

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

- 3 **Электронные спектры поглощения комплексов органических соединений с вырожденными по энергии молекулярными орбиталями**
Кривулько К.Ф., Клищенко А.П.
- 9 **Определение эффективного излучающего объема в эмиссионной спектроскопии протяженной среды**
Шепеленко А.А.

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ТЕХНИКА

- 13 **Титан-сапфировый лазер, накачиваемый излучением второй гармоники неодимового лазера с продольной диодной накачкой**
Рябцев Г.И., Богданович М.В., Енжиевский А.И., Тепляшин Л.Л., Рябцев А.Г., Щемелев М.А., Пожидаев А.В., Кондратюк Н.В.

РАСЧЕТ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- 18 **Способ измерения деформаций волнового фронта до $\lambda/8$, вносимых афокальной системой большой апертуры**
Гаврилов Д.С., Какшин А.Г., Лобода Е.А.

ИКОНИКА – НАУКА ОБ ИЗОБРАЖЕНИИ

- 25 **Оптимальное оценивание положения центрированных в нуле гауссовских импульсных помех на изображениях**
Самойлин Е.А.
- 34 **Методика разработки математических моделей автоматических бортовых оптико-электронных систем**
Беляков Ю.М., Карпов А.И., Кренев В.А., Молин Д.А.

ГОЛОГРАФИЯ

- 40 **Применение цифровой голографической микроскопии для исследования тонких прозрачных пленок**
Тишко Д.Н., Тишко Т.В., Титарь В.П.

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 44 Метрологические вопросы измерения температуры поверхностей бесконтактным методом ИК пирометрии**
Галанов Е.К., Филатов М.К.
- 48 Сравнительный анализ стабильности нерасстраиваемых сканеров**
Гебгарт А.Я.
- 54 Новые светорассеивающие ситаллы СОО-У6 и СОО-И8**
Дымшиц О.С., Жилин А.А., Парфинский В.А., Полушкин А.Ю., Шашкин А.В.
- 57 Коррекция спектральных характеристик отрезающих фильтров**
Котликов Е.Н., Тропин А.Н.
- 60 Критерий устойчивости спектральных характеристик многослойных интерференционных покрытий**
Котликов Е.Н., Тропин А.Н.
- 65 Исследование ориентационного порядка молекулярных цепей полистирола в поверхностных слоях тонких пленок методом наклонного поляризованного луча**
Грищенко А.Е., Михайлова Н.А., Кононов А.И., Рудакова Т.В., Мельников А.Б.

ИНФОРМАЦИЯ

- 69 Коллективная монография “Оптика наноструктур”**
- 70 Монография “Оптические методы визуализации газовых потоков”**
- 71 Монография “Выдающиеся русские ученые М.В. Ломоносов, Д.С. Рождественский, С.И. Вавилов и научная школа Государственного оптического института”**
- 72 Монография “Методы обеспечения термостабильности космического телескопа – солнечного лимбографа”**

ПРИЛОЖЕНИЕ

“Успехи оптики”. Перевод избранных статей из журнала Optics & Photonics News (OSA)

Сдано в набор 16.12.08. Подписано в печать 00.00.09. Формат бумаги 60×84/8.

Бумага офсетная № 1. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Заказ № 00. Отпечатано в ООО «ЦТТ». Тираж 300 экз. Цена подписная.

Адрес типографии: 199034, Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 16.

Качество графических материалов соответствует представленным оригиналам.

Научный редактор **О.Н. Кононова**

Корректор **Э.А. Рождественская**

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 539.196.3: 535.343.32

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫРОЖДЕННЫМИ ПО ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОРБИТАЛЯМИ

© 2009 г. К. Ф. Кривулько, канд. физ.-мат. наук; А. П. Клищенко, доктор физ.-мат. наук

Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия

E-mail: kf_kriv@mail.ru

В представленной работе анализируются результаты расчетов электронных спектров производных фталимида, 9-цианантрацена по методу модифицированной ω -техники. Особое внимание уделено молекулярным комплексам, в энергетических спектрах которых присутствуют молекулярные орбитали с близкими по значению энергиями, а именно: сольваты производных фталимида в этил- и бутилацетате, ван-дер-ваальсовский комплекс 9-цианантрацена с хлороформом. Для интерпретации полученных закономерностей используется теория возмущенных молекулярных орбиталей. Показано, что межэлектронное отталкивание между π -электронами молекулярного комплекса (с вырожденными по энергии молекулярными орбиталями) носит определяющий характер в формировании специфической составляющей спектрального сдвига.

Коды OCIS: 020.3690.

Поступила в редакцию 16.10.2008.

Теория функций универсального взаимодействия утверждает [1, 2], что спектральный сдвиг $\Delta\nu$ при переходе молекулы красителя из свободного состояния (вакуума) в молекулярный комплекс (МК) является линейной комбинацией поляризуемости α и квадрата дипольного момента d молекул растворителя (молекул лиганда в ван-дер-ваальсовском комплексе (ВдВК))

$$\Delta\nu = C_1 d^2 + C_2 \alpha, \quad (1)$$

где C_1 , C_2 – константы, характерные для молекул красителя. Наличие в МК специфических взаимодействий будет приводить к зависимости сольватохромного смещения от резонансных интегралов (РИ) всех межмолекулярных $\delta = (\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n)$ и внутримолекулярных $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_m)$ водородных связей (ВС) в МК [3]

$$\Delta\nu = C_1(\delta, \sigma) d^2 + C_2(\delta, \sigma) \alpha. \quad (2)$$

Из этого следует, что если сравнивать сольватохромное смещение для красителя в различных, но принадлежащих одному гомологическому ряду растворителях, характеризующихся одинаковыми значениями параметров δ и σ , то спектральный сдвиг будет больше для растворителя с большими значениями параметров α и d , как это было бы в отсутствие в растворах специфических взаимодействий. Как показано в табл. 1, это не всегда так.

Используя метод модифицированной ω -техники [3, 4, 6], а также функциональный (нелинейный) ме-

тод наименьших квадратов [7, 8] был произведен расчет электронных спектров 3-аминофталимида (ЗАФ), 3-диметиламинофталимида (ЗДМАФ), 4-аминофталимида (4АФ), 9-цианантрацена (9ЦА) в составе различных МК. Анализируя экспериментальные данные производных фталимида в различных растворителях, можно обнаружить кажущееся противоречие, связанное с тем, что для бутил- и этилацетата с ростом показателя преломления растворителя (поляризуемости) и дипольного момента его молекул спектральный сдвиг $\Delta\nu$ уменьшается (табл. 1). Спектральные сдвиги в указанных растворителях разнятся в зависимости от красителя от 0 в ЗДМАФ до 300 см^{-1} в ЗАФ.

Как бутил-, так и этилацетат обладают одинаковыми π -электронными системами, состоящими из одной карбонильной группы и гидроксильного атома кислорода (рис. 1).

Как показывает расчет по ω -технике со стандартным набором Стрейтвизеровских параметров [9], энергетический спектр молекулы ацетата характеризуется следующим набором корней характеристического уравнения его эффективного одноэлектронного гамильтониана (ЭОГ) [10]:

$$\{1,1; 2,0; -1,3\}.$$

В абсолютном большинстве случаев можно соотнести волновые функции молекулярных орбиталей (МО) по их максимальным коэффициентам в разложении по атомным орбиталям (АО) с атомами

Таблица 1. Сдвиг частоты 0–0-перехода в спектрах производных фталимида в различных растворителях

Растворитель	$d, \text{Д}$	$f(n_s^2)$	δ/β_0	3АФ		4АФ		3ДМАФ	
				σ/β_0	$\Delta\nu_{i,p^2}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{i,p^2}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{i,p^2}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{i,p^2}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{i,p^2}, \text{см}^{-1}$
CCl_4	0	0,215	—	0,15	—1560	—1560	—1500	—2200	—1300
Бензол	0	0,228	—	0,15	—1650	—1650	—1700	—2600	—1370
Диоксан	0,450	0,203	0,15	0,10	—1490	—1950	—1800	—2900	—1320
Этилацетат	1,81	0,185	0,15	0,10	—1360	—1980	—2100	—3500	—1530
Бутилацетат	1,84	0,193	0,15	0,10	—1430	—1930	—1800	—3300	—1590
Ацетон	2,70	0,180	0,20	0,10	—1290	—2060	—2000	—3500	—1770
Пиридин	2,37	0,230	0,20	0,10	—1780	—2360	—2300	—4300	—2030
$\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	4,05	0,221	0,20	0,10	—	—2470	—2680	—	—
H_2O	1,77	0,171	0,20	0,06	—1240	—2110	—2100	—4000	—1450
CH_3OH	1,71	0,169	0,20	0,06	—1220	—2130	—2300	—4100	—1420
Глицерин	2,56	0,218	0,20	0,06	—1670	—2570	—2500	—4500	—2110

Примечание: d – дипольный момент молекул растворителя [2], $f(N_s^2) = (N_s^2 - 1)/(2N_s^2 + 1)$ – функция показателя преломления растворителя (функция Онгагера–Лондона) [2], δ , σ – значения РИ в единицах стандартного РИ β_0 (для связи C–C в бензоле) для МВС и ВВС в сольватах [3, 4], $\Delta\nu_{i,p^2}$ – расчетный сдвиг спектра, обусловленный универсальными взаимодействиями [3, 4], $\Delta\nu_i$ – расчетный сдвиг спектра для рассматриваемого растворителя [3, 4], $\Delta\nu_e$ – экспериментальный сдвиг спектра [5].



Рис. 1. π -сопряженная система молекул бутил- и этилацетата.

молекулы (приближение линейной комбинации АО [11]). Так, приведенные две связывающие МО соответствуют атомам кислорода карбонильной и гидроксильной группы соответственно. Единственная разрыхляющая орбиталь в энергетическом спектре молекулы ацетата соответствует атому углерода¹.

Для рассматриваемых производных фталимида в вакууме энергия высшей заполненной связывающей МО Φ_0 характеризуется значением корня характеристического уравнения $x_0 \approx 0,80$, а энергия низшей разрыхляющей МО Φ_1 , на которую переходит π -электрон с Φ_0 при 0–0-переходе [9], $x_1 \approx -0,25$ [3].

При образовании ВС между молекулой ацетата и молекулой фталимида происходит объединение указанных молекул в одну “супермолекулу” [12, 13], энергетический спектр которой, в первом приближении, будет характеризоваться объединенным набором корней характеристических уравнений составляющих ее молекул.

При прочих равных условиях энергия межэлектронного отталкивания между электронами МО будет тем больше, чем ближе энергия этих орбиталей. Более того, наибольшее возмущение на энергетический спектр молекулы красителя будет оказывать МО, соответствующая атому молекулы растворителя, который участвует в образовании межмолекулярной ВС (МВС).

Применительно к сольватам производных фталимида это означает, что МВС с карбонильным атомом кислорода в роли протоноакцептора оказывает на энергию высшей связывающей МО красителя большее воздействие, чем если бы протоноакцептором был гидроксильный атом кислорода молекулы ацетата. Причем значения РИ для обоих типов МВС одинаковы.

Для математической интерпретации обсуждаемых закономерностей применялась теория возмущенных молекулярных орбиталей Дьюара (ВМО) [11, 14]

¹ Связывающие МО характеризуются значениями корня характеристического уравнения ЭОГ $x > 0$, разрыхляющие – $x < 0$ [10].

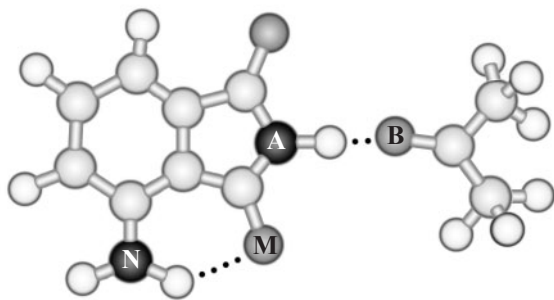


Рис. 2. ВдВК 3АФ + CO(CH₃)₂ с молекулой ацетона на имидной группе.

в рамках формализма модифицированной ω -техники. В качестве наглядной схемы рассматривались ВдВК 3АФ + CO(CH₃)₂ с МВС на имидной группе (рис. 2)².

Введем следующие обозначения для волновых функций АО, МО и энергий МО невозмущенных молекул красителя и лиганда:

Φ_μ – μ -я МО в молекуле красителя, Ψ_ρ – ρ -я МО в молекуле лиганда, ϕ_i – i -я АО в молекуле красителя, ψ_u – u -я АО в молекуле лиганда, E_μ – энергия МО Φ_μ , F_ρ – энергия МО Ψ_ρ .

В приближении линейной комбинации АО

$$\Phi_\mu = \sum_i a_{\mu i} \phi_i, \quad (3)$$

$$\Psi_\rho = \sum_u b_{\rho u} \psi_u. \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \delta E_\mu^{\text{II}} &= \sum_\rho \left(\int \Phi_\mu P \Psi_\rho d\tau \right)^2 / (E_\mu - F_\rho) + \sum_{v \neq \mu} \left(\int \Phi_\mu P \Phi_v d\tau \right)^2 / (E_\mu - E_v) = \\ &= \sum_\rho (a_{\mu A} b_{\rho B} \delta)^2 / (E_\mu - F_\rho) + \sum_{v \neq \mu} \left((a_{\mu N} a_{v M} + a_{\mu M} a_{v N}) \sigma + a_{\mu A} a_{v A} \Delta \alpha_{\mu, A} \right)^2 / (E_\mu - E_v), \end{aligned} \quad (13)$$

где δE_μ^{I} , δE_μ^{II} – возмущения энергетического спектра молекулы красителя в I и II порядке соответственно. Таким образом, полная величина возму-

За невозмущенную систему принималась гипотетическая молекула 3АФ, в которой отсутствует внутримолекулярная ВС (ВВС) $N-H \dots M$ [15] (рис. 2). Обозначим через P оператор возмущения, обусловленный тремя причинами: наличием ВВС $N-H \dots M$, МВС $A-H \dots B$, ван-дер-ваальсовым взаимодействием между ионом A и молекулой лиганда (контактная модель взаимодействия) [4, 6].

Таким образом, матричные элементы оператора возмущения будут определяться соотношениями

$$\int \phi_i P \phi_j d\tau = 0, \text{ если } i \neq j \text{ и } \begin{cases} i \neq M; N \\ j \neq N; M \end{cases}, \quad (5)$$

$$\int \psi_u P \psi_v d\tau = 0 \text{ для любых } u \text{ и } v, \quad (6)$$

$$\int \phi_N P \phi_M d\tau = \int \phi_M P \phi_N d\tau = \sigma, \quad (7)$$

$$\int \phi_i P \phi_i d\tau = 0 \text{ при } i \neq A, \quad (8)$$

$$\int \phi_A P \phi_A d\tau = \Delta \alpha_{\mu, A}, \quad (9)$$

$$\int \phi_i P \psi_u d\tau = 0 \text{ для } i \neq A, u \neq B, \quad (10)$$

$$\int \phi_A P \psi_B d\tau = \delta, \quad (11)$$

где σ , δ – значения РИ для ВВС и МВС соответственно, $\Delta \alpha_{\mu, A}$ – изменение кулоновского интеграла атома A , обусловленное ван-дер-ваальсовым взаимодействием с молекулой лиганда. Из представленных соотношений следует, что

$$\delta E_\mu^{\text{I}} = \int \Phi_\mu P \Phi_\mu d\tau = 2 a_{\mu N} a_{\mu M} \sigma + a_{\mu A}^2 \Delta \alpha_{\mu, A}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \delta E_\mu &= 2 a_{\mu N} a_{\mu M} \sigma + a_{\mu A}^2 \Delta \alpha_{\mu, A} + \sum_\rho (a_{\mu A} b_{\rho B} \delta)^2 / (E_\mu - F_\rho) + \\ &+ \sum_{v \neq \mu} \left((a_{\mu N} a_{v M} + a_{\mu M} a_{v N}) \sigma + a_{\mu A} a_{v A} \Delta \alpha_{\mu, A} \right)^2 / (E_\mu - E_v). \end{aligned} \quad (14)$$

² Для обозначения ВдВК будем использовать символ $A + B$, где A – аббревиатура названия молекулы красителя, B – химическая формула молекулы лиганда.

Пусть Φ_0 – высшая связывающая МО молекулы красителя с энергией E_0 и Φ_1 – низшая разрыхляющая МО с энергией E_1 . Тогда величина Δv запишется в виде

$$\Delta v = \delta E_1 - \delta E_0. \quad (15)$$

Здесь и далее под универсальной составляющей спектрального сдвига Δv_U будем понимать составляющую Δv , обусловленную ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями молекулы красителя с молекулами растворителя (лиганда), под специфической Δv_S – составляющую Δv , обусловленную перекрыванием электронных оболочек взаимодействующих атомов молекул красителя и растворителя (лиганда). При этом будем различать Δv_{S1} – специфическую составляющую спектрального сдвига, обусловленную наличием ВВС, и специфическую составляющую спектрального сдвига, обусловленную наличием МВС – Δv_{S2} . Непосредственно из выражения (14) следует, что возможность разделения полного спектрального сдвига Δv на составляющие имеет приближенный характер. Для Δv_U , Δv_{S1} в первом порядке теории возмущений и Δv_{S2} во втором, запишем

$$\Delta v_U = a_{1A}^2 \Delta \alpha_{1A} - a_{0A}^2 \Delta \alpha_{0A}, \quad (16)$$

$$\Delta v_{S1} = 2(a_{1N}a_{1M} - a_{0N}a_{0M})\sigma, \quad (17)$$

$$\Delta v_{S2} = \sum_p \frac{(a_{1A}b_{pB}\delta)^2}{E_1 - F_p} - \sum_p \frac{(a_{0A}b_{pB}\delta)^2}{E_0 - F_p}. \quad (18)$$

Из соотношений (16)–(18), в частности, следует:

– влияние МВС на энергетический спектр молекулы красителя является возмущением второго порядка, в отличие от универсальных взаимодействий и ВВС, вносящих поправки на положение МО уже в первом порядке теории возмущений;

– спектральный сдвиг Δv_{S2} существенным образом зависит как от энергии МО молекулы красителя, между которыми осуществляется электронный переход, так и от энергетического спектра молекулы лиганда, в частности, от того, существуют ли в энергетическом спектре молекулы лиганда МО с энергиями, близкими к E_0 , E_1 . Чем ближе энергия F_p одной из МО молекулы лиганда к энергии E_0 (или E_1), тем больше будет межэлектронное отталкивание между электронами рассматриваемых уровней, а, следовательно, и возмущение δE_0 (или δE_1). Возмущение будет наибольшим в том случае, если МО молекулы лиганда с энергией $F_p \approx E_0$ (или $F_p \approx E_1$) соответствует атому, участвующему в образовании МВС с молекулой красителя, что обусловлено наличием амплитуды вероятности b_{pB} в соотношении (18).

Расчет с использованием соотношения (18) гипотетического комплекса 3АФ, образующего три МВС с тремя молекулами ацетата, в которых в роли протонакцептора выступает атом кислорода карбонильной группы, показал, что $\Delta v_{S2} \approx -415 \text{ см}^{-1}$ в отличие от аналогичной молекулярной системы, в

которой в роли протонакцептора выступает атом кислорода гидроксильной группы, для которой $\Delta v_{S2} \approx -265 \text{ см}^{-1}$. Проведенные вычисления по методу модифицированной ω -техники, а также теории ВМО, в предположении моделей сольватов, в которых молекула красителя (4АФ, 3ДМАФ, 3АФ) образует МВС с молекулами бутилацетата на гидроксильном атоме кислорода, а с молекулами этилацетата – на карбонильном, позволяют объяснить вышеупомянутое противоречие (табл. 1).

Определенный интерес представляют результаты расчетов ВдВК 9ЦА + CCl_4 , 9ЦА + CHCl_3 , 9ЦА + CH_2Cl_2 . Расчет показывает, что при учете лишь универсальных взаимодействий сдвиги в указанных комплексах должны монотонно расти с ростом дипольных моментов молекул лигандов. Но из экспериментальных данных (табл. 2), следует, что средний спектральный сдвиг в хлороформе превосходит аналогичный в более полярном дихлорметане на 100 см^{-1} . Причиной столь существенных отличий является, по-видимому, тот факт, что хлороформ в отличие от CCl_4 и CH_2Cl_2 является слабым амфипротонным растворителем (энтальпия образования ВС с участием хлороформа не превосходит 4–6 кДж/моль) [18].

Образование молекулой хлороформа слабой МВС на циановой группе приводит к тому, что ВдВК 9ЦА + CHCl_3 можно рассматривать как одну “супер-молекулу”.

Для 9ЦА в вакууме энергия высшей заполненной связывающей МО Φ_0 характеризуется корнем характеристического уравнения $x_0 \approx 0,41$, а низшей разрыхляющей $\Phi_1 - x_1 \approx -0,32$. Энергетические спектры молекул хлороформа и воды в π -приближении представлены АО $2p_z$ электронов атомов углерода и кислорода со значениями корней $y_0 = 0,45$ и $y_0 = 2,00$ соответственно [9]. Несмотря на то, что величина РИ МВС в ВдВК 9ЦА + H_2O вдвое превосходит аналогичный параметр для комплекса 9ЦА + CHCl_3 (см. табл. 2, приложение (19)–(24)) межэлектронное отталкивание между электронами близких по энергии высшей связывающей МО 9ЦА и АО хлороформа приводит к тому, что величина Δv_{S2} для комплекса 9ЦА + CHCl_3 на порядок больше, чем для комплекса 9ЦА + H_2O . Данный факт подтверждается расчетами на ЭВМ с использованием модифицированной ω -техники (табл. 2) и теории ВМО (см. приложение).

В нулевом приближении энергетический спектр молекулы всецело определяется параметрами Стрэйтвизера h ее атомов, участвующих в сопряжении. По определению параметр h является линейной функцией электроотрицательности атома по шкале Полинга [19]. Вследствие чего δE_0 , δE_1 (как и Δv_{S2}) зависят от электроотрицательности атома молекулы

Таблица 2. Сдвиг частоты 0–0-перехода 9ЦА в различных МК [16, 17]

Наименование МК	d , Д	$f(n_s^2)$	δ/β_0	$\Delta\nu_p$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{t,v}$, см ⁻¹	$\Delta\nu_e$, см ⁻¹
P.9ЦА + SO(CH ₃) ₂	4,05	0,221	—	-1490	-1490	-1500
P.9ЦА + C ₆ H ₆	0	0,228	—	-1260	-1260	-1270
P.9ЦА + CO(CH ₃) ₂	2,70	0,180	—	-1160	-1160	-1160
P.9ЦА + CH ₃ CN	3,54	0,175	—	-1180	-1180	-1120
P.9ЦА + CH ₃ OH	1,71	0,169	0,10	-1130	-1130	-1090
P.9ЦА + CH ₂ Cl ₂	1,56	0,203	—	-1310	-1310	-1250
P.9ЦА + CHCl ₃	1,14	0,211	—	-1300	-1300	-1290
P.9ЦА + CS ₂	0	0,262	—	-1430	-1430	-1560
9ЦА + H ₂ O	1,77	0,171	0,10	-281	-276	-284
9ЦА + CH ₃ OH	1,71	0,169	0,10	-279	-274	-316
9ЦА + C ₂ H ₅ OH	1,74	0,181	0,10	-289	-284	-315, -322
9ЦА + CCl ₄	0	0,215	—	-279	-279	-238, -273,
9ЦА + CH ₂ Cl ₂	1,56	0,203	—	-297	-297	-242, -259, -296, -313
9ЦА + CHCl ₃	1,14	0,211	0,05	-376	-297	-345, -379, -395
9ЦА + CH ₃ CN	3,54	0,175	—	-304	-304	-318, -340, -362

Примечание: для обозначения растворов 9ЦА здесь использовались символы P.9ЦА+В, где В – химическая формула молекулы растворителя.

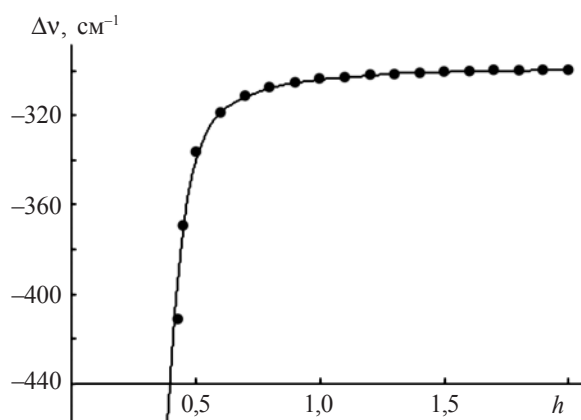


Рис. 3. Зависимость спектрального сдвига 0–0-перехода $\Delta\nu$ от параметра h (электроотрицательности) атома С молекулы CHCl₃ в ВдВК 9ЦА + CHCl₃.

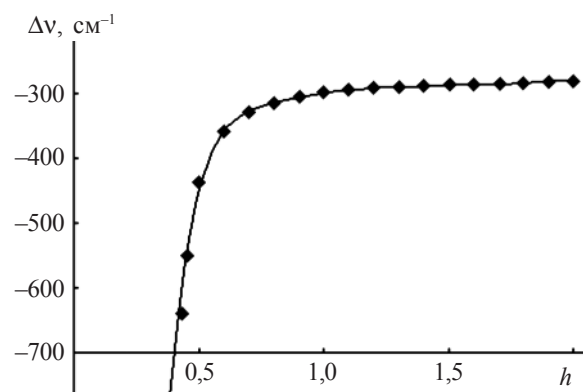


Рис. 4. Зависимость спектрального сдвига 0–0-перехода $\Delta\nu$ от параметра h (электроотрицательности) атома О молекулы H₂O в ВдВК 9ЦА + H₂O.

красителя X_A и лиганда X_B , участвующих в образовании МВС, даже в том случае, если величина РИ МВС, зависящая, в частности, от величин X_A и X_B , остается неизменной.

С использованием метода модифицированной ω -техники были получены графики зависимости расчетных значений полного спектрального сдвига $\Delta\nu$ от параметра Стрейтвизера h атомов доноров протона в комплексах 9ЦА + H₂O и 9ЦА + CHCl₃ (рис. 3, 4). Приведенные графики подтверждают определяющее влияние межэлектронного отталкивания между π -электронами в “супермолекуле” на величину $\Delta\nu_{s2}$ при переходе молекулы красителя из свободного состояния в МК в случае наличия в энергетических спектрах молекул красителя и лиганда (растворителя), близких по энергии МО, по сравнению с вкладом, обусловленным частично ковалентным характером ВС.

Приложение

ВдВК 9ЦА + CHCl₃ (одна МВС на циановой группе)³:

$$\begin{aligned} \delta E_0 &= (a_{0A}^2 \delta^2) / [\beta(x_0 - y_0)] = \\ &= (0,344)^2 (0,05\beta)^2 / [\beta(0,405 - 0,450)] \approx \\ &\approx -6,57 \times 10^{-3} \beta \approx 156 \text{ см}^{-1}, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \delta E_1 &= (a_{1A}^2 \delta^2) / (\beta(x_1 - y_0)) = \\ &= (0,345)^2 (0,05\beta)^2 / [\beta(-0,321 - 0,450)] \approx \\ &\approx -3,85 \times 10^{-4} \beta \approx 9 \text{ см}^{-1}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\Delta\nu_{S2} \approx \delta E_1 - \delta E_0 = -147 \text{ см}^{-1}. \quad (21)$$

ВДВК 9ЦА+Н₂O (одна МВС на циангруппе)³:

$$\begin{aligned} \delta E_0 &= (a_{0A}^2 \delta^2) / [\beta(x_0 - y_0)] = \\ &= (0,344)^2 (0,10\beta)^2 / [\beta(0,405 - 2,00)] \approx \\ &\approx -7,42 \times 10^{-4} \beta \approx 18 \text{ см}^{-1}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \delta E_1 &= (a_{1A}^2 \delta^2) / [\beta(x_1 - y_0)] = \\ &= (0,345)^2 (0,10\beta)^2 / [\beta(-0,321 - 2,00)] \approx \\ &\approx -5,13 \times 10^{-4} \beta \approx 12 \text{ см}^{-1}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\Delta\nu_{S2} \approx \delta E_1 - \delta E_0 = -6 \text{ см}^{-1}. \quad (24)$$

В приведенных соотношениях $\beta = -23\,800 \text{ см}^{-1}$.

Представленные в работе исследования были проведены при поддержке *WORLD FEDERATION OF SCIENTISTS* (WFS).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахшиев Н.Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий (процессы сольватации и комплексообразования). СПб.: изд-во СПбГУ, 2005. 500 с.
2. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. Пер. с англ. / Под. ред. Петросьяна В.С. М.: Мир, 1991. 763 с.
3. Кривулько К.Ф., Клищенко А.П. Расчет электронных спектров межмолекулярных комплексов 3-аминофталимида по модифицированному методу молекулярных орбиталей Хюккеля // Журн. приклад. спектр. 2006. Т. 73. № 6. С. 735–740.
4. Кривулько К.Ф., Клищенко А.П. Учет влияния универсальных взаимодействий и водородных связей в рамках теории молекулярных орбиталей Хюккеля // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 9. С. 1292–1295.
5. Бахшиев Н.Г. Универсальные межмолекулярные взаимодействия и их влияние на положение электронных спектров молекул в двухкомпонентных растворах. II. Производные фталимида (жидкие растворы) // Опт. и спектр. 1962. Т. 12. В. 3. С. 350–358.
6. Кривулько К.Ф., Клищенко А.П. Учет универсальных межмолекулярных взаимодействий методом молекулярных орбиталей Хюккеля // Журн. приклад. спектр. 2006. Т. 73. № 5. С. 666–669.
7. Кривулько К.Ф. Применение метода наименьших квадратов к описанию спектров поглощения производных фталимида // Тез. докл. XIV респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов “ФКС- XIV”. Гродно, 2006. С. 206–209.
8. Кривулько К.Ф., Сосновский С.Л., Клищенко А.П., Зорин В.П., Гийма Ф.П., Бездетная Л.Н. Квантово-химическое описание структуры молекулярных комплексов соединений тетрапиррольного типа // “Оптика – XXI век”: тр. IV Междунар. конф. “ФПО-2006”. СПб., 2006. С. 14–17.
9. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. Пер. с англ. / Под. ред. Дяткиной М.Е. М.: Мир, 1965. 436 с.
10. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. В 2 т. Пер. с англ. / Под. ред. Сигала Дж. [и др.]. М.: Мир, 1980. Т. 1. 327 с.
11. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ. / Под. ред. Дяткиной М.Е. М.: Мир, 1972. 590 с.
12. Freitas L.C.G., Longo R.L., Simas A.M. Reaction-field-supermolecule approach to calculation of solvent effects // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 189–193.
13. Burton R.E., Daly L. Molecular orbital studies of ion hydration. Part 1. – Lithium, beryllium, sodium, and magnesium ions // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. № 7. P. 1281–1288.
14. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ. / Под. ред. Яновской. Л.А. М.: Мир, 1977. 696 с.
15. Chen Y., Topp M.R. Infrared-optical double-resonance measurements of hydrogen-bonding interactions in clusters involving aminophthalimides // J. Chem. Phys. 2002. V. 283. № 1/2. P. 249–268.
16. Гулис И.М., Комяк А.И., Саечников К.А. Фотофизика вандер-ваальсовых комплексов сложных молекул в сверхзвуковой струе // Журн. приклад. спектр. 1995. Т. 62. № 6. С. 140–145.
17. Бахшиев Н.Г. Локальные нелинейные диполь-дипольные взаимодействия и вибронные спектры ван-дер-ваальсовых комплексов 9-цианантрацена в сверхзвуковой струе // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. В. 2. С. 371–376.
18. Пиментел Дж. Водородная связь. Пер. с англ. / Под. ред. В.М. Чулановского В.М. М.: Мир, 1964. 462 с.
19. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / Под. ред. Стромберга А.Г. М.: Высшая школа, 2003. 527 с.

³Значения корней характеристического уравнения ЭОГ изолированной молекулы 9ЦА, а также значения всех амплитуд вероятностей были получены по ω -технике, значение β – по методу модифицированной ω -техники.