

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

- 3 Флуоресцентный зонд 4-диметиламинохалкон: развитие и применение методологии изучения сольватохромных и сольватофлуорохромных закономерностей**
Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Светличный В.Ю.

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ТЕХНИКА

- 11 Нелинейно-оптический отклик полупроводниковых наночастиц с металлической оболочкой на длине волны 1,06 мкм**
Сидоров А.И., Виноградова О.П., Бандюк О.В.
- 18 Лазерная очистка позолоченных бронзовых поверхностей**
Сиано С., Грации Ф., Парфенов В.А.

РАСЧЕТ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- 30 Методика построения исходных систем для тепловизионных линзовых объективов**
Грамматин А.П., Чан К.Т.
- 35 Коррекция наклона изображения в оптических системах**
Полищук Г.С., Сокольский М.Н.
- 41 Использование точечного источника излучения для расширения функциональных возможностей измерителя перемещений**
Мирошниченко И.П., Серкин А.Г., Сизов В.П.
- 48 Свойства оптических систем, содержащих децентрированные planoидные элементы в области аберраций третьего порядка**
Чупраков С.А.

ИКОНИКА – НАУКА ОБ ИЗОБРАЖЕНИИ

- 55 Моделирование зон внимания на основе анализа локальных особенностей текстуры изображений**
Луцив В.Р., Новикова Т.А.
- 65 Соотношение величин порогового контраста зрительных стимулов в фотопическом, мезопическом и скотопическом диапазонах яркости**
Аксюттов Л.Н.

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 71 **Применение метода нанопринта для единичного копирования полимерной френелевской и микрооптики**
Арефьева Н.Н., Денисюк И.Ю.
- 75 **Технология двусторонней обработки высокоточных линз “с тонким центром”**
Козерук А.С., Климович В.Ф., Сухоцкий А.А., Филонов И.П.
- 81 **Инерционно-шаговый позиционер оптического микроскопа**
Буслов Е.Ю., Зон Б.А., Чуриков А.А., Шульгин В.А.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

- 84 **Особенности формирования «мальтийского креста» в коноскопических картинах**
Пикуль О.Ю., Рудой К.А., Строганов В.И.
- 88 **Использование лазера на парах меди для реставрации произведений искусства**
Мокрушин Ю.М., Парфенов В.А.

ИНФОРМАЦИЯ

- 91 **Международная конференция “Оптоинформатика-2008”**
- 92 **Коллективная монография “Оптика наноструктур”**
- 93 **Монография “Оптические методы визуализации газовых потоков”**
- 94 **Монография “Выдающиеся русские ученые М.В. Ломоносов, Д.С. Рождественский, С.И. Вавилов и научная школа Государственного оптического института”**

Сдано в набор 10.04.08. Подписано в печать 00.00.08. 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**

УДК 535.343

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЗОНД 4-ДИМЕТИЛАМИНОХАЛКОН: РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ МЕТОДОЛОГИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ И СОЛЬВАТОФЛУОРОХРОМНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

© 2008 г. Н. Г. Бахшиев*, доктор физ.-мат. наук; С. К. Гуларян**, канд. физ.-мат. наук;
Г. Е. Добрецов**, доктор физ.-мат. наук; А. Ю. Кириллова*;
В. Ю. Светличный**, канд. физ.-мат. наук

* Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,

** Научно-исследовательский институт физико-химической медицины, Москва

С помощью новой методологии совместного количественного анализа больших массивов сольвадохромных и сольватофлуорохромных данных определена совокупность электрических, оптических и структурных характеристик молекулы 4-диметиламинохалкон (ДМХ) в первом возбужденном электронном состоянии, отвечающих растворителям разной полярности и химической природы. Показано, что в ароматических растворителях степень переноса заряда при оптическом возбуждении красителя выше, чем в алифатических растворителях. В результате этого изменяются дипольный момент и поляризуемость молекулы растворенного вещества. На основе полученных данных выполнены расчеты абсолютных сольватационных сдвигов полос поглощения и флуоресценции ДМХ при фазовом переходе газ–раствор, свидетельствующие о том, что предложенная ранее одним из авторов полуэмпирическая теория адекватно описывает изучаемое фотофизическое явление.

Коды OCIS: 260.0260, 300.1030, 300.6250.

Поступила в редакцию 24.01.2008.

В работе [1] была предложена оптимальная методология совместного количественного анализа больших массивов сольвадохромных и сольватофлуорохромных данных, основанная на соотношениях полуэмпирической теории [2–4], с целью получения таким путем новой и более надежной информации о совокупности физических свойств молекул в возбужденных состояниях. Напомним в связи с этим, что первая удачная попытка подобного рода была предпринята в работах [5, 6]. В них использован оригинальный методологический прием, состоящий в том, что все электрические, оптические и структурные параметры возбужденной молекулы красителя определялись из результатов изучения сольватационного смещения спектров флуоресценции растворов этого красителя, после чего производился расчет ожидаемой сольвадохромной зависимости, чем в определенной степени реализовывались предсказательные возможности теории [2–4]. Настоящая статья посвящена дальнейшему развитию и широкому использованию оптимальной методологии [1] для изучения закономерностей сольватационного смещения спектров поглощения и флуоресценции растворов 4-диметиламинохалкона, являющегося одним из наиболее эффективных

спектрально-люминесцентных зондов, активно применяемых в современных медико-биологических исследованиях [7, 8].

Согласно [1–4] общее выражение для абсолютного сольватационного смещения $\Delta\nu_{\Sigma}^{a,f}$ полос поглощения (a) и излучения (f) имеет вид

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{\Sigma}^{a,f} &= \nu_S^{a,f} - \nu_G^{a,f} = \Delta\nu_{\text{rep}}^{a,f} + \Delta\nu_{\text{att}}^{a,f} = \\ &= \Delta\nu_{\text{rep}}^{a,f} + \left(\Delta\nu_{\text{or}}^{a,f} + \Delta\nu_{\text{ind}}^{a,f} + \Delta\nu_{\text{disp}}^{a,f} + \Delta\nu_{\text{ind-res}}^{a,f} \right)_{\text{att}},\end{aligned}\quad (1)$$

где слагаемые в правой части определяются межмолекулярными силами отталкивания (rep), а также силами притяжения (att) ориентационного (or), индукционного (ind), дисперсионного (disp) и индуктивно-резонансного (ind-res) типа; $\nu_S^{a,f}$ и $\nu_G^{a,f}$ – частоты квантовых переходов (частоты максимумов полос) в соответствующих спектрах раствора (S) и газовой фазы (G). Конкретные соотношения для всех основных составляющих абсолютного смещения спектральных полос, полученные в рамках континуального подхода (приближения), базирующегося на совместном использовании представлений и моделей статистической теории жидкостей и физики жидких диэлектриков, приведены в работах [1–6]. В указанные полуэмпирические соотно-

шения входят около десятка физических величин, характеризующих электрические, оптические, структурные и энергетические свойства молекулы растворенного вещества (красителя) в основном (g) и возбужденном (e) электронных состояниях, причем основными из них являются дипольные моменты (μ_g, μ_e), угол между ними (ϕ), оптические поляризуемости (α_g, α_e), а также онзагеровские радиусы (a_g, a_e), близкие к соответствующим вандерваальсовым радиусам. Представляется очевидным, что если значения μ_g, α_g и a_g , относящиеся к основному состоянию, могут быть достаточно надежно заданы на основе использования независимых (неспектроскопических) методов, то величины μ_e, ϕ, α_e и a_e для возбужденного состояния должны быть найдены из результатов спектрально-люминесцентных исследований, т. е. экспериментальным путем.

Известно [4, 9, 10], что хотя в результате оптического возбуждения молекул красителя происходит изменение всей совокупности их физико-химических свойств, включая, естественно, и упомянутые выше молекулярные параметры, степень этих изменений является для конкретных параметров весьма различной. При этом, как правило, структурные и оптические характеристики (поляризуемость, вандерваальсов радиус) в первом возбужденном состоянии довольно близки к таковым для основного состояния в отличие от электрических (дипольные моменты), которые могут существенно меняться не только по величине, но и по направлению. Все это позволяет в большинстве случаев использовать следующие очевидные приближения и допущения, существенно облегчающие совместный количественный анализ сольватохромных и сольватофлуорохромных данных [1–6]:

$$\alpha_g \cong \alpha_e = \alpha, \quad \Delta\alpha_{ge} \cong (\alpha_g - \alpha_e) \ll \alpha_g, \alpha_e, \alpha, \quad (2)$$

$$\alpha \cong (\alpha_g + \alpha_e)/2, \quad (3)$$

$$a_g^3 \cong a_e^3 = a^3, \quad \Delta a_{ge}^3 \cong (a_g^3 - a_e^3) \ll a_g^3, a_e^3, a^3, \quad (4)$$

$$a^3 \cong (a_g^3 + a_e^3)/2, \quad (5)$$

$$\alpha_g/\alpha_e \cong a_g^3/a_e^3. \quad (6)$$

Практика использования оптимальной методологии [1] при анализе экспериментальных данных показывает, что для ее корректного применения необходимо помимо приближений (2)–(6) принимать во внимание также зависимости дипольных моментов μ_g и μ_e исследуемой молекулы от диэлектрических и оптических свойств используемых растворителей. Наиболее просто такая задача может быть решена с

помощью выражений, вытекающих из теории реактивного поля Онзагера [4, 9, 10] и относящихся к растворам в полярных (p) и неполярных (n) растворителях. Напомним, что эти выражения имеют вид

$$\mu_{i(S)p} = \frac{\mu_{i(G)}}{1 - \frac{\alpha_i}{a_i^3} \left(\frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \right)}, \quad (7)$$

$$\mu_{i(S)n} = \frac{\mu_{i(G)}}{1 - \frac{\alpha_i}{a_i^3} \left(\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1} \right)}, \quad (8)$$

где $\mu_{i(S)p}$, $\mu_{i(S)n}$ и $\mu_{i(G)}$ – дипольные моменты молекулы красителя соответственно в полярном и неполярном растворителе, а также в газовой фазе; ε и n – статическая диэлектрическая постоянная и показатель преломления растворителя, а смысл остальных величин ясен из вышеизложенного ($i = g, e$). Нетрудно видеть, что в этом случае дипольные моменты $\mu_{i(S)p}$ и $\mu_{i(S)n}$ связаны друг с другом следующим общим соотношением:

$$\mu_{i(S)n} = \mu_{i(S)p} \frac{1 - \frac{\alpha_i}{a_i^3} \left(\frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \right)}{1 - \frac{\alpha_i}{a_i^3} \left(\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1} \right)}. \quad (9)$$

Учитывая приведенные выше соображения, можно представить основные соотношения оптимальной методологии [1] в следующем уточненном виде:

$$\begin{aligned} \Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a+f)} &= \left(\Delta v_{\Sigma(p)}^a + \Delta v_{\Sigma(p)}^f \right) - \left(\Delta v_{\Sigma(n)}^a + \Delta v_{\Sigma(n)}^f \right) = \\ &= C_{(p-n)}^{(a+f)} f(\varepsilon, n) = \frac{2(\mu_{g(S)p}^2 - \mu_{e(S)p}^2)}{a^3} f(\varepsilon, n), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a-f)} &= \left(\Delta v_{\Sigma(p)}^a - \Delta v_{\Sigma(p)}^f \right) - \left(\Delta v_{\Sigma(n)}^a - \Delta v_{\Sigma(n)}^f \right) = \\ &= C_{(p-n)}^{(a-f)} f(\varepsilon, n) = \left[\frac{2(\mu_{g(S)p}^2 + \mu_{e(S)p}^2)}{a^3} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\mu_{g(S)p}\mu_{e(S)p}\cos\phi}{a^3} \right] f(\varepsilon, n), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta v_{\Sigma(n)}^{(a+f)} &= \left(\Delta v_{\Sigma(n)}^a + \Delta v_{\Sigma(n)}^f \right) = C_{(n)}^{(a+f)} f(n) = \\ &= \left[\frac{2(\mu_{g(S)n}^2 - \mu_{e(S)n}^2)}{a^3} + \frac{2(\alpha_g - \alpha_e)}{a^3} \left(\frac{3}{2} \frac{J J_S}{J + J_S} \right) \right] f(n), \end{aligned} \quad (12)$$

где J и J_S – первые потенциалы ионизации соответственно молекул красителя и растворителя, а

выражения для функций $f(\varepsilon, n)$ и $f(n)$ записываются в виде

$$f(\varepsilon, n) = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2), \quad (13)$$

$$f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2). \quad (14)$$

Таким образом, величины $\mu_{g(S)p}$ и $\mu_{e(S)p}$ в соотношениях (10) и (11) представляют собой среднее значение электрических дипольных моментов молекулы красителя в ряду полярных растворителей, что вытекает из физического смысла функции $f(\varepsilon, n)$, которая отлична от нуля только для полярных сред. В свою очередь, в соотношении (12), относящемся к неполярным средам, величины $\mu_{g(S)n}$ и $\mu_{e(S)n}$ являются, очевидно, средними значениями электрических дипольных моментов молекулы красителя в ряду неполярных растворителей, что также отвечает смыслу функции $f(n)$.

Обратимся теперь к основной задаче настоящей работы – использованию соотношений (9)–(14) для нахождения из опыта совокупности физических характеристик молекулы ДМХ в первом возбужденном электронном состоянии, а также интерпретации с их помощью соответствующих сольватохромных и сольватофлуорохромных зависимостей. Напомним, что согласно [1] такая процедура распадается на четыре последовательных и логически связанных друг с другом этапа, первый из которых заключается в нахождении момента $\mu_{e(S)p}$ с помощью выражения (10) по заданным величинам $\mu_{g(S)p}$ и a^3 . Затем из спектрально-люминесцентных данных определяется угол φ между моментами основного и возбужденного состояний, для чего применяется соотношение (11), в котором заданными считаются $\mu_{g(S)p}$, $\mu_{e(S)p}$ и a^3 . В свою очередь, для нахождения полярности a_e используется выражение (12), причем входящие в него моменты $\mu_{g(S)n}$ и $\mu_{e(S)n}$ предварительно находятся с помощью формул (7) и (9), задаваясь величинами $\mu_{g(S)p}$, $\mu_{e(S)p}$, a_e и a^3 . Наконец, последний этап заключается в нахождении кубов онзагеровских радиусов a_g^3 и a_e^3 с помощью системы уравнений (5) и (6) при заданных величинах α_g , α_e и a^3 .

Все необходимые для проведения расчетов экспериментальные данные, относящиеся к растворам ДМХ, приведены в табл. 1, заимствованной из работы [5]. Поскольку в работах [5, 6] было обращено внимание на систематические отличия во влиянии на смещение спектральных полос ДМХ со стороны алифатических и ароматических растворителей, в настоящем исследовании этой закономерности также было уделено особое внимание, т. е. эти группы растворов рассматривались отдельно. Графики зависимостей, описываемых выражениями

(10), (11) и (12), представлены соответственно на рис. 1, 2 и 3, а сводка всех полученных результатов представлена в табл. 2.

Анализ материалов табл. 2 показывает, что хотя в целом они находятся в хорошем согласии с результатами, полученными ранее в работах [5, 6], использование оптимальной методологии [1] позволяет извлекать из опыта значительно более полную и достоверную информацию об электрических, оптических и структурных характеристиках молекулы красителя в возбужденном состоянии. Так, в работах [5, 6] угол φ между дипольными моментами μ_g и μ_e молекулы ДМХ принимался близким к 0° на основании качественных структурно-химических соображений, а в настоящей работе этот вывод сделан в результате проведения прямого количественного спектрально-люминесцентного эксперимента. Другой пример касается зависимости дипольного

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики растворов ДМХ*

	Растворитель	$\nu_{S_s}^a, \text{см}^{-1}$	$\nu_{S_s}^f, \text{см}^{-1}$
1	Гексан	26100	23100
2	Циклогексан	25950	23150
3	Метилциклогексан	25900	23000
4	Гептан	26100	23000
5	Анизол	24250	20250
6	Толуол	24900	22150
7	п-ксилол	24650	21900
8	о-ксилол	24350	21600
9	Этилбензол	24800	21700
10	Этилбутират	24950	20600
11	Метилпропионат	24950	20300
12	Метилацетат	24950	20100
13	Циклогексанон	24400	19450
14	2-бутанон	24650	19400
15	Ацетон	24550	19150
16	Метанол	23850	18500
17	2-бутанол	23750	18750
18	1-бутанол	23600	18600
19	Этанол	23700	18400
20	Ацетофенон	23700	19150
21	Бензиловый спирт	23000	17900
22	Вода	23400	17850
23	N,N-диметилформамид	24050	18700
24	Ацетонитрил	24650	18600

* Частоты максимумов полос поглощения и флуоресценции ДМХ в газовой фазе составляют соответственно $\nu_G^a = (27\,000 \pm 200) \text{ см}^{-1}$ и $\nu_G^f = (24\,000 \pm 200) \text{ см}^{-1}$ (экстраполяция, расчет).

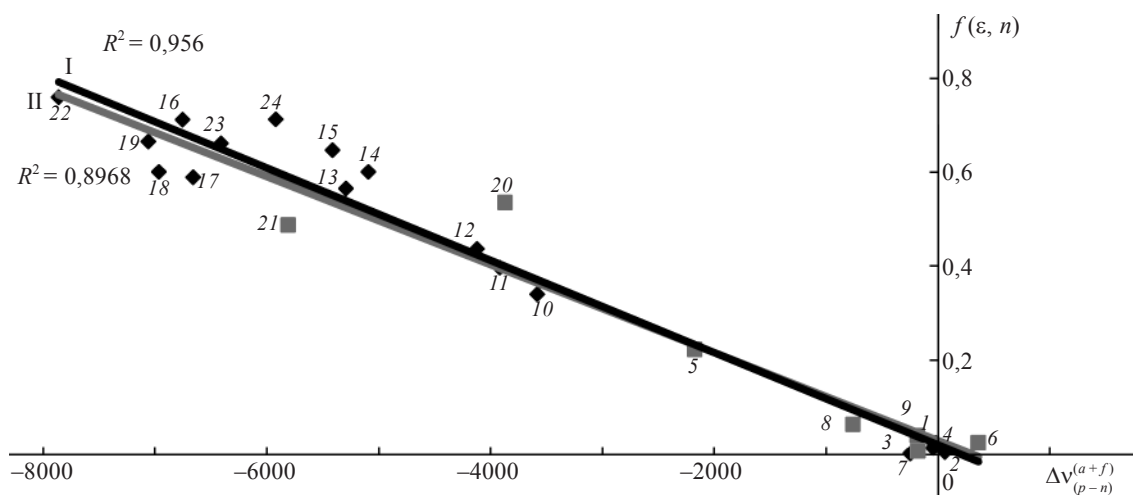


Рис. 1. Графики зависимостей, описываемых выражением (10), для растворов ДМХ. Цифры на графике: арабские – номера растворителей согласно табл. 1, римские: I – соответствуют алифатическим, а II – ароматическим растворителям.

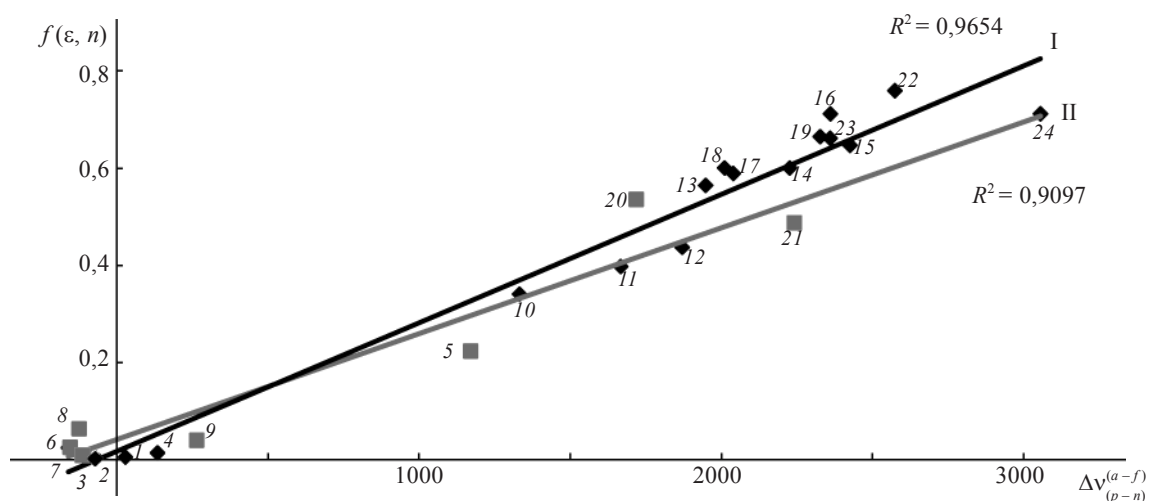


Рис. 2. Графики зависимостей, описываемых выражением (11), для растворов ДМХ. Расшифровку растворителей см. в подписи к рис. 1.

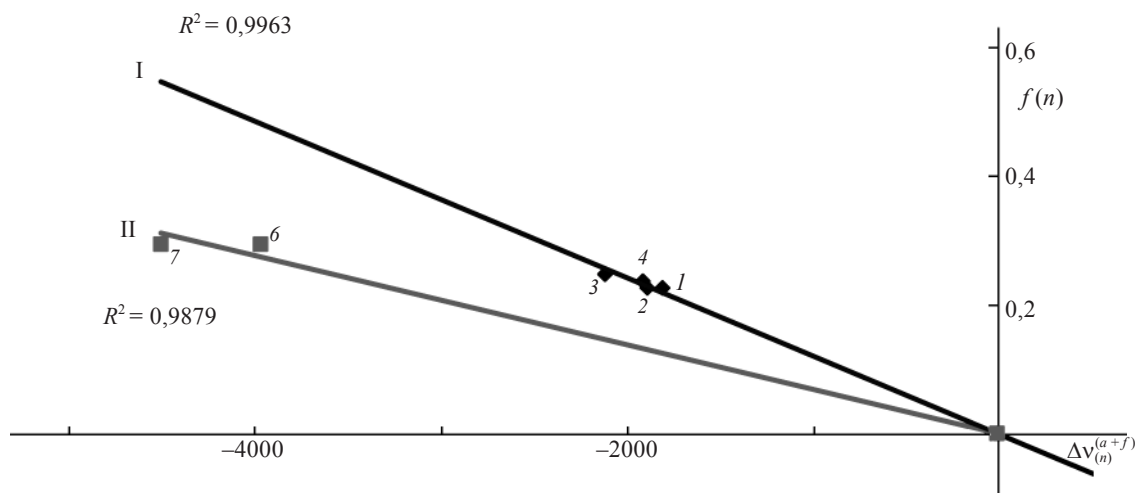


Рис. 3. Графики зависимостей, описываемых выражением (12), для растворов ДМХ. Расшифровку растворителей см. в подписи к рис. 1.

Таблица 2. Физические параметры молекулы ДМХ в основном (g) и возбужденном (e) состояниях (растворы)

Тип растворителя		μ_g, D	μ_e, D	$\alpha_g, \text{\AA}^3$	$\alpha_e, \text{\AA}^3$	$a^3, \text{\AA}^3$	$a_g^3, \text{\AA}^3$	$a_e^3, \text{\AA}^3$	$J_{g,e}, \text{эВ}$	$\phi, \text{град}$
Алифатические (al)	Неполярные (n)	6,3	13,1							
		$\pm 0,7$	$\pm 1,5$		36		160	180		
	Полярные (p)	7,0	14,8		± 4		± 30	± 30		
		$\pm 0,7$	$\pm 1,5$	32		170				
Ароматические (ar)	Неполярные (n)	6,3	14,6	± 2	40	± 30			7,4	~ 0
		$\pm 0,7$	$\pm 1,5$		± 4		150	190		
	Полярные (p)	7,0	15,4				± 30	± 30		
		$\pm 0,7$	$\pm 1,5$							

Таблица 3. Вычисленные ($\Delta\nu_{\Sigma(\text{calc})}^f$) и измеренные ($\Delta\nu_{\Sigma(\text{exp})}^f$) значения абсолютных сольватационных сдвигов полос флуоресценции ДМХ

Растворитель		$\Delta\nu_{\text{or}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{ind}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{disp}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{ind-res}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{rep}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\Sigma(\text{calc})}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\Sigma(\text{exp})}^f, \text{см}^{-1}$
1	Гексан	0	-850	-250	300	-200	-1000	-900
2	Циклогексан	-100	-850	-250	300	-200	-1100	-850
3	Метилциклогексан	0	-900	-250	350	-200	-1000	-1000
4	Гептан	-50	-900	-250	300	-200	-1100	-1000
5	Анизол	-1550	-1550	-550	350	-500	-3800	-3750
6	Толуол	-150	-1350	-550	350	-400	-2100	-1850
7	п-ксилол	-50	-1350	-550	350	-400	-2000	-2100
8	о-ксилол	-450	-1500	-550	350	-450	-2600	-2400
9	Этилбензол	-250	-1400	-550	350	-400	-2250	-2300
10	Этилбутират	-2200	-1150	-250	400	-250	-3450	-3400
11	Метилпропионат	-2550	-1150	-250	300	-300	-3950	-3700
12	Метилацетат	-2800	-1050	-250	300	-250	-4050	-3900
13	Циклогексанон	-3650	-1300	-250	350	-350	-5200	-4550
14	2-бутанон	-3850	-1200	-250	350	-350	-5300	-4600
15	Ацетон	-4150	-1050	-250	350	-300	-5400	-4850
16	Метанол	-4600	-1000	-200	300	-300	-5800	-5500
17	2-бутанол	-3800	-1150	-250	300	-300	-5200	-5250
18	1-бутанол	-3850	-1150	-250	350	-300	-5200	-5400
19	Этанол	-4300	-1050	-250	550	-300	-5350	-5600
20	Ацетофенон	-3750	-1600	-600	400	-700	-6250	-4900
21	Бензиловый спирт	-3400	-1500	-600	600	-650	-5550	-6100
22	Вода	-4900	-1000	-250	300	-350	-6200	-6150
23	N,N-диметилформамид	-4250	-1250	-250	400	-350	-5700	-5300
24	Ацетонитрил	-4600	-1000	-250	500	-350	-5700	-5400

момента μ_e молекулы ДМХ от полярности и химической природы растворителя. Действительно, как видно из табл. 2, может быть прослежена следующая закономерность: $\mu_{e(S)p}^{\text{ar}} > \mu_{e(S)p}^{\text{al}} \geq \mu_{e(S)n}^{\text{ar}} > \mu_{e(S)n}^{\text{al}}$, подтверждающая высказанное в работе [6] мнение, согласно которому в ароматических (ar) раствори-

телях степень переноса заряда при оптическом возбуждении молекулы ДМХ выше, чем в алифатических (al). Наконец, привлекает внимание факт более существенного возрастания поляризуемости α_e возбужденной молекулы ДМХ, наблюдающийся в ароматических растворителях по сравнению с али-

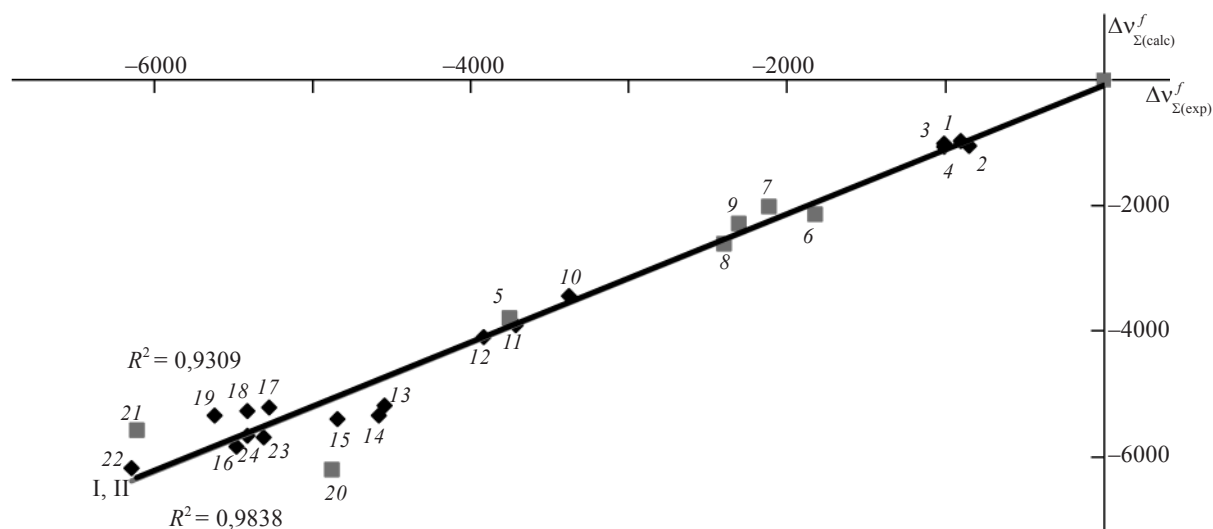


Рис. 4. Корреляция между вычисленными ($\Delta v_{\Sigma(\text{calc})}^{a,f}$) и измеренными ($\Delta v_{\Sigma(\text{exp})}^{a,f}$) значениями абсолютного сольватационного смещения полосы флуоресценции растворов ДМХ. Точка в начале координат – газовая фаза (экстраполяция, расчет). Цифры на графике: арабские – номера растворителей согласно табл. 1, римские: I – соответствуют алифатическим, а II – ароматическим растворителям.

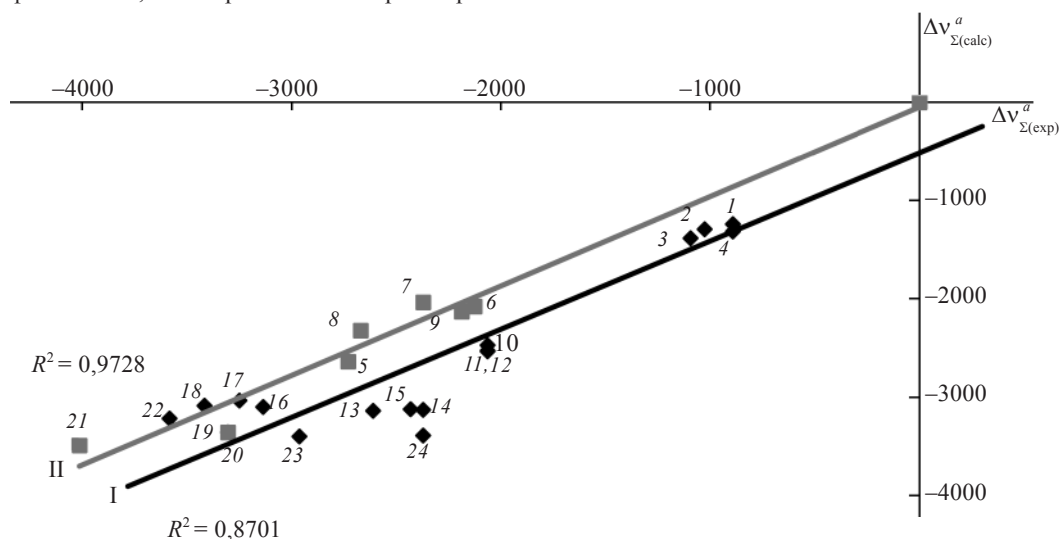


Рис. 5. Корреляция между вычисленными ($\Delta v_{\Sigma(\text{calc})}^{a,f}$) и измеренными ($\Delta v_{\Sigma(\text{exp})}^{a,f}$) значениями абсолютного сольватационного смещения полосы поглощения растворов ДМХ. Расшифровку растворителей см. в подписи к рис. 4.

фатическими, что находится в согласии с данными, относящимся к моментам μ_e , и заслуживает, по нашему мнению, дальнейшего изучения.

В заключение представляется уместным использовать приведенные в табл. 1 и 2 данные для получения расчетным путем всех входящих в выражение (1) составляющих абсолютного сольватационного смещения спектров поглощения и флуоресценции растворов ДМХ для последующего сопоставления вычисленных значений ($\Delta v_{\Sigma(\text{calc})}^{a,f}$) с опытными ($\Delta v_{\Sigma(\text{exp})}^{a,f}$). Как уже отмечалось, конкретные теоретические соотношения для указанных со-

ставляющих можно найти в работах [1–6], в которых содержатся также сведения о некоторых физических параметрах сольватированной молекулы ДМХ, которая отсутствует в табл. 2 настоящей работы (например, данные о силах осцилляторов полос поглощения и излучения растворов, необходимые для нахождения индуктивно-резонансных составляющих $\Delta v_{\text{ind-res}}^{a,f}$). При сопоставлении результатов расчета и опыта необходимо иметь в виду, что погрешность вычисленных значений, обусловленная естественным разбросом физических величин, входящих в теоретические соотношения, продолжает оставаться

Таблица 4. Вычисленные ($\Delta\nu_{\Sigma(\text{calc})}^a$) и измеренные ($\Delta\nu_{\Sigma(\text{exp})}^a$) значения абсолютных сольватационных сдвигов полос поглощения ДМХ

Растворитель	$\Delta\nu_{\text{ор}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{нд}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{дисп}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{нд-рес}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{рег}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\Sigma(\text{calc})}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\Sigma(\text{exp})}^f, \text{см}^{-1}$
1 Гексан	0	–950	–250	–300	250	–1250	–900
2 Циклогексан	–50	–950	–250	–300	250	–1300	–1050
3 Метилциклогексан	0	–1000	–300	–350	300	–1350	–1100
4 Гептан	–50	–950	–300	–300	300	–1300	–900
5 Анизол	–850	–1850	–650	–400	1150	–2600	–2750
6 Толуол	–100	–1650	–700	–400	750	–2100	–2100
7 п-ксилол	–50	–1650	–650	–400	700	–2050	–2350
8 о-ксилол	–250	–1850	–750	–400	900	–2350	–2650
9 Этилбензол	–150	–1750	–650	–350	750	–2150	–2200
10 Этилбутират	–1150	–1250	–300	–400	600	–2500	–2050
11 Метилпропионат	–1350	–1250	–300	–300	650	–2550	–2050
12 Метилацетат	–1500	–1200	–250	–300	700	–2550	–2050
13 Циклогексанон	–1900	–1450	–300	–350	850	–3150	–2600
14 2-бутанон	–2050	–1350	–300	–350	850	–3200	–2350
15 Ацетон	–2200	–1200	–250	–350	850	–3150	–2450
16 Метанол	–2400	–1100	–250	–250	900	–3100	–3150
17 2-бутанол	–2000	–1300	–300	–300	850	–3050	–3250
18 1-бутанол	–2050	–1300	–300	–350	850	–3150	–3400
19 Этанол	–2250	–1200	–250	–550	900	–3350	–3300
20 Ацетофенон	–2050	–1950	–750	–450	1800	–3400	–3300
21 Бензиловый спирт	–1900	–1950	–750	–650	1700	–3550	–4000
22 Вода	–2600	–1100	–250	–250	950	–3250	–3600
23 N,N-диметилформамид	–2250	–1400	–300	–400	950	–3400	–2950
24 Ацетонитрил	–2400	–1150	–250	–500	950	–3350	–2350

ся довольно высокой, достигая $\pm (20\text{--}30)\%$, тогда как точность определения опытных значений абсолютных сольватационных сдвигов составляет по нашим оценкам в среднем $\pm 300 \text{ см}^{-1}$.

Полная совокупность полученных нами сольватохромных и сольватофлуорохромных данных, относящихся к растворам ДМХ, представлена в табл. 3 и 4, из которых следует, что полуэмпирическая теория [2–4] в целом адекватно описывает изучаемое фотофизическое явление. Особенно наглядно это видно из рис. 4 и 5, на которых приведены корреляционные графики, свидетельствующие о хорошем количественном соответствии между вычисленными и измеренными значениями абсолютных сольватационных смещений исследованных спектральных полос. Этот вывод подтверждается и высокими значениями коэффициентов корреляции всех прямолинейных зависимостей, представленных на рис. 1–3. По нашему мнению, это свидетельствует о справедливости тех допущений и приближений, о которых подробно шла речь выше, что можно, по-видимому, считать одним из основных надежных научных и прикладных результатов настоящего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-02-16943-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллова А.Ю., Бахшиев Н.Г. Оптимальная методология количественного анализа больших массивов сольватохромных и сольватофлуорохромных данных // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 9. С. 11–15.
2. Бахшиев Н.Г. Новый вариант полуэмпирической теории влияния диэлектрических свойств индивидуальных растворителей на смещение спектров поглощения растворов // Оптический журнал. 2001. Т. 68. № 3. С. 26–31.
3. Бахшиев Н.Г. Новый вариант полуэмпирической теории влияния диэлектрических свойств индивидуальных растворителей на смещение спектров излучения растворов // Оптический журнал. 2001. Т. 68. № 8. С. 12–16.
4. Бахшиев Н.Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. Процессы сольватации и комплексообразования. СПб.: изд. СПбГУ, 2005. 500 с.
5. Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кирил-

- лова А.Ю., Светличный В.Ю. Сольватохромия и сольватифлуорохромия полосы внутримолекулярного переноса заряда в электронных спектрах растворов 4-диметиламинохалкона // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 100. № 5. С. 770–778.
6. Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Светличный В.Ю. Некоторые особенности влияния фенилсодержащих растворителей на смещение спектров поглощения и флуоресценции растворов 4-диметиламинохалкона // *Оптический журнал.* 2007. Т. 74. № 4. С. 3–8.
7. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Наука: 1989. 277 с.
8. Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Поляк Б.М., Светличный В.Ю., Жухлистова Н.Е., Красовицкий Б.М., Кормилова Л.И., Заводник В.Е. Флуоресцентный зонд 4-диметиламинохалкон: взаимодействие со средой по данным квантово-химических расчетов // *Изв. РАН. Серия химическая.* 2006. № 10. С. 1674–1679.
9. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 264 с.
10. Сольватохромия. Проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: ЛГУ, 1989. 320 с.
-