

УДК 535.37:539.283

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА ХАРАКТЕР БРОУНОВСКОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ БЕНЗОКАРБОЛИНА В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Л. В. Левшин, Ю. Р. Павленко, Э. К. Рууге,
Б. Д. Рыжиков, Н. Р. Сенаторова, А. Н. Тихонов

(кафедра общей физики для физического факультета;
кафедра биофизики)

Тепловое движение молекул растворителя, как известно, вызывает поворот молекул растворенного вещества. Если предположить, что молекулы растворенного вещества — сферические частицы, имеющие вместе с сольватными оболочками объем V , то для таких молекул по теории вращательной деполяризации люминесценции степень поляризации свечения P при температуре T определяется соотношением Левшина—Перрена [1, 2]:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{V\eta} \tau_f, \quad (1)$$

где τ_f — среднее время жизни возбужденного состояния. Предельная степень поляризации люминесценции P_0 определяется путем экстраполяции зависимости $1/P$ от T/η (η — вязкость среды), которая для большинства систем линейна везде, за исключением областей очень высоких и очень низких температур раствора. В работе [3] отклонения от линейной зависимости были объяснены влиянием торсионных колебаний молекул растворенного вещества, в работе [4] — возможным влиянием непостоянства P_0 , изменения V и τ_f с температурой, а в работе [5] — влиянием инерционных эффектов, связанных с несферичностью молекул растворенного вещества.

В настоящей работе для выяснения причин отклонения зависимости (1) от линейной привлекаются данные, полученные методом ЭПР. Параллельное исследование оптических и радиоспектроскопических характеристик возможно проводить на молекулах, способных существовать в растворе в люминесцирующей и радикальной формах. Удобным объектом такого исследования является бензокарболин (БК), синтез которого описан в работе [6]. Структурная формула БК приведена на рис. 1. Неспаренный электрон локализован по N—O-фрагменту; при восстановлении радикала на этом месте возникает вторая иминная группа и вещество начинает люминесцировать с квантовым выходом $B=0,27$.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре E4«Varian», спектры и степень поляризации люминесценции — на спектрофлуориметре MPF-4«Hitachi», спектры поглощения — на спектрофотометре «Specord UV VIS». Погрешности, связанные с реабсорбцией и эффектом внутреннего фильтра, исключались при использовании тонких (до 1 мкм) микрокювет и растворов малой концентрации. Этанол освобождался от органических примесей 8-часовым кипячением с гидразином и осушался многократной перегонкой над металлическим натрием.

На рис. 1 (1) представлено изменение $1/P$ как функция T/η для разбавленного этанольного раствора БК. Видно, что линейная зависимость, наблюдающаяся при температурах $-100 \div -40^\circ\text{C}$, при даль-

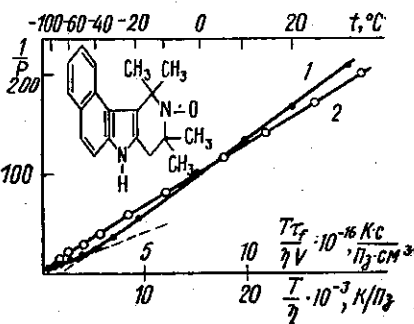
нейшем нагревании сохраняется, но прямая меняет наклон, что указывает на изменение условий броуновского вращения молекул БК. В то же время спектры ЭПР БК, представленные на рис. 2,а, при изменении температуры меняют форму. Наблюдается перераспределение амплитуд и ширин компонент спектра ЭПР, свидетельствующее о том, что с понижением температуры изменяется время корреляции радикала τ_k , равное времени поворота парамагнитного центра на 1 рад.

Для полностью изотропного быстрого вращения ($\tau_k < 5 \cdot 10^{-9}$ с) в условиях применимости формулы Кивельсона [7] расчет τ_k можно проводить по формулам.

$$\tau_k' = 6,5 \cdot 10^{-10} \Delta H_{+1} \left(\sqrt{\frac{A_{+1}}{A_{-1}}} - 1 \right),$$

или

$$\tau_k'' = 6,65 \cdot 10^{-10} \Delta H_0 \left(\sqrt{\frac{A_0}{A_{-1}}} - 1 \right),$$



(3) Рис. 1. Зависимость $1/P$ для этанольного раствора ($C=10^{-5}$ моль/л) БК от T/η (1) и от $T\tau_f/V\eta$ (2). Размер кружочков соответствует экспериментальной ошибке

которые при отсутствии анизотропии вращения дают совпадающие результаты [8]. Здесь ΔH_{+1} и ΔH_0 — расстояние (в Гс) между экстремумами компонент, A_{+1} , A_0 и A_{-1} — амплитуды компонент спектра ЭПР (см. рис. 2,а). На рис. 2,б представлены зависимости τ_k' (1) и τ_k'' (2), от температуры. Однако представляют интерес не сами значения τ_k' и τ_k'' , а их отношение $\epsilon = \tau_k'/\tau_k''$ (3), которое должно быть равно 1 при изотропном тензоре вращательной диффузии. Из кривой 3 видно, что при самой высокой температуре (+60°C) и при температурах ниже комнатной τ_k' и τ_k'' практически совпадают ($\epsilon=1,06$). В области температур от +20 до +50°C величина ϵ несколько отличается от 1, однако эти отличия невелики (максимальное значение ϵ не превышает 1,3). Таким образом, и в этом температурном интервале представление молекул БК сферическими частицами не вносит значительной ошибки, тем более что отклонение $1/P$ (T/η) от линейной зависимости приходится на другую область температур.

Наблюдаемая анизотропия вращения не может быть обусловлена формой самой молекулы, поскольку в этом случае фактор анизотропии не зависит от температуры или эта зависимость монотонна по мере включения тех или иных степеней свободы молекулы. В нашем случае более вероятна другая причина — молекула БК, имея иминную группу, способна образовывать водородные связи с молекулами растворителя. При высокой температуре энергия теплового движения достаточна для их разрыва, и молекула БК, быстро вращающаяся независимо от молекул растворителя, может описываться сферой, поскольку $\epsilon=1,06$. При понижении температуры водородная связь становится устойчивой и анизотропия молекулы БК увеличивается за счет присоединившейся посредством водородной связи молекулы спирта. Это выражается отклонением ϵ от 1 и некоторым увеличением объема сольватированной молекулы. Дальнейшее понижение температуры приводит к упрочению связей молекул БК и спирта, образуемых за счет универсальных взаимодействий, и к формированию сольватов различных конфигура-

ций. Поскольку при этом значение ϵ снова приближается к 1, следует полагать, что образующиеся сольваты имеют примерно сферическую форму.

Для подтверждения предлагаемой модели проведем расчет объема молекул БК с их сольватными оболочками по формуле $\tau = 4\pi a^3 \eta / kT$, где a — эффективный размер молекулы [9]. Результаты представлены на рис. 2, б (4), откуда видно, что увеличение объема начинается при

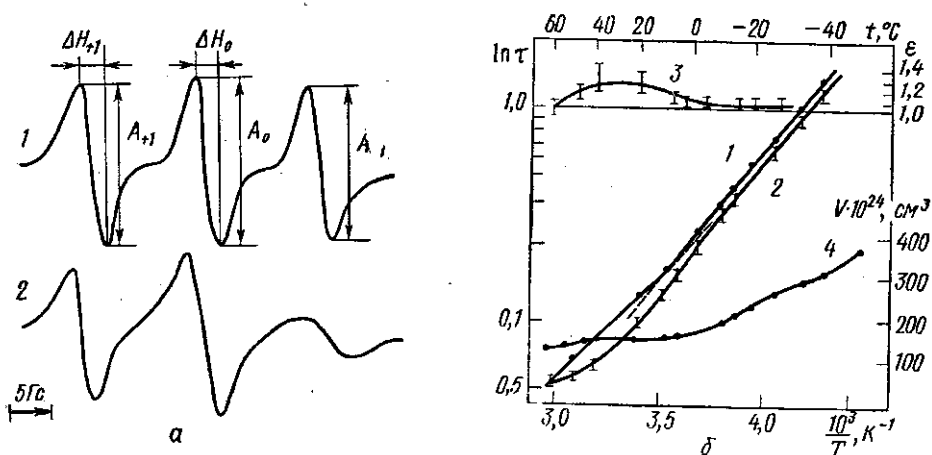


Рис. 2. Данные ЭПР для этанольных растворов БК ($C=10^{-4}$ моль/л): спектры ЭПР при температурах +60 (1) и -60 (2) $^\circ\text{C}$ — а; зависимость $\ln \tau$, вычисленного по формуле (2) (1) и по формуле (3) (2); $\epsilon = \tau'_h / \tau_h$ (3); объем молекул БК с их сольватными оболочками в зависимости от $1/T$ (4) — б

40—50 $^\circ\text{C}$, а значения V при высоких и низких температурах отличаются более чем вдвое. Поскольку в спектрах поглощения и ЭПР отсутствовали деформации, характерные для ассоциации молекул БК [10], увеличение их размеров можно объяснить только влиянием сольватных оболочек. Это означает, что величину V в формуле (1), строго говоря, нельзя считать постоянной.

Из температурной зависимости спектров поглощения и люминесценции БК можно определить, как связана с температурой величина $\tau_f = \tau_0 B(T)$ этих молекул (τ_0 — радиационное время жизни [11], $B(T)$ — зависящей от температуры квантовый выход). С учетом влияния зависимостей τ_f и объема V на вид поляризационных характеристик на рис. 1 (2) показаны температурные изменения функции $1/P$ молекул БК. Видно, что внесенные поправки приводят к линейной (в пределах точности измерения степени поляризации) зависимости $1/P$ от $T\tau_f/V\eta$.

Таким образом, изменение степени сольватации с температурой оказывает определяющее воздействие на поляризационные характеристики молекул БК. По крайней мере для спиртовых растворов БК вклад торсионных колебаний и инерционных эффектов во вращательную деполаризацию молекул растворенного вещества пренебрежимо мал. Полученные результаты подтверждают правомерность использования формулы (1) даже в условиях сильного изменения степени сольватации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Левшин В. Л. Журн. Русского физ.-хим. общества, 1925, 57, с. 283; Z. Phys., 1925, 32, p. 307; Z. Phys. USSR, 1939, p. 265. [2] Perrin F. C. R. Acad. Sci., 1925, 180, p. 581; 1926, 182, p. 928. [3] Jablonski A. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. math., astron. et phys., 1960, 8, p. 655. [4] Саржевский А. М., Севченко А. Н. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами. Минск: Изд-во БГУ, 1971, с. 122—139. [5] Гайсенко В. А., Жолнеревич И. И., Саржевский А. М. Оптика и спектроскопия, 1980, 49, № 4, с. 714. [6] Шапиро А. Б., Розынов Б. В. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 4, с. 867. [7] Kivelson D. J. Chem. Phys., 1960, 33, p. 1094. [8] Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976, с. 42—50. [9] Дебай П. Полярные молекулы. М.: ГОНТИ, 1931, с. 143. [10] Голиков В. П., Муромцев А. М. Журн. структ. химии, 1972, 13, № 2, с. 332. [11] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972, с. 33.

Поступила в редакцию
03.08.81

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1982, Т. 23, № 4

УДК 551.510

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЯ ИНВЕРСИИ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТОНКОМ ПРИВОДНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ

А. А. Будников

(кафедра физики атмосферы)

Взаимодействие океана и атмосферы оказывает существенное влияние на формирование погоды и климата нашей планеты. И поскольку интенсивность турбулентного тепло- и массопереноса в атмосфере непосредственно зависит от ее термической стратификации, знание вертикального распределения температуры и его изменения в суточном цикле является важным звеном в исследовании процессов взаимодействия океана и атмосферы. Исключительный интерес представляет тонкий приводный слой атмосферы, особенно его нижняя часть, с резкими изменениями температуры и влажности.

На физическом факультете МГУ начиная с 1969 г. систематически проводились экспериментальные исследования распределения температуры в нижней части приводного слоя атмосферы. Для этого была разработана новая методика и аппаратура, позволяющие проводить регистрации в условиях открытого моря. При этом датчики размещались на легкой поплавковой системе, которая следует за колебаниями поверхности моря.

Наблюдения, проведенные в открытых районах Черного моря при скоростях ветра до 7 м/с и волнении моря до 4 баллов в весенние и летне-осенние периоды года, показали, что в нижней части приводного слоя атмосферы существует инверсия температуры. В среднем разность температур в слое инверсии достигает $0,5^{\circ}\text{C}$, высота слоя 30 см, а сам слой устойчиво существует независимо от времени суток [1].

Механизм формирования устойчивой во времени инверсии температуры предложен в работе [2], где показано, что для образования устойчивого во времени профиля температуры с максимумом на некоторой высоте над поверхностью моря необходим источник тепла в атмосфере. Источник образуется в результате смешения паров воды с сухим атмосферным воздухом. При смешении происходит изменение среднего расстояния между молекулами (потенциальной энергии взаимодействия), что согласно закону сохранения энергии должно приводить к изменению температуры смеси; по расчетам [2] оно равно $0,3^{\circ}\text{C}$. Поскольку плотность паров воды меньше плотности воздуха, то они по