

ОПТИМАЛЬНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА БОЛЬШИХ МАССИВОВ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ И СОЛЬВАТОФЛУОРОХРОМНЫХ ДАННЫХ

© 2007 г. А. Ю. Кириллова; Н. Г. Бахшиев, доктор физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Сформулирован новый подход к решению актуальной задачи, связанной с разработкой оптимальной методологии количественного анализа больших массивов экспериментальных данных, относящихся к оптическим спектрам растворов полярных органических красителей в широком наборе индивидуальных растворителей разной химической природы. Подход базируется на использовании аналитических соотношений полуэмпирической теории, предложенной ранее одним из авторов, и впервые позволяет получить расчетным путем все основные составляющие абсолютного сольватационного смещения спектров поглощения и флуоресценции растворов при переходе газ–раствор. Подход позволяет предложить весьма простые и удобные для практики рабочие формулы для нахождения совокупности электрических, оптических и структурных характеристик молекулы красителя в возбужденном электронном состоянии из спектрально-люминесцентных данных.

Коды OCIS: 260.0260, 300.1030, 300.6250.

Поступила в редакцию 15.03.2007.

В 2001 г. одним из авторов был предложен новый вариант полуэмпирической теории, впервые позволяющий находить расчетным путем все основные составляющие абсолютного сольватационного смещения оптических спектров поглощения и излучения молекул при фазовом переходе газ–раствор, обусловленного межмолекулярными силами притяжения диполь-дипольной природы, а также силами отталкивания [1–3]. К настоящему времени этот подход, использование которого требует знания совокупности физико-химических параметров молекулы растворенного вещества, входящих в теоретические соотношения, апробирован на широком круге объектов исследования, условий эксперимента и типов оптических спектров [4–6]. Как следует из полученных в [1–6] результатов, теория [1, 2] позволяет дать адекватное описание многочисленных и разнообразных зависимостей смещения электронных и колебательных спектров молекул от диэлектрических свойств используемых индивидуальных растворителей, что делает актуальным дальнейшее изучение познавательных возможностей указанной теории. Представляется очевидным, что в этом плане одной из наиболее важных задач служит применение теории [1, 2] для совместного количественного анализа больших массивов сольвадохромных и сольватофлуорохромных данных с целью получения таким путем новой и более надежной информации о физических свойствах молекул в возбужденных состояниях.

Напомним, что первая удачная попытка подобного рода была предпринята в работе [6], в которой предложен оригинальный методологический при-

ем, состоящий в том, что все электрические, оптические и структурные параметры возбужденной молекулы красителя (4-диметиламинохалкон) находились 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 [1, 2]. То обстоятельство, что найденная в [6] описанным выше способом закономерность сольватационного смещения спектров поглощения растворов 4-ДМХ, которая существенно отличается от таковой для спектров излучения, находится в хорошем количественном согласии с опытом, свидетельствует, по нашему мнению, о справедливости основных научных положений и допущений, лежащих в основе теории [1, 2]. Тем самым имеются веские основания полагать, что работа [6] создает благоприятные предпосылки для решения более общей задачи, сформулированной в названии настоящей статьи.

Прежде чем переходить к существу дела, приведем основные соотношения теории [1, 2], которые станут ниже предметом углубленного сравнительного анализа. Согласно [1–3] общее выражение для абсолютного сольватационного смещения $\Delta v_{\Sigma}^{a,f}$ полос поглощения (a) и излучения (f) записывается в виде

$$\Delta v_{\Sigma}^{a,f} = v_S^{a,f} - v_G^{a,f} = \Delta v_{\text{rep}}^{a,f} + \Delta v_{\text{att}}^{a,f} = \Delta v_{\text{rep}}^{a,f} + (\Delta v_{\text{or}}^{a,f} + \Delta v_{\text{ind}}^{a,f} + \Delta v_{\text{disp}}^{a,f} + \Delta v_{\text{ind-res}}^{a,f})_{\text{att}}, \quad (1)$$

где слагаемые в правой части определяются межмолекулярными силами отталкивания (rep), а так-

же силами притяжения (att) ориентационного (or), индукционного (ind), дисперсионного (disp) и индуктивно-резонансного (ind-res) типов; $\Delta\nu_S^{a,f}$ и $\Delta\nu_G^{a,f}$ – частоты квантовых переходов (частоты максимумов полос) в соответствующих спектрах раствора (S) и газовой фазы (G). В работах [1–3] расчеты всех основных составляющих абсолютного смещения спектральных полос осуществлялись в рамках континуального подхода (приближения), базирующегося на совместном использовании представлений и моделей статистической теории жидкостей и физики жидких диэлектриков. Полученные при этом теоретические соотношения, относящиеся к электронным и колебательным спектрам поглощения растворов, имеют следующий вид:

$$h\Delta\nu_{\text{rep}}^a = \frac{2(\alpha_e - \alpha_g)}{3a_g^3} \left\{ \left[\frac{2\mu_e^2}{\alpha_e} + 3kT \right] f(\varepsilon, n) + \left[\frac{\mu_e^2}{\alpha_e} + \left(\frac{3}{2} \frac{JJ_S}{J + J_S} \right) \right] f(n) \right\}, \quad (2)$$

$$h\Delta\nu_{\text{or}}^a = \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e \cos\varphi)}{a_g^3} f(\varepsilon, n), \quad (3)$$

$$h\Delta\nu_{\text{ind}}^a = \frac{(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{a_g^3} f(n) + 3kT \frac{(\alpha_g - \alpha_e)}{a_g^3} f(\varepsilon, n), \quad (4)$$

$$h\Delta\nu_{\text{disp}}^a = \frac{(\alpha_g - \alpha_e)}{a_g^3} \left(\frac{3}{2} \frac{JJ_S}{J + J_S} \right) f(n), \quad (5)$$

$$h\Delta\nu_{\text{ind-res}}^a = - \left(\frac{he^2 f_S^a}{4\pi^2 m v_S^a a_g^3} \right) \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (6)$$

Здесь μ_g , μ_e и α_g , α_e – соответственно дипольные моменты и оптические поляризуемости молекулы растворенного вещества в основном (g) и возбужденном (e) состояниях, относящиеся к раствору, φ – угол между моментами μ_g и μ_e , J и J_S – первые потенциалы ионизации взаимодействующих молекул (индекс “ S ” относится к молекуле растворителя), e и m – заряд и масса электрона, f_S^a – сила осциллятора исследуемой полосы поглощения, a_g – равновесное значение эффективного радиуса межмолекулярного взаимодействия (онзагеровского радиуса молекулы растворенного вещества) для основного состояния, $f(\varepsilon, n)$ и $f(n)$ – функции универсального взаимодействия, определяемые обобщенными диэлектрическими и оптическими свойствами среды. При этом

$$f(\varepsilon, n) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (7)$$

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (8)$$

$$\mu_i = \mu_{i(G)} \frac{1}{1 - \frac{\alpha_i}{a_g^3} \left(\frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \right)}, \quad (9)$$

где ε и n – соответственно статическая диэлектрическая постоянная и показатель преломления индивидуального растворителя, а $\mu_{i(G)}$ – дипольный момент молекулы растворенного вещества в газовой фазе ($i = g, e$).

В свою очередь аналогичные соотношения, относящиеся к сольватационному смещению спектров флуоресценции (жидкие растворы), записываются в следующей форме [1–3]:

$$h\Delta\nu_{\text{rep}}^f = \frac{2(\alpha_g - \alpha_e)}{3a_e^3} \left\{ \left[\frac{2\mu_g^2}{\alpha_g} + 3kT \right] f(\varepsilon, n) + \left[\frac{\mu_g^2}{\alpha_g} + \left(\frac{3}{2} \frac{JJ_S}{J + J_S} \right) \right] f(n) \right\}, \quad (10)$$

$$h\Delta\nu_{\text{or}}^f = \frac{2\mu_e(\mu_g \cos\varphi - \mu_e)}{a_e^3} f(\varepsilon, n), \quad (11)$$

$$h\Delta\nu_{\text{ind}}^f = \frac{(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{a_e^3} f(n) + 3kT \frac{(\alpha_g - \alpha_e)}{a_e^3} f(\varepsilon, n), \quad (12)$$

$$h\Delta\nu_{\text{disp}}^f = \frac{(\alpha_g - \alpha_e)}{a_e^3} \left(\frac{3}{2} \frac{JJ_S}{J + J_S} \right) f(n), \quad (13)$$

$$h\Delta\nu_{\text{ind-res}}^f = - \left(\frac{he^2 f_S^f}{4\pi^2 m v_S^f a_e^3} \right) \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (14)$$

Здесь a_e – равновесное значение эффективного радиуса межмолекулярного взаимодействия (онзагеровского радиуса молекулы растворенного вещества) для возбужденного состояния, f_S^f – сила осциллятора исследуемой полосы излучения, причем по аналогии с (9)

$$\mu_i = \mu_{i(G)} \frac{1}{1 - \frac{\alpha_i}{a_e^3} \left(\frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \right)}, \quad (15)$$

где смысл всех величин ясен из вышеизложенного. Как показывают соответствующие оценки, вторые члены в правых частях выражений (4) и (12) являются для большинства полярных молекул пренебрежимо малыми по сравнению с первыми членами,

что будет использовано при дальнейшем рассмотрении. По тем же причинам могут быть опущены слагаемые $3kT$ в соотношениях (2) и (10).

Обратимся теперь к решению основной задачи настоящей работы, сформулированной в названии статьи. Уже предварительный анализ соотношений (1)–(15) показывает, что указанная цель вряд ли может быть достигнута строгим путем, т. е. без использования нескольких обоснованных приближений и допущений, вытекающих из результатов выполненных к настоящему времени многочисленных экспериментальных и теоретических исследований сольватохромных и сольватофлуорохромных зависимостей (см. монографию [3] и цитированную там литературу). Действительно, в указанные соотношения входят около десяти величин, характеризующих электрические, оптические, структурные и энергетические свойства молекулы растворенного вещества (красителя) в комбинирующих 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). Представляется очевидным, что если значения μ_g, α_g и a_g относящиеся к основному состоянию, могут быть достаточно надежно заданы из независимых (неспектроскопических) соображений, то параметры μ_e, φ, α_e и a_e должны быть найдены из результатов спектрально-люминесцентных исследований, т. е. экспериментальным путем.

Хотя в результате оптического возбуждения молекул 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 показывает практика, структурные и оптические характеристики молекул (поляризуемость, вандерваальсов радиус) в первом возбужденном состоянии сравнительно мало отличаются от основного в отличие от электрических (дипольные моменты), которые могут существенно меняться не только по значению, 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 [1–3]:

$$\alpha_g \cong \alpha_e = \alpha, \quad \Delta\alpha_{ge} \cong (\alpha_g - \alpha_e) \ll \alpha_g, \alpha_e, \alpha, \quad (16)$$

$$\alpha \cong \frac{\alpha_g + \alpha_e}{2}, \quad (17)$$

$$a_g^3 \cong a_e^3 = a^3, \quad \Delta a_{ge}^3 \cong (a_g^3 - a_e^3) \ll a_g^3, a_e^3, a^3, \quad (18)$$

$$a^3 \cong \frac{a_g^3 + a_e^3}{2}, \quad (19)$$

где смысл всех величин ясен из вышеизложенного.

Прежде чем переходить к получению конкретных рабочих соотношений, служащих для нахождения величин μ_e, φ, α_e и a_e , приведем некоторые дополнительные соображения в обоснование правомерности совместного анализа выражений (2)–(6) и (10)–(14). Действительно, допустимость использования такого подхода определяется, очевидно, близостью ядерных конфигураций молекулы растворенного вещества в основном и возбужденном электронных состояниях и, следовательно, единой природой вибронного перехода для процессов поглощения и излучения. Иными словами, развиваемый подход применим к конформационно-устойчивым красителям, важнейшим критерием чего служит возможность наблюдения их флуоресценции, свидетельствующей о малом отличии строения хромофорного фрагмента молекулы красителя (например, цепи сопряжения) в комбинирующих состояниях. Напомним в связи с этим, что согласно современным представлениям любая существенная ядерная перестройка, происходящая в возбужденном состоянии (например, изомеризация), резко повышает вероятность безызлучательной дезактивации молекулы красителя, лишаящей ее способности к люминесценции. Наконец, принципиальное значение для обоснования развиваемого подхода имеет, по нашему мнению, известный факт выполнимости для жидких растворов универсального соотношения между спектрами поглощения и флуоресценции (см. [3, 7–9]).

Имея в виду вышеизложенное, перейдем теперь к более глубокому анализу структуры выражений (2)–(6) и (10)–(14) с целью получения оптимальных соотношений, позволяющих находить из опыта искомые молекулярные параметры (μ_e, φ, α_e и a_e^3). Как будет показано ниже, эта процедура распадается на четыре последовательных и логически связанных друг с другом этапа, образующих в целом рациональную методологию количественной обработки больших массивов экспериментальных данных.

Этап 1. Определение электрического дипольного момента μ_e

Обозначив через $\Delta v_{\Sigma(p)}^{(a+f)}$ и $\Delta v_{\Sigma(n)}^{(a+f)}$ суммы абсолютных сольватационных смещений полос поглощения (a) и флуоресценции (f), относящихся к растворам исследуемого красителя в полярном (p) и неполярном (n) растворителях, легко получить следующее очевидное выражение для разности указанных величин $\Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a+f)}$:

$$\Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a+f)} = (\Delta v_{\Sigma(p)}^a + \Delta v_{\Sigma(p)}^f) - (\Delta v_{\Sigma(n)}^a + \Delta v_{\Sigma(n)}^f). \quad (20)$$

Подставляя в (20) формулы для различных составляющих смещения по (2)–(6) и (10)–(14) при условии $|f_S^a| \cong |f_S^f|$, а также принимая во внимание обозначения и допущения (16)–(19), включая тот факт, что величина f_S^a является положительной, а величина f_S^f – отрицательной, можно записать выражение (20) в форме

$$\Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a+f)} = C_{(p-n)}^{(a+f)} f(\varepsilon, n) = \frac{2(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{a^3} \left[1 + \frac{2(\alpha_g - \alpha_e)}{3\alpha} \right] f(\varepsilon, n). \quad (21)$$

Наконец, учитывая приближение (16), т. е. пренебрегая вторым членом в квадратных скобках по сравнению с 1, имеем окончательно

$$\Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a+f)} = C_{(p-n)}^{(a+f)} f(\varepsilon, n) \cong \frac{2(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{a^3} f(\varepsilon, n). \quad (22)$$

Легко видеть, что выражение (22) позволяет находить значение дополнительного момента μ_e по заданным величинам μ_g и a^3 .

Этап 2. Определение угла φ между моментами μ_g и μ_e

Вводя обозначения величин $\Delta v_{\Sigma(p)}^{(a-f)}$ и $\Delta v_{\Sigma(n)}^{(a-f)}$ как разностей абсолютных сольватационных смещений полос поглощения и флуоресценции, можно записать по аналогии с (20) следующее выражение для разности указанных величин $\Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a-f)}$, относящейся к растворам в полярных и неполярных растворителях:

$$\Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a-f)} = (\Delta v_{\Sigma(p)}^a - \Delta v_{\Sigma(p)}^f) - (\Delta v_{\Sigma(n)}^a - \Delta v_{\Sigma(n)}^f). \quad (23)$$

Проводя соответствующие преобразования с использованием формул (2)–(6) и (10)–(14), а также с учетом упоминавшихся выше обозначений и допущений получаем

$$\Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a-f)} = C_{(p-n)}^{(a-f)} f(\varepsilon, n) = \left\{ \frac{2(\mu_g^2 + \mu_e^2)}{a^3} \left[1 + \frac{2(\alpha_g - \alpha_e)}{3\alpha} \right] - \frac{4\mu_g\mu_e \cos\varphi}{a^3} \right\} f(\varepsilon, n), \quad (24)$$

откуда, пренебрегая вторым членом в квадратных скобках по сравнению с 1, имеем окончательно

$$\Delta v_{\Sigma(p-n)}^{(a-f)} = C_{(p-n)}^{(a-f)} f(\varepsilon, n) \cong \frac{2}{a^3} \left[(\mu_g^2 + \mu_e^2) - 2\mu_g\mu_e \cos\varphi \right] f(\varepsilon, n). \quad (25)$$

Представляется очевидным, что с помощью выражения (25) можно определить из опыта угол φ , задаваясь величинами μ_g , μ_e и a^3 .

Этап 3. Нахождение оптической поляризуемости α_e

Анализ соотношений (2)–(6) и (10)–(14) показывает, что для решения этой задачи наиболее рациональным является использование спектрально-люминесцентных данных, относящихся только к растворам в неполярных растворителях. Действительно, поскольку

$$\Delta v_{\Sigma(n)}^{(a+f)} = \Delta v_{\Sigma(n)}^a + \Delta v_{\Sigma(n)}^f, \quad (26)$$

нетрудно с помощью указанных соотношений представить (20) в форме

$$\Delta v_{\Sigma(n)}^{(a+f)} = C_{(n)}^{(a+f)} f(n) = \left\{ \frac{2(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{a^3} \left[1 + \frac{1(\alpha_g - \alpha_e)}{3\alpha} \right] + \frac{2(\alpha_g - \alpha_e)}{a^3} \left(\frac{3}{2} \frac{JJ_s}{J + J_s} \right) \right\} f(n), \quad (27)$$

Пренебрегая в (27) вторым членом в квадратных скобках по сравнению с 1, получаем окончательно

$$\Delta v_{\Sigma(n)}^{(a+f)} = C_{(n)}^{(a+f)} f(n) \cong \frac{2}{a^3} \left[(\mu_g^2 - \mu_e^2) + (\alpha_g - \alpha_e) \left(\frac{3}{2} \frac{JJ_s}{J + J_s} \right) \right] f(n). \quad (28)$$

Легко видеть, что выражение (28) дает возможность находить из опыта разность $\Delta\alpha_{ge} = (\alpha_g - \alpha_e)$, а следовательно, определять искомую величину α_e , задаваясь величинами μ_g , μ_e , α_g и a^3 .

Этап 4. Определение кубов онзагеровских радиусов a_g^3 и a_e^3

Для нахождения величин a_g^3 и a_e^3 в дополнение к формуле (19) целесообразно использовать известное и хорошо апробированное соотношение, устанавливающее связь между оптическими поляризуемостями и онзагеровскими радиусами молекулы красителя в основном и возбужденном состояниях. Напомним, что это соотношение, вытекающее из весьма общих физических соображений [3, 9, 10], имеет вид

$$\frac{\alpha_g}{\alpha_e} \cong \frac{a_g^3}{a_e^3}. \quad (29)$$

Представляется очевидным, что формулы (19) и (29) можно рассматривать как систему уравнений, позволяющих находить искомые значения a_g^3 и a_e^3 , задаваясь величинами α_g , α_e и a^3 . Таким образом, в распоряжении исследователя оказывается полный набор молекулярных параметров, необходимых для

полноценного использования полуэмпирической теории [1–3] при решении широкого круга научных и прикладных задач, связанных с влиянием диэлектрических свойств среды на смещение спектров поглощения и флуоресценции растворов исследуемого вещества в различных индивидуальных растворителях.

В заключение хотелось бы еще раз обратить внимание на то обстоятельство, что предложенный в настоящей работе новый методический прием обработки экспериментальных данных целиком базируется на возможности оперировать конкретными аналитическими выражениями для всех основных составляющих абсолютного сольватационного смещения как спектров поглощения, так и спектров флуоресценции. Действительно, именно благодаря совместному количественному анализу теоретических соотношений, описывающих сольватохромные и сольватофлуорохромные зависимости, удалось получить при использовании обоснованных приближений и допущений весьма простые и удобные для практики рабочие формулы, позволяющие находить из опыта электрические, оптические и структурные параметры молекулы растворенного вещества в возбужденном электронном состоянии. Мы предполагаем в дальнейшем широко использовать описанную выше оптимальную методологию для изучения свойств и строения молекул органических красителей, электронные спектры которых обладают повышенной чувствительностью к влиянию растворителя.

Авторы выражают искреннюю признательность Г.Е. Добрецову и С.К. Гуляряну за внимание к работе и плодотворное сотрудничество.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Бахшиев Н.Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. Процессы сольватации и комплексообразования. СПб: СПбГУ, 2005. 500 с.
4. Бахшиев Н.Г. Полуэмпирический расчет абсолютного сольватационного смещения электронных и колебательных спектров молекул при фазовом переходе газ–раствор // Опт. и спектр. 2001. Т. 91. № 5. С. 721–727.
5. Бахшиев Н.Г. Влияние температуры на величину абсолютного сольватационного смещения электронных спектров растворов красителей // Оптический журнал. 2002. Т. 69. № 8. С. 3–7.
6. Бахшиев Н.Г., Гулярян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Светличный В.Ю. Сольватохромия и сольватофлуорохромия полосы внутримолекулярного переноса заряда в электронных спектрах растворов 4-диметиламинохалкона // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 5. С. 770–778.
7. Степанов Б.И. Универсальное соотношение между спектрами поглощения и люминесценции // ДАН СССР. 1957. Т. 112. С. 839–842.
8. Степанов Б.И., Грибовский В.П. Введение в теорию люминесценции. Минск: Изд. АН БССР, 1963.
9. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Изд. Наука, 1972. 264 с.
10. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.: Изд. АН СССР, 1955.