

атомі азоту. В коротких ДАСС 1 верхнім зайнятим виявляється цей локальний рівень, і перший електронний перехід є квазілокальним чи переходом з внутрішньомолекулярним переносом заряду. При подовженні ПЛ збільшується число рівнів і зростає енергія верхньої заповненої делокалізованої МО. При певній кількості вініленових груп відбувається інверсія поліметинового та локального рівнів, що супроводжується зміною природи нижчого електронного переходу.

Бар'єри обертання ДМА. В основному стані величина бар'єрів практично не залежить від природи КГ та довжини ПЛ. У збудженому стані, навпаки, конформаційні перетворення досить чутливі до топології флюорофора. Для коротких ДАСС величина бар'єру в збудженому стані від'ємна, а при подовженні ланцюга знак її змінюється на протилежний. При $n=4$, коли верхньою зайнятою є делокалізована МО, на графіку залежності бар'єру в збудженому стані від довжини ПЛ спостерігається максимум. Зменшення основності КГ супроводжується зменшенням величини цього бар'єру.

ЗАЛЕЖНІСТЬ СТОКСОВИХ ЗСУВІВ В ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКАХ І ПОЛІЄНАХ

А. Шмагін (кафедра фіз.-мат. наук НаУКМА),
О. Качковський (Інститут органічної хімії НАН України)

Поліметинові барвники і гетерилзаміщені полієни, як два типи лінійних π -електронних сполук - зручні системи для вивчення закономірностей залежності електронних переходів від молекулярної топології. Відносно велика інтенсивність поглинання світла та високий квантовий вихід люмінісценції зумовлюють широке використання даного класу органічних речовин як лазерних середовищ, сенсibilізаторів, флюоресцентних міток тощо. В ряді галузей застосування молекул (1) ґрунтується на можливості змінювати область випромінювання при заданій області поглинання, тобто змінювати величину стоксового зсуву.

Дана робота присвячена квантово-хімічному дослідженню залежності енергій переходів, обчислених при вихідній рівноважній геометрії основного та збудженого станів, від типу сполуки (1) (поліметин чи полієн), довжини π -системи, заповнення електронної оболонки та природи кінцевих груп R.

Попередні дослідження показали, що молекулам з парним числом метинових, СН-груп (полієни) властиве сильне чергування довжин СС-зв'язків в основному стані, в той час

коли поліметинові барвники з непарним числом π -центрів характеризуються значним вирівнюванням довжин зв'язків. У збудженому стані зв'язки в поліметинах дещо подовжуються, а в полієнах вирівнюються. Така різниця в зміні молекулярної геометрії при збудженні повинна приводити і до принципово різної залежності стоксових зсувів при зміні молекулярної структури.

Аналіз проведених обчислень енергій переходів в молекулах з різною рівноважною геометрією показує, що:

- величина стоксових зсувів $\Delta\nu_s$ у поліметинів значно менша, ніж у полієнів, і закономірно зменшується при подовженні π -системи; деяке зростання $\Delta\nu_s$ спостерігається і у випадку сильнодонорних або ж сильноакцепторних залишків R;
- стоксові зсуви у полієнів, на відміну від поліметинів, дуже чутливі до ступеня заповнення електронної оболонки (нейтральна молекула чи іонна форма); більша величина $\Delta\nu_s$ характерна для більш стабільної в основному стані молекули.

В роботі проводиться аналіз залежності між величиною стоксового зсуву та квадратичною зміною порядків зв'язків при збудженні молекули квантом світла.

ГОЛОГРАФІЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНІВ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Ю. Барабаш, Л. Поперенко, П. Соколов
(кафедра фіз.-мат. наук НаУКМА)

За останні роки найбільш важливим практичним застосуванням голографії стала голографічна інтерферометрія, предметом якої є реєстрація і інтерпретація голографічних картин, які появляються, коли раніше записані на голограмі світлові хвилі в подальшому відновлюються і інтерферують з хвилею порівняння [1].

Пропонований метод дає можливість інтерферометрично порівнювати поверхні, на яких відбувається дифузне відбивання або розсіювання під напругою з цими ж поверхнями в їх початковому стані, а також зондувати об'єм прозорих рідких (чи газоподібних) середовищ, в яких відбуваються досить малі зміни густини (показника заломлення D_n чи інших параметрів середовища), модулюючих амплітуду або фазу світлової хвилі від джерела когерентного випромінювання. Оскільки в останньому випадку світловий промінь проходить через певну товщину d розчину, оптична густина якого відмінна від оптичної густини вакууму, даний метод