dots \langle \vec{\delta}_6 \rangle_{ij}\} |\vec{\gamma}|, \quad (24)$$

где индексы  $i, j$  относятся к определенным образом выбираемым МО состояний  $\varphi_m(\mathbf{r})$  и  $\varphi_n(\mathbf{r})$ .

Эффект избирательности ГТ взаимодействий реализуется для меньшего типа МО из числа  $\psi_i^*$  и  $\psi_j^*$ , а именно в том случае, когда дополнительно для МО, входящих в выражение (24), выполняется следующее условие:  $\Gamma(\psi_i^*) \times \Gamma(\psi_i^*)$  и  $\Gamma(\psi_j^*) \times \Gamma(\psi_j^*)$  содержат одинаковое НПС представление группы  $D_{2h}$ . При выполнении этого условия выражение  $\Gamma(\psi_i^*) \times \Gamma(\psi_j^*)$  содержит два других из НПС представлений этой группы.

Для практического использования представления с локальной приближенно высокой симметрии ЭКВ в многоатомных молекулах может быть полезна, помимо рис. 5 и табл. IV. В последней приведены результаты симметричного анализа матриц сил —  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ij}\}$  или  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ij}\}$  — с использованием лишь каких-либо двух базисных функций ( $\psi_N^0$  и  $\psi_{N'}^0$ ) в выражениях МО  $\psi_i$  или

$\psi_j$ . Получающиеся неприводимые представления группы  $D_{2h}$  даны в  $R$  — буквенных обозначениях колебательных мод (в соответствии с (21)). Умножение только на столбцы с соответствующими  $R$  матрицы  $|\vec{y}\rangle$  дает ненулевой результат). Таблица имеет вид матрицы, где в столбце и строке следует найти  $\psi^0$  с номерами  $N$  и  $N'$ . Разрешаемые в вибронном спектре в ФК приближении колебания класса  $A_1$  с обозначениями  $R$  можно найти в соответствии с выражениями (23) на диагонали матрицы (два элемента) и на пересечении с индексом  $NN'$ . Например, если составляющими МО  $\psi_i$  являются  $\psi_3^0$  и  $\psi_6^0$ , то разрешено появление колебаний  $t, r, l, s$ . Табл. IV может быть использована и в случае ГТ взаимодействий, когда силы ЭКВ представлены, согласно выражению (24), недиагональным матричным элементом.

Таблица IV. Разложение представления сил внутримолекулярных ЭКВ по колебательным модам фенильных (Ph) фрагментов молекул в зависимости от комбинаций бензольных орбиталей  $\psi_{N'}^0, \psi_{N''}^0$ , описывающих  $\psi$  МО возбужденного состояния молекулы

$D_{2h}$	$\psi_{N'}^0 = \psi_{N''}^0$	$\psi_1^0$	$\psi_2^0$	$\psi_3^0$	$\psi_4^0$	$\psi_5^0$	$\psi_6^0$
$b_{3u}$	$\psi_1^0$	$r$	$m, p$	$o, n$	$l, s$	$k, t$	$m, p$
$b_{2g}$	$\psi_2^0$	$m, p$	$k$	$l, s$	$o, n$	$m, p$	$k, t$
$b_{1g}$	$\psi_3^0$	$o, n$	$l, s$	$t$	$m, p$	$o, n$	$l, s$
$a_{1u}$	$\psi_4^0$	$l, s$	$o, n$	$m, p$	$t$	$l, s$	$o, n$
$b_{3u}$	$\psi_5^0$	$k, t$	$m, p$	$o, n$	$l, s$	$k$	$m, p$
$b_{2g}$	$\psi_6^0$	$m, p$	$k, t$	$l, s$	$o, n$	$m, p$	$r$

Колебательные моды, имеющие буквенные обозначения, классифицированы по представлениям группы симметрии  $D_{2h}$  согласно выражению (22); силы внутримолекулярных ЭКВ представлены матрицами  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}$ ,  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ij}\}$  и  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ij}\}$  в выражениях (21) и (24); МО  $\psi_i, \psi_j$ , занятые одним электроном, выбираются по известным правилам (см. текст). Таблица позволяет прогнозировать (в зависимости от структуры МО) появление каких из вибронных линий (соответствующих модам  $R$ ) разрешено в приближении локальной симметрии

Итак, эффект избирательности ЭКВ в сложных молекулах обусловлен одновременно двумя факторами. Один фактор — приближенно высокая симметрия группы ( $D_{2h}, D_{6h}$ ), к которой относятся представления, описывающие смещения атомов из положения равновесия  $|\vec{y}\rangle$  локально в Ph фрагментах в соответствующих колебательных модах большой молекулы. Второй фактор — приближенная симметрия  $D_{2h}$  или  $C_{2v}$  (с осью  $C_2(z)$  либо  $C_2(y)$ ), или  $C_{2h}$  (с осью  $C_2(x)$ ), к которым относятся представления, описывающие силы, действующие на атомы, —  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ii}\}$  и  $\{\langle \vec{\delta}_\beta \rangle_{ij}\}$  — (их можно назвать кулоновскими и обменными соответственно) опять-таки локально в Ph фрагментах при изменении электронного состояния молекулы.

Матрица смещений атомов  $|\vec{y}\rangle$  определяется всеми МО молекулы (как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -типов), занятыми хотя бы одним электроном. (Молекула антрацена  $C_{14}H_{10}$ , например, имеет 33 двукратно занятые МО). Поэтому присутствие небольшого количества атомных групп — заместителей с гетероатомами (O, N, S, ...) в сложных молекулах, имеющих два и более Ph фрагментов, не

радикально, как правило, изменяет локальные свойства симметрии представления  $|\vec{\gamma}\rangle$  в Ph фрагментах. (Поэтому, например достигается хорошее начальное приближение при перенесении фрагментов потенциального поля из одной молекулы в другую при полуэмпирических расчетах колебаний. Поэтому в таких молекулах можно пренебречь изменением системы нормальных колебательных координат в низших возбужденных электронных состояниях по сравнению с основным электронным состоянием.)

В отличие от  $|\vec{\gamma}\rangle$ , матрицы внутримолекулярных сил  $\{\langle\delta_{\beta}\rangle_{ii}\}$  и  $\{\langle\delta_{\beta}\rangle_{ij}\}$  в сложных молекулах могут определяться в пределе лишь двумя МО (при  $C^{(m)}$  и  $C^{(n)}$  равными 1) из числа высших занятых и низших вакантных. Структура этих МО существенно изменяется при введении различных атомных групп-заместителей в молекулу. Именно этот фактор является основной причиной радикальных различий тонкоструктурных вибронных спектров сложных молекул. В этом смысле вибронный спектр — а именно, распределение интенсивности в нем по всем колебательным модам в рамках правил отбора — отражает орбитальную природу возбужденных электронных состояний молекул. Симметрия же представления внутримолекулярных сил ЭКВ, не слишком низкая локально в отдельных фрагментах молекулы, может приводить (см. условие на представление  $|\vec{\gamma}\rangle$ ) дополнительно к эффекту избирательности ЭКВ — к сильному подавлению интенсивности, даже исчезновению, некоторых из вибронных линий, хотя присутствие их в спектре не противоречит правилам отбора для рассматриваемой молекулы.

### Заключение

Колебательная структура электронно-колебательных (вибронных) спектров твердых растворов при гелиевых температурах может служить не только для идентификации соединений (в обычном аспекте прикладной спектроскопии). Вибронные спектры содержат богатую информацию о возбужденных электронных состояниях многоатомных молекул.

Тонкая структура электронно-колебательных спектров является прекрасным объектом для испытания различных теоретических приближений, используемых для описания возбужденных электронных состояний сложных молекул. Так, изучение тонкой структуры показало, в частности, что для описания распределения интенсивности вибронных линий в спектрах молекул ароматических соединений с гетероатомами недостаточно кондоновского приближения. Для удовлетворительного описания интенсивности (включающего области спектра, где наблюдаются обертоны колебаний) необходимо использовать адиабатическое приближение с учетом по крайней мере линейной (иногда, квадратичной) зависимости дипольного момента электронного перехода от координат ядер.

Тонкоструктурные электронно-колебательные спектры могут быть также использованы с учетом теоретических моделей для выявления некоторых общих особенностей формирования возбужденных электронных синглетных и триплетных состояний молекул, причем эти особенности могут быть увязаны с электронным строением атомов, входящих в состав молекулы. Весьма важным представляется наблюдаемый в вибронных спектрах эффект дискрими-

нации отдельных колебательных мод при электронно-колебательных взаимодействиях (ЭКВ). Он проявляется в том, что некоторые линии, соответствующие переходам, разрешенным правилами отбора, оказываются аномально слабыми. Эта особенность объясняется, в первую очередь, симметричными факторами внутримолекулярных взаимодействий, когда в отдельных, например ароматических, фрагментах сложных молекул реализуется более высокая, чем в целом для молекулы, симметрия ЭКВ.

В вибронном спектре проявляются особенности пространственной структуры атомных орбиталей гетероатомов (например O, N, S), которые вносят существенный вклад в электронные конфигурации возбужденных электронных состояний молекул гетероароматических соединений. Экспериментальные исследования распределения интенсивности в вибронной структуре спектров, наряду с анализом нормальных колебательных координат, позволяют устанавливать орбитальный тип электронного состояния; определять те фрагменты молекул, в которых происходят наибольшие изменения электронной плотности при переходе молекул из основного в возбужденное электронное состояние. Такие спектры являются источником для получения количественных данных об изменении длин связей и углов многоатомных молекул при электронном возбуждении. Такие же данные используются и для совершенствования квантово-химических теоретических моделей франк-кондоновского взаимодействия.

Можно ожидать, что потенциально возможные фотохимические свойства соединений находят отражение в вибронном взаимодействии в "изолированных" молекулах. Как показал ряд экспериментов, спектры люминесценции растворов в "инертных" растворителях при 4,2 К позволяют выявить те атомные группы, с которыми может быть связана фотохимическая неустойчивость сложной молекулы в возбужденном электронном состоянии при изменении межмолекулярных взаимодействий. Перспективным в таком плане представляется изучение электронно-колебательных взаимодействий в тех растворах, где реализуются специфические межмолекулярные взаимодействия.

Новые возможности в исследовании возбужденных электронных состояний сложных молекул открывает метод вибронной спектроскопии молекул в парах, охлажденных в сверхзвуковой струе инертных газов. Существенно новыми являются здесь (по сравнению со спектрами твердых растворов) исследования релаксационных процессов на колебательных подуровнях возбужденного электронного состояния в связи с различной активностью соответствующих колебательных мод в разных типах ЭКВ.

Привлекательная черта спектра паров в сверхзвуковой среде по сравнению с твердым раствором заключается в повышении его структурности в результате сужения вибронных линий и исчезновения фононных крыльев. Такая структура позволяет исключить необходимость опираться на приближения теории электрон-фононных взаимодействий и сосредоточить внимание на проверке приближений в описании внутримолекулярных взаимодействий в изолированных молекулах при большей возможной точности в определении спектроскопических параметров (частоты, интенсивности). В этих условиях открываются дополнительные возможности в исследовании эффекта Душинского, ангармоничности колебаний, неадиабатических взаимодействий.

Исследования в парах представляют интерес также для выяснения вопроса об искажающем воздействии "инертной" матрицы на ядерную конфигурацию внедренной в нее молекулы. Хотя первые эксперименты показали, что такое влияние матрицы пренебрежимо мало, этот вопрос требует более детальной проработки, особенно в аспекте исследований герцеберг-теллеровских взаимодействий. Здесь представляет интерес установление механизмов межмолекулярных взаимодействий, которые приводят к изменениям величин спектроскопических параметров ЭКВ, соответствующих различным приближениям их теоретического описания, а также установление связи между изменениями этих параметров и присутствием в сложных молекулах различных структурных групп с гетероатомами.

#### ПРИМЕЧАНИЯ

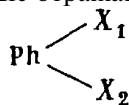
<sup>1)</sup> Нами не рассматриваются молекулы, которые по классификации Б.С. Непорента являются сложными [12] и имеют бесструктурные электронно-колебательные спектры, однородно уширенные.

<sup>2)</sup> Еще более усложняется спектр в результате ЯТ-взаимодействия. Однако в спектрах люминесценции сложных молекул с невысокой симметрией ядерной конфигурации псевдоэффект ЯТ наблюдается редко и далее в этом обзоре не рассматривается.

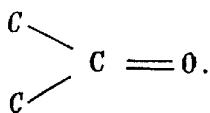
<sup>3)</sup> Полагается, что различием частот  $\nu$  и  $\nu'$  в основном и возбужденном электронных состояниях можно пренебречь, а также пренебречь эффектом Душинского ("перепутыванием" нормальных колебательных координат  $Q$  и  $Q'$ ); замечание по этому поводу см. в разделе 2.

<sup>4)</sup> Использование символов  $n, l, v$  в обозначениях орбитального типа электронных состояний указывает на заметный вклад соответствующих орбиталей гетероатомов в структуру связывающих и несвязывающих молекулярных орбиталей (МО), формирующих возбужденное электронное состояние молекулы. Отметим, что орбитальный компонент волновой диабатической функции возбужденного электронного  $\pi l^*$ -состояния (как и  $\sigma l^*$ -состояния) принадлежит неприводимому представлению  $A''$  группы симметрии  $C_s$ . Состояния же орбитальных типов  $\pi l^*$ ,  $\pi l v^*$ ,  $\pi l v^* \pi^*$  принадлежат по свойствам симметрии к другому неприводимому представлению ( $A'$ ) той же группы.

<sup>5)</sup> Для обозначения формы нормальных координат  $Q_R$  приняты специальные буквенные обозначения  $R$  (гл. II в [72]). В частности, для  $Q_{CH}^+$  приняты следующие обозначения:  $R = j, f, i, g$ , которые отражают фазовые соотношения сдвигов атомов  $H$  в бензольных фрагментах



молекул. Отметим, что в ряде случаев нормальная координата  $Q_g$  включает также большую амплитуду неплоской естественной координаты изменения угла в группе



#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Шека Е.Ф.//УФН. 1971. Т. 104. С. 593.
2. Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В.//УФН. 1975. Т. 116. С. 193.
3. Осадько И.С.//УФН. 1979. Т. 128. С. 31.
4. Osad'ko I.//Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems/Eds. V.M. Agranovich, R.M. Hochstrasser. — Amsterdam: North-Holland, 1983. — P. 437.
5. Берсукер И.Б.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1057.
6. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами/Под ред. Я.М. Колотыркина, Д.Н. Шигорина. — М.: Наука, 1984.
7. Гасилович Е.А., Шигорин Д.Н., Аношин А.Н., Клименко В.Г., Цхай К.В.//ДАН СССР.

1981. Т. 257. С. 143.

8. Шигорин Д.Н., Плотников В.Г.//Ibidem. 1977. Т. 234. С. 121.
9. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962.
10. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. — М.: Мир, 1969.
- [11] Хохитрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. — М.: Мир, 1969.
12. Непорент Б.С., Ярунин В.С.//Оп. и спектр. 1989. Т. 66. С. 950.
13. Personov R.I.// [4]. — P. 555.
14. Авармаа Р.А.; Ребане К.К.//УФН. 1988. Т. 154. С. 433.
15. Шпольский Э.В., Ильина А.А., Климова Л.А.// ДАН СССР. 1952. Т. 87. С. 935.
16. Шпольский Э.В.//УФН. 1960. Т. 71. С. 215.
17. Шпольский Э.В.// УФН. 1963. Т. 80. С. 255.
18. Levy D.H.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 197.
19. Субби Ю.О.//Оп. и спектр. 1985. Т. 58. С. 1043.
20. Plakhotnik T.V., Personov R.I., Gastilovich E.A.//Chem. Phys. 1991. V. 150. P. 429.
- [21] Болотникова Т.Н., Ельникова О.Ф.//Оп. и спектр. 1974. Т. 36. С. 292; 683, 895.
22. Нерсесова К.Н., Чигурев А.Р., Штрокирх О.Ю. и др. //Ibidem. 1983. Т. 54. С. 635.
23. Кортаева Е.А., Наумова Т.М.//Ж. прикл. спектр. 1985. Т. 42. С. 948.
24. Гастилович Е.А., Цхай К.В., Шигорин Д.Н.//ДАН СССР. 1988. Т. 236. С. 657.
25. Клименко В.Г., Аношин А.Н., Гастилович Е.А., Шигорин Д.Н.//Оп. и спектр. 1984. Т. 56. С. 451.
26. Amirav A., Horwitz Ch., Jortner J.// J Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 3092.
27. Шигорин Д.Н., Щеглова Н.А., Нурмухаметов Р.Н., Докунихин Н.С.// ДАН СССР. 1958. Т. 120. С. 1242.
28. Нурмухаметов Р.Н., Шигорин Д.Н., Докунихин Н.С.//Ж. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 2055.
29. Шигорин Д.Н., Щеглова Н.А., Докунихин Н.С.// ДАН СССР. 1961. Т. 137. С. 1416.
30. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. — М.: Химия, 1971.
- [31] Строкач Н.С., Гастилович Е.А., Шигорин Д.Н.//ДАН СССР. 1972. Т. 202. С. 136.
32. Строкач Н.С., Шигорин Д.Н.//Оп. и спектр. 1977. Т. 43. С. 64.
33. Гастилович Е.А., Крючкова Г.Т., Шигорин Д.Н.//Ibidem. 1975. Т. 38. С. 500.
34. Гастилович Е.А., Цхай К.В., Шигорин Д.Н.//Ibidem. 1976. Т. 41. С. 566.
35. Баранов В.И., Соловьев А.Н.//Ibidem. 1987. Т. 62. С. 59.
36. Приютов М.В., Каменский Ю.В., Ковалев И.Ф.//Ibidem. 1984. Т. 57. С. 588.
37. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. — М.: Наука, 1984.
38. Гастилович Е.А., Аношин А.Н., Баранов В.И.//Оп. и спектр. 1986. Т. 61. С. 286.
39. Баранов В.И., Соловьев А.Н.//Ж. физ. хим. 1985. Т. 59. С. 1720.
40. Varanov V.I., Ten G.N., Gribov L.A.// J Mol. Struct. 1986. V. 137. P. 91.
- [41] Гастилович Е.А., Аношин А.Н., Шигорин Д.Н.// ДАН СССР. 1983. Т. 271. С. 884.
42. Удовеня В.А.//Ж. структ. хим. 1984. Т. 25. С. 131.
43. Приютов М.В.//Оп. и спектр. 1987. Т. 63. С. 280.
44. Баранов В.И., Новосадов Б.К.//Ж. прикл. спектр. 1985. Т. 42. С. 430.
45. Клименко В.Г., Гастилович Е.А., Шигорин Д.Н.//Оп. и спектр. 1982. Т. 52. С. 663.
46. Кортаева Е.А., Наумова Т.М.//Ж. прикл. спектр. 1985. Т. 42. С. 948.
47. Никитина А.Н., Васильева И.А.// Оп. и спектр. 1985. Т. 59. С. 108.
48. Болотникова Т.Н., Нерсесова Г.Н., Эгенбург Ф.Л., Гладенкова О.Н.//Ж. прикл. спектр. 1985. Т. 43. С. 848.
49. Мигель И.А., Гастилович Е.А., Клименко В.Г.//Ж. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 367.
50. Наумова Т.М., Кошкина Н.И.//Ж. прикл. спектр. 1989. Т. 51. С. 212.
- [51] Бурова Т.Г., Приютов М.В., Свердов Л.М.// Ibidem. 1986. Т. 44. С. 970.
52. Иванов И.Е., Наумова Т.М.//Оп. и спектр. 1985. Т. 58. С. 1023.
53. Гастилович Е.А., Михайлова К.В., Персонов Р.И., Плахотник Т.В., Пындык А.М. Препринт, ИС АН СССР № 9. — Троицк, 1988.
54. Клименко В.Г., Гастилович Е.А., Мишенина К.А. и др.//Ж. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 399.
55. Oikawa A., Abe Я., Mikami N., Ito M.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 116. P. 50.
56. Коява В.Т., Сакович В.В., Самцов М.П.//Оп. и спектр. 1989. Т. 67. С. 459.



57. *Строкач Н.С., Семенкович Г.В., Шигорин Д.Н.*//Ibidem. Т. 66. С. 563.
58. *Кулагин С.А., Осадько И.С.*// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. С. 817.
59. *Васильева И.А., Галанин М.Д., Красная Ж.А., Никитина А.Н., Чижикова З.А.*//Опт. и спектр. 1989. Т. 66. С. 573.
60. *Иванов И.Е., Наумова Т.М.*// Ibidem. Т. 67. С. 105.
- [61] *Клименко В.Г., Гаспилович Е.А., Годик В.А., Шигорин Д.Н.*//Ж. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 661.
62. *Гаспилович Е.А., Валькова Г.А., Шигорин Д.Н.*// Ibidem. 1988. Т. 62. С. 742.
63. *Плотников В.Г.*// Успехи химии. 1980. С. 327.
64. *Гаспилович Е.А., Клименко В.Г., Мигель И.А. и др.*// Ж. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 1958.
65. *Терехов А.А., Приотов М.В.*//Опт. и спектр. 1968. Т. 24. С. 641.
66. *Мисуркин И.А., Овчинников А.А.*//Ж. Структ. химии. 1964. Т. 5. С. 888.
67. *Гаспилович Е.А., Аношин А.Н., Шигорин Д.Н., Клименко В.Г.*// ДАН СССР. 1983. Т. 269. С. 862.
68. *Мигель И.А., Гаспилович Е.А., Клименко В.Г., Шигорин Д.Н.*//Ж. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 373.
69. *Мигель И.А., Гаспилович Е.А., Клименко В.Г., Шигорин Д.Н.*// Ibidem. Т. 62. С. 2553.
70. *Данчинов К.М., Гаспилович Е.А., Родионов А.Н., Давыдов С.Н., Шигорин Д.Н.*//Ibidem. 1985. Т. 59. С. 965.
- [71] *Михайлова К.В.*// Ibidem. 1990. Т. 64. С. 2666.
72. Колебательные спектры многоатомных молекул/Под ред. Я.М. Колотыркина. — М.: Наука, 1986.
73. *Мигель И.А., Гаспилович Е.А., Клименко В.Г., Мишенина К.А.*//Ж. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 2071.
74. *Годик В.А., Давыдов С.Н., Коноплев Г.Г. и др.*//Теор. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. С. 323.
75. *Михайлова К.В., Гаспилович Е.А., Аношин А.Н. и др.*//Ж. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2402.
76. *Kogo Y., Kikuchi Я., Matsuoka M., Kitao T.*// J. Soc. Dyes and Colours. 1980. V. 96. P. 475.
77. *Nepras M., Fabian J., Titz M., Gas B.*//Collection Czech. Chem. Comm. 1982. V. 47. P. 2583.
78. *Мигель И.А., Клименко В.Г., Гаспилович Е.А., Шигорин Д.Н.*//Ж. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 390.
79. *Гаспилович Е.А., Михайлова К.В.*//Ibidem. 1990. Т. 64. С. 948.
80. *Мартынов И.Ю., Демяшкевич А.Б., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г.*//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 1.
- [81] *Нурмухаметов Р.Н., Бетин О.И., Шигорин Д.Н.*// ДАН СССР. 1976. Т. 230. С. 146.
82. *Бетин О.И., Нурмухаметов Р.Н., Шигорин Д.Н., Чернова Н.И.*//Ibidem. Т. 227. С. 126.
83. *Van Benthem M.H., Gillispie G.D.*// J Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2954.
84. *Flom S.R., Barbara P.F.*//Ibidem. 1985. V. 89. P. 4489.
85. *Smulevich G.*// J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 14.
86. *Smulevich G., Foggi P., Feis A., Marzocchi M.P.*// Ibidem. 1987. V. 87. P. 5664.
87. *Курковская Л.Н., Нурмухаметов Р.Н., Шигорин Д.Н.*// Ж. структ. химии. 1980. Т. 21. С. 61.
88. *Гаспилович Е.А., Михайлова К.В.*//Ж. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2087.
89. *Михайлова К.В.*//Ibidem. С. 2394.
90. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. — М.: Мир, 1972.
- [91] *Строкач Н.С., Шигорин Д.Н., Щеглова Н.А.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1982.
92. *Гаспилович Е.А., Клименко В.Г., Шигорин Д.Н.*//Хим. физика. 1983. С. 1929.
93. *Harrigan E.T., Hirota N.*//Molec. Phys. 1976. V. 31. P. 681.
94. *Строкач Н.С., Бобкина С.М., Шигорин Д.Н.*//ДАН СССР. 1987. Т. 297. С. 898.
95. *Гаспилович Е.А.*//Опт. и спектр. 1988. Т. 64. С. 422.
96. *Салем Л.* Электроны в химических реакциях. — М.: Мир, 1985.
97. *Ельцов А.В., Студзинский О.П., Грибенкина В.М.*//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 185.
98. *Гаспилович Е.А., Валькова Г.А.*//Современная тонкоструктурная и селективная спектроскопия/Межвузовский сборник. — М.: МГПИ, 1990. — С. 127.
99. *Гаспилович Е.А., Валькова Г.А.*//Ж. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 2359.
100. *Гаспилович Е.А., Мигель И.А., Валькова Г.А., Клименко В.Г.*//Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 347.

- [101] *Гастилевич Е.А., Валькова Г.А.*//Ж. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2962.  
102. *Левин П.П., Кузьмин В.Л.*//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 527.  
103. *Brace-Smith D., Gilbert A., Johnson M.G.*//Tetrahedron Lett. 1968. No. 24. P. 2863.  
104. *Малкин Я.Н., Кузьмин В.А.*//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1761.  
105. *Годик В.А., Коноплев Г.Г., Родионов А.Н., Шигорин Д.Н.*//Опт. и спектр. 1981. Т. 50. С. 259.  
106. *Аношин А.Н., Гастилевич Е.А., Некрасов В.В. и др.*//Ж. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 1439.  
107. *Sühnel J., Gustav K., Paetzold R., Fabian J.*//Zs. Phys. Chem. 1978. Bd. 259. P. 17.  
108. *Colval A., Trommsdorff H.P.*// J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1317.  
109. *Барашков Н.Н., Гундер О.А.* Флуоресцирующие полимеры. — М.: Химия, 1987.  
110. *Гастилевич Е.А.*//Опт. и спектр. 1991. Т. 71.  
111. *Приютов М.В., Ковнер М.А.*//Ibidem. 1971. Т. 31. С. 698.

Статья поступила 21.09.90 г.,  
после доработки 21.02.91 г.