

Результаты работы алгоритма сравнивались с численными данными, приведенными в статье [1]. Уже при использовании квадратурной формулы Лагерра четвертого порядка результаты различались в четвертом знаке при времени счета одной точки около 1 мин на мини-ЭВМ ряда СМ. На рис. 1 приведена дисперсионная характеристика низшей моды ДВ с несимметрично усеченным круглым сечением. Волноводы с таким сечением рекомендованы для использования в качестве элементов устройств с преобразованием поляризации. В таблице сведены рассчитанные дисперсионные характеристики низших мод ДВ четырех видов. На рис. 2 приведены сечения этих волноводов под теми же номерами и их параметры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Веселов Г. И., Воронина Г. Г., Платонов Н. И. // Изв. вузов. Радиоэлектроника, 1985. 28, № 3. С. 3—9. [2] Корнеев В. И., Мицкевич И. В. // Электромагнитные и механические свойства структур, применяемых в микроэлектронике. М., 1983. С. 38—43. [3] Davies J. B., Rahman R. M. A. // Radio Science. 1984. 19, N 5. P. 1245—1249. [4] Каценеленбаум Б. З. Высокочастотная электродинамика. М., 1966. [5] Барсуков Ю. К. // Радиотехн. и электроника. 1971. 16, № 12. С. 2167—2174. [6] Алексеенко Е. Ф., Барсуков Ю. К. // Там же. 1980. 25, № 12. С. 2531—2541. [7] Барсуков Ю. К. // Там же. 1969. 14, № 7. С. 1216—1224. [8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. М., 1967. [9] Алексеенко Е. Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 15, Вычислит. матем. и кибернетика. 1986. № 1. С. 42—47. [10] Барсуков Ю. К., Алексеенко Е. Ф. // Радиотехн. и электроника. 1980. 25, № 1. С. 199—202. [11] Парлетт Б. Симметричная проблема собственных значений. Численные методы. М., 1983. [12] Фаддеев Д. К., Фаддеева В. Н. Вычислительные методы линейной алгебры. М.; Л., 1963.

Поступила в редакцию
24.01.86.

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 2

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.37:539.196

ПРОЯВЛЕНИЯ УНИВЕРСАЛЬНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ КУМАРИНА 1

Н. В. Королькова, Б. М. Ужинов

(кафедра химической кинетики химического факультета)

Молекула красителя в растворителе вступает во взаимодействие с окружающими молекулами, что приводит к изменению ее энергетических характеристик. При поглощении света происходят переходы с равновесного основного уровня на возбужденный франк-кондоновский уровень, неравновесный по отношению к окружающей среде. В результате процессов межмолекулярной релаксации, восстанавливающих равновесие между возбужденной молекулой и растворителем, молекула флуорофора переходит на равновесный уровень, а затем излучает свет, попадая на франк-кондоновский подуровень основного состояния. Чем быстрее происходит релаксация молекул окружения, тем меньше заселены франк-кондоновские уровни по отношению к равновесным. Скорость ориентационной релаксации среды существенно зависит от природы растворителя и влияет на положение электронных спектров поглощения и испускания и на генерационные характеристики красителей.

В настоящей работе исследовано влияние универсальных межмолекулярных взаимодействий на люминесценцию и лазерную генерацию растворов кумарина 1 (7-диэтиламино-4-метилкумарин) с целью определения условий оптимальной генерации красителя.

Спектры поглощения растворов красителя измеряли на двухлучевом автоматическом спектрофотометре *Unicam SP 8000*, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре «Элюмин 2М». Генерацию растворов красителя получали при импульсном лазерном возбуждении ($\lambda = 337$ нм, длительность импульса возбуждения 4 нс, мощность ~200 кВт). Оптимальная концентрация молекул красителя для генерационных экспериментов $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Метод функций универсального взаимодействия Непорента—Бахшиева [1, 2] позволяет выразить значения спектральных сдвигов через показатель преломления среды n , диэлектрическую проницаемость растворителя ϵ и характеристики исследуемой молекулы (дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях, длительность возбужденного состояния и др.). С учётом только ван-дер-ваальсовых взаимодействий выражение для смещения частот электронных переходов в спектрах записывается в виде [2]

$$hc\Delta\nu^s = C_2 \left[\frac{2n_0^2 + 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} + p^s \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right] = C_2 f^s(\epsilon, n);$$

$$hc\Delta\nu^{a-f} = \Delta C^{a-f} \left[\frac{2n_0^2 + 1}{n_0^2 + 2} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) + p^{a-f} \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right] = \\ = \Delta C^{a-f} f(\epsilon, n),$$

где $f^s(\epsilon, n)$, $f(\epsilon, n)$ — функции универсального взаимодействия, C_2 , ΔC^{a-f} — параметры, зависящие от свойств растворителя.

На рис. 1 показана зависимость величины $\Delta\nu^s = (\Delta\nu^a + \Delta\nu^f)/2$ от функции универсального взаимодействия $f^s(\epsilon, n)$ для кумарина 1 в различных растворителях (номера растворителей соответствуют таблице).

Функции универсального межмолекулярного взаимодействия ($f^s(\epsilon, n)$, A) и эффективность генерации η кумарина 1 в различных растворителях

Растворители	$f^s(\epsilon, n)$	A	$\eta, \%$
1. Толуол	0,702	0,026	4,79
2. Диоксан	0,611	0,031	6,16
3. Диэтиловый эфир	0,853	0,306	4,31
4. Этилацетат	0,994	0,397	6,18
5. Тетрагидрофуран	1,100	0,441	10,35
6. Ацетон	1,220	0,648	8,90
7. Ацетонитрил	1,330	0,713	12,20
8. Этиленгликоль	1,506	0,580	17,67
9. Изопропанол	1,276	0,623	18,26
10. Пропанол	1,290	0,630	19,41
11. Этанол	1,300	0,664	21,68
12. Формамид	1,490	0,706	20,11
13. Метанол	1,290	0,711	21,01
14. Диметилформамид	1,410	0,664	—
15. Диметилсульфоксид	1,480	0,653	—

Для растворов красителя в апротонных растворителях экспериментальные результаты хорошо описываются линейной зависимостью (коэффициент корреляции $r = 0,98$), в то время как для протонодонорных

растворителей наблюдаются существенные отклонения экспериментальных точек от универсальной зависимости. Наличие в структуре кумарина 1 функциональных групп $C=O$; $N(C_2H_5)_2$ приводит к специфическим взаимодействиям красителя с протонодонорными растворителями, что является причиной указанных выше отклонений. Используя метод функций универсального взаимодействия, можно оценить изменение дипольного момента молекулы красителя при возбуждении: $\mu_e/\mu_g=1,55$.

Учет межмолекулярных взаимодействий в растворах имеет большое значение для объяснения закономерностей лазерной генерации растворов красителя. В частности, процессы ориентационной релаксации среды приводят к реализации в системе четырехуровневой схемы электронных состояний молекул красителя [3]. При этом состоянии,

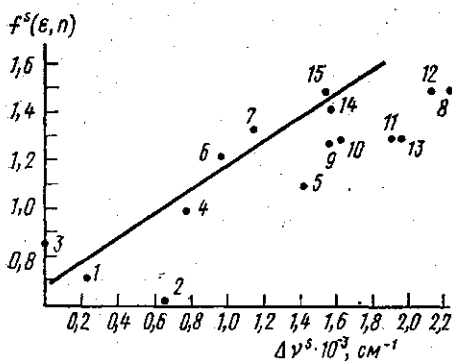


Рис. 1

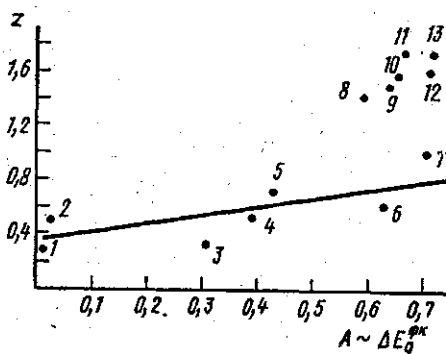


Рис. 2

конечное для лазерного перехода, располагается по энергии выше состояния, исходного для акта поглощения, на величину $A \sim \Delta E_g^{fk}$, являющуюся количественной мерой воздействия растворителя на взаимное расположение основного и франк-кондоновского уровней энергии и на пороговые условия генерации [4]. На рис. 2 представлены значения эффективности генерации (КПД) кумарина 1 в различных растворителях в зависимости от величины $A = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \sim \Delta E_g^{fk}$.

Поскольку квантовый выход флуоресценции кумарина 1 имеет различные значения в разных растворителях [5], расчет эффективности генерации с учетом изменения квантового выхода флуоресценции при переходе от одного растворителя к другому производили по формуле [6]

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{1}{z} \frac{\varphi_2}{\varphi_1},$$

где z — коэффициент, характеризующий эффективность генерации с учетом изменяющегося квантового выхода, η_i , φ_i — эффективности генерации и квантовый выход флуоресценции в i -м растворителе. Из рис. 2 видно, что величина z возрастает с увеличением A , характеризующей эффективность релаксационных процессов в системе. В протонодонорных растворителях, способных к образованию комплексов с водородной связью с красителем, эффективность генерации выше, чем в апротонных растворителях, характеризующимся такими же значениями A , несмотря на то что в протонных растворителях квантовый выход флуоресценции ниже, чем в апротонных [5]. Подобное возрастание эффективности генерации связано с более низким порогом генерации

в протонных растворителях вследствие изменения взаимного расположения спектров флуоресценции и наведенного S—S поглощения [5].

Таким образом, результаты настоящей работы полностью согласуются с теорией [1—4], согласно которой процессы ориентационного релаксационного характера отчетливо проявляются в спектрально-люминесцентных и генерационных характеристиках красителей, и их необходимо учитывать при обсуждении данных, относящихся как к спонтанному, так и к стимулированному излучению растворов красителя. Наибольшей эффективностью генерации обладают растворы кумарина 1 в полярных растворителях, в которых ориентационная межмолекулярная релаксация приводит к благоприятному для генерации расположению энергетических уровней молекул красителя и к снижению порога генерации по сравнению с порогом в неполярных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г., Мазуренко Ю. Т. // Элементарные фотопроцессы в молекулах. М.; Л., 1966. С. 80—111. [2] Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972. [3] Бахшиев Н. Г. // Опт. и спектр. 1972. 32, № 6. С. 1151—1158. [4] Студенов В. И., Бахшиев Н. Г. Опт. и спектр. 1974. 36, № 2. С. 392—397. [5] Крашаков С. А. и др. Журн. прикл. спектр. 1984. 40, № 1. С. 52—58. [6] Аристов А. В., Викторова Е. Н., Козловский Д. А., Кузин В. А. // Опт. и спектр. 1970. 28, № 3. С. 546—549.

Поступила в редакцию
24.12.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 532.782;532:541.64;532:577.11

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА С ВОДОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ ПО ДАННЫМ РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Г. П. Петрова, Ю. М. Петрусевич, И. И. Ширкова, О. П. Ревокатов

(кафедра молекулярной физики и физических измерений)

Белки, важная составная часть живых организмов, часто присутствуют в них в виде водных растворов. В связи с этим актуальной проблемой молекулярной физики является исследование физических свойств водных растворов белков. В частности, важно знать такие параметры белковых макромолекул в растворах, как размер, форма, масса, поверхностный заряд, характер их межмолекулярного взаимодействия. Суммарный поверхностный заряд макромолекулы белка может достигать очень больших величин, с чем связано аномально высокое значение ее дипольного момента.

Перечисленные параметры определяют динамику белковых макромолекул в растворах и могут использоваться для расчета ряда динамических характеристик, таких как различные времена корреляции и параметры переноса, измеряемые разными физическими методами.

Прямым и достаточно эффективным методом измерения указанных выше статических параметров молекул служит метод рэлеевского рассеяния света [1—3]. Результаты немногочисленных исследований