МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Терентьев Руслан Владимирович

$S_1 \leftarrow S_0$ спектры возбуждения флуоресценции и строение молекул простейших алкилзамещенных альдегидов в S_1-возбужденном электронном состоянии

02.00.04 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель — ***Годунов Игорь Андреевич***
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты — ***Столяров Андрей Владиславович***
доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой лазерной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

— ***Шлыков Сергей Александрович***
доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета

— ***Авакян Виталий Гайкович***
кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Центра фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской Академии наук

Защита диссертации состоится «24» декабря 2021 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: : mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

https://istina.msu.ru/dissertations/409696722/

Автореферат разослан « » ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Изучение строения молекул в низколежащих возбужденных электронных состояниях позволяет получить информацию, необходимую для интерпретации экспериментальных данных и предсказания поведения электронно-возбужденных многоатомных молекулярных систем в ходе их участия в различных фотохимических и фотофизических процессах. Однако исследование строения и динамики молекул в возбужденных электронных состояниях является задачей повышенной степени сложности как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения, поскольку, с одной стороны, набор доступных экспериментальных методов и объем получаемой с их помощью информации весьма ограничен, а с другой стороны, теоретические исследования требуют применения методов квантово-химического моделирования высокого уровня, причем заранее не известно, насколько полученные результаты адекватны и надежны.

Молекулы пропаналя (CH_3CH_2CHO), 2-метилпропаналя ($(CH_3)_2CHCHO$) и циклопропанкарбальдегида (*c*-C_3H_5CHO) являются одними из простейших молекул в ряду карбонильных соединений, которые широко используются в различных фотоиндуцированных реакциях, а также в сопутствующих им фотофизических процессах. Особенностью молекул простейших алкилзамещенных альдегидов является их способность к существованию в виде различных конформеров, обусловленная их конформационной нежесткостью. Детальное экспериментальное и теоретическое изучение строения и динамики этих молекул в основном (S_0) состоянии проводилось на протяжении нескольких десятилетий в большом числе работ. Однако, свойства этих молекул в возбужденных электронных состояниях исследованы в значительно меньшей степени, а полученные результаты не дают полной картины строения даже в низших по энергии возбужденных синглетном (S_1) и триплетном (T_1) состояниях, наиболее важных и интересных с точки зрения фотохимии.

Объектами исследования являются молекулы простейших альдегидов: пропаналь, 2-метилпропаналь и циклопропанкарбальдегид. **Предметом исследования** является строение и конформационная динамика изолированных молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в первом возбужденном электронном состоянии S_1.

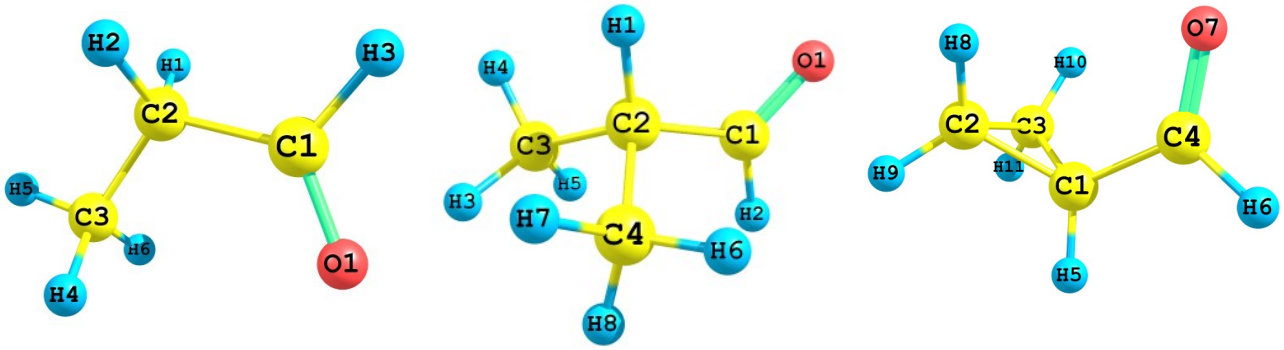

Рисунок 1. Пространственная структура цис-конформеров молекул пропаналя (слева), 2-метилпропаналя (в центре) и циклопропанкарбальдегида (справа).

<u>Цели и задачи работы.</u> Целью работы является исследование строения и конформационной динамики молекул простейших алкилзамещенных альдегидов — пропаналя CH_3CH_2CHO и его изотополога CH_3CH_2CDO, 2-метилпропаналя $(CH_3)_2CHCHO$ и его изотополога $(CH_3)_2CHCDO$, и циклопропанкарбальдегида *c*-C_3H_5CHO в первом возбужденном электронном состоянии S_1 на основе экспериментальных данных, полученных методами лазерной спектроскопии $S_1 \leftarrow S_0$ возбуждения флуоресценции молекул, охлажденных в струе инертного газа, а также спектроскопии УФ поглощения высокого разрешения в газовой фазе при комнатной температуре. Для достижения этой цели нами были поставлены следующие **задачи**:

1) создание и отладка экспериментальной установки для получения спектров возбуждения флуоресценции молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе инертного газа;

2) регистрация спектров возбуждения флуоресценции молекул пропаналя и его изотополога, 2-метилпропаналя и его изотополога, и циклопропанкарбальдегида, охлажденных в струе аргона;

3) получение спектра УФ поглощения молекулы циклопропанкарбальдегида в газовой фазе при комнатной температуре с использованием многоходовой оптической кюветы;

4) анализ, электронно-колебательное отнесение и интерпретация полученных спектров; определение энергий возбужденных электронных состояний и колебательных частот, в частности, торсионных и инверсионных уровней энергии;

5) построение одномерных кривых потенциальной энергии для инверсионных колебаний большой амплитуды изучаемых молекул методом решения обратной колебательной задачи;

6) сравнение полученных экспериментальных данных с теоретическими и литературными данными;

7) определение общих закономерностей строения молекул простейших алкилзамещенных альдегидов в основном и первом возбужденном электронных состояниях.

Научная новизна. В рамках данной работы были впервые получены и проанализированы $S_1 \leftarrow S_0$ спектры возбуждения флуоресценции пропаналя и его изотополога, 2-метилпропаналя и его изотополога, и циклопропанкарбальдегида, охлажденных в струе аргона.

Теоретическая и практическая значимость работы. В литературе наблюдается недостаток экспериментальных данных, относящихся к строению молекул алифатических альдегидов в низколежащих возбужденных электронных состояниях. Полученные в результате данной работы спектроскопические данные дополняют и уточняют полученные ранее данные о строении различных конформеров пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в первом возбужденном электронном состоянии S_1, и позволяют оценить адекватность результатов квантово-механических расчетов электронной структуры для данных молекул. Проведенный на основе полученных экспериментальных данных анализ строения простейших альдегидов в S_1 состоянии позволил выявить ряд закономерностей, которые могут быть перенесены на более сложные молекулы и использованы для прогнозирования строения, свойств и механизмов фотоиндуцированных процессов с участием молекул данного класса.

Достоверность результатов достигается за счет отработанной методики проведения эксперимента, накопленного опыта спектрального отнесения, а также критического сопоставления полученных в эксперименте данных с расчетными и литературными данными. Кроме того, основные результаты исследования были опубликованы в рецензируемых периодических изданиях. Полученные результаты выносились на открытое обсуждение в научном сообществе.

<u>Положения, выносимые на защиту:</u>

1) молекулы пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в возбужденном электронном состоянии S_1 существуют в виде трех пар зеркально-симметричных конформеров, отличающихся различными углами внутреннего вращения, а также неплоским строением карбонильного фрагмента;

2) энергии возбужденных электронных состояний, экспериментально определенные с точностью не хуже 10 см$^{-1}$ и найденные как «начала» электронных $S_1 \leftarrow S_0$ переходов конформеров молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида, составляют 29997 см$^{-1}$ (***1***←*цис* переход молекулы пропаналя), 30075 см$^{-1}$ (***3***←*цис* переход молекулы пропаналя), 29887 см$^{-1}$ (***1***←*гош* переход молекулы 2-метилпропаналя), 30198 см$^{-1}$ (***2***←*гош* переход молекулы 2-метилпропаналя), 29963 см$^{-1}$ (***3***←*гош* переход молекулы 2-метилпропаналя) и 30481 см$^{-1}$ (***2***←*цис* переход молекулы циклопропанкарбальдегида);

3) высоты потенциальных барьеров инверсии конформеров молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в S_1-состоянии, полученные из экспериментальных данных методом решения обратной колебательной задачи, составляют 898 см$^{-1}$ (***1→3*** инверсия пропаналя), 510 см$^{-1}$ (***1→3*** инверсия 2-метилпропаналя), 555 см$^{-1}$ (***2a↔2b*** инверсия 2-метилпропаналя) и 570 см$^{-1}$ (***2a↔2b*** инверсия циклопропанкарбальдегида);

4) в отличие от известного в литературе эффекта влияния циклопропильной группы на строение молекулы циклопропанкарбальдегида в основном электронном состоянии S_0, приводящему к существованию *цис*- и *транс*-конформеров, в возбужденном электронном состоянии S_1 конформационные свойства молекулы циклопропанкарбальдегида схожи с конформационными свойствами молекул пропаналя и 2-метилпропаналя (существование трех пар зеркально-симметричных конформеров).

<u>Личный вклад автора</u> заключается в участии в создании оригинальной экспериментальной установки для получения спектров возбуждения флуоресценции молекул, охлажденных в струе инертного газа; проведении экспериментов по регистрации спектров возбуждения флуоресценции молекул пропаналя и его изотополога, 2-метилпропаналя и его изотополога, и циклопропанкарбальдегида;

проведении эксперимента по получению спектра УФ поглощения циклопропанкарбальдегида в газовой фазе (совместно с к.х.н. Яковлевым Н.Н.); анализе и интерпретации полученных спектров; решении обратной колебательной задачи и получении одномерных потенциальных функций инверсии; подготовке к печати публикаций и представлении полученных результатов на научных конференциях.

Публикации и сведения об апробации работы. Содержание работы изложено в 8 публикациях, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.04 — «Физическая химия», и 5 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях: XVII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2012 (Russia, Zelenogorsk, 2012); Stereodynamics 2014 (Russia, Saint Petersburg, 2014); International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces MPS-2016 (Russia, Moscow, 2016); VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул (Россия, Иваново, 2018); XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2019 (Russia, Nizhny Novgorod, 2019).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных (глава 1), описания методики расчета (глава 2), экспериментальной части (глава 3), а также обсуждения (глава 4), основных результатов и выводов, списка литературы, содержащего 204 наименования источников, и приложения. Общий объем работы составил 136 страниц, включая 35 рисунков и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность работы, представлены общие сведения об изучаемых молекулах, а также об используемых в работе спектральных методах исследования, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор литературы состоит из пяти разделов. **Разделы 1.1-1.3** посвящены описанию исследований молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида, соответственно, в основном электронном состоянии S_0 и в первом возбужденном синглетном электронном состоянии S_1. Сформулированы основные данные о конформационном строении данных молекул в основном и возбужденном электронных состояниях. Выяснено, что в литературе недостаточное количество работ посвящено изучению строения данных молекул в S_1 состоянии, и сделан вывод о необходимости получения новых спектральных данных о строении конформеров пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в возбужденном электронном состоянии.

В **разделах 1.4 и 1.5** представлен обзор экспериментальных и теоретических методов исследования строения молекул в возбужденных электронных состояниях. Обоснован выбор экспериментальных и расчетных методов исследования для изучения строения молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в S_1 возбужденном электронном состоянии.

МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧ

В данной главе приведены описания методов решения прямой и обратной колебательной задач для молекул 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в S_1-состоянии. В молекулах 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида имеются колебания большой амплитуды с существенно ангармоническим характером: вращение метильных волчков, вращение изопропильного и циклопропильного волчков относительно карбонильного фрагмента CCHO, а также инверсия карбонильного фрагмента, который в S_1 состоянии молекул является неплоским. На основании результатов квантово-химических расчетов высокого уровня* были построены одно- (1D) и двумерные (2D) сечения поверхности потенциальной энергии по координатам движений большой амплитуды: внутреннего вращения изопропильного (циклопропильного) волчка и инверсии карбонильного фрагмента.

Энергии колебательных уровней и соответствующие волновые функции были вычислены прямым вариационным методом. Отнесение колебательных уровней к

* Квантово-химические расчеты поверхностей потенциальной энергии исследуемых молекул были проведены в.н.с. Батаевым В.А. при помощи программного комплекса Molpro [1].

различным конформерам и определение соответствующих колебательных квантовых чисел для рассматриваемых движений большой амплитуды (внутреннего вращения и инверсии) проводились на основе анализа областей локализации вычисленных волновых функций и структур их узловых поверхностей.

При решении обратной инверсионной задачи в случае молекулы 2-метилпропаналя, ввиду небольшого количества экспериментальных инверсионных уровней энергии и связанными с этим повышенными требованиями к начальному приближению, в качестве переменной использовалась линейная координата $x = R\varphi_2$, где φ_2 — угол выхода связи С-$H_{альд}$ из плоскости ССО, а R – межатомное расстояние С–$H_{альд}$, имеющая смысл длины дуги, описывающейся концом вектора длины R при повороте на угол инверсии φ_2. При решении задачи об инверсии ***2a↔2b*** конформеров молекулы 2-метилпропаналя (симметричная потенциальная функция) диагональные элементы матрицы кинетической энергии $g_{44}(x)$ и потенциальная функция $V(x)$ аппроксимировались многочленами вида:

$$g_{44}(x) = A_0 + A_2 x^2 + A_4 x^4, \quad (1)$$

$$V(x) = V_0 + V_2 x^2 + V_6 x^6. \quad (2)$$

При решении задачи об инверсии ***1↔3*** конформеров молекулы 2-метилпропаналя (асимметричная потенциальная функция) элементы $g_{44}(x)$ и потенциальная функция $V(x)$ аппроксимировались многочленами вида:

$$g_{44}(x) = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + A_4 x^4, \quad (3)$$

$$V(x) = V_0 + V_1 x + V_2 x^2 + V_6 x^6. \quad (4)$$

При решении обратной инверсионной задачи в случае молекулы циклопропанкарбальдегида для элементов $g_{44}(x)$ и потенциальной функции $V(x)$ было использовано следующее приближение:

$$g_{44}(x) = A_0 + A_2 x^2 + A_4 x^4 + A_6 x^6 + A_8 x^8 \quad (5)$$

$$V(x) = V_0 + V_4 x^4 + V_g \exp(-P x^2) \quad (6)$$

Методы решения прямой и обратной задач для инверсионного движения более подробно представлены в работе [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная глава работы состоит из четырех разделов. В **разделе 3.1** приведено описание созданной при участии автора экспериментальной установки для получения $S_1 \leftarrow S_0$ спектров возбуждения флуоресценции молекул, охлажденных в струе инертного газа, рис. 2.

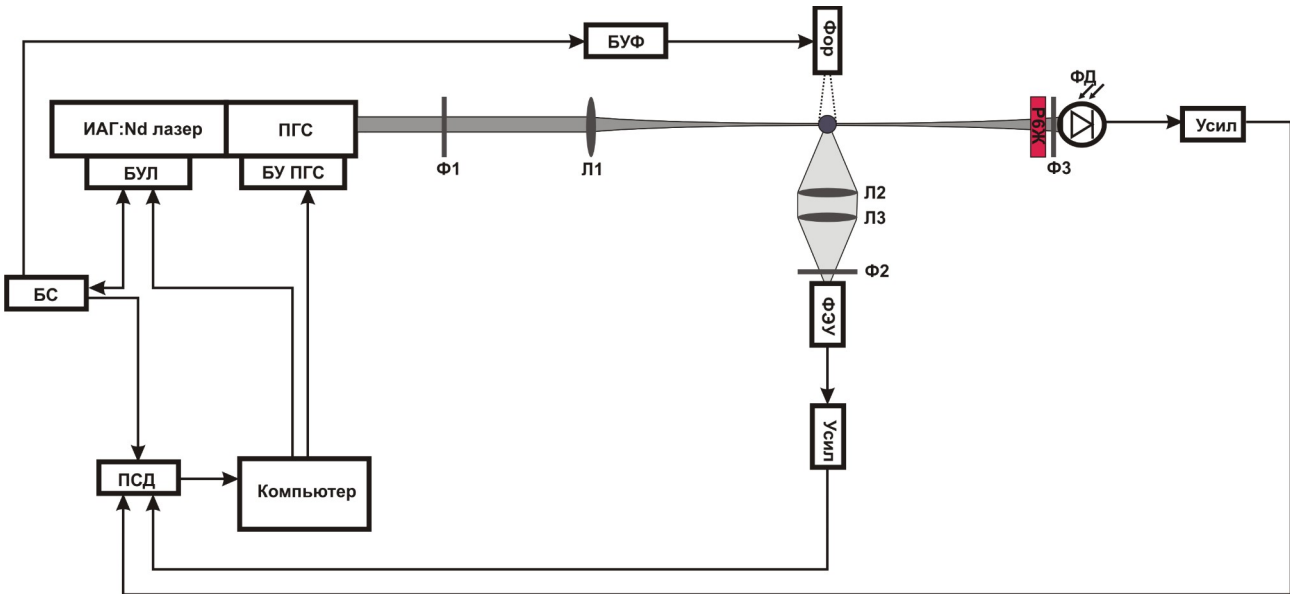

Рисунок 2. Схема экспериментальной установки для получения спектров возбуждения флуоресценции молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе. Условные обозначения: ПГС — параметрический генератор света, БУФ — блок управления форсункой, БУЛ — блок управления лазером, БС — блок синхронизации, ПСД — плата сбора данных, ФЭУ — фотоэлектронный умножитель, ФД — фотодиод.

Особенностью установки является использование сверхзвуковой струи для охлаждения исследуемых молекул. В условиях сверхзвуковой струи происходит понижение внутренней температуры исследуемых молекул за счет адиабатического расширения газовой смеси, состоящей из паров исследуемого вещества и одноатомного газа-носителя (аргона или гелия высокой чистоты), при ее впрыске в вакуумную камеру. При впрыске смеси под давлением 1...4 атм в вакуум формируется струя, движущаяся со сверхзвуковой скоростью, в которой поступательная температура одноатомного газа-носителя снижается до единиц К. Охлаждение многоатомных молекул позволяет, с одной стороны, уменьшить внутреннюю температуру молекулы. В этих условиях наиболее заселенными оказываются основные колебательные уровни самых низких по энергии конформеров основного

электронного состояния, что приводит к исчезновению («вымораживанию») полос, относящихся к переходам с возбужденных колебательных уровней и с уровней конформеров с более высокими значениями энергии в S_0 состоянии. С другой стороны, использование направленного движения сверхзвуковой струи и перпендикулярной геометрии проведения эксперимента позволяет сделать электронно-колебательные полосы молекул более узкими за счет уменьшения влияния эффекта Доплера и понижения вращательной температуры, что существенно повышает точность колебательного отнесения спектра.

Созданная установка отличается высокой чувствительностью за счет применения лазера с высокой энергией излучения (1...3 мДж в диапазоне 255...350 нм) и низкого уровня шумов. Ширина линии лазерного излучения составляла 10 $см^{-1}$, точность установки длины волны лазера составляла 4-5 $см^{-1}$ и обуславливалась главным образом механическим люфтом шаговых двигателей. В **разделе 3.2** подробно описаны условия проведения экспериментов по регистрации спектров возбуждения флуоресценции пропаналя и его изотополога, 2-метилпропаналя и его изотополога, и циклопропанкарбальдегида, охлажденных в струе аргона.

В **разделе 3.3** приведено описание установки для получения УФ спектров поглощения молекул в газовой фазе при комнатной температуре. Особенностью данной установки является многопроходная газовая оптическая кювета с большой длиной хода света — до 200 м. С помощью этой методики в настоящей работе был получен УФ спектр поглощения циклопропанкарбальдегида в газовой фазе. В **разделе 3.4** описаны условия проведения эксперимента по получению спектра УФ поглощения циклопропанкарбальдегида при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данная глава состоит из пяти разделов. В **разделе 4.1, $S_1 \leftarrow S_0$ спектры возбуждения флуоресценции и строение молекулы пропаналя в возбужденном электронном состоянии S_1,** приведены результаты анализа полученных спектров возбуждения флуоресценции пропаналя и его изотополога (CH_3CH_2CDO), охлажденных в струе аргона. Спектр $S_1 \leftarrow S_0$ возбуждения флуоресценции пропаналя-h_1, охлажденного в сверхзвуковой струе аргона, изображен на рис. 3а. Группы наиболее интенсивных полос спектров были отнесены к электронно-

колебательным переходам с колебательных уровней *цис*-конформера (S_0-состояния) на колебательные уровни конформера ***3*** (S_1-состояния) в согласии с данными квантово-механических расчетов. Группы более слабых полос, наблюдавшиеся в спектрах, были отнесены к переходам с колебательных уровней *цис*-конформера на колебательные уровни конформера ***1***.

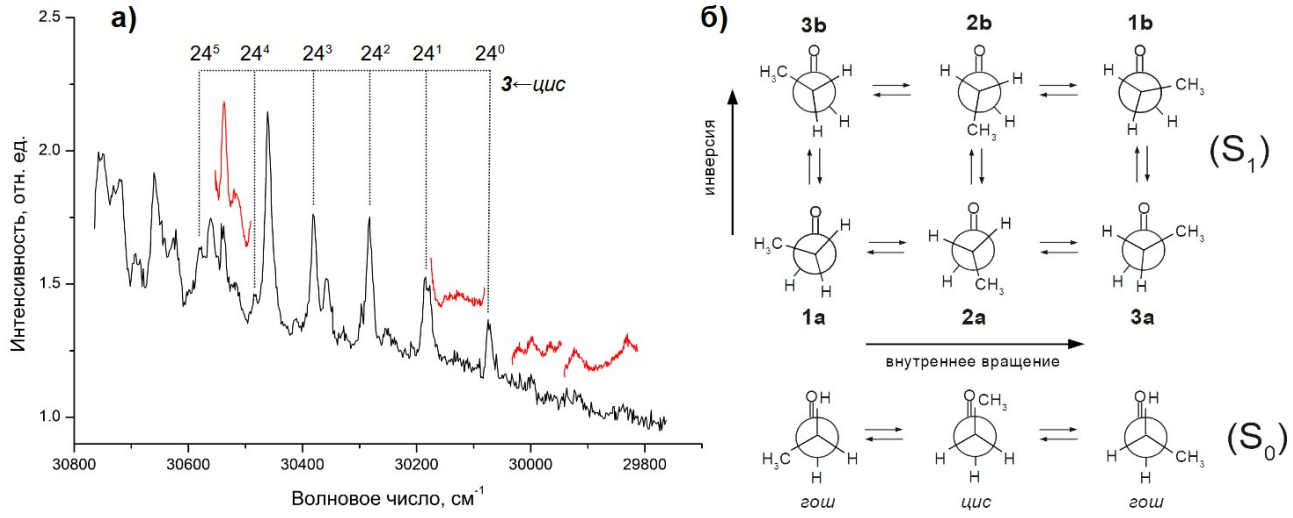

*Рисунок 3. а) Спектр возбуждения флуоресценции пропаналя-h$_1$, охлажденного в струе аргона (красным цветом выделены участки спектра, полученные с более мелким шагом съемки и увеличенным временем накопления сигнала; пунктиром обозначены некоторые полосы, отнесенные к электронному переходу **3**←цис); б) проекции Ньюмена конформеров пропаналя в S_0 и S_1 состояниях.*

К «началам» электронных переходов систем ***3***←*цис* и ***1***←*цис* пропаналя-h$_1$ были отнесены полосы 30075 см$^{-1}$ и 29997 см$^{-1}$, соответственно, к «началам» переходов систем ***3***←*цис* и ***1***←*цис* пропаналя-d$_1$ были отнесены полосы 30040 и 30115 см$^{-1}$, соответственно. Полосы, отнесенные к переходам системы ***1***←*цис*, имеют меньшую интенсивность, чем переходы ***3***←*цис*, в согласии с расчетом [3], предсказывающим, что потенциальный минимум конформера ***1*** смещен относительно потенциального минимума *цис*-конформера основного состояния в большей степени, чем потенциальный минимум третьего конформера. Интенсивности полос в прогрессиях проходят через максимум, что свидетельствует о наличии сдвига между потенциальными ямами основного и возбужденного состояний по координате внутреннего вращения.

Таким образом, «начала» электронных переходов пропаналя-h_1 и -d_1 30064 и 30099 см$^{-1}$, найденные ранее без отнесения к различным конформерам [4], могут быть отнесены к «началам» электронных переходов ***3***←*цис.*

Наибольшее число полос обоих систем отнесено к торсионному колебанию этильной группы (ν_{24}). Также в спектре нами были найдены полосы, относящиеся к деформационным колебаниям ССС (ν_{13}) и ССО (ν_{10}) фрагментов. Формы и частоты колебаний конформеров пропаналя в S_1-состоянии, найденные в спектре, приведены в табл. 1. В спектрах были обнаружены также полосы, относящиеся к инверсионным уровням энергии. В табл. 2 приведены энергии уровней инверсионного колебания системы ***1***↔***3*** конформеров.

Таблица 1. Формы и частоты (см$^{-1}$) колебаний конформеров пропаналя в S_1-состоянии.

№	Форма колебания	Конформер ***1***		Конформер ***3***	
		Эксперимент	*Ab initio* расчет [3]	Эксперимент	*Ab initio* расчет [3]
10	ССО деформационное	523	471	486	485
13	ССС деформационное	253	324	284	319
24	Торсионное	114	122	109	118

*Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные ab initio энергии уровней для потенциальной функции инверсии **1**↔**3** молекулы пропаналя-h_1 в S_1-состоянии (см$^{-1}$).*

υ′	Эксперимент	*Ab initio* расчет [3]
1±	78	91
2±	541	553
3±	723	766

Найденные энергии инверсионных уровней использовались в дальнейшем для решения обратной колебательной задачи и построения потенциальной функции инверсии ***1***↔***3*** конформеров (см. уравнение (4) на стр. 9). Экспериментальный потенциальный барьер инверсии ***1***→***3*** равен 898 см$^{-1}$ для пропаналя-h_1 и 817 см$^{-1}$ для пропаналя-d_1, соответственно (расчетное значение для пропаналя-h_1, полученное в [3], составляет 911 см$^{-1}$). Разность энергий конформеров ***1*** и ***3***, составляет 78 см$^{-1}$ (расчетное значение – 91 см$^{-1}$ [3]). Таким образом, параметры потенциальной функции инверсии, определенные по экспериментальным данным, полностью соответствуют

расчетным. Кроме того, величина угла выхода связи C–$H_{альд.}$ из плоскости CCO, найденная из экспериментальных данных (35.9° для пропаналя-h_1) практически совпадает с величиной, найденной в расчете [3] (36.1°).

В **разделе 4.2, S_1←S_0 спектры возбуждения флуоресценции и строение молекулы 2-метилпропаналя в возбужденном электронном состоянии S_1,** был проведен анализ спектров возбуждения флуоресценции 2-метилпропаналя (МПА) -h_1 и -d_1. Полученный S_1←S_0 спектр возбуждения флуоресценции МПА-h_1, охлажденного в струе аргона, представлен на рис. 4а. Ключевыми особенностями полученных спектров возбуждения флуоресценции МПА являются прогрессии, состоящие из полос с интервалом 96÷82 $см^{-1}$ для МПА-h_1 и 91÷88 $см^{-1}$ для МПА-d_1. Интенсивность первых полос (в длинноволновой части спектра) относительно мала, в то время как интенсивность следующих полос увеличивается и проходит через максимум. В длинноволновой области обоих спектров прогрессии состоят из одиночных полос с «началами» 29963 и 29990 $см^{-1}$ для МПА-h_1 и МПА-d_1, соответственно. Интервалы 96÷82 $см^{-1}$ для МПА-h_1 и 91÷88 $см^{-1}$ для МПА-d_1 могут быть отнесены к асимметричному торсионному колебанию изопропильной группы (расчетное значение — около 100 $см^{-1}$).

В спектре МПА-h_1 можно увидеть относительно интенсивную прогрессию, состоящую из пар полос с расстояниями между полосами в парах 10÷20 $см^{-1}$. Начинается данная прогрессия с пары полос 30198 и 30215 $см^{-1}$ с расстоянием между полосами 17 $см^{-1}$. В обоих спектрах были обнаружены относительно слабые, но длинные прогрессии с «началами» 30163 $см^{-1}$ и 30190 $см^{-1}$ для МПА-h_1 и МПА-d_1, соответственно. Полосы 30163 $см^{-1}$ и 30190 $см^{-1}$ первоначально были отнесены к «началам» ***1***←*гош* электронных переходов МПА-h_1 и -d_1, соответственно; полосы 30198 $см^{-1}$ и 30221 $см^{-1}$ были отнесены к «началам» ***2***←*гош* электронных переходов МПА-h_1 и -d_1; полосы 29963 $см^{-1}$ и 29990 $см^{-1}$ — к «началам» ***3***←*гош* электронных переходов МПА-h_1 и -d_1, соответственно. Интервалы 10÷20 $см^{-1}$ соответствуют расчетному значению величины инверсионного расщепления нулевого колебательного уровня для потенциальной функции ***2a***↔***2b*** инверсии молекулы МПА-h_1 (17 $см^{-1}$).

Полученные данные согласуются с данными *ab initio* квантово-химического расчета, который показал, что S_1←S_0 электронное возбуждение вызывает

значительные изменения структуры 2-метилпропаналя (МПА), похожие на изменения структуры пропаналя: пирамидализацию карбонильного фрагмента ССНО, а также вращение изопропильной группы $(CH_3)_2CH$. В результате на поверхности потенциальной энергии МПА в S_1 состоянии наблюдаются шесть минимумов, соответствующим трем парам зеркально-симметричных конформеров: ***1a*** и ***1b***, ***2a*** и ***2b***, ***3a*** и ***3b***, рис. 4б. Потенциальные минимумы конформеров ***1***, ***2*** и ***3*** (в S_1-состоянии) сдвинуты относительно потенциального минимума *гош*-конформера (в S_0-состоянии) по координате внутреннего вращения изопропильной группы φ_1 на 70°, 50° и 60°, соответственно. Таким образом, если данные расчета верны, то можно предположить, что электронный переход ***2***←*гош* будет наиболее интенсивным в спектре, переход ***3***←*гош* менее интенсивным, и переход ***1***←*гош* еще менее интенсивным.

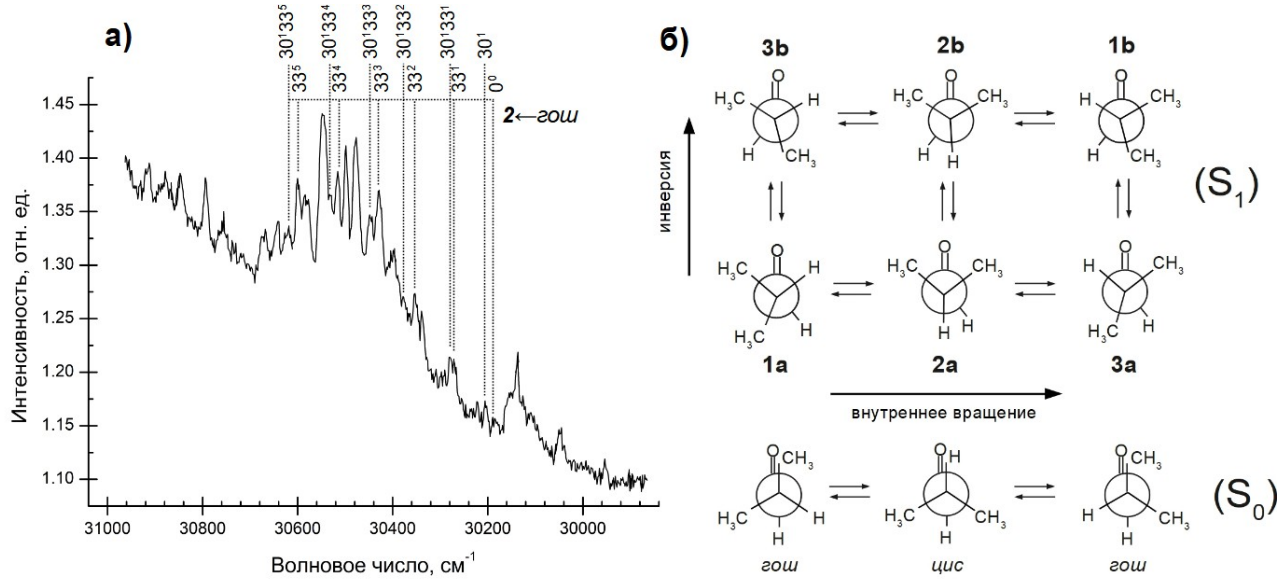

*Рисунок 4. а) Спектр возбуждения флуоресценции 2-метилпропаналя-h_1, охлажденного в струе аргона (пунктиром обозначены некоторые полосы, отнесенные к электронному переходу **2**←гош); б) проекции Ньюмена конформеров 2-метилпропаналя в S_0 и S_1 состояниях.*

В спектрах возбуждения флуоресценции МПА-h_1 и -d_1 были найдены полосы, относящиеся к инверсионным уровням энергии. В табл. 3 приведены для сравнения как экспериментальные, так и рассчитанные неэмпирически энергии инверсионных уровней. С помощью найденных в эксперименте уровней энергии методом решения обратной колебательной задачи была построена потенциальная функция инверсии ***2a***↔***2b*** конформеров. Потенциальные функции инверсии были определены для

МПА-h_1 и МПА-d_1 отдельно для того, чтобы оценить применимость одномерного приближения. Высоты потенциальных барьеров инверсии и равновесные углы выхода связи $CH_{альд.}$ из плоскости карбонильного фрагмента, найденные из этих функций, а также соответствующие рассчитанные значения приведены в табл. 4.

«Начала» переходов ***1←гош*** и ***3←гош*** являются одновременно уровнями энергии потенциальной функции ***1↔3*** инверсии. Однако, при использовании в качестве «начал» ***1←гош*** и ***3←гош*** переходов полос в области 30150-30200 $см^{-1}$ среднеквадратичное отклонение σ при расчете потенциальной функции по экспериментальным уровням энергии оказывалось слишком большим. Поэтому было сделано предположение о том, что истинные «начала» ***1←гош*** и ***3←гош*** электронных переходов сдвинуты на один или несколько квантов в более длинноволновую область спектра относительно полос 30163 $см^{-1}$ для МПА-h_1 и 30190 $см^{-1}$ для МПА-d_1. Экспериментально данные полосы не наблюдаются ввиду их малой интенсивности.

*Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные ab initio энергии уровней для потенциальной функции инверсии **2a↔2b** молекул 2-метилпропаналя-h_1 и -d_1 в S_1-состоянии.*

Инверсионный уровень	МПА-h_1		МПА-d_1	
	Эксперимент	*Ab initio* расчет	Эксперимент	*Ab initio* расчет
1	17	26	—	5
2	359	338	299	267
3	567	535	365	347
4	—	824	552	534

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные ab initio потенциальные барьеры инверсии V_{max} ($см^{-1}$), равновесные углы выхода связи $CH_{альд.}$ из плоскости карбонильного фрагмента φ_{min} (град.) и среднеквадратичные отклонения σ.

Переход	Эксперимент						*Ab initio* расчет	
	МПА-h_1			МПА-d_1				
	V_{max}	φ_{min}	σ	V_{max}	φ_{min}	σ	V_{max}	φ_{min}
1→3	510	39 (конф. ***1***)	2.851	460	39 (конф. ***1***)	3.597	420	34 (конф. ***1***)
3→1	420	–36 (конф. ***3***)	2.851	390	–37 (конф. ***3***)	3.597	390	–33 (конф. ***3***)
2→2	555	±38	0.872	540	±39	0.586	450	±34

Были рассчитаны различные потенциальные функции ***1↔3*** инверсии МПА-h_1 и МПА-d_1, с использованием «начал», сдвинутых относительно полос 30163 $см^{-1}$ и

30190 см$^{-1}$ на 1÷4 кванта торсионного колебания конформера ***1*** (92 см$^{-1}$ для МПА-h_1 и 88 см$^{-1}$ для МПА-d_1). Наилучшие результаты (наименьшее среднеквадратичное отклонение σ) были получены для «начал», сдвинутых на 3 кванта торсионного колебания. Поэтому, к «началам» ***1***←*гош* электронного перехода для МПА-h_1 и МПА-d_1 были отнесены волновые числа 29887 см$^{-1}$ и 29926 см$^{-1}$, соответственно.

В **разделе 4.3, S_1←S_0 электронно-колебательные спектры и строение молекулы циклопропанкарбальдегида в возбужденном электронном состоянии S_1,** был проведен анализ полученных спектров возбуждения флуоресценции циклопропанкарбальдегида, охлажденного в сверхзвуковой струе аргона (рис. 5а), и спектра УФ поглощения циклопропанкарбальдегида в газовой фазе при комнатной температуре (рис. 5б).

Две полосы практически одинаковой интенсивности в длинноволновой области спектра возбуждения флуоресценции — 30475 и 30511 см$^{-1}$ с интервалом 36 см$^{-1}$ были отнесены к двум компонентам (23^{0+} и 23^{0-}) инверсионного расщепления нулевого колебательного уровня конформера ***2*** циклопропанкарбальдегида в S_1-состоянии (рассчитанное значение расщепления 49 см$^{-1}$). В спектре поглощения в газовой фазе были обнаружены аналогичные полосы 30481 и 30513 см$^{-1}$, соответственно, с интервалом 32 см$^{-1}$. В спектре поглощения, в отличие от спектра возбуждения флуоресценции, интенсивности данных полос довольно сильно различаются, что может объясняться большей вероятностью безызлучательного перехода с уровня 23^{0-} по сравнению с уровнем 23^{0+}.

В длинноволновой области спектра поглощения циклопропанкарбальдегида в газовой фазе были обнаружены две пары похожих полос: 29811 и 29843 см$^{-1}$ (с интервалом 32 см$^{-1}$) и 29457 и 29497 см$^{-1}$ (с интервалом 40 см$^{-1}$). Первая пара полос была отнесена к «горячим» переходам $15_1^0 23_0^{0+}$ и $15_1^0 23_0^{0-}$ электронного перехода ***2***←*цис* (ν_{15} — частота деформационного колебания ССО). Частота деформационного колебания ССО при таком отнесении равна 670 см$^{-1}$, что точно соответствует частоте деформационного колебания в ИК-спектре циклопропанкарбальдегида для *цис*-конформера [5]. Вторая пара полос, 29457 и 29497 см$^{-1}$, была отнесена к переходам 23_1^{0+} и 23_1^{0-} электронного перехода ***2***←*цис*. Энергия уровня 23_1 составила 1020 см$^{-1}$ (значение, найденное из ИК-спектра ν''_{23} = 1018 см$^{-1}$ [5]).

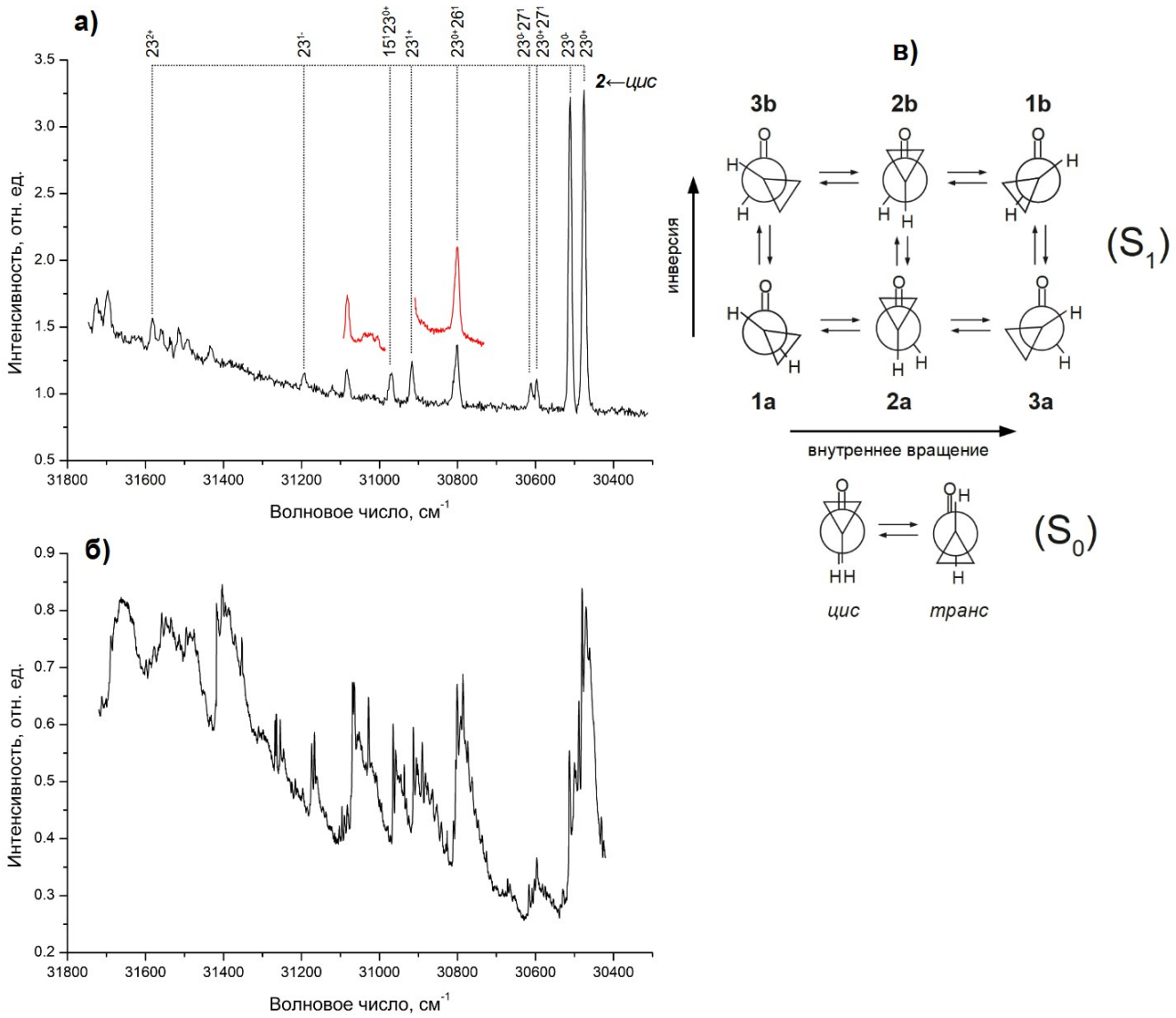

Рисунок 5. а) Спектр возбуждения флуоресценции циклопропанкарбальдегида, охлажденного в струе аргона (красным цветом выделены участки спектра, полученные с более мелким шагом съемки и увеличенным временем накопления сигнала; пунктиром обозначены некоторые полосы, отнесенные к электронному переходу ***2****←цис); б) спектр поглощения циклопропанкарбальдегида в газовой фазе при комнатной температуре; в) проекции Ньюмена конформеров циклопропанкарбальдегида в S_0 и S_1 состояниях.*

Таким образом, анализ спектров циклопропанкарбальдегида показал, что наблюдаемые в них полосы относятся к электронному переходу ***2****←цис*. Данное отнесение согласуется с результатами неэмпирического квантово-химического расчета, который показал, что, как и в случае 2-метилпропаналя, $S_1 \leftarrow S_0$ электронное возбуждение вызывает (после релаксации геометрии) значительные структурные изменения конформеров циклопропанкарбальдегида: пирамидализацию

карбонильных фрагментов ССНО и вращение циклопропильных групп. В результате на поверхности потенциальной энергии молекулы циклопропанкарбальдегида в S_1 состоянии наблюдаются шесть минимумов, соответствующих трем парам зеркально-симметричных конформеров ***1a*** и ***1b***, ***2a*** и ***2b***, ***3a*** и ***3b***, рис. 5в. Величины сдвигов потенциальных минимумов конформеров циклопропанкарбальдегида в возбужденном состоянии S_1 по координате внутреннего вращения φ_1 составляют 128° (конформер ***1***), 3° (конформер ***2***) и 117° (конформер ***3***) относительно минимума *цис*-конформера, и 52° (конформер ***1***), 177° (конформер ***2***) и 63° (конформер ***3***) относительно минимума *транс*-конформера. Поэтому, если данные расчета верны, электронный переход ***2***←*цис* будет наиболее интенсивно проявляться в экспериментальном спектре, переход ***1***←*транс* будет менее интенсивным, переход ***3***←*транс* — еще менее интенсивным, а все остальные электронно-колебательные переходы будут практически неосуществимы.

В экспериментальных спектрах были найдены некоторые фундаментальные колебательные частоты *цис*-конформера и конформера ***2*** циклопропанкарбальдегида. Также были обнаружены полосы, относящиеся к переходам на инверсионные уровни энергии. Используя экспериментальные инверсионные уровни энергии для конформера ***2***, была решена обратная задача и была получена потенциальная функция инверсии ***2a***↔***2b*** конформеров (см. уравнение (6) на стр. 9). Высота потенциального барьера, соответствующего данной функции, составляет 570 см$^{-1}$, величина равновесного угла выхода связи С-$H_{альд.}$ из плоскости ССО (φ_2) составляет ±28° (рассчитанные значения составляют 319 см$^{-1}$ и ±31°, соответственно).

В **разделе 4.4, Анализ строения и конформационной динамики молекул простейших альдегидов: формальдегида, ацетальдегида, пропаналя, 2-метилпропаналя, 2,2-диметилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в S_0 и S_1 электронных состояниях,** было проведено сравнение структурных данных различных родственных молекул: литературных — для молекул формальдегида, ацетальдегида и 2,2-диметилпропаналя, и собственных — для молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в первом синглетном возбужденном электронном состоянии (S_1). Были рассмотрены следующие структурные параметры: число и типы конформеров; энергии конформеров в возбужденном S_1-состоянии,

относительные энергии (разности энергий) конформеров; геометрические параметры; колебательные частоты; энергии торсионных и инверсионных уровней; потенциальные барьеры внутреннего вращения и инверсии. Было показано, что экспериментальные данные в целом удовлетворительно согласуются с результатами неэмпирических квантово-химических расчетов для всех исследуемых молекул альдегидов как в основном, так и в возбужденном электронном состоянии S_1.

В **разделе 4.5, Сравнительный анализ строения и конформационной динамики молекул 2-метилпропаналя, циклопропанкарбальдегида и акролеина в S_0 и S_1 электронных состояниях,** было проведено сравнение структурных данных молекул 2-метилпропаналя (МПА), циклопропанкарбальдегида (ЦПКА) и акролеина. В отличие от альдегидов с алкильными заместителями, в основном состоянии S_0 молекула циклопропанкарбальдегида существует в виде *цис*- и *транс*-, а не *цис*- и *гош*-конформеров. Такое конформационное поведение весьма характерно для молекул с сопряженными двойными связями, ближайшей из которых по структуре является молекула акролеина (пропеналь, CH_2=CH–CHO).

Учитывая различие в конформационных свойствах молекул циклопропанкарбальдегида и акролеина с одной стороны, и 2-метилпропаналя с другой стороны в основном электронном состоянии (потенциальная функция внутреннего вращения с двумя минимумами, соответствующими *цис*- и *транс*-конформерам, для циклопропанкарбальдегида и акролеина, и потенциальная функция внутреннего вращения с тремя минимумами, соответствующими *цис*- и двум *гош*-конформерам для 2-метилпропаналя) и схожесть конформационных свойств молекул циклопропанкарбальдегида и 2-метилпропаналя в S_1-состоянии (существование трех пар зеркально-симметричных конформеров для обоих молекул), было проведено сравнение геометрических параметров молекул циклопропанкарбальдегида, акролеина и 2-метилпропаналя в S_0 и S_1 состояниях. Особое внимание было уделено анализу строения наиболее близких по структуре молекул циклопропанкарбальдегида и 2-метилпропаналя.

Ранее [6] для молекул, имеющих в структуре циклопропильное кольцо и сопряженную с ним двойную связь, была предложена модель Уэлша — Хоффмана, которая объясняла некоторые экспериментальные данные, в частности,

существование *цис*- и *транс*-конформеров у молекулы циклопропанкарбальдегида (вместо *цис*- и *гош*-конформеров у 2-метилпропаналя). Данная модель предсказывала, что для молекул с циклопропильной группой и ненасыщенными заместителями (-CH=CH_2, –C≡N, -CH=O и некоторыми другими) расстояние $r(C_2C_3)$ должно быть меньше, чем $r(C_1C_2)$ и $r(C_1C_3)$, рис. 1. Рассчитанные неэмпирическим квантово-химическим методом расстояния $r(C_2C_3)$ в циклопропильных группах для *цис*- и *транс*-конформеров циклопропанкарбальдегида в S_0 состоянии действительно заметно (примерно на 0.03 Å) короче, чем расстояния $r(C_1C_2)$ и $r(C_1C_3)$. В то же время, для конформеров ***1***, ***2*** и ***3*** молекулы циклопропанкарбальдегида в S_1 состоянии вышеуказанные расстояния более близки между собой.

В табл. 5 приведены экспериментальные и рассчитанные энергии 0_0^0-переходов, а также разности энергий конформеров молекул акролеина, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида. Было отмечено, что энергия возбужденного электронного состояния акролеина значительно ниже, чем энергии возбужденного электронного состояния молекул с алкильными заместителями, а энергия возбужденного электронного состояния молекулы циклопропанкарбальдегида выше по сравнению с молекулами с алкильными заместителями.

Таблица 5. Экспериментальные и рассчитанные ab initio энергии 0_0^0-переходов E^{el} и разности энергий конформеров ΔE акролеина, 2-метилпропаналя (МПА) и циклопропанкарбальдегида (ЦПКА) в S_1 состоянии (см$^{-1}$).

Молекула	Конформер	E^{el}		ΔE	
		Эксперимент	*Ab initio* расчет	Эксперимент	*Ab initio* расчет
Акролеин [7]	*цис*	24627 [8]	24600	0 [9]	0
	транс	25861 [8]	25810	570 [9]	540
МПА	***1a***	29887	28713	0	0
	2a	30198	28908	311	195
	3a	29963	28746	76	33
ЦПКА	***1a***	—	29674	—	154
	2a	30481	29520	0	0
	3a	—	29716	—	196

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создана экспериментальная установка для получения спектров возбуждения флуоресценции молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе инертного газа, обладающая высокой чувствительностью за счет применения лазера с высокой энергией излучения (1...3 мДж в диапазоне 255...350 нм) и низкого уровня шумов. На созданной экспериментальной установке были впервые получены, а затем проанализированы $S_1 \leftarrow S_0$ спектры возбуждения флуоресценции пропаналя-h_1 и -d_1, 2-метилпропаналя-h_1 и -d_1, и циклопропанкарбальдегида, охлажденных в сверхзвуковой струе атомов аргона.

2. В результате анализа спектров возбуждения флуоресценции пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида, и спектра УФ поглощения циклопропанкарбальдегида в газовой фазе при комнатной температуре, полученного с помощью многоходовой оптической кюветы, найдены энергии возбужденных электронных состояний, отнесены фундаментальные колебательные частоты, а также найдены торсионные и инверсионные уровни энергии. Энергии возбужденных электронных состояний, экспериментально определенные с точностью не хуже 10 см$^{-1}$ и найденные как «начала» электронных $S_1 \leftarrow S_0$ переходов конформеров молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида, составляют 29997 см$^{-1}$ (***1***←*цис* переход молекулы пропаналя), 30075 см$^{-1}$ (***3***←*цис* переход молекулы пропаналя), 29887 см$^{-1}$ (***1***←*гош* переход молекулы 2-метилпропаналя), 30198 см$^{-1}$ (***2***←*гош* переход молекулы 2-метилпропаналя), 29963 см$^{-1}$ (***3***←*гош* переход молекулы 2-метилпропаналя) и 30481 см$^{-1}$ (***2***←*цис* переход молекулы циклопропанкарбальдегида).

3. По экспериментальным уровням энергии методом решения обратной колебательной задачи были построены потенциальные функции инверсии конформеров молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в S_1-состоянии. Высоты потенциальных барьеров инверсии конформеров молекул пропаналя, 2-метилпропаналя и циклопропанкарбальдегида в S_1-состоянии составляют 898 см$^{-1}$ (***1→3*** инверсия пропаналя), 510 см$^{-1}$ (***1→3*** инверсия 2-метилпропаналя), 555 см$^{-1}$ (***2a↔2b*** инверсия 2-метилпропаналя) и 570 см$^{-1}$ (***2a↔2b*** инверсия циклопропанкарбальдегида).

4. Показано, что в отличие от известного в литературе эффекта влияния циклопропильной группы на строение молекулы циклопропанкарбальдегида в основном электронном состоянии S_0, приводящему к существованию *цис*- и *транс*-конформеров, в возбужденном электронном состоянии S_1 конформационные свойства молекулы циклопропанкарбальдегида схожи с конформационными свойствами молекул пропаналя и 2-метилпропаналя (все молекулы существуют в виде трех пар зеркально-симметричных конформеров).

Цитируемая литература

1. Werner H.J. et al. Molpro - a package of *ab initio* programs: 2010.1.
2. Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. Определение потенциальных функций инверсии молекул по экспериментальным данным: современное состояние и проблемы // Журнал структурной химии. 1998. Vol. 39, № 5. P. 947–961.
3. Kudich A.V., Bataev V.A, Abramenkov A.V, Pupyshev V.I., Godunov I.A. Theoretical study of the structure of propanal in the first excited singlet and triplet electronic states: Three-dimensional model for torsional and inversion vibrations // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2003. Vol. 631, № 1–3. P. 39–51.
4. Cheatham C.M., Laane J. The jet-cooled fluorescence excitation spectra, potential energy functions, and conformations of 2-cyclopenten-1-one, propanal, and propynal in the S_1 (n,π*) electronic excited state // In proceedings of the 5th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Tokio, Japan, 1992. P. 179–182.
5. Durig J.R., Shen S. Conformational studies of cyclopropane carboxaldehydehyde from temperature-dependent FT-IR spectra of xenon solutions // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2000. Vol. 56, № 13. P. 2545–2561.
6. Wurrey C.I., De Witt J.E., Kalasinsky V.F. Vibrational spectra and conformational analysis of substitute three membered ring compounds // Vibrational Spectra and Structure / ed. Durig J.R. 1983.
7. Bokareva O.S., Bataev V.A., Pupyshev V.I., Godunov I.A. Structure and dynamics of acrolein in lowest excited ^{1,3}(n, π*) electronic states: The quantum-chemical study // Int. J. Quantum Chem. 2008. Vol. 108, № 14. P. 2719–2731.
8. Osborne G.A., Ramsay D.A. Near ultraviolet absorption spectra of *cis* and *trans* acrolein and acrolein-d_1 // Can. J. Phys. 1973. Vol. 51, № 11. P. 1170–1175.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.04:

1. Godunov I.A., Yakovlev N.N., **Terentiev R.V.**, Maslov D.V., Abramenkov A.V. The $S_1 \leftarrow S_0$ fluorescence excitation spectrum and structure of propanal in the S_1 excited electronic state // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18, № 22, P. 15244-15250. (Импакт-фактор WoS 2016 **4.123**);

2. Godunov I.A., Yakovlev N.N., **Terentiev R.V.**, Maslov D.V., Bataev V.A., Abramenkov A.V. $S_1 \leftarrow S_0$ vibronic spectra and structure of cyclopropanecarboxaldehyde molecule in the S_1 lowest excited singlet electronic state // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2016. Vol. 184., P. 341-352. (Импакт-фактор WoS 2016 **2.580**);

3. Godunov I.A., **Terentiev R.V.**, Maslov D.V., Yakovlev N.N., Bataev V.A., Abramenkov A.V. The structure of 2-methylpropanal molecule in the S_1 lowest excited singlet electronic state: theoretical and experimental studies // Structural Chemistry. 2019. Vol. 30, № 2. P. 529–544. (Импакт-фактор WoS 2019 **2.081**).

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций:

4. Godunov I.A., Maslov D.V., **Terentyev R.V.**, Yakovlev N.N. Fluorescence excitation spectrum and structure of jet-cooled cyclopropanecarboxaldehyde (*c*-C_3H_5CHO) in S_1 excited electronic state // в сборнике XVII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2012: Abstracts of Reports. - Tomsk: Institute of Atmospheric Optics SB RAS, 2012, Типография ИОА СО РАН Томск, С. 28-28;

5. **Terentiev R.V.**, Maslov D.V., Yakovlev N.N., Bataev V.A., Godunov I.A. Fluorescence excitation spectrum and excited state dynamics of jet-cooled propanal // в сборнике Stereodynamics 2014, Polytechnic University Publishing House, Saint Petersburg, 2014. C 85-85;

6. **Terentiev R.V.**, Godunov I.A., Yakovlev N.N., Maslov D.V., Bataev V.A., Abramenkov A.V. $S_1 \leftarrow S_0$ gas-phase absorption and fluorescence excitation spectra and structure of cyclopropanecarboxaldehyde in the S_1 lowest excited singlet electronic state // в сборнике International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and

Surfaces (MPS 2016). M.V. Lomonosov Moscow State University. Moscow, Russian Federation, 2016. Book of Abstracts, KDU, University Book, Moscow, 2016. C. 102-102;
7. **Терентьев Р.В.**, Годунов И.А., Маслов Д.В., Яковлев Н.Н., Батаев В.А., Абраменков А.В. Спектр возбуждения флуоресценции и строение молекулы 2-метилпропаналя в S_1 возбужденном электронном состоянии // в сборнике VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул. Сборник тезисов, АО «Информатика», 2018. С. 79-79;
8. **Terentiev R.V.**, Maslov D.V., Yakovlev N.N., Bataev V.A., Godunov I.A. Fluorescence excitation spectra and structure of simple aldehydes in the S_1 excited electronic state // в сборнике XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2019: Abstracts of Reports, Publishing House of IAO SB RAS. Tomsk, 2019. P. 75-75.

Для заметок