

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

- 3 **Некоторые особенности влияния фенилсодержащих растворителей на смещение спектров поглощения и флуоресценции растворов 4-диметиламинохалкона**
Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Светличный В.Ю.
- 9 **Структурно-термодинамический анализ взаимосвязи между полушириной и положением максимума полос поглощения в низкочастотных ИК спектрах жидких систем**
Демидов В.Н., Пузенко В.Г., Савинова А.И.
- 16 **Собственные поляризации и собственные значения передаточной функции и комплексной амплитуды слоя среды со спиральной периодической структурой**
Арутюнян М.З., Варданян Г.А., Геворгян А.А.

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ТЕХНИКА

- 24 **Преобразование инфракрасного излучения с широкополосной накачкой в нелинейно-оптических кристаллах**
Криштоп В.В., Толстов Е.В., Строганов В.И., Сюй А.В.
- 27 **Аппаратура для низкоинтенсивной лазерной терапии: современное состояние и тенденции развития**
Плавский В.Ю., Мостовников В.А., Рябцев А.Б., Мостовникова Г.Р., Плавская Л.Г., Никеенко Н.К., Лусенко И.А., Мостовников А.В., Гиневич В.В., Улащик В.С., Сердюченко Н.С., Русакевич П.С., Волотовская А.В., Рыбин И.А.
- 42 **Интерферометрический метод измерения угловой расходимости лазерных пучков**
Тихонов Е.А., Киселев О.В.

РАСЧЕТ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- 47 **Параметрическая модель трехкомпонентной системы отражающих поверхностей**
Зверев В.А., Шепелевич А.Н.
- 51 **Микромеханический дефлектор световых потоков**
Чесноков Д.В.
- 55 **Оптические трассовые измерения концентрации приземного озона с использованием многоволновой методики в условиях локальной термической конвекции**
Болотько Л.М., Красовский А.Н., Людчик А.М., Покаташкин В.И.

ИКОНИКА – НАУКА ОБ ИЗОБРАЖЕНИИ

- 59 Моделирование зон внимания в задачах автоматической декомпозиции и структурного анализа изображений**
Луцив В.Р.
- 68 Трифокальный тензор как средство моделирования сенсора, основанного на невоспринимаемом структурированном освещении**
Trifocal Tensor as a Tool for Modelling an Imperceptible Structured Light Sensor
Molinier T., Fofi D., Meriaudeau F., Seulin R.
- 75 Параметрическая модель порога воспринимаемого контраста для прогнозирования вероятности различения зрительных стимулов при экспозиции менее 15 с**
Аксюттов Л.Н.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

- 82 Излучательная способность мембранных структур на основе карбида кремния**
Карачинов В.А., Челпанов В.И., Карачинов Д.В.
- 85 Технология крупногабаритных заготовок анизотропных одномодовых световодов с эллиптической оболочкой**
Буреев С.В., Дукельский К.В., Ероньян М.А., Злобин П.А., Комаров А.В., Левит Л.Г., Страхов В.И., Хохлов А.В.

ИНФОРМАЦИЯ

- 88 Коллективная монография “Оптика наноструктур”**
- 89 Международная научно-техническая конференция Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies (Основы лазерных микро- и нанотехнологий) (FLAMN-07)**

Сдано в набор 30.01.07. Подписано в печать 00.00.06. 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 **Н.Ф. Соболева**

Корректор **Т.Л. Широкова**

УДК 539.196.3: 535.33

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СМЕЩЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ 4-ДИМЕТИЛАМИНОХАЛКОНА

© 2007 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

** НИИ физико-химической медицины, Москва

С помощью нового варианта полуэмпирической теории сольватохромных и сольватофлуорохромных явлений выполнен количественный анализ закономерностей совместного влияния универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий на смещение спектров поглощения и излучения растворов 4-диметиламинохалкона (ДМХ), широко применяемого в качестве люминесцентного зонда в современных медико-биологических исследованиях, в фенилсодержащих растворителях. Установлено, что при оптическом возбуждении указанных растворов в области полосы внутримолекулярного переноса заряда происходит значительно более существенное возрастание электрического дипольного момента молекулы ДМХ ($\Delta\mu_{ge} \approx 9 \text{ D}$), чем при использовании растворителей другой химической природы ($\Delta\mu_{ge} \approx 7 \text{ D}$). Высказано и обосновано мнение, согласно которому эти специфические особенности обусловлены формированием в исследованных растворах слабых донорно-акцепторных комплексов, что приводит к дополнительному переносу заряда от молекулы (молекул) фенилсодержащих растворителей к молекуле ДМХ.

Коды OCIS: 300.0300, 020.0020.

Поступила в редакцию 22.11.2006.

В работах [1–3] был предложен новый вариант полуэмпирической теории влияния диэлектрических свойств индивидуальных растворителей на положение оптических спектров поглощения и излучения растворов. Отличительная особенность указанной теории по сравнению с существующими состоит в том, что с ее помощью впервые удается получать расчетным путем значения всех основных составляющих абсолютного сольватационного смещения спектральной полосы, обусловленных универсальными межмолекулярными взаимодействиями (ММВ), к которым относятся диполь-дипольные силы притяжения ориентационной, индукционной, дисперсионной и индуктивно-резонансной природы, а также силы отталкивания. Работоспособность теории [1–3] продемонстрирована к настоящему времени на широком круге объектов исследования, условий эксперимента и типов оптических спектров [1–6]. Все это создает, по-нашему мнению, благоприятные предпосылки для системного подхода к решению одной из важнейших задач спектроскопии ММВ – количественному разделению вкладов универсальных и специфических взаимодействий в наблюдаемые на опыте сольватохромные и сольватофлуорохромные зависимости [3].

Оценим перспективность такого подхода на примере растворов 4-диметиламинохалкона (ДМХ), являющегося одним из наиболее эффективных спектрально-люминесцентных зондов, широко применяемых в современных медико-биологических исследованиях [6, 7]. Напомним, что в работе [6] было выполнено систематическое экспериментальное исследование закономерностей сольватационного смещения спектров поглощения и флуоресценции растворов ДМХ в серии индивидуальных растворителей разной химической природы, причем трактовка полученных данных осуществлялась с использованием теории [1–3]. В результате было установлено, что в пределах суммарной погрешности расчета и опыта $\pm(20\text{--}30)\%$ теория находится в удовлетворительном количественном согласии с экспериментом – вклад универсальных ММВ во все случаи составляет не менее 70–80%. Вместе с тем авторы [6] обратили внимание на то обстоятельство, что для фенилсодержащих растворителей наблюдаются заметные отклонения экспериментальных точек от общих прямолинейных закономерностей, причем эти отклонения носят систематический характер.

В качестве примера на рис. 1 представлена заимствованная из [6] зависимость частоты максимумов

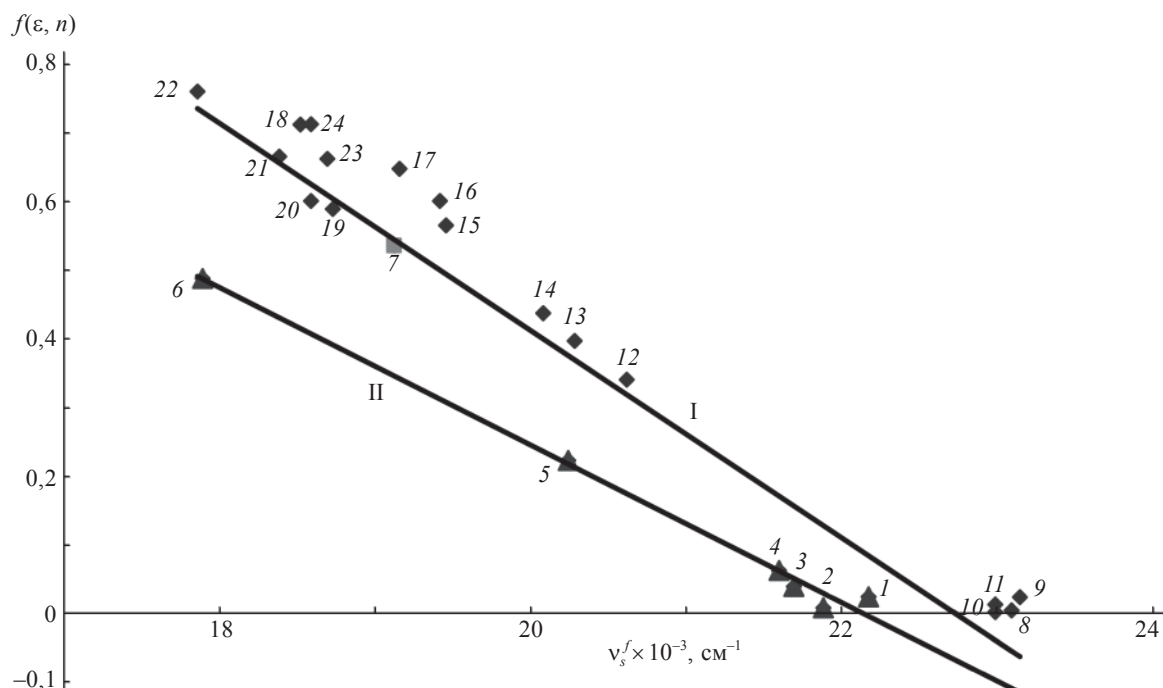


Рис. 1. Зависимость частоты максимума ν_s^f спектра флуоресценции растворов ДМХ от параметра $f(\epsilon, n)$. Ароматические растворители: 1 – толуол, 2 – п-ксилол, 3 – о-ксилол, 4 – этилбензол, 5 – анизол, 6 – бензиловый спирт, 7 – ацетофенон. Алифатические растворители: 8 – гексан, 9 – циклогексан, 10 – метилциклогексан, 11 – гептан, 12 – этилбутират, 13 – метилпропионат, 14 – метилацетат, 15 – циклогексанон, 16 – 2-бутанон, 17 – ацетон, 18 – метанол, 19 – 2-бутанол, 20 – 1-бутанол, 21 – этанол, 22 – вода, 23 – N,N-диметилформамид, 24 – ацетонитрил. Пояснения см. в тексте.

ма ν_s^f спектров флуоресценции растворов ДМХ от параметра универсальных (ориентационных) взаимодействий $f(\epsilon, n)$, которую формируют экспериментальные точки, относящиеся ко всей использованной в [6] группе из 24 растворителей разной химической природы (прямая I). При этом нетрудно заметить, что от общей закономерности существенно отклоняются 6 точек, соответствующих только фенилсодержащим средам, которые также образуют линейную зависимость (прямая II), угловой коэффициент которой заметно отличается от такового для прямой I (соображения по поводу точки для ацетофенона будут приведены в конце статьи). В связи с этим представляет интерес проведение более детального количественного анализа рассмотренных выше особенностей, имеющего целью не просто подтверждение того очевидного факта, что указанные особенности являются следствием совместного влияния на смещение оптических спектров ДМХ как универсальных, так и специфических ММВ, но и попытку установления конкретного физико-химического механизма такого влияния.

Имея в виду материалы рис. 1, для проведения анализа сольватохромных и сольватофлуорохромных данных, относящихся к растворам ДМХ в фенилсодержащих растворителях (табл.1), логично использовать оригинальную методологию такого анализа, приведенную в работе [6]. Напомним, что

сущность указанной методологии состоит в том, что все необходимые для проведения вычислений по теории [1–3] электрические и оптические параметры возбужденной молекулы ДМХ получаются только из результатов флуоресцентных исследований, после чего расчетным путем находится ожидаемая зависимость для сольватационного смещения спектров поглощения, чем в определенной степени реализуются предсказательные возможности теории [1–3]. С целью решения первой части сформулированной задачи приведем общее выражение для абсолютного сольватационного смещения $\Delta\nu_\Sigma^f$ спектра флуоресценции раствора, которое согласно [1–3, 6] имеет вид

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

где слагаемые в правой части определяются межмолекулярными силами отталкивания (rep), а также диполь-дипольными силами притяжения (att) ориентационного (or), индукционного (ind), дисперсионного (disp) и индуктивно-резонансного (ind-res) типов; ν_S^f и ν_G^f – частоты максимумов полос флуоресценции раствора (S) и газовой фазы (G).

В свою очередь теоретические соотношения для нахождения всех составляющих смещения спектра излучения при фазовом переходе газ–раствор запи-

сываются применительно к молекуле ДМХ в следующей форме [6]:

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

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

$$h\Delta v_{\text{ind}}^f = \frac{\mu_g^2 - \mu_e^2}{a_e^3} f(n), \quad (4)$$

$$h\Delta v_{\text{disp}}^f = \frac{\alpha_g - \alpha_e}{a_e^3} \frac{3}{2} \frac{JJ_S}{J+J_S} f(n), \quad (5)$$

$$h\Delta v_{\text{ind-res}}^f = -\frac{he^2 f_S^f}{4\pi^2 m v_G^f a_e^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (6)$$

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; J и J_S – первые потенциалы ионизации взаимодействующих молекул (индекс S относится к молекуле растворителя), f_S^f – сила осциллятора полосы излучения, e и m – заряд и масса электрона, a_e – равновесное значение эффективного радиуса межмолекулярного взаимодействия (онзагеровский радиус молекулы красителя) в возбужденном состоянии, $f(\varepsilon, n)$ и $f(n)$ – функции универсального взаимодействия, определяемые диэлектрическими (диэлектрическая постоянная ε) и оптическими (показатель преломления n) свойствами индивидуального растворителя. При этом [1–3, 6]

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

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

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

где μ_i и $\mu_{i(G)}$ – дипольные моменты молекулы красителя соответственно в растворе и в свободном состоянии ($i = g, e$).

Если обозначить через $v_{S(p)}^f$ и $v_{S(n)}^f$ частоты максимумов полос флуоресценции растворов ДМХ в полярном (p) и неполярном (n) растворителях, лег-

ко с помощью соотношений (1)–(9) записать по аналогии с [6] очевидное выражение, позволяющее находить из сольватофлуорохромных данных дипольный момент молекулы ДМХ в возбужденном состоянии:

$$v_{S(p)}^f \approx v_{S(n)}^f + \Delta v_{\text{or}}^f = \left(v_G^f + \Delta v_{\Sigma(n)}^f \right) + \frac{2\mu_e (\mu_g - \mu_e)}{a^3} f(\varepsilon, n). \quad (10)$$

Здесь на первом этапе используется приближение $a_e^3 \approx a_g^3 = a^3$, в котором величина a^3 имеет смысл среднего значения куба онзагеровского радиуса молекулы красителя

$\left(a^3 \approx \frac{a_g^3 + a_e^3}{2} \right)$. Все необходимые

для проведения расчетов по соотношению (10) исходные данные заимствованы из работы [6]: $a \approx 5,5 \text{ \AA}$ ($a^3 \approx 170 \pm 30 \text{ \AA}^3$), $\mu_{g(G)} = 5,7 \pm 0,5 \text{ D}$, $\mu_g = 7 \pm 0,7 \text{ D}$. Применяя это соотношение к сольватофлуорохромным данным, относящимся к растворам ДМХ в фенилсодержащих растворителях (прямая II на рис. 1), получаем $\mu_e = 16,3 \pm 1,5 \text{ D}$, тогда как аналогичная величина, найденная в [6] с использованием всего набора из 24 растворителей разной химической природы (прямая I на рис. 1), составляет $\mu_e = 14,3 \pm 1,5 \text{ D}$. Таким образом, под влиянием фенилсодержащих сред при оптическом возбуждении молекулы ДМХ происходит более существенный перенос заряда от диметиламиногруппы к карбонильной группе, приводящий к дополнительному возрастанию момента μ_e примерно на 2 D, что выходит за пределы погрешности его определения.

Помимо дипольного момента μ_e теория [1–3] позволяет находить из сольватофлуорохромных данных также среднее значение поляризуемости молекулы красителя в возбужденном состоянии α_e , задаваясь значением поляризуемости основного состояния $\alpha_g \approx 32 \pm 2 \text{ \AA}^3$, найденным по теории молекулярных рефракций. Согласно [6] для этого может быть применено выражение

$$\Delta v_{\text{rep}}^f + \Delta v_{\text{disp}}^f \approx \Delta v_{\Sigma(n)}^f - \left(\Delta v_{\text{ind}}^f + \Delta v_{\text{ind-res}}^f \right), \quad (11)$$

левая часть которого зависит, а правая (два члена в скобках) не зависит от разности $\Delta\alpha_{ge} = \alpha_g - \alpha_e$. Как следует из (11), при этом следует использовать данные табл. 1, относящиеся только к неполярным или весьма малополярным фенилсодержащим растворителям, которыми являются толуол, п-ксилол и этилбензол. Полученное таким значение составляет $\Delta\alpha_{ge} = -4 \pm 2 \text{ \AA}^3$, что в пределах ошибки его определения совпадает с найденным в работе [6] значением $\Delta\alpha_{ge} = -5 \pm 2 \text{ \AA}^3$. Таким образом, дополнительное специфическое взаимодействие молеку-

лы ДМХ с фенилсодержащими растворителями, отчетливо проявляющееся в его электрических свойствах, не приводит к изменению поляризуемости этой молекулы в первом синглетном возбужденном состоянии, которая составляет $\alpha_e = 36 \pm 4 \text{ \AA}^3$.

Знание поляризуемости молекулы в комбинирующих состояниях позволяет, наконец, получить уточненные значения онзагеровских радиусов молекулы ДМХ в основном и возбужденном состояниях. Согласно [6] для этого следует использовать два уравнения, одно из которых уже упоминалось выше

$$a^3 \approx \frac{a_g^3 + a_e^3}{2}, \quad (12)$$

а другое неоднократно с успехом применялось ранее [1–3, 6]

$$\frac{\alpha_g}{\alpha_e} \approx \frac{a_g^3}{a_e^3}, \quad (13)$$

откуда получаем $a_g^3 = 160 \pm 30 \text{ \AA}^3$ и $a_e^3 = 180 \pm 30 \text{ \AA}^3$, что совпадает с аналогичными значениями, полученными в работе [6].

Таким образом, в нашем распоряжении имеется теперь полный набор исходных данных, полученных из анализа сольватофлуорохромных зависимостей и приведенных в табл. 2, с помощью которых можно расчетным путем найти ожидаемую сольватохромную закономерность, относящуюся к растворам ДМХ в фенилсодержащих растворителях. Согласно [1–3, 6] общее выражение для абсолютного сольватационного смещения Δv_{Σ}^a спектра поглощения по аналогии с (1) имеет вид

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики растворов ДМХ в фенилсодержащих растворителях

№ точки на рис. 1	Растворитель	ϵ	n	f_S^a	μ, D	$\nu_{S'}^a, \text{см}^{-1}$	$\nu_{S'}^f, \text{см}^{-1}$
1	Толуол	2,4	1,50	—	0,39	24900	22150
2	п-ксилол	2,3	1,50	—	—	24650	21900
3	о-ксилол	2,7	1,51	0,99	0,62	24350	21600
4	Этилбензол	2,4	1,47	1,01	0,35	24800	21700
5	Анизол	4,3	1,51	—	1,2	24250	20250
6	Бензиловый спирт	13,1	1,54	1,57	1,66	23000	17900
7	Ацетофенон	17,4	1,53	1,07	2,77	23700	19150

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

μ_g, D	μ_e, D	$\alpha_g, \text{\AA}^3$	$\alpha_e, \text{\AA}^3$	$a^3, \text{\AA}^3$	$a_g^3, \text{\AA}^3$	$a_e^3, \text{\AA}^3$	$J_{g,e}, \text{эВ}$	$\nu_G^a, \text{см}^{-1}$	$\nu_G^f, \text{см}^{-1}$
7	16,3	32	36	170	160	180	7,4	27000	24000
$\pm 0,7$	$\pm 1,5$	± 2	± 4	± 30	± 30	± 30		± 200	± 200

$$\begin{aligned} \Delta v_{\Sigma}^a &= \nu_S^a - \nu_G^a = \Delta v_{\text{rep}}^a + \Delta v_{\text{att}}^a = \\ &= \Delta v_{\text{rep}}^a + \left(\Delta v_{\text{or}}^a + \Delta v_{\text{ind}}^a + \Delta v_{\text{disp}}^a + \Delta v_{\text{ind-res}}^a \right)_{\text{att}}, \end{aligned} \quad (14)$$

где ν_S^a и ν_G^a – частоты максимумов полос поглощения раствора (S) и газовой фазы (G), а слагаемые в правой части имеют тот же смысл, что и в выражении (1), но относятся к смещению спектров поглощения, т. е. описывают сольватохромные эффекты. В свою очередь, теоретические формулы для различных составляющих такого смещения записываются в форме [6]

$$\begin{aligned} h\Delta v_{\text{rep}}^a &= \frac{2}{3} \frac{\alpha_e - \alpha_g}{a_g^3} \left\{ \left[\frac{2\mu_e^2}{\alpha_e} + 3kT \right] f(\epsilon, n) + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\mu_e^2}{\alpha_e} + \frac{3}{2} \frac{JJ_S}{J + J_S} \right] f(n) \right\}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$h\Delta v_{\text{or}}^a = \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e)}{a_g^3} f(\epsilon, n), \quad (16)$$

$$h\Delta v_{\text{ind}}^a = \frac{\mu_g^2 - \mu_e^2}{a_g^3} f(n), \quad (17)$$

$$h\Delta v_{\text{disp}}^a = \frac{\alpha_g - \alpha_e}{a_g^3} \frac{3}{2} \frac{JJ_S}{J + J_S} f(n), \quad (18)$$

$$h\Delta v_{\text{ind-res}}^a = -\frac{he^2 f_S^a}{4\pi^2 m \nu_G^a a_g^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (19)$$

где смысл всех величин ясен из вышеизложенного.

Как уже отмечалось, все необходимые для проведения расчетов значения физических параметров молекулы ДМХ приведены в табл. 2, а соответствующие сведения для применявшихся фенилсодержащих растворителей заимствованы из справочной литературы. Как и в работе [6], при вычислении составляющей $\Delta v_{\text{ind-res}}^a$ применительно к тем растворам, для которых силы осцилляторов f_S^a не были измерены, использовались значения f_S^a , полученные усреднением соответствующих величин, относящихся к растворам с известными значениями f_S^a ($f_S^a = 1,16$). Как показали проведенные оценки, вызываемая этим погрешность составляющей $\Delta v_{\text{ind-res}}^a$ не превышает 100–200 см^{-1} , что является вполне приемлемым. Кроме того, для всех растворов использовалось известное допущение, что $|f_S^a| \approx |f_S^f|$, справедливость которого применительно к разрешенным синглет-синглетным переходам в дополнительных обоснованиях не нуждается. Напомним в связи с этим, что значения f_S^a являются

Таблица 3. Вычисленные $\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^f$ и измеренные $\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^f$ значения абсолютного сольватационного смещения полосы флуоресценции растворов ДМХ

№	Растворитель	$\Delta v_{\text{ор}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{инд}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{дисп}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{инд-рес}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{гер}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^f, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^f, \text{см}^{-1}$
1	Толуол	-200	-1700	-300	500	-250	-1900	-1450
2	п-ксилол	-50	-1700	-300	500	-250	-1750	-1700
3	о-ксилол	-500	-1750	-300	450	-250	-2350	-2000
4	Этилбензол	-300	-1600	-300	450	-200	-2000	-1900
5	Анизол	-1800	-1750	-300	550	-250	-3600	-3350
6	Бензиловый спирт	-3950	-1850	-300	750	-350	-5750	-5700

Таблица 4. Вычисленные $\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^a$ и измеренные $\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^a$ значения абсолютного сольватационного смещения полосы поглощения растворов ДМХ

№	Растворитель	$\Delta v_{\text{ор}}^a, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{инд}}^a, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{дисп}}^a, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{инд-рес}}^a, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{гер}}^a, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^a, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^a, \text{см}^{-1}$
1	Толуол	-100	-1900	-350	-450	400	-2350	-2100
2	п-ксилол	-50	-1900	-300	-450	400	-2300	-2350
3	о-ксилол	-250	-1950	-350	-400	450	-2450	-2650
4	Этилбензол	-150	-1800	-300	-350	400	-2250	-2200
5	Анизол	-850	-1950	-350	-450	650	-2950	-2750
6	Бензиловый спирт	-1900	-2050	-350	-600	950	-3950	-4000

величинами положительными, тогда как значения f_S^f – отрицательными, что приводит к разным знакам составляющих $\Delta v_{\text{инд-рес}}^a$ и $\Delta v_{\text{инд-рес}}^f$. Кстати, аналогичная ситуация имеет место и в отношении составляющих $\Delta v_{\text{гер}}^a$ и $\Delta v_{\text{гер}}^f$, первая из которых принципиально положительна, а вторая – отрицательна.

Заканчивая рассмотрение материалов табл. 2, хотелось бы обратить особое внимание на полученные независимым путем значения v_G^a и v_G^f , которые отвечают газовой фазе и, как и следовало ожидать, совпадают с приведенными в работе [6]. В отличие от [6] частота v_G^f найдена экстраполяцией прямой II рис. 1 до пересечения с экстраполированной прямой I того же рисунка, тогда как для вычисления частоты v_G^a использовано то обстоятельство, что значение стоксовского сдвига полосы флуоресценции относительно соответствующей полосы поглощения является для газовой фазы таким же, как в случае растворов в неполярных растворителях [3, 8, 9], т. е. составляет для ДМХ около 3000 см^{-1} (см. табл. 1).

Полная совокупность полученных нами теоретических и использованных экспериментальных данных приведена в табл. 3 и 4, а также на рис. 2 и 3. При анализе этих материалов необходимо иметь в виду, что, как показали наши оценки, средняя погрешность опытных значений $\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^a$ и $\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^f$ равна $\pm 300 \text{ см}^{-1}$, а погрешность расчетных величин $\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^a$ и $\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^f$, определяемая разбросом значений физических параметров молекулы красителя, входящих в теоретические соотношения, пока остается довольно высокой, составляя в среднем $\pm (20\text{--}30)\%$. Тем не менее полученные результаты свидетельствуют, по нашему мнению, о хорошем количественном

соответствии опытных и вычисленных значений абсолютных сольватационных сдвигов как полос флуоресценции, так и полос поглощения. Особенно наглядно это видно из рис. 2 и 3, на которых по одной из координатных осей отложены значения $\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^f$ или $\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^a$, а по другой соответственно $\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^f$ или $\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^a$. Действительно, в согласии с теорией оба корреляционных графика являются линейными и проходят

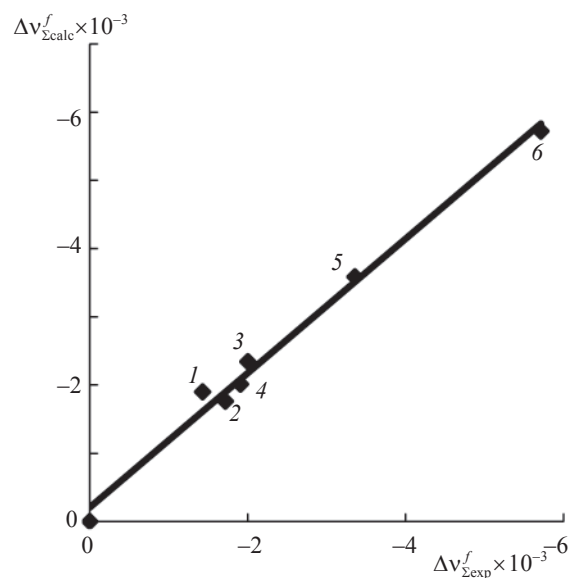


Рис. 2. Корреляция между вычисленными $\Delta v_{\Sigma_{\text{calc}}}^f$ и измеренными $\Delta v_{\Sigma_{\text{exp}}}^f$ значениями абсолютного сольватационного смещения полосы флуоресценции растворов ДМХ в фенилсодержащих растворителях. Точка в начале координат – газовая фаза (экстраполяция). Цифры на графике – номера растворителей согласно табл. 1.

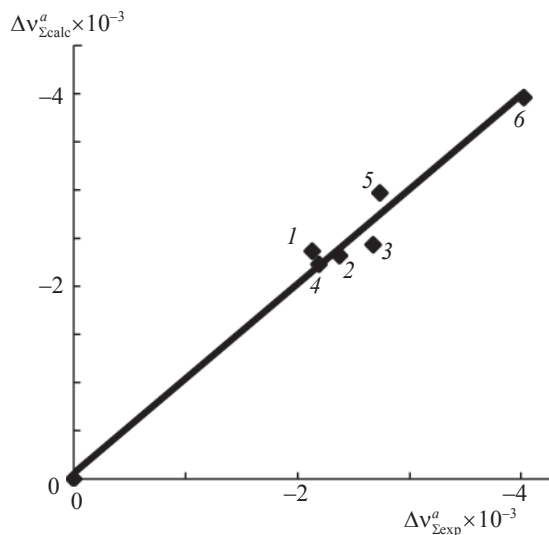


Рис. 3. Корреляция между вычисленными $\Delta\nu_{\Sigma\text{calc}}^a$ и измеренными $\Delta\nu_{\Sigma\text{exp}}^a$ значениями абсолютного сольватационного смещения полосы поглощения растворов ДМХ. Точка в начале координат – газовая фаза (расчет). Цифры на графике – номера растворителей согласно табл. 1.

через начало координат (газовая фаза), причем угловые коэффициенты прямых близки к 1.

В заключение представляется необходимым высказать определенные соображения о природе установленной в настоящей работе специфической особенности растворов ДМХ в фенилсодержащих растворителях, которая состоит в том, что при оптическом возбуждении указанных растворов в области полосы внутримолекулярного переноса заряда происходит значительно более существенное возрастание электрического дипольного момента ($\Delta\mu_{ge} = \mu_g - \mu_e$) молекулы ДМХ ($\Delta\mu_{ge} \approx 9 \text{ D}$), чем при использовании растворителей другой химической природы ($\Delta\mu_{ge} \approx 7 \text{ D}$) [6]. Имеются серьезные основания полагать, что указанная особенность обусловлена формированием в исследованных растворах слабых донорно-акцепторных комплексов, что приводит к дополнительному переносу заряда от молекулы (молекул) фенилсодержащих растворителей к молекуле (молекулам) фенилсодержащих растворителей к молекуле ДМХ (подробнее о строении и свойствах донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда см. в [8, 10]).

Дополнительным важным аргументом в пользу такой трактовки могут служить сольватохромные и сольватофлуорохромные данные, относящиеся к раствору ДМХ в ацетофеноне. Действительно, как показывает опыт, в отличие от других ароматических растворителей (табл. 1) ацетофенон ведет себя скорее как растворитель с малой электронодонорной способностью (точка 7 на рис. 1), характерной для алифатических сред. По нашему мнению, это

объясняется наличием в молекуле ацетофенона внутреннего сопряжения карбонильной группы с бензольным кольцом, что лишает эту молекулу способности участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с молекулой ДМХ по механизму межмолекулярного переноса заряда. Мы полагаем, что использованная в настоящей работе методология изучения механизма совместного влияния универсальных и специфических взаимодействий на оптические спектры молекул заслуживает дальнейшего анализа и развития.

Авторы выражают искреннюю признательность В.А. Гордыскому за плодотворное обсуждение результатов проведенного исследования.

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.: Изд. 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., Гуларян 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. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Наука, 1989. 277 с.
8. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 264 с.
9. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
10. Гордыский В.А. Сольватохромия. Проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд. ЛГУ, 1989. С. 224–312.