

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ БИСАНТЕНА  
НА ОСНОВЕ РАСЧЕТА НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙГ. Г. Дьяченко<sup>а\*</sup>, В. А. Петухов<sup>а</sup>, С. М. Арабей<sup>б</sup>, Т. А. Павич<sup>б</sup>

УДК 535.37

<sup>а</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,  
119991, Москва ГСП-1, Ленинский просп., 53; e-mail: dyatch@sci.lebedev.ru<sup>б</sup> Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, Минск

(Поступила 18 ноября 2002)

При 4.2 К получены квазилинейчатые спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции (область  $S_1 \leftarrow S_0$  и  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходов) бисантена в *n*-гексане. С использованием метода MO/M8ST выполнен расчет нормальных  $A_g$ -колебаний молекулы бисантена в  $S_0$ ,  $S_1$ - и  $S_2$ -электронных состояниях, а также относительных интенсивностей переходов в соответствующих вибронных спектрах. Анализ результатов расчета и эксперимента позволил сделать выводы о форме ряда нормальных колебаний, активных в вибронных спектрах бисантена.

**Ключевые слова:** бисантен, квазилинейчатые спектры флуоресценции и поглощения, анализ нормальных колебаний, интенсивность вибронных переходов, форма колебания.

At 4.2 K, the quasiline fluorescence and fluorescence-excitation spectra (in the region of the  $S_1 \leftarrow S_0$  and  $S_2 \leftarrow S_0$  transitions) of bisanthene in *n*-hexane have been obtained. Using the MO/M8ST method, the calculation of the  $A_g$  normal modes in the  $S_0$ ,  $S_1$ , and  $S_2$  electronic states was carried out for the bisanthene molecule; the relative intensities of the transitions in the corresponding vibronic spectra were also calculated. The analysis of the results of calculations and experiment made it possible to draw conclusions on the form of the modes for a number of vibrations which are active in the bisanthene vibronic spectra.

**Keywords:** bisanthene, quasiline spectra of fluorescence and absorption, normal coordinate analysis, intensity of vibronic transitions, form of modes.

**Введение.** Гиперициноподобные молекулы, простейшим представителем которых является молекула бисантена (мезонафтодиантрена (см. рис. 1)), относятся к уникальному классу биологически активных пигментов. Известно, что они выполняют роль фоторецепторов во многих простейших микроорганизмах, контролируя и управляя фотоиндуцированными реакциями их передвижения [1—3]. Начало такой физиологической реакции связано с поглощением квантов света гиперициноподобными молекулами, их переходами в возбужденные электронные (электронно-колебательные) состояния и последующим преобразованием световой энергии в биохимический сигнал. Сведения о системе электронных и вибронных уровней, а также свойствах соответствующих состояний имеют важное значение для понимания механизма конкретного фотобиологического процесса.

Детальное описание и систематический анализ структуры колебательных и электронно-колебательных уровней гиперициноподобных молекул в литературе отсутствуют. Сведения о структуре колебательных уровней  $S_0$ -состояния гиперицина, полученные методами ИК спектроскопии [4], спектроскопии КР [5] и поверхностно усиленного КР (SERRS) [5—7], крайне ограничены. Более полный набор колебательных частот в  $S_0$ - и  $S_1$ -электронных состояниях гиперицина в матрицах различной природы получен при использовании гелиевых температур и селективного фотовозбуждения [8—11]. Для изучения вибронных состояний молекулы бисантена как простейшей гиперициноподобной молекулы применялся метод квазилинейчатых спектров (КЛС) [12, 13]. Очевидно, что детальной интерпретации вибронных спектров молекул данного класса можно достичь путем их комплексного экспериментального и теоретического исследования. Цель настоящей работы — интерпретация электронно-колебательных спектров молекулы бисан-

ANALYSIS OF THE ELECTRONIC VIBRATIONAL SPECTRA OF BISANTHENE BY CALCULATING  
NORMAL MODES

G. G. D'yachenko<sup>а\*</sup>, V. A. Petukhov<sup>а</sup>, S. M. Arabei<sup>б</sup>, and T. A. Pavich<sup>б</sup> (<sup>а</sup> P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 53 Lenin Ave., Moscow, GSP-1, 119991, Russia; e-mail: dyatch@sci.lebedev.ru; <sup>б</sup> Institute of Atomic and Molecular Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus)

тена (как фундаментальной структуры гиперцинового ряда) на основе расчета частот нормальных колебаний и интенсивностей соответствующих вибронных переходов.

**Описание используемых методов.** Подробное описание всех стадий синтеза и очистки бисантена приведено в [12]. Структура молекулы бисантена представлена на рис. 1. Для получения высокоразрешенных КЛС  $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции и возбуждения флуоресценции в области  $S_1 \leftarrow S_0$ - и  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходов бисантена в качестве растворителя использовался *n*-гексан, который при охлаждении до 4.2 К образовывал поликристаллическую матрицу, формирующую “синглетный” характер КЛС [12, 13]. КЛС получены на спектральной установке, собранной на базе двух монохроматоров.

Расчет геометрического строения, а также колебательных частот в гармоническом приближении в основном и двух первых возбужденных синглетных электронных состояниях бисантена проведен оригинальным методом МО/М8ST [14]. В работе [14] этот метод успешно применен для расчета интенсивностей переходов в электронно-колебательных спектрах флуоресценции и поглощения антрацена. Рассматриваемый метод является развитием метода МО/8, предложенного в [15] для расчета частот плоских колебаний бензоидных углеводородов в основном электронном состоянии. Преимущество данного метода в том, что его можно применить к бензоидным углеводородам большего размера без введения дополнительных приближений. Модель МО/8 основана на разложении валентного силового поля на  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронные составляющие, первая из которых учитывает взаимодействие ближайшего окружения, а вторая — нелокальные взаимодействия посредством  $\pi$ -электронной подсистемы. При этом силовые постоянные взаимодействия СС-связей описываются трехпараметрическим выражением:

$$F_{ij}(\text{CC}—\text{CC}) = f_1 \delta_{ij} + f_2 P_i \delta_{ij} + f_3 \Pi_{ij},$$

где  $f_1$ ,  $f_2$  и  $f_3$  — параметры потенциальной поверхности в модели МО/8;  $P_i$  — порядки СС-связей в приближении Хюккеля;  $\Pi_{ij}$  — взаимные поляризуемости связей;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера ( $\delta_{ii} = 1$ ,  $\delta_{ij} = 0$  при  $i \neq j$ );  $i$  и  $j$  — индексы взаимодействующих СС-связей.

В модель МО/8 [15] входят еще пять дополнительных параметров ( $f_4, \dots, f_8$ ), относящихся к  $\sigma$ -электронной подсистеме и описывающих взаимодействие ближайшего окружения в приближении валентных сил. Параметры модели МО/8 получаются путем аппроксимации потенциальных поверхностей ряда бензоидных углеводородов. При расчете нормальных координат в этой модели полагается, что все бензольные кольца, составляющие скелет бензоидных углеводородов, являются правильными шестиугольниками со следующими параметрами: длина СС-связи 1.397 Å, длина СН-связи 1.084 Å и все валентные углы 120°. В настоящей работе использован стандартный набор параметров потенциальной поверхности, полученных в [15] для модели МО/8ST путем усреднения индивидуально оптимизированных параметров ряда бензоидных углеводородов. Этот набор позволяет воспроизводить частоты плоских колебаний многих бензоидных углеводородов в основном электронном состоянии с точностью до 20 см<sup>-1</sup> без дополнительной подгонки параметров. Модель МО/8 в [16] расширена с целью расчета потенциальных поверхностей бензоидных углеводородов в возбужденных электронных состояниях. Для этого получены соответствующие выражения для порядков ( $P_i$ ) и поляризуемостей ( $\Pi_{ij}$ ) СС-связей в возбужденных электронных состояниях. Их использование позволило с точностью 30 см<sup>-1</sup> рассчитать частоты колебаний в возбужденных электронных состояниях нафталина и его производных без изменения значений параметров  $f_1$ ,  $f_2$  и  $f_3$  [16]. Как отмечено в [16], эта точность в 1.5 раза выше, чем у наилучшего из других методов, применяемых для аналогичных расчетов, — метода QCFF/PI [17]. Дальнейшим развитием модели МО/8 является модифицированная модель МО/М8 [14], в которой учитываются индивидуальные особенности геометрического строения различных бензоидных углеводородов в основном и возбужденных электронных состояниях с единой точки зрения (путем использования корреляции длины и порядка СС-связей). Это позволяет рассчитать помимо частот нормальных колебаний относительные интенсивности вибронных переходов. Таким образом, метод расчета МО/М8ST [14] сводится к использованию стандартного набора параметров модели МО/8ST в модифицированной модели МО/М8. Именно такой подход применен в настоящей работе для расчета частот нормальных колебаний бисантена в основном и двух первых возбужденных синглетных электронных состояниях.

Расчет относительных интенсивностей переходов в вибронных спектрах бисантена проведен во франк-кондоновском приближении с учетом перепутывания всех полносимметричных нормальных координат. При этом использован новый алгоритм расчета многомерных интегралов перекрытия волновых функций гармонического осциллятора, позволяющий на порядки ускорить процесс их вычисления [18].

**Результаты расчетов и их обсуждение.** Плоская молекула бисантена состоит из 42 атомов (рис. 1) и принадлежит к точечной группе симметрии  $D_{2h}$ . Конкретизируем, что для молекулярной системы координат мы используем обозначения Паризера [19]. В этой системе координат ось  $z$  направлена перпендикулярно плоскости молекулы, ось  $x$  — вдоль так называемой “длинной” оси, получившей название из-за того, что размер полиаценов вдоль нее больше. Для бисантена ось  $x$  проходит через середины СС-связей,

связывающих в молекуле два антраценовых фрагмента (см. рис. 1). Ось  $u$  направлена вдоль “короткой” молекулярной оси и в случае бисантена проходит через атомы углерода  $C_7, C_8, C_{10}$ . Нижние возбужденные синглетные электронные состояния полиаценов, в которые разрешен чисто электронный переход из основного электронного состояния симметрии  ${}^1A_g^-$ , имеют симметрию  ${}^1B_{3u}^-$  и  ${}^1B_{2u}^+$  [19]. В этих обозначениях индекс “1” отражает мультиплетность электронного состояния, далее следует обозначение неприводимого представления относительно группы симметрии  $D_{2h}$ , по которому преобразуется электронная волновая функция, а знаки “+” и “-” отражают альтернантную симметрию соответствующего состояния. Альтернантная симметрия налагает нестрогий запрет на переходы между состояниями, имеющими одинаковый знак. В спектрах поглощения бензоидных углеводородов эта симметрия проявляется в наличии двух длинноволновых полос: малоинтенсивной  $\alpha$ -полосы, соответствующей переходу  ${}^1B_{3u}^- \leftarrow {}^1A_g^-$ , и интенсивной  $p$ -полосы, соответствующей переходу  ${}^1B_{2u}^+ \leftarrow {}^1A_g^-$  [20]. В молекулах нафталина и пирена  $S_1$ -состояние имеет симметрию  ${}^1B_{3u}^-$  и, следовательно,  $S_1 \leftarrow S_0$ -полоса поглощения ( $\alpha$ -полоса) у них малоинтенсивна. У таких молекул, как антрацен, тетрацен и других, т. е. молекул с большим размером вдоль “длинной” оси,  $S_1$ -состояние имеет симметрию  ${}^1B_{2u}^+$ , поэтому в их спектрах поглощения переходам  $S_1 \leftarrow S_0$  соответствует более интенсивная  $p$ -полоса. Отнесение чисто электронных переходов в спектре возбуждения флуоресценции бисантена, приведенное в [13], свидетельствует о том, что электронное  $S_1$ -состояние бисантена имеет симметрию  ${}^1B_{2u}^+$ , поскольку интенсивность соответствующей  $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы заметно больше, чем  $S_2 \leftarrow S_0$ -полосы. Следовательно,  $S_2$ -состояние бисантена имеет симметрию  ${}^1B_{3u}^-$ .

Общее число плоских нормальных колебаний молекулы бисантена 81, они распределяются по типам симметрии следующим образом:  $\Gamma = 21A_g + 20B_{1g} + 20B_{2u} + 20B_{3u}$ . В электронно-колебательных спектрах такой симметричной молекулы при возбуждении из нижнего колебательного состояния симметрии  $A_g$ , которое преимущественно заселено в сильно охлажденных молекулах, по правилам отбора разрешены переходы только в колебательные состояния той же симметрии. В спектре поглощения, соответствующем области  $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода, за счет вибронного взаимодействия с вышележащим электронным  $S_2$ -состоянием симметрии  ${}^1B_{3u}^-$  или более высокими состояниями той же симметрии могут проявляться колебания симметрии  $B_{1g}$ , предположительно имеющие меньшую активность по сравнению с колебаниями симметрии  $A_g$ . Как будет видно из дальнейшего анализа, это предположение в случае бисантена полностью оправдывается. Спектр флуоресценции формируется при возбуждении нижнего колебательного состояния симметрии  $A_g$ , поэтому в нем, так же, как и в спектрах поглощения, разрешены переходы с возбуждением преимущественно  $A_g$ -колебаний конечного электронного  $S_0$ -состояния.

Выше указывалось, что геометрические параметры молекулы бисантена и частоты плоских нормальных колебаний получены с использованием метода MO/M8ST [14]. Рассчитанные с помощью этого метода длины CС-связей приведены в табл. 1, где для сравнения приведены результаты расчетов с применением других методов. Среднеквадратичные отклонения длин связей, полученных методом MO/M8ST и рассчитанных в настоящей работе методами PM3 и MINDO/3 с помощью пакета CS Chem3D Pro v. 5.0, составляют 0.017 и 0.040 Å соответственно. Они имеют такой же порядок, как и среднеквадратичное отклонение результатов расчета по двум последним методам (0.037 Å). Согласно нашим расчетам, длины всех CН-связей лежат в пределах 1.0840—1.0841 Å. Анализ изменения длин CС-связей при электронном возбуждении бисантена показывает, что смещение атомов углерода в  $S_1$ -состоянии приводит к растяжению молекулярного скелета вдоль “длинной” оси. Рассчитанные частоты  $A_g$ -колебаний в трех нижних синглетных

Т а б л и ц а 1. Длины CС-связей (в Å) молекулы бисантена в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях

Связь *	MO/M8ST		PM3	MINDO/3
	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_0$
$C_1C_2$	1.424	1.420	1.431	1.459
$C_2C_3$	1.432	1.430	1.421	1.469
$C_2C_7$	1.413	1.418	1.397	1.416
$C_3C_4$	1.426	1.421	1.436	1.490
$C_3C_8$	1.422	1.429	1.407	1.449
$C_4C_5$	1.403	1.416	1.374	1.394
$C_4C_9$	1.448	1.442	1.461	1.505
$C_5C_6$	1.406	1.398	1.418	1.435
$C_6C_{10}$	1.388	1.397	1.362	1.369
$C_8C_{10}$	1.437	1.424	1.449	1.503

\* Нумерация атомов углерода как на рис. 1.

электронных состояниях бисантена приведены в табл. 2. Там же приведены рассчитанные в приближении Франка—Кондона (на основании данных, полученных с помощью метода МО/М8ST), значения относительных интенсивностей переходов с возбуждением таких колебаний: для спектра флуоресценции — вместе с частотами колебаний в состоянии  $S_0$ , а для спектра поглощения — с частотами колебаний в состояниях  $S_1$  и  $S_2$ .

**Т а б л и ц а 2.** Экспериментальные и теоретические частоты колебаний ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) бисантена в  $S_0$ -,  $S_1$ - и  $S_2$ -состояниях, а также рассчитанные относительные интенсивности переходов ( $I_{\text{теор}}$ ) в спектрах бисантена

Номер $A_g$ -колебания	$S_0$			$S_1$			$S_2$		
	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{теор}}$	$I_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{теор}}$	$I_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{теор}}$	$I_{\text{теор}}$
21	341	301	0.0106	336	300	0.0091	339	300	0.0154
20	369	350	0.0605	365	349	0.0609	366	349	0.1986
19	—	423	0.0051	—	423	0.0045	—	423	0.0382
	—	—	—	530	—	—	529	—	—
18	660	651	0.0006	—	652	0.0006	—	642	0.0069
21+21	681	682	0	673	672	0.0001	—	678	0.0002
21+20	708	710	0.0005	701	701	0.0007	699	705	0.0034
20+20	735	738	0.0018	735	730	0.0019	—	732	0.0200
17	779	775	0.0014	775	772	0.0010	—	772	0.0028
	—	—	—	857	—	—	—	—	—
	—	—	—	900	—	—	—	—	—
16	1019	1009	0.0002	1012	1007	0.0001	—	1008	0.0032
	—	—	—	1045	—	—	—	—	—
15	1088	1051	0.0033	1079	1053	0.0058	1089	1048	0.0085
14	—	1135	0.0001	1166	1126	0.0015	—	1118	0.0125
13	1198	1175	0.0091	1195	1173	0.0113	—	1171	0.0323
12	1256	1236	0.0212	1264	1238	0.0112	1259	1234	0.0034
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	1317	1307	0	1316	1325	0.0546	—	1341	0.0003
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	1347	1340	0.0717	1337	1356	0.0310	1340	1347	0.0159
9	1382	1414	0.0075	—	1406	0.0001	1385	1369	0.0435
8	—	1443	0.0058	1444	1416	0.0019	—	1415	0.0108
7	—	1482	0.0013	—	1484	0.0007	—	1473	0.0004
6	1538	1545	0.0029	1584	1553	0.0392	—	1507	0.0774
5	1562	1584	0.0331	—	1582	0.0003	—	1576	0.0158
21+12	1593	1597	0.0001	1594	1600	0.0001	1603	1598	0.0001
20+12	1624	1625	0.0012	—	1629	0.0008	—	1625	0.0006
21+11	1660	1658	0	1643	1652	0.0005	—	—	—
21+10	1684	1688	0.0006	—	1673	0.0004	—	1679	0.0003
20+10	1711	1716	0.0040	—	1702	0.0021	—	1706	0.0032
20+6	—	—	—	1955	1949	0.0020	—	—	—

На рис. 1, а представлен экспериментальный КЛС флуоресценции бисантена в *n*-гексане при 4.2 К и монохроматическом возбуждении примесных центров с чисто электронным  $S_1 \leftarrow S_0$ -переходом при  $\lambda_{\text{возб}} = 672.2$  нм. На рис. 2, а показан КЛС возбуждения флуоресценции (область  $S_1 \leftarrow S_0$ - и  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходов) этих же примесных центров бисантена в *n*-гексане при  $\lambda_{\text{рег}} = 672.2$  нм. На рис. 1, б и рис. 2, б и в приведены рассчитанные значения относительных интенсивностей вибронных переходов в соответствующих спектрах и значения теоретически полученных частот нормальных  $A_g$ -колебаний в трех нижних синглетных электронных состояниях бисантена. По экспериментальным КЛС определены частоты колебаний в  $S_0$ -,  $S_1$ - и  $S_2$ -состояниях, которые также приведены в табл. 2. Одновременно эта таблица иллюстрирует проведенное нами на основании расчетных данных отнесение наблюдаемых частот колебаний. В табл. 2 не включены четыре валентных колебания C—H-групп, имеющие теоретические значения частот около  $3050 \text{ см}^{-1}$  и практически нулевую интенсивность соответствующих им вибронных переходов. Эти колебания не проявляются и в экспериментальных КЛС.

Анализ показывает, что рассчитанные частоты и активность полносимметричных колебаний неплохо согласуются с экспериментальными данными в области  $0\text{—}1300 \text{ см}^{-1}$ . В более высокочастотной области корреляция несколько хуже и в большей степени это касается интенсивностей линий спектров  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -флуоресценции и поглощения. Видно, что очень интенсивные расчетные линии в области  $1300\text{—}1600 \text{ см}^{-1}$

попадают в область слабоинтенсивных экспериментальных квазилиний спектров флуоресценции и  $S_1 \leftarrow S_0$ -поглощения. Поэтому для сопоставления результатов теории и эксперимента в первую очередь использо-

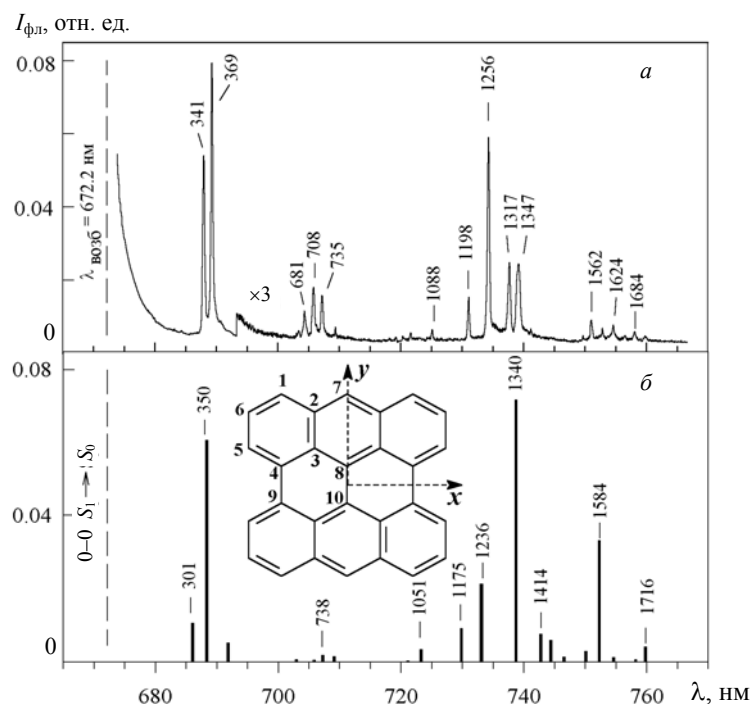


Рис. 1. КЛС флуоресценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 672.2$  нм) бисантена в *n*-гексане при 4.2 К (а), теоретические значения частот нормальных колебаний в  $S_0$ -состоянии и относительных интенсивностей линий, а также структурная формула молекулы бисантена (б)

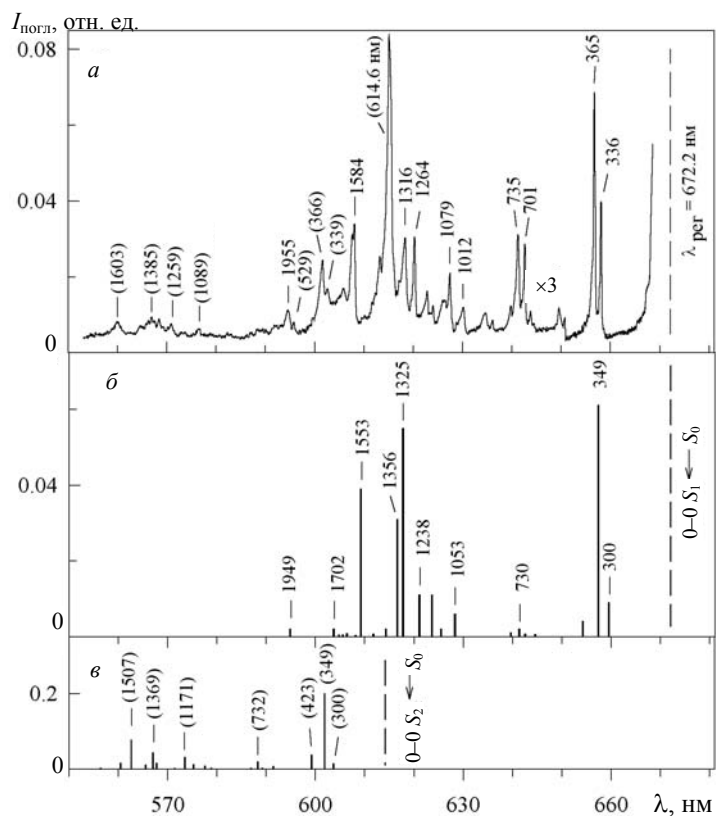


Рис. 2. КЛС возбуждения флуоресценции ( $\lambda_{\text{пер}} = 672.2$  нм) бисантена в *n*-гексане при 4.2 К (а), теоретические значения частот нормальных колебаний в  $S_1$ - (б) и  $S_2$ -состояниях (в) и относительных интенсивностей линий (б, в)

вались значения частот нормальных колебаний. Следует отметить, что число колебательных частот, проявляющихся в вибронных КЛС бисантена (особенно в КЛС возбуждения флуоресценции), превышает число возможных полносимметричных нормальных колебаний. Объяснить этот факт можно проявлением составных частот, обертонов или малоактивных колебаний симметрии  $B_{1g}$ . Расчет интенсивностей переходов для составных частот и обертонов дает, как и следовало ожидать, очень низкие значения (см. табл. 2) и подтверждает это предположение. Причина активизации  $B_{1g}$ -колебаний за счет вибронных взаимодействий указана выше. Аналогичное проявление вибронных взаимодействий имеет место в КЛС тетрабензопорфина,  $S_2$ -уровень которого также локализован в системе вибронных подуровней  $S_1$ -состояния [21]. Предлагаемое в табл. 2 сопоставление теоретических и экспериментальных частот нормальных колебаний подтверждает правильность предложенного ранее [13] отнесения квазилинии при 614.6 нм в экспериментальном КЛС поглощения к чисто электронному  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходу.

Согласно результатам расчета, наиболее интенсивные квазилинии в спектре флуоресценции бисантена с частотами 341 и 369  $\text{см}^{-1}$  ( $21A_g$ - и  $20A_g$ -колебания) соответствуют молекулярным деформациям, в которых массивные фрагменты крайних бензольных скелетных колец движутся как единое целое. На рис. 3 представлено графическое изображение форм этих характеристичных колебаний. В области 1000—1400  $\text{см}^{-1}$  активны деформационные колебания с заметным участием атомов водорода СН-групп ( $15A_g$ — $9A_g$ -колебания). Причем в каждом из них участвует разное количество СН-групп. Например, преимущественный вклад в активное колебание с частотой 1256  $\text{см}^{-1}$  ( $S_0$ -состояние) вносят практически все СН-группы ( $12A_g$ -колебание), тогда как в  $10A_g$ -колебание с частотой 1347  $\text{см}^{-1}$  — всего четыре СН-группы (рис. 3). Наиболее интенсивные квазилинии, соответствующие преимущественному вкладу скелетных колебаний с изменением угловых ССС-деформаций и СС-связей, лежат в интервале частот 1500—1600  $\text{см}^{-1}$ . К ним относятся  $6A_g$  (1538  $\text{см}^{-1}$ ) и  $5A_g$  (1562  $\text{см}^{-1}$ ) колебания. Остальные  $A_g$ -колебания имеют сложную форму с одновременным вкладом валентных СС- и СН-смещений, а также изменений ССС- и ССН-углов. Отметим, что выполненное в данной работе сравнение результатов расчета и эксперимента подтверждает правильность выводов о форме отдельных нормальных колебаний бисантена, сделанных в [13] на основании сопоставления экспериментальных и теоретических частот функциональных групп некоторых ароматических молекул.

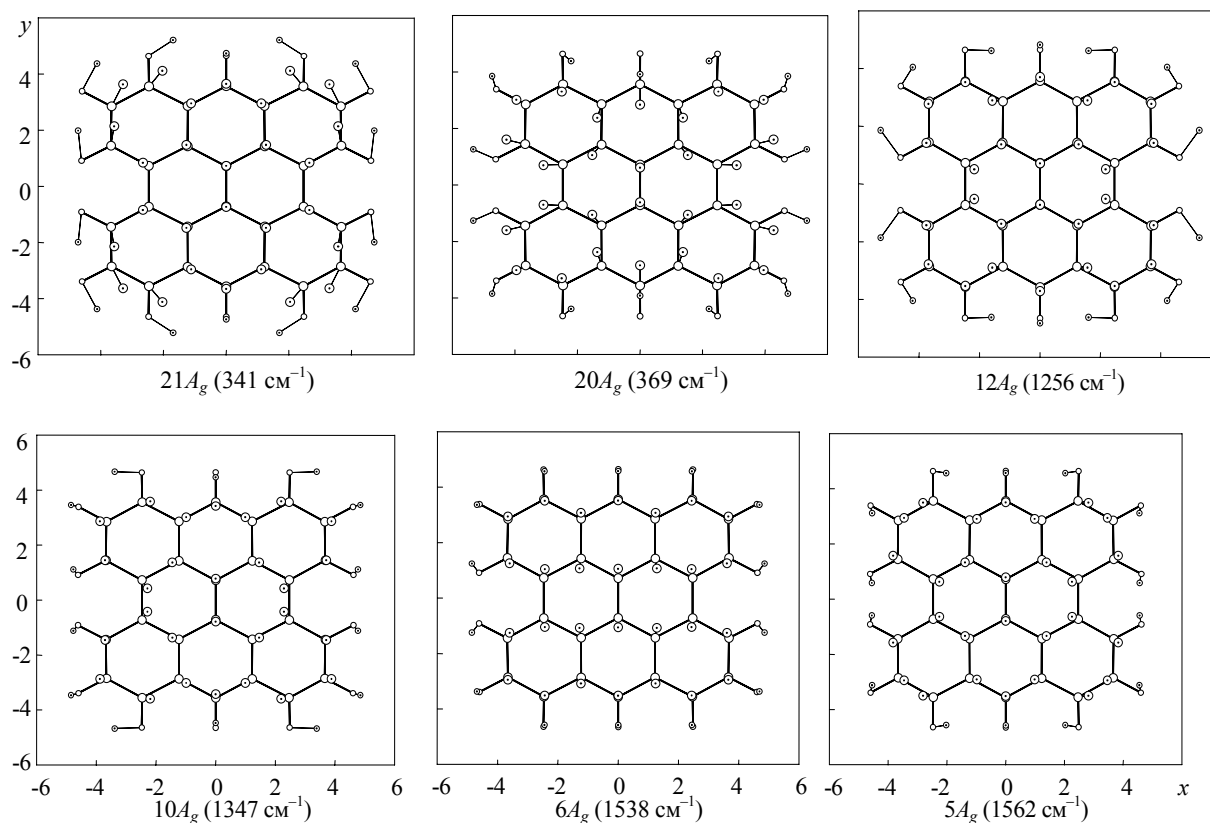


Рис. 3. Форма некоторых плоских нормальных  $A_g$ -колебаний бисантена в  $S_0$ -состоянии ( $x$  и  $y$  в Å, амплитуда нулевых колебаний атомов увеличена в 30 раз)

Расчет полносимметричных нормальных колебаний показывает, что при возбуждении молекулы бисантена формы колебаний практически не меняются. Однако анализ матрицы перепутывания нормальных координат, связывающей нормальные координаты в основном и первом возбужденном электронном состоянии бисантена, свидетельствует о том, что в энергетической шкале меняется порядок следования нормальных колебаний  $5A_g$  и  $6A_g$ , а также колебаний  $8A_g$  и  $9A_g$ . Меняются местами и сильно перемешиваются  $10A_g$ - и  $11A_g$ -колебания. Следствие этого — более высокая интенсивность линий в спектре  $S_1 \leftarrow S_0$ -поглощения, соответствующих возбуждению  $6A_g$ -,  $8A_g$ - и  $11A_g$ -колебаний, чем интенсивность линий, соответствующих возбуждению  $5A_g$ -,  $9A_g$ - и  $10A_g$ -колебаний (см. рис. 1 и 2, табл. 2). Обратная картина наблюдается для соотношения интенсивностей этих квазилиний в спектре флуоресценции. Отметим, что перемешивание  $10A_g$ - и  $11A_g$ -колебаний в расчетах воспроизводится недостаточно точно, поскольку в экспериментальном спектре флуоресценции соответствующие линии имеют одинаковую интенсивность, а их расчетные значения существенно различаются.

**Выводы.** На основании совместного анализа экспериментальных КЛС флуоресценции и поглощения бисантена и результатов теоретического расчета частот нормальных колебаний и относительных интенсивностей вибронных переходов выполнено отнесение электронно-колебательных линий к переходам между полносимметричными колебательными состояниями бисантена и сделаны выводы о форме большинства его активных колебаний. Предложенная интерпретация электронно-колебательных спектров не может рассматриваться как окончательная, но она послужит основой для дальнейшего исследования вибронных спектров гиперцициноподобных молекул различной молекулярной структуры.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-16419).

- [1] P.-S.Song. *Biochim. Biophys. Acta*, **639** (1981) 1—29
- [2] I.-H.Kim, J.S.Rhee, J.W.Huh, S.Florell, B.Faure, K.W.Lee, T.Kahsai, P.-S.Song, N.Tamai, T.Yamazaki, I.Yamazaki. *Biochim. Biophys. Acta*, **1040** (1990) 43—57
- [3] P.A.Ensminger. *Spectrum*, **14** (2001) 15—19
- [4] N.Tao, M.Orlando, J.-S.Hyon, M.Gross, P.-S.Song. *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 2526—2528
- [5] L.N.Raser, S.V.Kolaczowski, T.M.Cotton. *Photochem. Photobiol.*, **56** (1992) 157—162
- [6] J.L.Wynn, T.M.Cotton. *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 4317—4323
- [7] S.Sánchez-Cortés, P.Miskovsky, D.Jancura, A.Bertoluzza. *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 1938—1944
- [8] S.M.Arabei, J.P.Galaup, P.Jardon. *Chem. Phys. Lett.*, **232** (1995) 127—134
- [9] S.M.Arabei, J.P.Galaup, P.Jardon. *Chem. Phys. Lett.*, **270** (1997) 31—36
- [10] С.М.Арабей. *Журн. прикл. спектр.*, **65** (1998) 539—545
- [11] S.M.Arabei, T.A.Pavich, J.P.Galaup, P.Jardon. *Chem. Phys. Lett.*, **306** (1999) 303—313
- [12] С.М.Арабей, Т.А.Павич. *Журн. прикл. спектр.*, **67** (2000) 176—181
- [13] С.М.Арабей, Т.А.Павич. *Журн. прикл. спектр.*, **67** (2000) 488—491
- [14] Н.А.Борисевич, Л.Б.Водоватов, Г.Г.Дьяченко, В.А.Петухов, М.А.Семенов. *Опт. и спектр.*, **89** (2000) 249—256
- [15] K.Ohno. *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 5524—5538
- [16] N.A.Borisevich, L.B.Vodovатов, G.G.Dyachenko, V.A.Petukhov, M.A.Semenov. *Spectr. Lett.*, **35** (1997) 879—899
- [17] F.Negri, M.Z.Zgierski. *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 3486—3500
- [18] Г.Г.Дьяченко, В.А.Петухов. *Журн. прикл. спектр.*, **68** (2001) 142—144
- [19] R.Pariser. *J. Chem. Phys.*, **24** (1956) 250—268
- [20] Р.Р.Костиков, В.Я.Беспалов. *Основы теоретической органической химии*, Ленинград (1982)
- [21] С.М.Арабей, К.Н.Соловьев, Ю.И.Татульченков. *Опт. и спектр.*, **73** (1992) 686—693