

0-735588

На правах рукописи  
УДК 535.372: 535.338.332

**Вандюков** Евгений Александрович

СПЕКТРОСКОПИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Специальность **01.04.05**

Оптика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора **физико-математических** наук

г. Санкт-Петербург

2003 г.



Работа выполнена в Федеральном Государственном унитарном предприятии научно-  
производственном объединении  
"Государственный институт прикладной оптики"

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,

Профессор

В.Л.Ермолаев

Доктор физико-математических наук,

Профессор

В.В.Самарцев

Доктор физико-математических наук,

Профессор

В.Н.Арефьев

Ведущая организация: Казанский Государственный Университет

Защита диссертации состоится «24» сентября 2003 года в 11 часов  
на заседании диссертационного совета Д407.001.01. ФГУП «ВНЦ «Государственный  
оптический институт им. С.И.Вавилова» (199034, Санкт-Петербург, Биржевая ли-  
ния, 12)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНЦ «Государственный  
оптический институт им. С.И.Вавилова».

Автореферат диссертации разослан

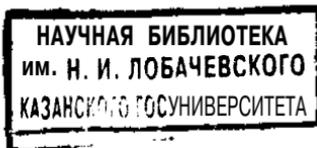
«10» июня 2003 года

Ученый секретарь диссертационного совета

Доктор технических наук, профессор



А.И.Степанов



### **Актуальность работы:**

Научная информация о свойствах сложных молекул ароматических соединений по мере развития знаний об окружающем мире играет все возрастающую роль в таких разделах науки и техники, как физика многоатомных **систем**, химия, биохимия, **медицина**, биология, **астрофизика**, экология, квантовая **электроника**, производство красителей и др. Так, в настоящее время обсуждается присутствие и роль спектральных свойств этих соединений в интерпретации широких **излучательных** полос в межзвездной среде, обнаруженных в окрестности большинства галактических и экстрегалактических источников. Известна особая роль некоторых представителей обсуждаемого класса соединений в иницировании канцерогенных заболеваний живых организмов. В настоящее время в физической химии пристальное внимание уделяется исследованиям фуллеренов - новых аллотропных соединений **углерода**, демонстрирующих квазилинейчатые спектры **Шпольского**, кирпичиками для построения которых служат **шестиленные** структуры **углерода**, типа **бензола**, **нафталина**, **антрацена**, рассмотренные в настоящей диссертации.

Актуальность, новизну и значение научных результатов, систематизированных в данной диссертационной работе, подтверждает тот факт, что они уже давно находятся в области интересов научной общественности. Актуальность выполненных исследований подчеркивается также тем обстоятельством, что активизировано изучение спектральных свойств сложных молекул методами глубокого охлаждения в сверхзвуковой молекулярной струе. Вместе с тем, обозначенный поток исследований оставил за пределами своего внимания важный раздел, связанный с проявлением спектральных свойств наиболее важных представителей сложных ароматических соединений при их исследовании в традиционных кюветках при повышенных температурах, где при специальных условиях эксперимента получены высоко разрешенные спектры флуоресценции и зоны возбудимости квазилинейчатого **спектра**, которые несут важную информацию о спектрах возбуждения флуоресценции. В связи с этим, представляется необходимым сопоставление спектральных закономерностей, содержащих фундаментальную информацию о физических свойствах ароматических соединений, установленных этими методами на одних и тех же объектах исследования. Вместе с тем в реальных биологических, биохимических и технологических системах ароматические молекулы функционируют не при экзотических условиях, которые **реализуются** в молекулярных струях, а в **состоянии-**

ях более приближенных к условиям, реализованным в традиционных газовых кюветах.

#### Цель исследований:

Цель диссертационной работы **состояла** в получении информации для решения фундаментальной проблемы выяснения закономерностей и механизмов возникновения дискретной и диффузной **составляющих** в молекулярных спектрах и связанного с этим преобразования энергии возбуждения в сложных ароматических соединениях, а также развития методов вибронной спектроскопии, как главного диагностического средства изучения биологически активных соединений на молекулярном уровне.

#### Задачи исследований:

1. Получение, анализ и интерпретация молекулярных спектроскопических характеристик нагретых паров сложных ароматических соединений при высоком спектральном разрешении.
2. Экспериментальный и теоретический анализ спектральных характеристик молекул сложных ароматических соединений в свободном состоянии в парах, в условиях эффекта Шпольского, в условиях замороженных стеклообразных растворов, в состоянии физической адсорбции, в молекулярных струях с разной степенью взаимодействия с несущим газом с целью получения дополнительной информации для дальнейшего продвижения в интерпретации **наблюдающихся** закономерностей.
3. Разработка методических подходов применения достижений флуоресцентной спектроскопии сложных ароматических соединений к задачам экологического мониторинга окружающей среды и определения дополнительных аналитических признаков для построения чувствительных датчиков и аппаратуры дистанционного контроля и обнаружения аварий на газо- и **продуктопроводах**.

Основные **результаты** и **положения**, выносимые на защиту:

На основе проведенных исследований автор выносит на защиту основные установленные закономерности:

1. **Синхронный** сдвиг **диффузной** и квазилинейчатой составляющих спектра флуоресценции паров антрацена при вариациях частоты возбуждения.
2. Квазилинейчатая структура спектров излучения ароматических соединений в газовой фазе обусловлена флуоресцентным переходом и не может быть интерпретирована как резонансное **комбинационное** рассеяние света.
3. Обнаружение и интерпретация появления в структуре квазилинейчатых спектров

- флуоресценции нагретых паров антрацена при высоком разрешении **мультиплетов**, зависящих от внешних условий эксперимента и мультиплетов, связанных со снятием случайного вырождения уровней энергии многоатомной молекулы.
4. Обнаружение и обоснование увеличения интенсивности **секвенционных** переходов в ряду бензол, нафталин, антрацен.
  5. Обоснование единой природы возникновения квазилинейчатых спектров ароматических соединений в газовой фазе, в замороженных **н-парафиновых** и стеклообразных растворах, молекул в адсорбированном состоянии и в молекулярных струях, связанной с особой ролью проявления спектральных свойств свободных молекул.
  6. Результаты применения флуоресцентной спектроскопии ароматических соединений при создании датчиков для экологического мониторинга и обнаружения аварий и утечек на газо- и **продуктопроводах**.

#### Научная новизна работы

Выполненные комплексные спектроскопические исследования характерных молекул сложных ароматических соединений в газовой фазе дополняют и углубляют знания о взаимодействии излучения с веществом и о путях преобразования в молекуле поглощенного кванта света. Полученные при этом результаты, продемонстрированные на примере молекулы **антрацена**, показали, что изменение возбуждающей молекулу энергии приводит к существенной перестройке **её** спектра флуоресценции от высоко разрешенного квазилинейчатого до бесструктурного сплошного колоколообразного **спектра**, простирающегося более чем на  $7000 \text{ см}^{-1}$ , при сохранении целостности самой молекулы, и позволяют связать воедино разрозненные результаты исследований в замороженных **н-парафиновых** и стеклообразных **растворах**, в адсорбированном состоянии, в молекулярных струях и газовой фазе при повышенных температурах. **Анализ мультиплетной** структуры высокотемпературных спектров флуоресценции высокого разрешения свободных молекул антрацена позволил идентифицировать два типа мультиплетов:

Первый тип - это "искусственные" **мультиплеты**, когда происхождение, число компонент и распределение интенсивности между компонентами может варьироваться внешними условиями эксперимента;

Второй тип - это "естественные" мультиплеты, происхождение которых **связано** со случайным вырождением уровней энергии отдельно взятой молекулы и типом внутримолекулярного взаимодействия, отвечающего за снятие этого случайного **вырожде-**

ния.

Автором показано, что совпадение частотных интервалов возбудимости  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  квазилинейчатых спектров флуоресценции в разреженных парах и предельной ширины полос поглощения и флуоресценции в спектрах молекул этого же класса соединений при низких температурах в стеклообразных растворителях, а также предельного частотного интервала между крайними квазилиниями в **мультиплетах** в случае эффекта Шпольского является проявлением специфических свойств строения, внутри и межмолекулярного взаимодействия, присущих данному классу сложных молекул. Анализ экспериментальных результатов позволил утверждать, что спектральные свойства свободных молекул сложных ароматических соединений играют особую роль в проявлении частотной зависимости их спектров в различных средах и условиях, поскольку сами изолированные свободные молекулы способны демонстрировать проявление частотной зависимости в равнозначных частотных зонах.

Практическая ценность работы

Полученные в работе результаты могут найти практическое применение при **ре**-шении ряда фундаментальных и прикладных задач:

1. Экспериментально установленные закономерности значительно дополняют ранее известные данные о спектрах исследованных молекул в различных агрегатных состояниях, что позволяет поставить вопрос о разработке строгой теории построения квазилинейчатых и диффузных спектров.

2. В настоящее время широко изучаются полупроводниковые свойства молекулярных кристаллов **нафталина, антрацена, коронена**. В связи с этим полученные в работе результаты необходимо учитывать при исследовании **вибронных** состояний кристаллов упомянутых молекул, поскольку для успешной теоретической интерпретации **полупроводниковых свойств** в кристаллическом состоянии необходимо знание взаимодействия с излучением отдельных молекул.

3. Полученные результаты расширяют и дополняют известные сведения о свойствах молекул, которые относятся к классу биологически активных веществ, обладающих канцерогенными свойствами.

4. Установленные спектральные характеристики свободных молекул ароматических соединений представляют интерес при интерпретации диффузных полос излучения межзвездной среды в астрофизических исследованиях.

5. Полученные результаты открывают широкие возможности в аналитических исследованиях физическими методами малых количеств веществ в различных смесях, поскольку квазилинейчатые спектры флуоресценции ароматических соединений обладают большой характеристичностью и чувствительностью. Это обстоятельство чрезвычайно важно для решения многих прикладных задач, в том числе в экологических приложениях флуоресцентной **спектроскопии**.

6. Проведенные исследования и предложенные методические подходы явились основой установления новых аналитических признаков, которые применены при разработке специального спектрометрического канала многофункциональной вертолетной аппаратуры дистанционного мониторинга подстилающей поверхности и, в том числе, участков аварий и утечек на **газо- и продуктопроводах**, позволили спроектировать **волоконно-оптические датчики** контроля технологических процессов и загрязняющих примесей в окружающей среде.

Личный вклад автора:

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором лично и в **соавторстве** с коллегами. В совместно опубликованных работах автор осуществлял постановку первых и многих последующих экспериментов, разработку и подготовку экспериментальной аппаратуры, проводил эксперименты и обработку полученных результатов. Автор осуществлял анализ и обобщение полученных данных, участвовал в разработке некоторых моделей для теоретической интерпретации полученных результатов, проводил необходимые расчеты.

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликованы работы в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, а также в материалах Всесоюзных, Всероссийских и международных конференций, основные из которых приведены в конце **автореферата**.

Апробация работы

В разные годы **основные** результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на Всесоюзной конференции по исследованию сверхчистых материалов (Горький, 1972г.), XI Европейском конгрессе по молекулярной спектроскопии (Таллин, 1973г.), II Всесоюзном семинаре "Электронная структура сложных молекул" (Москва, 1974г.), XXIV Всесоюзном совещании по люминесценции (Минск, 1977г.), XVIII Все-

союзном съезде по спектроскопии (Горький, 1977г.), XXVI Всесоюзном совещании по люминесценции (Самарканд, 1979г.), III Всесоюзной конференции по лазерам на основе сложных органических соединений и их применению (Ужгород, 1980г.), Всесоюзном совещании по люминесценции, посвященном 90-летию со дня рождения С.И.Вавилова (Ленинград, 1981г.), VI Всесоюзном симпозиуме по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения (Томск, 1982г.), Всесоюзном совещании по молекулярной люминесценции и ее применениям (Харьков, 1982г.), XIX Всесоюзном съезде по спектроскопии (Томск, 1983г.), VII Всесоюзном симпозиуме по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения (Томск, 1985г.), Всесоюзном совещании "Люминесценция молекул и кристаллов" (Таллин, 1987г.), XX Всесоюзном съезде по спектроскопии (Киев, 1988г.), Всесоюзном симпозиуме "Спектроскопия свободных сложных молекул" (Минск, 1989г.), XI Международной школе симпозиуме по молекулярной спектроскопии сверхвысокого разрешения (Москва, 1993г.), II Международном конгрессе по экологии (Казань, 1993г.), XII Международном симпозиуме-школе по молекулярной спектроскопии сверхвысокого разрешения (Петергоф 1996 г.), III республиканской научной конференции "Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан" (Казань, 1997г.), V Международном симпозиуме "Оптика атмосферы и океана" (Томск, 1998г.), Международной конференции "Прикладная оптика-98" (Санкт-Петербург, 1998г.), Международной конференции "Высокие технологии в нефтяной, газовой промышленности и энергетике", "Gitigic 98" (Казань, 1998г.), VI Международном симпозиуме "Оптика атмосферы и океана" (Томск, 1999г.), XIII Международном симпозиуме-школе по спектроскопии сверхвысокого разрешения (Томск, 1999г.), Международной конференции SPIE по неразрушающим методом контроля ( Ньюпорт, США 1999г.), VII Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Москва, Йошкар-Ола, Казань, оз.Яльчик, июнь 2000 г.), IV республиканской научной конференции "Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан" (Казань, 2000 г.), VII Международном симпозиуме "Оптика атмосферы и океана" (Томск, июль 2000 г.), II Всероссийском семинаре "Проблемы и достижения люминесцентной спектроскопии" (Саратов, июнь 2001 г.), VIII Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, Йошкар-Ола, июнь 2001 г.), VIII Международном симпозиуме "Оптика атмосферы и океана" (Иркутск, июнь 2001 г.), XV Уральской конференции по спектроскопии (Заречный, сентябрь 2001 г.), XXII съезде по спек-

**троскопии** (Звенигород, Московская область, октябрь 2001 г.), Международной конференции по люминесценции, посвященной **110-летию** со дня рождения ак. С.И.Вавилова (Москва, ФИАН, октябрь 2001 г.), IX Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (**Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола**, июнь 2002 г.), IX Объединенном международном симпозиуме "Оптика атмосферы и океана" (Томск, июль 2002 г.), Международном оптическом **конгрессе** "Оптика XXI век" (**Санкт -Петербург**, октябрь 2002 г).

**Структура** и объем диссертационной работы;

Диссертация **состоит** из введения, семи глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы из 387 наименований. Общий объем диссертации составляет 390 страниц, в том числе 96 рисунков, **18** таблиц.

Содержание диссертации:

Во введении кратко сформулирована цель диссертационной работы, защищаемые положения, научная **новизна**, практическая ценность работы, апробация работы.

В первой главе **диссертационной** работы, имеющей характер литературного **обзора**, рассмотрены известные данные, связанные с описанием закономерностей, проявляющихся в электронно-колебательных спектрах флуоресценции и спектрах поглощения сложных молекул в различных агрегатных состояниях, при этом особое внимание уделено процессам, протекающим в свободных изолированных молекулах. Впервые спектр флуоресценции характерного представителя ароматических соединений - молекулы антрацена в газовой фазе исследовался в работе Е. **Wiedemann**, G.C. **Smidh**, опубликованной в **Annal der Physik V.56**, № **18** за 1895 год, однако, и в настоящее время до конца не выявлены все закономерности, описывающие трансформацию диффузных электронно-колебательных спектров ароматических соединений в дискретные с четко выраженной колебательной структурой. При этом показано, что основное влияние на вид **электронно-колебательных** спектров молекул в газовой фазе оказывают внутримолекулярные взаимодействия. **Один** из разделов главы I посвящен обзору результатов изучения квазилинейчатых спектров ароматических соединений в замороженных растворах.

Проведено подробное рассмотрение результатов исследования спектров флуоресценции ароматических соединений в газовой фазе. Особо выделены исследования молекулы **антрацена**, у которой в зависимости от условий эксперимента наблюдались и

широкие диффузные полосы и следы отдельных электронно-колебательных линий. При этом учтены результаты комплексных исследований обобщенных в кандидатской диссертации **автора**, в которых в спектрах флуоресценции паров антрацена обнаружено 76 линий, названных по аналогии с эффектом **Шпольского** квазилиниями. В целом спектр можно разбить на пять периодов, разделенных интервалом  $1409 \text{ см}^{-1}$ . Каждому периоду квазилинейчатого спектра соответствуют диффузные полосы. Положения начальных линий в периодах определяются из формулы:

$$\nu = \nu_{00} - 1409(n-1) \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

где  $n$  - номер периода (1, 2, 3, 4, 5), а  $\nu_{00}$  - частота чисто электронного перехода. Каждый период насчитывает **18** квазилиний, которые хорошо интерпретируются комбинациями основных частот колебаний молекулы 390, 625, 926, 1022, **1169**, 1255, 1409, 1488, 1568,  $1650 \text{ см}^{-1}$ , причем установленные частоты колебаний совпадают с данными, полученными для антрацена при условии глубокого охлаждения. Зарегистрированный спектр весьма структурирован, несмотря на то, что речь идет о спектре паров при повышенной температуре молекул, которые в тех же условиях при обычном возбуждении демонстрируют диффузные, даже сплошные спектры флуоресценции. Отмечается, что автором установлено ранее неизвестное явление заключающееся в **том**, что квазилинейчатый спектр флуоресценции наблюдается не только при  $\nu_{\text{в}} = \nu_{00} > \nu_{\text{в}} = \nu_{00} - \Omega$ ,  $\nu_{\text{в}} = \nu_{00} + \Omega$ , где  $\Omega = 390 \text{ см}^{-1}$ , но и в окрестности этих частот возбуждения  $\nu_{\text{в}} = \nu_{00} \pm \Delta\nu$ ,  $\nu_{\text{в}} = \nu_{00} - \Omega \pm \Delta\nu$ ,  $\nu_{\text{в}} = \nu_{00} + \Omega \pm \Delta\nu$ . При увеличении частоты возбуждающего излучения **квазилинейчатый** спектр флуоресценции сохраняется **вплоть** до значений  $\Delta\nu \sim 50 \text{ см}^{-1}$ , при этом **его** положение в шкапе частот не изменяется. При уменьшении частот возбуждающих квантов до  $\Delta\nu \sim 200 \text{ см}^{-1}$  наблюдается сдвиг всего квазилинейчатого спектра флуоресценции в красную сторону вслед за изменением  $\Delta\nu$  с коэффициентом пропорциональности 5/6.

Рассмотрено применение метода исследования сложных молекул при адиабатическом расширении в сверхзвуковых струях инертных газов.

Обзор литературных данных показывает предельную сложность процессов, протекающих в многоатомных молекулах, и поэтому любые результаты, способствующие объединению воедино разрозненных фактов, имеют несомненную важность для решения фундаментальных проблем спектроскопии сложных молекул.

Вторая глава посвящена описанию техники и специально разработанной спек-

тальной аппаратуры, применение которой позволило регистрировать высокоразрешенные спектры флуоресценции сложных молекул в газовой фазе при широком варьировании условий эксперимента. Измерения контуров линий возбуждения и флуоресценции проводились на спектральной установке, включающей интерферометр ИТ-28 и спектрограф ИСП-30. Спектры регистрировались также на спектрометрах **СДЛ-1** и **СДЛ-2**. Исследования с высоким разрешением проведены на уникальном шестиметровом спектрографе **ДФС-454**, сконструированном специально для контроля качества дифракционных решеток. В качестве источников возбуждения спектров флуоресценции использованы высокочастотные безэлектродные лампы **ВСБ**, спектральные лампы **ДРШ-500**, **ДКСШ-1000** в сочетании со светосильным **монохроматором** МДР-2, азотные лазеры **ЛГ-21** и **АЛ-202**, вторая гармоника рубинового лазера. В качестве источника **ИК** излучения использован **СО<sub>2</sub>** лазер ЛГ-25. Исследование спектров поглощения в субмиллиметровой области потребовало разработки и конструирования совместно с сотрудниками Института прикладной физики РАН г. **Нижний Новгород** высокотемпературной акустической ячейки. Спектры инфракрасного поглощения зарегистрированы на многоходовой кварцевой кювете, построенный по схеме **Уайта**, и высокотемпературной **пирексовой** кювете с кремниевыми окнами, посаженными на глубокий оптический контакт, на инфракрасных спектрометрах **ИКС-21**, **ИКС-24**, **ИКС-31**, растровом спектрометре **Жирапа**, фурье спектрометрах фирмы "**Bruker**": **IFS-I13V**, **Vector-22**, **IFS-66V**.

В этой же главе изложена оценка чувствительности экспериментальной установки при фотографической регистрации спектров слабых свечений с учетом светочувствительности по ГОСТу астрономической фотопленки типа А-500, которая **показала**, что на установке могут быть зарегистрированы спектры флуоресценции соединений с квантовым выходом меньшим  $10^{-3}$ . При рассмотрении возможных источников ошибок установлено, что на установке при измерении характеристик квазилиний фотографическим методом относительная ошибка составляет 5%.

В третьей **главе**, было рассмотрено поведение неоднородно уширенных спектров с учетом выявленной зависимости характеристик спектра от условий возбуждения и гипотезы о неоднородном уширении спектров флуоресценции и поглощения в интервале  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ .

Каждая молекула в неоднородно уширенном ансамбле обладает своим спектром флуоресценции  $\varphi(\nu_f)$  и спектром **поглощения**  $\chi(\nu_e)$ . Как было установлено в наших

работах, в разреженных парах селективное возбуждение части молекул всего ансамбля приводит к излучению квазилинейчатого спектра флуоресценции. Тогда интенсивность флуоресценции на частоте  $\nu_f$  при возбуждении на частоте  $\nu_e$ , исходя из общих соображений запишется:

$$I(\nu_f, \nu_e) = \eta \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot \rho(\omega) \cdot \varphi(\omega - \nu_f) \cdot \chi(\omega - \nu_e) \cdot \xi(\omega - \nu_e), \quad (2)$$

где  $\rho(\omega)$  - функция распределения количества молекул в неоднородно уширенном ансамбле по частотам электронных переходов за счет проявления электронно-колебательного взаимодействия, а величина  $\xi(\omega - \nu_e)$  соответствует спектральному распределению в источнике возбуждения. Квантовый выход считается постоянным для всех молекул ансамбля. При постоянных  $\nu_e$  либо  $\nu_f$  величина  $I(\nu_e, \nu_f)$  по определению соответствует либо спектру флуоресценции, либо спектру возбуждения флуоресценции. Для получения качественных выводов, практически не зависящих от детального вида спектральных кривых, проведено рассмотрение одного из вариантов, когда интеграл (2) вычисляется аналитически. Для этого функция распределения неоднородного уширения  $\rho(\omega)$ , форма полос спектров флуоресценции и поглощения были аппроксимированы гауссовыми кривыми с параметрами ширины  $\delta$ ,  $\gamma_f$  и  $\gamma_e$ , соответственно. В случае возбуждения спектра немонахроматическим светом интегрирование необходимо проводить в соответствие со спектральным распределением в источнике возбуждения, в качестве которого также выбрана гауссова кривая.

Вычисления показали:

1. Если неоднородное **уширение** отсутствует, спектр флуоресценции определяется спектром с шириной  $\gamma_f$ .
2. При узкой линии возбуждения и наличии неоднородного уширения с гауссовским параметром  $\delta > \gamma_e$  и  $\delta > \gamma_f$ , большим, чем у линии поглощения и люминесценции отдельной молекулы, наблюдается результирующая квазилиния флуоресценции с шириной  $\Gamma_{\infty} = \sqrt{\gamma_f^2 + \gamma_e^2}$ , т.е. квазилиния гораздо уже неоднородного уширения.
3. При широкополосном "белом" возбуждении, когда возбуждаются все молекулы ансамбля, будет проявляться весь неоднородно уширенный спектр с гауссовским параметром 5.

4. Максимум спектра флуоресценции совпадает с частотой  $\nu_e$ , на которой происходит возбуждение частотой  $\nu_B$ , так как максимум гауссова распределения, полученного в результате вычисления:

$$I(\nu_e, \nu_f) = F \exp \left[ -4 \ln 2 \frac{(\nu_f - \nu_e)^2}{\Gamma_{00}^2} \right] \quad (3)$$

будет находиться на частоте  $\nu_f = \nu_e = \nu_B \approx \nu_{00}$ . При изменении  $\nu_B$  поглощение будет на другой частоте  $\nu_e$  и соответственно максимум квазилинии будет на другой частоте  $\nu_f$ , т.е. будет наблюдаться движение спектра вслед за частотой возбуждения  $\nu_B$ . Таким образом, расчеты в рамках предложенной модели приводят к результатам, совпадающим с результатами наших экспериментов в газовой фазе.

Специальные исследования слабых квазилиний через интервалы  $77 \text{ см}^{-1}$  показали, что они связаны с проявлением усредненной разностной частоты между основными полносимметричными колебаниями.

Рассмотрено поведение диффузной составляющей при изменении  $\nu_B$  в узкой области частот, где наблюдается сдвиг квазилинейчатого спектра флуоресценции  $\nu_B = \nu_{00} - \Omega \pm \Delta\nu$ . При возбуждении спектра антрацена частотой  $27318 \text{ см}^{-1}$ , когда  $+\Delta\nu = 23 \text{ см}^{-1}$  спектр не испытывает сдвига, при этом интенсивность квазилинии чисто электронного перехода по отношению к диффузной составляющей мала. Уменьшение частоты возбуждения до величины  $\nu_{00} - \Omega = 27295 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 0$ ) приводит к более яркому проявлению квазилинии по отношению к диффузным полосам. Дальнейший сдвиг частоты возбуждения в красную сторону, приводит наряду со сдвигом всего квазилинейчатого спектра флуоресценции, к еще большему возрастанию интенсивности квазилинейчатой составляющей по отношению к диффузной, при этом квазилинии уширяются, наблюдается изменение формы диффузных полос, сопровождающих квазилинии. Это свидетельствует о том, что характер взаимодействия электронного перехода с низкочастотными колебаниями при возбуждении в зоне возбудимости претерпевает изменение. Дальнейшее уменьшение частоты возбуждения приводит к понижению интенсивности квазилиний и, в конце концов, к их полному исчезновению. Анализ полученных результатов подтверждает неоднородное уширение ансамбля свободных молекул. При малых смещениях  $-\Delta\nu$  диффузная составляющая смещается совместно с квазили-

**ний**, а при дальнейшем сдвиге диффузная составляющая отстает в своем движении от частоты возбуждения и в конце концов возвращается в исходное состояние. Диффузную составляющую можно считать обусловленной однородным уширением. Подобное поведение спектров флуоресценции молекулы антрацена при **изменении** частоты возбуждения описано в работе Flatscher G., Fritz K., Friedrich, J. *Zeitschrift fur Naturforschung*, 1976, **v.31a, №10**, P. 1220-1227 при исследовании в растворах этанола в интервале температур 2-300 К, где отмечается, что для молекулы **антрацена**, растворенной в стеклообразной матрице при 4,2 К легко образуются узкие линии флуоресценции, а при различных частотах возбуждения сдвинутые спектры. Также, как и в случае газовой фазы, наблюдается, что квазилинии и диффузные полосы при возбуждении с высокоэнергетической стороны 0-0 перехода в  $S_1$  состоянии далее уже не сдвигаются, что **соответствует** значению  $+\Delta\nu$  в установленных зонах возбудимости квазилинейчатого спектра флуоресценции паров **антрацена**. Это позволило нам в одной из работ назвать неоднородное уширение в ансамбле свободных сложных молекул антрацена динамическим неоднородным уширением, а неоднородное уширение в стеклообразных замороженных растворах, в этом контексте, назвать статическим неоднородным уширением. Кроме того, из проведенного совместного рассмотрения видно, что величины динамического и статического неоднородного уширения одного и того же объекта исследования одинаковы- **порядка**  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ . Позднее проблемы статической и динамической неоднородности обсуждались в докладе H.P. Lu, 7th international Meeting on Hole Buring, Single molecule, and Related Spectroscopics: Science and Applications, Taipai, Taiwan, ROC, November, 2001, M7, где подчеркивается, что хотя статические структуры макромолекул достаточно изучены методами ядерного магнитного резонанса и рентгеновской кристаллографии, но динамические структурные изменения и функциональные взаимодействия, также как и их статическая и динамическая неоднородность изучены еще недостаточно. В свете этого можно констатировать, что исследования, проведенные в настоящей диссертационной работе устанавливают соответствие между величинами динамического и статического неоднородных уширений для молекул сложных ароматических соединений.

Наблюдение диффузного спектра флуоресценции, наряду с квазилинейчатым в парах **антрацена**, связано с проявлением низкочастотных колебаний. Для их изучения исследовано поглощение парами антрацена на обозначенном выше субмиллиметровом

газовом радиоспектрометре с акустическим детектором **низкочастотного когерентного** излучения лампы обратной волны. Были зарегистрированы сигналы двух линий поглощения при давлении 0,3 мм рт.ст. и  $T=418$  К паров антрацена при сканировании излучения лампы обратной волны от  $18,036 \text{ см}^{-1}$  до  $20,040 \text{ см}^{-1}$ . Одна из линий принадлежит парам воды, а вторая, не идентифицированная в рамках известных молекулярных переходов, **является проявлением низкочастотного поглощения** парой антрацена на частоте  $19,373 \text{ см}^{-1}$ .

Эффективным воздействием на исследуемые квазилинейчатые и диффузные спектры флуоресценции свободной молекулы является добавление в кювету постороннего **газа**. Образующаяся смесь, при отсутствии химических реакций, должна находиться в полном термодинамическом равновесии. Поэтому все взаимодействия, в результате которых происходит изменение в спектре флуоресценции, осуществляются за время жизни в электронно-возбужденном состоянии. Условие, выполнение которого необходимо для **передачи энергии** при столкновениях на **внутренние** степени свободы, сформулировано Мессии:

$$\Delta E = \frac{h\bar{v}}{d}, \quad (4)$$

где  $\Delta E$  - передаваемая энергия,  $\bar{v}$  - относительная скорость,  $d$  - радиус взаимодействия. При возбуждении частотой  $\nu_B = \nu_{00}$  дополнительная колебательная энергия в ансамбле молекул в электронно **возбужденном состоянии** оптическим путем не вводится. При оценке величины передаваемой энергии использованы радиусы **взаимодействия**, полученные из данных по исследованию термодиффузии и из **пересчёта** параметров сил взаимодействия для межмолекулярного **потенциала Ленарда-Джонса (6-12)** вида:

$$\varphi(d) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^6 \right], \quad (5)$$

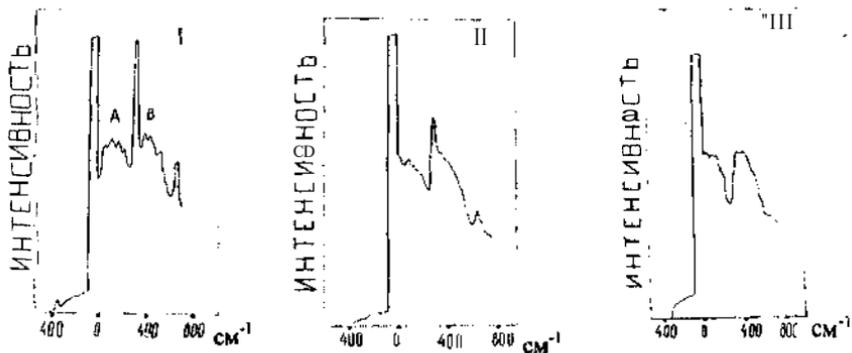
где  $\sigma$  - есть значение  $d$ , при котором  $\varphi(d) = 0$

В таблице 1 **представлены** использованные параметры и результаты расчетов **энергии**, передаваемой при столкновениях.

Таблица 1

Состав смеси газов	T°K	$\rho$ М/С	d, Å	Передаваемая энергия ДЕ см <sup>-1</sup>
Антрацен-гелий	418	$1,503 \cdot 10^3$	5,400	93,0
Антрацен - Ar	418	$5,210 \cdot 10^2$	5,880	29,6
Антрацен-неон	418	$4,146 \cdot 10^2$	7,203	19,2
Антрацен - гексан	418	$3,905 \cdot 10^2$	7,281	17,9
Антрацен -циклогексен	418	$3,839 \cdot 10^2$	7,385	17,8
Антрацен-бензол	418	$4,015 \cdot 10^2$	6,923	19,4
Антрацен - O <sub>2</sub>	418	$5,714 \cdot 10^2$	5,952	32,1
Антрацен - гексан	358	$2,617 \cdot 10^2$	7,281	12,0

Добавление гелия к парам антрацена увеличивает диффузность спектра флуоресценции. Подобного рода возрастание диффузности спектра флуоресценции, как показали наши исследования, наблюдается также при повышении температуры.



I—без гелия; II—добавлено 60 мм рт.ст. гелия; III—добавлено 220 мм рт.ст. гелия

Изменения в диффузных полосах связаны с возбуждением у молекулы антрацена колебаний с энергией  $\sim 90 \text{ см}^{-1}$ , то есть происходят переходы с рождением квантов колебания по порядку величины совпадающими с результатами проведенных выше оценок. При дальнейшем увеличении давления гелия происходят десятки и сотни столкновений и ансамбль молекул, находящийся в электронно-возбужденном состоянии полностью утрачивает свойства, связанные с его селективным возбуждением. Рассмотрение экспе-

**риментальных** результатов по воздействию столкновений при тепловых скоростях с посторонними частицами на квазилинейчатую и диффузную составляющие спектра флуоресценции паров антрацена позволяет представить образование селективно отобранного **подансамбля** молекул в электронно возбужденном состоянии в рамках адиабатического, гармонического и **Кондона** приближений за счет переходов:

$$I_{\nu}^f(T) = |D_{0f}|^2 \cdot \prod_{i=1}^k \left( 1 - \exp - \frac{\hbar\omega_i}{kT} \right) \cdot \frac{\sqrt{1 - \chi_i}}{1 - \chi_i} \prod_{\beta=1}^M \left( 1 - \exp - \frac{\hbar\omega_{\beta}}{kT} \right) \cdot \exp - \left( \frac{1}{2} F_{\beta}^2 \right), \quad (6)$$

где  $\chi_i = \frac{\omega_i^0 - \omega_i^f}{\omega_i^0}$  - относительное изменение частоты **неполносимметричных** коле-

баний при электронном переходе,  $F_{\beta} = \sqrt{\frac{\mu_{\beta}\omega_{\beta}}{2\hbar}} \cdot \Delta Q_{\beta}^0$  отношение смещения равновес-

ного значения нормальной координаты  $Q_{\beta}$  при электронном возбуждении к амплитуде нулевых колебаний осциллятора частоты  $\omega_{\beta}$  с приведенной массой  $\mu_{\beta}$ ,  $D_{0f}$  - **дипольный**

момент электронного **перехода**,  $K+M = S$  - общее число колебаний молекулы систем  $K_{\Sigma}$  и  $K_{\Delta}$ , согласно систематике **Б.С.Непорента**. При воздействии постороннего газа в

спектре флуоресценции происходит наложение на диффузную полосу, соответствующую "равновесной флуоресценции", дополнительного вклада за счет перевода интен-

сивности из квазилинии в диффузную составляющую и положение этого вклада в шкале энергий соответствует рожденному при столкновении кванту колебательной энер-

гии. Как показывают экспериментальные данные, практически квазилинейчатый спектр паров антрацена исчезает при давлении гелия 220 мм **рт.ст.** и форма диффузных полос при этом становится аналогичной форме диффузных полос, сопровождающих квазили-

нейчатую составляющую без постороннего газа Это является свидетельством того, что при 220 мм **рт.ст.** добавление гелия полностью утрачивается вклад селективного возбу-

ждения. Показано, что полностью равновесный диффузный спектр флуоресценции, соответствующий температуре верхней печи и температуре стенок кюветы, вероятно, достигается при давлении гелия 430 мм **рт.ст.**, когда форма диффузных полос и поло-

жение их максимумов, согласно установленной нами температурной зависимости, соответствует более высокой температуре. Из сопоставления спектральных данных можно

заключить, что отрыв от равновесной температуры составляет 30 градусов.

Контур отдельной квазилинии не изменяется с ростом температуры при возбуж-

лении частотой равной  $\nu_B = \nu_{\infty}$  и при других частотах возбуждения в зонах возбудимости квазилинейчатого спектра  $\nu_B = \nu_{\infty} - \Omega \pm \Delta\nu$ . Температурное поведение интегральной интенсивности отдельной квазилинии носит экспоненциальный характер, аналитически представляемый выражением:

$$I(m) = x \cdot e^{-\alpha T} \quad (7)$$

где  $x$  - **величина**, пропорциональная квадрату электронного матричного элемента фотоперехода. Экспериментальные значения  $a$  для  $\nu_B$ , отвечающих различным областям зоны возбудимости, представлены в таблице 2.

Таблица 2

$\nu$ см <sup>-1</sup>	27318	27295	27247	27232	27208	27180
$a$ 1/град	0,017	0,023	0,023	0,023	0,014	0,010

С повышением температуры максимумы диффузного спектра флуоресценции смещаются в длинноволновую сторону, происходит перераспределение интенсивности между отдельными полосами, постепенно исчезает квазилинейчатая структура и проявляется тенденция к слиянию максимумов в одну широкую диффузную полосу.

При предельно низкой температуре  $T=328$  К характер соотношения между квазилинией и диффузной полосой в спектрах флуоресценции паров антрацена становится подобным соотношению между квазилинией и фононным крылом для спектров примесных центров кристаллов, спектров **Шпольского** и спектров флуоресценции молекул в стеклообразных растворителях. Природа возникновения диффузного крыла в парах связана с самой молекулой антрацена. Общая структура одного периода спектров флуоресценции паров антрацена подобна известной структуре в виде "перчатки", что соответствует случаю, когда контуры квазилиний четко разделены, но сопутствующие им диффузные крылья заметно перекрываются и возникает бесструктурный фон.

Рассмотрено влияние на диффузные полосы спектров флуоресценции паров антрацена собственного давления. В зарегистрированных спектрах можно наблюдать, что по мере понижения собственной упругости паров диффузные полосы, сопровождающие чисто электронную квазилинию и квазилинию  $\nu_{00} - \Omega$ , испытывают изменения, хотя время между двумя последовательными столкновениями при этом примерно на два порядка больше времени жизни электронно возбужденного состояния. Аналогичные из-

**менения** эти полосы испытывают при понижении температуры опыта. Изменения формы спектров флуоресценции и поглощения в сильно разреженных парах могут быть физически истолкованы понижением колебательной температуры исследуемых молекул. Причиной такого понижения температуры при уменьшении давления (при очень низких Р) может служить изменение механизма установления теплового равновесия паров со стенками кюветы и **окружающей** средой, приводящее к нарушению равновесного **больцмановского** распределения, соответствующего температуре верхней печи, что подтверждается и воздействием постороннего газа гелия при больших давлениях.

Исследовано воздействие мощного лазерного излучения **ИК** диапазона на ансамбль свободных молекул антрацена в специально изготовленной кювете с окнами прозрачными в УФ и ИК диапазонах спектра. В результате было обнаружено уменьшение интенсивности как квазилинейчатой, так и диффузной составляющих. При этом установлено, что в форме спектра флуоресценции, очень чувствительного к изменению различных параметров эксперимента (температуры, собственного давления, изменению частоты возбуждения, добавления небольших количеств постороннего газа), в данном случае изменений не происходит. Анализ полученных результатов показывает, что лазерное излучение ИК диапазона инициирует **безизлучательную** дезактивацию.

В шестом разделе главы представлены исследования низкочастотных колебаний молекул нафталина и **антрацена**, способных принимать участие в образовании диффузных **вибронных** полос. Исследованы спектры поглощения указанных молекул в области 50-800  $\text{см}^{-1}$  на ИК- фурье спектрометрах **IFS-113v**, Vector-22, IFS-66V, в таблетках с **KBr** и полиэтилене, в виде суспензий в вазелине и в растворах. Характерной особенностью зарегистрированных спектров является проявление в низкочастотной области составных и разностных частот колебаний при исследовании молекул в вазелине и полиэтилене и отсутствие многих составных частот в растворах гептана и хлороформа. Анализ данных показывает, что у более сложной молекулы проявляется большее число колебаний в низкочастотной области и с учетом протяженности вращательных контуров в газовой фазе, в принципе, возможно образование диффузной полосы с участием низкочастотных колебаний в электронно-колебательных спектрах поглощения и флуоресценции.

В четвертой главе приведены результаты исследований квазилинейчатого спектра флуоресценции паров антрацена при высоком разрешении, выполненные на спек-

**трографе ДФС-454** с обратной линейной дисперсией  $\sim 1$  А/мм. Источником возбуждения служили три линии кадмия 3610,51, 3612,87, 3614,45 А попадающие в частотную **зону** возбудимости квазилинейчатого спектра. Ширина этих линий, согласно проведенных измерений на интерферометре Фабри-Перо, составила  $0,2 \text{ см}^{-1}$ . В результате зарегистрирован квазилинейчатый спектр флуоресценции высокого разрешения при температуре **418 К** и давлении **0,29 торр**, состоящий из многокомпонентных структур, которые в спектрах низкого разрешения регистрируются как единичные квазилинии. В частности, квазилиния  $390 \text{ см}^{-1}$  состоит из шести компонент, группирующихся в дублеты. Многокомпонентная структура зарегистрирована и для квазилинии колебания  $1409 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые структуры можно связать с наложением вкладов трех перечисленных выше возбуждающих линий, поскольку происходит повторение трех регулярных структур. Ранее возможность проявления такой закономерности продемонстрирована на спектрах низкого разрешения в виде "искусственных" дублетов, при одновременном возбуждении спектра двумя частотами. Интересно отметить совпадение наблюдающейся регулярной структуры от одной из линий возбуждения, например,  $\lambda = 3612,87 \text{ \AA}$  ( $\nu_{\text{возб}} = 27678,82 \text{ см}^{-1}$ ), со спектральным распределением, зарегистрированным Зивейлом с соавторами в работе Lambert **W.R.**, Felker P.M., Syage J.A., **Zewail** F.H., Journal of Chem. Phys., 1984, **v.81**, № 5, P. 2195-2208 для спектра флуоресценции высокого разрешения с уровня 0 антрацена в области  $1400 \text{ см}^{-1}$  в условиях сверхзвуковой струи с несущим газом гелием. Приведенная структура спектров в сверхзвуковой струе связана с проявлением **Ферми-резонансов** в основном электронном состоянии. Сравнение показало, что значения частот компонентов Ферми-резонансов близки с нашими данными, а соотношения их **интенсивностей** полностью совпадают. Это **свидетельствует**, что информация, извлекаемая из квазилинейчатого спектра флуоресценции высокого разрешения паров по ширине линий, числу компонентов сопоставима с информацией, получаемой для молекулы антрацена в молекулярной струе. Зарегистрированные узкие линии свидетельствуют об узости компонент неоднородного уширения, расположенных в начале зоны возбудимости. Отдельная квазилиния в спектре высокого разрешения паров антрацена характеризуется, **вероятно**, как и в молекулярных **струях**, шириной вращательного контура и не превышает нескольких обратных сантиметров. Анализ **мультиплетной** структуры **спектров** флуоресценции высокого разрешения позволил различить два типа **мультиплетов**:

Первый тип — это "искусственные" **мультиплеты**, когда происхождение, число компонент и распределение интенсивности между компонентами может варьироваться внешними условиями. Можно построить мультиплеты, состоящие из любого числа компонент, но интервал между крайними компонентами **мультиплета** не превышает величины зоны возбудимости квазилинейчатого спектра  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ .

Второй тип - это "естественные" мультиплеты, происхождение которых связано со случайным вырождением уровней энергии изолированной многоатомной молекулы и типом внутримолекулярного взаимодействия, **отвечающего** за снятие этого случайного вырождения.

Совместное рассмотрение результатов исследований сложных молекул ароматических соединений в газовой фазе в традиционной кювете и в молекулярных струях показало, что их изучение лишь методом молекулярных струй создает дефицит информации, который полностью восполняют эксперименты при повышенных температурах в традиционной кювете. При исследовании в молекулярных струях из круга рассмотрения ускользает такая важная характеристика свободной молекулы, как частотная зависимость, выражающаяся в наличии зоны возбудимости. Подобного рода эксперименты в традиционной кювете при повышенной температуре проведены также для молекул **фенантрена, нафтацена**, пирена и **нафталина**, 9 - **метилантрацена**, 1 - **хлорантрацена**, Р-**нафтиламина**.

При исследовании в молекулярной струе предельно сложной молекулы **фталоцианина** Fitch P.S.H., Haynam C.A., Levy D.H. Journal of Chem. Phys. 1981, v.74, № 12, P. 6612-6620 наблюдали проявление, установленного автором ранее, красного сдвига спектра флуоресценции при возбуждении молекулы на различные колебательные уровни возбужденного электронного состояния. Ими отмечено, что небольшой красный сдвиг увеличивается почти линейно, как функция частоты возбуждения. Причем отмечено также **уширение** отдельной квазилинии, сопровождающее ее сдвиг, для различных длин волн возбуждения, описанное ранее автором для молекулы антрацена и других вышеупомянутых молекул при исследовании в традиционной кювете.

В разделе 4.4 обсужден вопрос о классификации вторичного свечения. Подробное рассмотрение показало, что в экспериментах по наблюдению квазилинейчатых спектров **флуоресценции** в парах при сдвиге спектра актуально наличие промежуточных процессов, включающихся между актами исчезновения первичных и возникновения

вторичных фотонов, а это свидетельствует о том, что квазилинейчатая составляющая, сдвигающаяся при уменьшении частоты возбуждения, не может быть интерпретирована как резонансное комбинационное рассеяние, а высвечивается обычная флуоресценция.

В главе пять рассмотрен вопрос роли спектральных **свойств** свободных молекул при проявлении в различных условиях частотной зависимости **вибронных** спектров сложных молекул ароматических соединений. В условиях **проявления** эффекта Шпольского спектры флуоресценции и поглощения расщепляются на ряд узких линий. Шпольским показано, что из-за большого химического и кристаллического различия молекул примеси и растворителя обычный твердый раствор замещения образоваться не может, а реализуются соединения включения, когда при кристаллизации n-парафинов образуются полости **молекулярных** размеров, в которых фиксируются примесные молекулы. Проведенный нами анализ показал, что **мультиплетов** в замороженных растворах бензола в смысле эффекта **Шпольского** не наблюдается. Молекула нафталина демонстрирует дублеты в гексане по интенсивным квазилиниям флуоресценции. Молекула антрацена демонстрирует четкую дублетную структуру в гептане и гексане с расщеплением между компонентами при 77 К соответственно  $25 \text{ см}^{-1}$  и  $136 \text{ см}^{-1}$ . При анализе спектра молекулы нафталина в **пентане** при 77 К, где отмечается изменение плоскости поляризации электронного перехода вследствие наложения колебания типа  $\mathbf{V}_{1g}$ , что является особенностью спектра нафталина в газовой фазе, Шпольским в работе: Успехи физических наук **1963**, т.80, №2, С.255-279 сделано заключение, что молекула нафталина в матрице находится в состоянии "ориентированного газа". Исходя из этого, при рассмотрении природы мультиплетов представляется важным учет спектральных свойств свободных сложных молекул, для которых наблюдается рассматриваемый эффект. Проведенное сопоставление результатов исследования частотной зависимости дискретных спектров паров **бензола**, (для которого не обнаружено плавного сдвига спектров), нафталина и **антрацена**, (для которых наблюдаются сдвиги квазилинейчатых спектров флуоресценции в газовой фазе) показывает, что главной особенностью спектральных свойств свободных молекул **бензола**, нафталина и антрацена является не столько факт проявления **секвенционных** переходов, поскольку они наблюдаются и для молекулы **бензола**, как и для нафталина при комнатной температуре, сколько резкое возрастание интенсивности секвенционных переходов, начиная с молекул с двумя конденсированными ароматическими кольцами, (то есть с нафталина и антрацена и др.). Участок спек-

тра возбуждения флуоресценции паров **нафталина**, связанный в работе Stockburger **М., Gattermann Н., Klussmann W.**, Journal of Chem. Phys. **1975**, v.63, № 10, P. 4529-4540 с проявлением 9 основных **секвенционных** переходов, соответствует области частот возбуждения молекулы **нафталина**, в которой нами **зарегистрирован** сдвиг части квазилинейчатого спектра флуоресценции паров **нафталина**, при уменьшении частоты возбуждающего излучения. Рассмотрение вопроса о том, как эти свойства свободных молекул сложных ароматических соединений в рамках модели "ориентированного газа" могут быть применены при интерпретации **квазилинейчатых** спектров замороженных растворов показало, что отправной точкой может служить тот факт, что для молекул, у которых наблюдается плавная зависимость квазилинейчатых спектров флуоресценции от частоты возбуждающих квантов и зарегистрированы соответствующие спектры возбуждения флуоресценции, связанные с проявлением секвенционных переходов, проявляется и **мультиплетная** структура в эффекте **Шпольского** в замороженных **парафиновых** матрицах. Эти корреляции в рамках модели "ориентированного газа" можно обосновать, если принять во внимание, что при замораживании **раствора**, который дает стеклообразную среду, происходит деформация равновесной конфигурации внедренной молекулы, которая фиксируется окружающей стеклообразной средой. Деформация равновесной конфигурации молекулы соответствует кинематическим процессам (деформациям), которые происходят в свободной молекуле при возбуждении определенных колебаний. Электронный переход в молекуле, подверженной определенного рода деформации, будет соответствовать секвенционному переходу в свободной молекуле при участии определенного **неполносимметричного** колебания. При этом, как показали **С.О.Мирумянц** и Ю.С.Демчук, Опт. и спектр. 1976, т. 41, № 2, С. 233-240, для энергии квантов излучения можно записать

$$h\nu_{\lambda} = h\nu_{00} - n_i h\Delta\Omega_i - \sum_{\alpha} n_{\alpha} h\Omega_{\alpha} \quad (8)$$

В результате в квазилинейчатом спектре проявятся полносимметричные колебания, ответственные за квазилинии и весь спектр окажется смещенным, в результате наличия дефекта частот для **неполносимметричных** колебаний, в красную сторону на величину

$$n_i h\Delta\Omega_i = \chi_i n_i h\Omega_i = h\Delta\nu \quad (9)$$

для **секвенционного** перехода по **i-тому неполносимметричному** колебанию. В стекло-

образом растворителе не реализуется какой-либо преимущественной деформации, а актуален весь их возможный набор, который однако не вызывает утраты свойств молекулы как таковой. Это в свою очередь, соответствует демонстрации **спектра**, который наблюдается у свободной молекулы при реализации всех возможных **секвенционных** переходов при повышенных температурах. Это является причиной, отмеченного выше, совпадения для одной и той же молекулы величины интервала  $\sim 200\text{см}^{-1}$  динамического и статического неоднородного **уширения**. В этом проявляется одинаковый характер зависимости дипольного момента перехода  $M(R)$  от изменения идентичных внутримолекулярных колебательных координат для свободной молекулы и молекулы в охлажденных стеклообразных матрицах. Примерами такого рода спектров служат результаты, представленные в работах Персонова с сотрудниками, например, **ЖЭТФ** 1973, т. 65, № 5, С. 1825-1836. Рассмотренные же выше условия проявления эффекта Шпольского обеспечивают реализацию ограниченного числа конфигурационных деформаций, равного числу наблюдающихся компонент **мультиплетов**. В докладе Bauer M., Kador L., Naumov A.V., Vainer Yu.G., Personov R.I. 7th international Meeting in Hole Buring, Single **Molecul**, and Related **Spectroscopics: Science and Applications**, Taipai, Taiwan, ROC, November, 2001, P3, сообщается, что линии единичных молекул ряда соединений при низкой температуре демонстрируют красный сдвиг с увеличением гидростатического давления, обуславливающего сжатие матрицы и, соответственно, деформацию молекулы. В докладе Renge I. P34 на той же международной конференции сообщается о линейной зависимости коэффициента  $dv/dp$  положения выжженного провала в пределах неоднородной полосы от приложенного давления. В докладе **Wild U.P.** M2 так же отмечается, что поведение каждой молекулы уникально, так как оно строго зависит от ее локального окружения в матрице и, что много индивидуальных единичных молекул было исследовано, чтобы получить распределение параметров свойств единичной молекулы при очень низкой температуре, чтобы раскрыть замечательный эффект, замаскированный в объемных образцах. Автор диссертации считает, что эти, отмеченные выше, свойства единичной молекулы отражены в зоне возбудимости квазилинейчатого спектра и поведении мультиплетов первого типа - "искусственных". Принимая во внимание исследования спектров паров сложных органических соединений и установленных свойств мультиплетов первого **типа**, а также результатов исследования поведения выжженных спектральных провалов, спектроскопии единичных молекул в охлажденных матрицах, можно заключить, что несмотря на различие в фазовых

можно заключить, что несмотря на различие в фазовых состояниях, в основе их проявления лежит общий для многоатомных органических молекул, обоснованный выше механизм. Проявление прыжков спектральных линий при регистрации спектра возбуждения флуоресценции единичных **примесных** молекул в замороженных матрицах, то есть изменение их положения в шкале частот, рассмотренное в работах **Ребане К.К., Оликайнен О.,** Пальм В.В. Опт. и спект. 1998, т., № 3, С. 431-438 и **Осадько И.С.** ЖЭТФ 1999, т. **116,** № 3(9), С. 962-985 связано с изменением состояния окружающей матрицы, что приводит к изменению деформированного состояния молекулы. О возможных спонтанных изменениях состояний матрицы сообщается в работе Харламов **Б.М.** Опт. и спект. 2001, т. 91, № 3, С. 490-498.

К проявлению **мультиплетов** второго типа - "естественных", в замороженных растворах могут быть отнесены некоторые из мультиплетов, которые не укладываются в схему проявления мультиплетов Шпольского.

Таким образом, рассмотрение поведения молекул ароматических углеводородов в свободном состоянии, в условиях эффекта Шпольского, в условиях замороженных стеклообразных растворов, в состоянии физической адсорбции, в молекулярных струях с разной степенью взаимодействия с **несущим** газом позволило получить дополнительную информации для дальнейшего продвижения в понимании наблюдающихся закономерностей. Результаты исследований свободных сложных молекул в газовой фазе при повышенных температурах в традиционной кювете позволяют выработать единый подход к разрозненным фактам, установленным при исследовании этих сложных молекул в различных условиях **эксперимента**, и обосновать особую роль во всех случаях проявления свойств самой свободной молекулы. Можно заключить, что сравнительный **анализ** тонкоструктурных **вибронных** спектров свободных и примесных молекул может выступать в качестве нового метода изучения динамики внедрения примесных сложных молекул в твердотельную среду и в изучении локального окружения примесного центра

В первом разделе главы VI обсуждаются результаты исследования характеристик спектров флуоресценции молекулы антрацена в газовой фазе под действием лазерного излучения, и показано, что потеря структурности при лазерном возбуждении с  $\lambda=347,5$  нм второй гармоникой рубинового лазера связана с процессами внутримолекулярных взаимодействий, происходящих при избытке колебательной энергии в  $1121 \text{ см}^{-1}$  в **электронно-возбужденном** состоянии. При лазерном возбуждении с  $\lambda=337,1$  нм также на-

блюдается только диффузный спектр без всяких следов квазилиний. Проведенные исследования паров **антрацена** при возбуждении излучением азотного лазера с  $\lambda = 337,1$  нм и регистрации спектра флуоресценции методами кинетической **спектрофлуориметрии** позволило сделать выводы, что подобного рода **возбуждение** вдали от частоты электронного 0-0 перехода не приводит к наблюдению дискретной структуры даже при кинетической системе регистрации мгновенных спектров с временами задержки  $\tau_3$  от 2,5 до 32,5 **нс**, следовательно, в случае сложных молекул не всякое возбуждение лазерным излучением, попадающим в полосу его поглощения, является резонансным.

В следующем разделе изложены результаты изучения спектра флуоресценции молекулы антрацена в адсорбированном на **селикагеле** состоянии. В результате возбуждения **адсорбатов** излучением азотного лазера наблюдается диффузный спектр, смещенный примерно на  $1500 \text{ см}^{-1}$  в красную сторону относительно диффузного спектра паров при том же лазерном возбуждении. При возбуждении адсорбатов излучением, совпадающим по частоте с чисто электронным переходом свободной молекулы, наблюдается также спектр с перекрывающимися диффузными максимумами. Таким образом, **адсорбаты** антрацена при температуре 293 К и различном возбуждении демонстрируют лишь диффузные спектры флуоресценции.

В третьем разделе главы шесть изложены результаты исследования спектра флуоресценции индикатора группы канцерогенных углеводородов 3,4-бензпирена в газовой фазе в зависимости от частоты возбуждающих квантов, поскольку существует настоятельная необходимость обнаружения и контроля содержания этого соединения в атмосфере. Зарегистрированный диффузный спектр молекулы 3,4-бензпирена в газовой фазе демонстрирует отдельные максимумы, т. е. он подобен диффузным спектрам, наблюдающимся у молекул **антрацена, 9-метилантрацена, пирена, фенантрена, нафтацена**, при селективном возбуждении которых удалось наблюдать квазилинейчатые спектры. Работы в этом направлении следует продолжить.

Важным практическим приложением флуоресцентной **спектроскопии** послужила оптимизация методики количественного определения концентрации 3,4-бензпирена по методу **Шпольского** при решении региональных экологических проблем. Решение поставленной задачи выполнено путем регистрации квазилинейчатых спектров октановых экстрактов по методу Шпольского на спектрометре **СДЛ-2**. После определения и вскрытия анонимности образцов оказалось, что образец с концентрацией  $C_1 = 2,93$

мкг/кг сухого вещества принадлежит донным отложениям, показывающим фоновую концентрацию; с концентрацией  $C_2=19,2$  мкг/кг принадлежит образцу, взятому вблизи автомобильного шоссе, а образец с концентрацией  $C_3=58$  мкг/кг взят на территории автотранспортного предприятия. Сопоставление полученных результатов с **литературными** данными показывает их корреляцию со средними статистическими показателями. Поставленная задача решена на основании всего объема знаний, накопленного в процессе исследований сложных молекул ароматических соединений. В результате следует признать справедливыми замечания относительно причин ошибок, связанных с вариациями интенсивности квазилинии 3,4-бензпирена вследствие незначительных различий условий опыта по методу **Шпольского**. Это еще раз подчеркивает актуальность развития для аналитического контроля методов квазилинической спектроскопии в газовой фазе.

В заключительном разделе главы шесть изложены результаты исследования спектральных характеристик поглощения паров антрацена в области  $800-3200 \text{ см}^{-1}$ , которые имеют важное значение не только для уточнения параметров молекулы, но и представляют значительный интерес для решения астрофизических задач, поскольку в последние годы было установлено, что так называемые не идентифицированные межзвездные диффузные полосы связаны с молекулами ароматических соединений и их катионами. Для исследований спектров ИК поглощения паров в широкой спектральной области была использована специальная кювета с кремниевыми окнами, посажены на глубокий оптический контакт. Соединение пирекс-кремний обеспечивает сохранность вакуума при высокой температуре. Полученные спектры были обработаны на ЭВМ с помощью программы (OPUS) версии 2.0 фирмы **“Bruker”**. Проведена их идентификация и интерпретация и на основании выражений, устанавливающих связь между макроскопическими характеристиками среды ( $P$  - давлением,  $I$  - интенсивностью падающего излучения,  $t$  - пропусканием) и микроскопическими характеристиками среды, определены положения центров полос  $\omega \text{ см}^{-1}$ , полуширины полос  $\Delta\omega$ , а также вычислены значения сечения поглощения  $\sigma(\omega)$  и силы осцилляторов  $f$ , которые приведены в таблице 3.

Таблица 3

$\omega$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение	$\Delta\omega$ , $\text{см}^{-1}$	$\sigma(\omega)$ , $\text{см}^{-2}$	f	Примечание
3061	<b>B<sub>2u</sub></b> (3048)	39,2	<b>52,5</b> ·10 <sup>-19</sup>	<b>3,68</b> ·10 <sup>-5</sup>	
3020	<b>B<sub>2u</sub></b> (3021)	32,9	<b>14,9</b> ·10 <sup>-19</sup>	<b>0,86</b> ·10 <sup>-5</sup>	T=423 К
2961		16,9	<b>2,519</b> ·10 <sup>-19</sup>	<b>0,74</b> ·10 <sup>-6</sup>	P=0,23 торр
<b>2929</b>		38,1	<b>16,727</b> ·10 <sup>-19</sup>	<b>1,11</b> ·10 <sup>-5</sup>	
1983		<b>59,3</b>	<b>0,58</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>6,01</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1865		29,6	<b>2,449</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>1,27</b> ·10 <sup>-7</sup>	
1821		11,3	<b>1,78</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>3,51</b> ·10 <sup>-8</sup>	T=523 К
1767		49,5	<b>2,22</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>1,92</b> ·10 <sup>-7</sup>	
1683		32,4	<b>1,24</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>7,07</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1632	<b>B<sub>3g</sub></b> (1627)	22,2	<b>1,40</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>5,43</b> ·10 <sup>-8</sup>	
<b>1540</b>	<b>B<sub>2u</sub></b> (1534)	25,8	<b>2,10</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>9,47</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1460	<b>B<sub>T</sub></b> (1448)	16,9	<b>0,972</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>2,87</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1407	<b>B<sub>2u</sub></b> (1397)	15,6	<b>0,987</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>2,69</b> ·10 <sup>-8</sup>	
<b>1322</b>	<b>B<sub>1u</sub></b> (1397)	43,3	<b>0,987</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>2,69</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1276	<b>B<sub>1u</sub></b> (1272)	22,4	<b>2,78</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>1,08</b> ·10 <sup>-7</sup>	
1236		23,9	<b>1,36</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>5,68</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1204		12,9	<b>0,64</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>1,44</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1204		12,9	<b>0,64</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>1,44</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1154	<b>B<sub>2u</sub></b> (1162)		<b>1,36</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>5,68</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1068		14,8	<b>0,777</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>2,01</b> ·10 <sup>-8</sup>	
1000	<b>B<sub>2u</sub></b> (998)	28,6	<b>5,659</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>2,82</b> ·10 <sup>-8</sup>	
958	<b>A<sub>1u</sub></b> (958)	23,3	<b>4,508</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>1,83</b> ·10 <sup>-8</sup>	
888	<b>B<sub>3u</sub></b> (892)	49,6	<b>3,467</b> ·10 <sup>-20</sup>	<b>3,00</b> ·10 <sup>-8</sup>	

В работах Н.А.Борисевича и Г.А.Залесской по изучению влияния соударений на формирование контуров ИК-полос поглощения сложных молекул, сделано заключение, что свободное вращение является определяющим фактором. В связи с этим, нами было уделено внимание вращению, сопутствующему колебаниям свободных молекул, как основному фактору в образовании контура поглощения паров антрацена. Волновые функции вращательных состояний и уровни энергии молекулы аппроксимировались функциями и уровнями энергии вытянутого симметричного волчка. При справедливости приближения больших значений вращательных квантовых чисел j и k получены выражения, определяющие распределения интенсивности вращательных ветвей. В частности, выражение для Q-ветви, имеет вид:

$$I_Q(\omega) = \frac{1}{Z} \cdot \frac{2L}{(A-B)} \exp\left[-\frac{(\Omega-\omega)^2}{4T(A-B)}\right] \sum_{j=0}^{\infty} \left[ j - \frac{(\Omega-\omega)^2}{4j(A-B)^2} \right] \cdot \exp\left(-\frac{B}{T} j^2\right), \quad (10)$$

где  $Z$  - статистическая **сумма**,  $L$  - интегральная интенсивность полосы,  $\Omega$  - центр полосы,  $T$  - температура в энергетических единицах ( $\text{см}^{-1}$ ),  $A$ ,  $B$  - вращательные постоянные молекулы ( $\text{см}^{-1}$ ).

Вычисления огибающей вращательной структуры  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  - ветвей основной колебательно-вращательной перпендикулярной полосы при вращательных **постоянных**, соответствующих равновесной конфигурации молекулы, показали, что по ширине расчетная огибающая соответствует ширинам реально наблюдаемых полос. Ширина огибающей при  $T=509$  К составляет  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ . Однако, в условиях эксперимента наблюдается гладкая колоколообразная кривая распределения интенсивности без следов разделения  $P$  и  $R$  ветвей. Это может свидетельствовать о том, что не только вращение, сопутствующее колебаниям свободной сложной молекулы несет ответственность за формирование контуров ИК полос поглощения. Последнее требует дополнительных исследований.

В главе семь рассмотрено практическое приложение результатов **изучения** спектральных характеристик ароматических соединений. В частности, исследованы промышленные сточные воды ПО "Органический синтез". Установлено, что по прошествии определенного времени, попавший в сточную воду фенол в процессе разложения трансформируется в сложные комплексы, которые проявляются спектрально с максимумом полосы поглощения на **350** нм и максимумом полосы флуоресценции на 430 нм. Во втором разделе главы рассмотрены **спроектированные** датчики для определения концентрации **люминесцирующих** примесей в сточных водах и различных технологических средах. Датчики состоят из стеклянного или кварцевого **моноблока**, к одному торцу которого пристыковываются входные и выходные оптические **волокна**, а на другом конце размещается реплика вогнутой дифракционной решетки с геометрией **штриха**, обеспечивающей минимальные энергетические потери. Принципиальная новизна предлагаемых датчиков состоит в том, что использование такого блока-решетки позволяет в одном оптическом элементе совместить коллимирующие, диспергирующие и фокусирующие **свойства**, необходимые для спектрального **анализа**, это гарантирует устойчивость к **разьюстировкам** и абсолютную неподверженность к воздействию внешних условий. Возможность копирования дифракционных решеток позволяет серийно **изготав**

ливать предлагаемые устройства.

В следующем разделе рассмотрены методические вопросы применения моноблочного волоконного **полихроматора** при контроле водных растворов фенола по спектрам флуоресценции. С учетом молекулярных параметров показано, что при больших концентрациях вещества в среде, которые могут быть реализованы в технологических **процессах**, единственно возможной схемой регистрации люминесценции является схема фронтального освещения.

В заключительном разделе обоснованы аналитические признаки образцов широкой фракции легких углеводородов (**ШФЛУ**) с целью разработки **дистанционных** методов обнаружения аварий на магистральных **газо-** и **продуктопроводах**. Нами проведен цикл исследований лабораторными методами образцов ШФЛУ разного происхождения. Спектры флуоресценции ШФЛУ регистрировались на спектрометре **СДЛ-2** в специальной кварцевой газовой кювете. Выявлен диффузный спектр флуоресценции с максимумом на длине волны 283 нм и получен спектр возбуждения флуоресценции с максимумом на длине волны **265** нм. Диффузными спектрами флуоресценции обладают уже замещенные производные бензола: толуол, этил-бензол, пропил-бензол. Полученные данные послужили базой для разработки дополнительного информационного спектрометрического канала для вертолетной аппаратуры дистанционного обнаружения утечек из **продуктопроводов**, разработанной **ФГУП НПО ГИПО**. Энергетический расчет спектрометрического канала заключается в определении минимально обнаруживаемых концентраций компонент ШФЛУ при **заданных** высотах полета и приемлемых отношениях сигнал/шум. В общем случае работы спектрометрического канала в импульсном режиме как моностатической системы по методу регистрации флуоресценции под действием лазерного излучения и при отсутствии естественного фона и пренебрежимо малого **темнового** тока приемника излучения, детектируемый сигнал ограничен только квантовыми **флуктуациями** самого сигнала. Тогда, исходя из уравнения лазерного зондирования, минимальная плотность частиц ШФЛУ  $(N_i)^{min}$ , которую можно обнаружить на расстоянии R для лазерного импульса с энергией  $E_\lambda$  четвертой гармоники АИГ лазера с  $\lambda_r=266$  нм и порогового отношения **сигнал/шум** определится:

$$(N_i)^{min} = \frac{R^2 \left[ \left( \frac{\text{СИГНАЛ}}{\text{ШУМ}} \right)^{min} \right]^2}{E_\lambda U(\lambda_\phi) G(R) A \tau T(\lambda_n, R) \frac{\delta_i(\lambda_\phi, \lambda_n)}{4\pi} \cdot c \cdot \tau \cdot T(\lambda_\phi, R)}, \quad (11)$$

здесь  $T(\lambda_n, R)$  - коэффициент пропускания атмосферы на лазерной длине волны,  $T(\lambda_f, R)$  - коэффициент пропускания атмосферы на длине волны флуоресценции,  $G(R)$  — коэффициент, учитывающий геометрический фактор системы,  $\delta_i(\lambda_f, \lambda_n)$  - дифференциальное сечение флуоресценции  $i$ -ой компоненты при облучении лазером,  $A$ , — действующая площадь приемного **объектива**,  $c$  - скорость **света**,  $\tau$  - длительность лазерного **импульса**,  $U(\lambda_f)$  - определяется параметрами спектрометрического канала.

Проведенные энергетические расчеты оценивают минимально обнаруживаемую концентрацию определяемого компонента ШФЛУ на уровне  $10 \div 160$   $\text{мг/м}^3$  (не менее 100  $\text{ppm}$ ), что позволяет обнаружить загазованность мест утечки практически с начала образования дефекта **продуктопровода** при скорости полета патрульного вертолета до **150 км/час** и заданных высотах 50 ... 300 м.

### Выводы

1. Аналитическое рассмотрение поведения неоднородно уширенных спектров показало, что они совпадают с результатами наших экспериментов в газовой фазе.
2. Совместное исследование зависимости диффузной и квазилинейчатой составляющих спектров флуоресценции паров антрацена от частоты возбуждения показало наличие **сдвига**, в определенном интервале частот в начале зоны возбудимости, диффузной составляющей совместно с квазилинейчатой, а при возрастании сдвига диффузная **составляющая** все более отстает в своем движении от частоты возбуждения и, в конце концов, диффузный спектр возвращается в исходное положение.
3. Исследование поглощения молекулы антрацена в низкочастотной области методами субмиллиметровой и фурье спектроскопии позволило зафиксировать полосы на частотах 19,373  $\text{см}^{-1}$ , 107, 115, 121, 166, 183, 234, 302  $\text{см}^{-1}$ , что подтвердило нашу интерпретацию **диффузности** спектра флуоресценции антрацена в газовой фазе.
4. Исследования взаимодействия постороннего газа с флуоресцирующими молекулами антрацена в парах позволило установить, что при воздействии постороннего газа происходит наложение на диффузную полосу флуоресценции, сопровождающую квазилинию, соответствующую "равновесной флуоресценции" дополнительного **вклада**, за счет перевода интенсивности излучения из квазилиний в диффузную составляющую и положение этого вклада в шкале энергий соответствует рожденному при столкновении кванту колебательного возбуждения. Таким образом, после селективного возбуждения молекул столкновения с посторонними частицами ведут к дополнительному **возбужде-**

нию колебаний системы  $K_2$

5. **Впервые** при исследовании спектра флуоресценции паров антрацена при высоком разрешении зарегистрирована многокомпонентная структура отдельных квазилиний, анализ которых позволял обосновать проявление **мультиплетов** двух типов: первого типа - "искусственных", и второго типа — "**естественных**". Показано совпадение наблюдающейся регулярной структуры от одной линии возбуждения со спектральным распределением, зарегистрированным для спектра флуоресценции в условиях сверхзвуковой струи с несущим газом гелием, связанным с проявлением Ферми резонанса в основном электронном состоянии.
6. Анализ классификации вторичного свечения показал, что в экспериментах по наблюдению квазилинейчатых спектров флуоресценции паров ароматических соединений при их сдвиге с изменением частоты возбуждения высвечивается обычная флуоресценция, а не резонансное комбинационное рассеяние.
7. Показано, что для молекул, у **которых** наблюдается плавная зависимость квазилинейчатых спектров флуоресценции от частоты возбуждающих квантов и регистрируются, соответственно, спектры возбуждения флуоресценции в газовой фазе, связанные с проявлением **секвенционных** переходов, проявляется **и** мультиплетная структура в замороженных **н-парафиновых** матрицах.
8. Рассмотрение роли спектральных свойств свободных молекул при проявлении в различных условиях частотной зависимости **вибронных** спектров молекул сложных ароматических соединений позволило сделать выводы, что модель "ориентированного газа", которую Э.В. Шпольский выдвинул на основании идентичности наблюдаемого спектра паров и замороженного раствора **нафталина**, имеет более широкое применение и что "**мультиплеты**" в спектрах замороженных растворов имеют свою аналогию в спектрах свободных сложных молекул при исследовании в традиционных кюветах.
9. Результаты исследования свободных сложных молекул в газовой фазе при повышенных температурах позволили найти общий подход к разрозненным фактам по исследованию этих молекул в замороженных н-парафиновых и стеклообразных растворах, в адсорбированном состоянии, в молекулярных струях при разной степени взаимодействия с несущим газом и обосновать особую роль во всех случаях проявления спектральных свойств самой изолированной молекулы.
10. Полученные высокотемпературные квазилинейчатые спектры свободных молекул

позволяют преодолеть принципиальное препятствие, свойственное низкотемпературной матричной спектроскопии, связанное с температурным соотношением **интенсивностей** безфонной линии и сопровождающего её фонного **крыла**, что позволяет расширить возможности **электронно-колебательной** спектроскопии в изучении свойств многоатомных молекул по квазилинейчатым спектрам от области температур жидкого азота и гелия до области высоких температур.

11. Перечисленные основные положения и полученные результаты позволяют утверждать об эффективности проведенных исследований и существенном вкладе в разработку, освоение и продвижении в практику нового направления молекулярной спектроскопии: "Высокотемпературной тонкоструктурной флуоресцентной спектроскопии свободных многоатомных молекул сложных ароматических соединений".

12. Решена задача количественного определения 3,4-бензпирена в анонимных образцах почв по методу Шпольского с использованием метода добавок и **внутреннего стандарта**. Следует признать справедливыми, отмеченные в литературе замечания о причинах ошибок, связанных с вариациями интенсивности линий 3,4-бензпирена вследствие незначительных различий условий **опыта**, что еще раз подчеркивает актуальность развития для целей аналитического контроля методов квазилинейчатой спектроскопии в газовой фазе.

13. Полученные количественные спектральные характеристики полос ИК поглощения антрацена в газовой фазе в области  $800 - 3200 \text{ см}^{-1}$  представляют важное значение не только для уточнения параметров молекулы, но и значительный интерес для решения астрофизических задач. Рассмотрение роли вращения, сопутствующего колебаниям свободных молекул, проведенное в приближении модели вытянутого симметричного волчка и больших значений вращательных квантовых чисел  $j$  и  $k$  показало, что не только вращение, сопутствующее колебаниям свободной молекулы, несет ответственность за формирование контуров ИК полос поглощения.

14. Исследования образцов **широкой** фракции легких углеводородов (ШФЛУ) позволили установить их аналитические признаки для дистанционных методов обнаружения аварий на магистральных газо- и **продуктопроводах**, что послужило базой разработки дополнительного информационного спектрометрического канала вертолетной аппаратуры дистанционного обнаружения мест утечек.

## Заключение

Совокупность приведенных в диссертационной работе результатов исследований сложных ароматических соединений показали важность изучения их свойств в свободном состоянии в газовой фазе, когда к минимуму сведены посторонние возмущающие воздействия и зарегистрированные спектральные характеристики полностью отражают характер протекания внутримолекулярных процессов. В диссертации на основании выполненных исследований и полученных результатов разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в спектроскопии сложных ароматических молекул, заключающееся в том, что на основании установленных спектральных свойств **мультиплетов** первого типа - "искусственных" и второго типа - "естественных", проявляющихся в спектрах свободных сложных органических молекул, возможно утверждать об их определяющей роли при проявлении в различных условиях экспериментов частотной зависимости положения **вибронных** спектров. Проведенные исследования подтвердили плодотворность идей, выдвинутых в процессе изучения спектральных свойств сложных ароматических соединений в отечественных школах **А.Н.Теренина**, Б.С.Непорента и Э.В.Шпольского, их учеников и последователей **Н.А.Борисевича**, **Р.И.Персонова**, **С.О.Мирумянца**, В.А.Толкачева.

Основные результаты, приведенные в диссертации, опубликованы в следующих работах:

1. Мирумянц С.О., **Вандюков Е.А.**, Демчук Ю.С. Тонкая структура спектра флуоресценции паров антрацена при антистоксовом **возбуждении**.//Опт. и спектр., 1973, Т. **34**, № **5**, С. 1028-1029.
2. **Mirumyants S.O.**, **Vandyukov E.A.**, **Demchuk Y.S.** Investigation of dependence of **quasi-line** and diffuse spectra of anthracene vapour fluorescence of the exciting frequency and **temperature**.//**XI th European congress on molecular spectroscopy**, Tallinn, **1973**, **26 (B1)**.
3. Мирумянц С.О., **Вандюков Е.А.**, Демчук Ю.С., **Нагулин Ю.С.** Новые данные о квазилинейчатом спектре флуоресценции паров **антрацена**.//Опт. и спектр, 1974, т.36, № 1, С. 90-95.
4. Мирумянц С.О., **Вандюков Е.А.**, Демчук Ю.С. Исследования зависимости квазилинейчатого спектра флуоресценции паров антрацена от частоты возбуждающего света.//Опт. и спектр., 1975, т.38, № 1, С. 46-49.

5. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А., Демчук Ю.С. О появлении тонкой структуры в спектрах сложных молекул ароматических **соединений**.//*Опт. и спектр.*, 1975, т.38, № 3, С. 626-627.
6. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А., Демчук Ю.С. Температурная зависимость спектра флуоресценции паров **антрацена** при возбуждении в области электронного 0-0 перехода.//*Опт. и спектр.*, 1975, т. 39, № 4, С. 642-645.
7. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А. Спектральные характеристики квазилинии чисто электронного перехода антрацена при изменении частоты возбуждающего света и **температуры**.//*ЖПС*, 1976, т. 24, № 5, С. 863-869.
8. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А. Зависимость диффузной составляющей спектра флуоресценции паров антрацена от **концентрации**.//*ЖПС*, 1977, т. 26, № 1, С. 144-146.
9. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А. Влияние постороннего газа на квазилинейчатый спектр флуоресценции паров **антрацена**.//*Материалы XVIII Всесоюзного съезда по спектроскопии. Раздел: Теоретическая спектроскопия*, С. 141-144, **Москва**, 1977.
10. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А., Козлов В.К. Воздействие лазерного излучения на квазилинейчатый спектр флуоресценции паров **антрацена**.//*Известия АН СССР сер. физ.*, 1978, т. 42, № 2, С. 380-382.
11. Вандюков Е.А. Экспериментальные исследования квазилинейчатого и диффузного спектров флуоресценции антрацена в газовой **фазе**.//*Диссертация* на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Казань, **1978, 152 с.**
12. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А., Демчук Ю.С., Козлов В.К. Количественные характеристики квазилиний спектра флуоресценции паров антрацена в зависимости от концентрации и частоты **возбуждения**.//*ЖПС*, 1980, т.33, № 1, С. 94-99.
13. Мирумянц С.О., Козлов В.К., Вандюков Е.А. Зависимость спектров флуоресценции и поглощения паров антрацена от **концентрации**.//*ЖПС*, 1983, т. 33, № 4, С. 593-598.
14. Мирумянц С.О., Козлов В.К., Вандюков Е.А. Квазилинейчатый спектр флуоресценции паров **9-метилантрацена**.//*ЖПС*, 1983, Т. 39, № 4, С. 591-595.
15. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А., Козлов В.К. Влияние постороннего газа на квазилинейчатый спектр флуоресценции паров **антрацена**.//*Опт. и спектр.*, 1984, т. **56**, №5, С. 836-841.
16. Мирумянц С.О., Козлов В.К., Вандюков Е.А. Квазилинейчатый спектр флуоресцен-

- ции паров  $\beta$ -нафтиламина.//*Опт. и спектр.*, 1984, т. 57, № 2, С. 350-354.
17. Мирумянц С.О., Козлов В.К., Вандюков Е.А. Квазилинейчатый спектр флуоресценции паров пирена //ЖПС, 1985, т. 43, № 3, С. 423-427.
  18. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А., Козлов В.К. Электронно-колебательный спектр флуоресценции паров антрацена при высоком разрешении.//VII Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, Томск, 1985, С. 295-299.
  19. Мирумянц С.О., Козлов В.К., Вандюков Е.А. Дискретные электронно-колебательные спектры флуоресценции молекул фенантрена и нафтацена в разреженных парах.//ЖПС, 1986, т. 44, № 4, С. 585-589.
  20. Мирумянц С.О., Козлов В.К., Вандюков Е.А. Дискретный электронно-колебательный спектр флуоресценции паров нафталина при селективном резонансном возбуждении.//ЖПС, 1988, т. 49, № 2, С. 267-271.
  21. Благовещенский В.В., Вандюков Е.А., Козлов В.К., Мирумянц С.О., Холмогоров В.Е. О структурных спектрах флуоресценции сложных органических соединений.//*Опт. и спектр.*, 1989, т. 67, № 3, С. 477-478.
  22. Козлов В.К., Вандюков Е.А., Мирумянц С.О. Зависимость спектров флуоресценции и поглощения паров антрацена от концентрации.//*Опт. и спектр.*, 1990, Т. 69, № 1, С. 230-231.
  23. Козлов В.К., Вандюков Е.А., Мирумянц С.О. Влияние запаса колебательной энергии на структурность спектра флуоресценции паров антрацена. //ЖПС, 1991, т. 54, № 5, С. 859-862.
  24. Бажанов Ю.В., Вандюков Е.А., Чугунов А.В., Марциновский В.А., Вахитов М.А., Багаутдинов И.Р., Демчук Ю.С. Моноблочный полихроматор, использующий волоконную оптику для контрольно-измерительных и диагностических систем. // *Оптический журнал*, 1993, № 9, С. 78-79.
  25. Демчук Ю.С., Вандюков Е.А., Бажанов Ю.В. Применение моноблочного волоконного полихроматора для регистрации водных растворов фенола по спектру люминесценции.//*Оптический журнал*, 1998, т. 65, № 4, С. 74-76.
  26. Vandyukov E.A., Demchuk Yu.S., Vandyukov A. E. Spectral characteristics investigations of absorption of anthracene aromatic molecule vapour in the 800-3200  $\text{sm}^{-1}$  region.//*Proceeding SPIE*, 1998, v. 3583, P. 80-87.

27. **Вандюков Е.А.** Квазилинейчатый спектр флуоресценции антрацена в газовой фазе при высоком разрешении. //ЖПС, 1998, т. 65, № 4, С. **551-556**.
28. Вандюков Е.А. Зависимость диффузной составляющей спектра флуоресценции паров антрацена от частоты возбуждающего излучения. //ЖПС, 1999, Т. 66, № 5, С. 645-648.
29. **Demchuk Yu.S., Vandjukov E.A.** **Vibrational-Rotational** Interaction and structure of the  $390 \text{ cm}^{-1}$  Quasi-Line of the fluorescence spectrum of anthracene vapours. //Proceedings SPIE 1999, v. 4063, P. 189-192.
30. Вандюков Е.А., **Демчук Ю.С.** Спектральные характеристики ИК-полос поглощения паров антрацена //Оптический журнал 2000, Т. 67, № 9, С. 36-40.
31. Вандюков Е.А., Макаров А.С., **Туркин В.В.**, Козлов В.К., Паржин С.Н. Установление аналитических признаков для обнаружения широкой фракции легких углеводородов с целью разработки дистанционных методов обнаружения аварий на магистральных газо- и продуктопроводах //Оптический журнал, 2000. Т. 67. № 9. С. 32-35.
32. Вандюков Е.А., **Демчук Ю.С.**, **Мирумьянц С.О.** Сравнительный анализ тонкоструктурных спектров некоторых ароматических соединений для свободных молекул и примесных центров конденсированных сред. //Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. - Вып. VII. - М.: ИФХ РАН, 2000, С. 127-129.
33. **Demchuk Ju.S., Vandyukov A.E., Vandyukov E.A.** Doublet structure of bands of low-frequency IR absorption spectra of some aromatic compounds //Proceedings of SPIE 2000, v.4341, P.18-23.
34. Вандюков Е.А., Иванов В.П., **Демчук Ю.С.** Оптимизация методики количественного определения концентрации 3,4-бензпирена по методу Шпольского при решении экологических задач //Материалы IV республиканской научной конференции "Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан", 2001, С. 249.
35. Вандюков Е.А., **Демчук Ю.С.**, **Мирумьянц С.О.** О частотной зависимости спектров флуоресценции сложных ароматических соединений в различных агрегатных состояниях // Материалы XV Уральской конференции по спектроскопии, Заречный, сентябрь 2001 г., С.147-149.
36. Вандюков Е.А., **Мирумьянц С.О.** О динамике преобразования квазилинейчатых спектров флуоресценции антрацена в диффузные при атомных и молекулярных столкновениях // Материалы VIII Всероссийской конференции "Структура и динамика мо-

- лекулярных систем", часть 2, 2001, С. 62-65.
37. Мирумянц С.О., Вандюков Е.А., Демчук Ю.С. Высокотемпературные тонкоструктурные спектры люминесценции сложных молекул органических соединений в газовой фазе // **Международная конференция по люминесценции посвященная 110-летию со дня рождения академика С.И.Вавилова. Москва**, октябрь, 2001 г. Тезисы докладов, С. 180.
  38. Вандюков Е.А., Демчук Ю.С., Мирумянц С.О. О **мультиплетной** структуре высокотемпературных квазилинейчатых спектров сложных молекул // XXII Съезд по спектроскопии. Звенигород, Моск. обл., октябрь 2001 г., Тезисы докладов, С. 96.
  39. Вандюков Е.А., Демчук Ю.С., Мирумянц С.О. **Мультиплетная** структура оптических спектров в изучении характеристик внедрения примесных молекул сложных органических соединений твердотельных растворов // Сборник статей "Структура и динамика молекулярных систем", выпуск IX, том 1, С. 92-95, Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола, 2002 г.
  40. **Vandyukov E.A., Demchuk Ju.S., Mirumyants S.O.** Laboratory investigations of optical properties of complex organic compounds in interests of studying the interstellar medium // **Proceedings SPIE 2002.V.5026.**, P. 32-43.
  41. Вандюков Е.А., Демчук Ю.С., Мирумянц С.О. Общие закономерности в мультиплетной структуре электронно-колебательных спектров некоторых органических соединений в разреженных парах, **струйно** охлажденных газовых потоках и примесных центрах низкотемпературных твердотельных **растворов**//Сборник трудов конференции "Фундаментальные проблемы оптики" 2002, Санкт-Петербург, С. 80-83.
  42. Вандюков Е.А., Демчук Ю.С., Мирумянц С.О. Высокотемпературная тонкоструктурная флуоресцентная спектроскопия свободных многоатомных молекул сложных органических соединений // **Оптический журнал**, 2003. т. 69. № 8. С. 25-35.

