В заключение авторы выражают благодарность проф. И. М. Тернову и ст. науч. сотр. В. Р. Халилову за полезные обсуждения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Коломенский А. А., Лебедев А. Н. ЖЭТФ, 1963, 44, с. 261. [2] Roberts C. S., Buchshbaum S. J. Phys. Rev. A, 1964, 135, N 2, p. 846. [3] Соколов А. А., Тернов И. М. Релятивистский электрон. М.: Наука, 1974. [4] Тернов И. М., Хапаев А. М., Володин Б. А. Изв. вузов. Сер. Физика, 1980, № 6, с. 42. [5] Тернов И. М., Хапаев А. М., Володин Б. А. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1980, 21, № 4, с. 70. [6] Бейтман Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. М.: Наука, 1967. [7] Гурвиц А., Курант Р. Теория функций. М.: Наука, 1968.

Поступила в редакцию
22.09.80

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1982, Т. 23, № 5

УДК 535.375

ВЛИЯНИЕ БЛИЖАЙШЕГО ОКРУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА НА ИХ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Н. Б. Баранова, Л. В. Левшин, М. Г. Рева, Б. Д. Рыжиков

(кафедра общей физики для физического факультета)

Анализ обширного экспериментального материала показывает, что изменение ближайшего окружения молекул растворенного вещества, вызываемое включением в их сольватную оболочку такой же молекулы либо молекулы примеси, приводит к существенному изменению их спектра поглощения. Наибольшее внимание в имеющейся литературе уделяется случаю взаимодействия молекул одного и того же красителя [1]. Следует заметить, что до последнего времени объяснение спектральных изменений проводилось с позиций резонансной теории [2, 3], согласно которой при близком расположении двух одинаковых молекул происходит резонансное расщепление их электронных уровней. На недостатки этой теории указывалось в работах [4, 5]. Кроме того, эта теория испытывает затруднения при объяснении концентрационного гипохромного эффекта. Слабой стороной ее является также отсутствие учета изменений ближайшего окружения молекул растворенного вещества при увеличении их концентрации.

В настоящей работе исследовались деформации электронных спектров поглощения сложных органических молекул с изменением их ближайшего окружения при включении в сольватную оболочку молекул растворенного вещества молекул примеси. В качестве примесей могут выступать либо молекулы растворенного вещества, либо молекулы других веществ. При этом основное внимание уделялось выяснению вклада резонансного расщепления и смещения уровней в наблюдаемые спектральные изменения. Оценку вклада в деформации спектров поглощения резонансного расщепления и изменения ближайшего окружения при ассоциации молекул легче всего провести на примере соединений, обладающих ярко выраженной электронно-колебательной структурой. На рис. 1 приведены спектры поглощения мономерных молекул 2,3-бензантрацена в диметилсульфоксиде (*DMSO*) и ассоциированных молекул 2,3-бензантрацена в бинарной смеси *DMSO* с водой. Из рис. 1 видно, что спектр поглощения ассоциированных молекул (*2*) смещен в длинноволновую сторону по отношению к

спектру поглощения мономеров (*1*). При этом длинноволновая полоса спектра поглощения ассоциатов является сложной и состоит из двух полос с максимумами при 19 000 и 19 600 см$^{-1}$. Изменение степени поляризации люминесценции при переходе от возбуждения свечения в одном из максимумов к возбуждению в другом (*3*) указывает на их принадлежность к различным электронным переходам. Это подтверждается также изучением спектра возбуждения ассоциатов 2,3-бензантрацена и теоретическим разложением спектра поглощения ассоциатов на два спектра, сдвинутых один относительно другого на 600 см$^{-1}$ [6]. Исходя из этих данных естественно считать, что резонансное расщепление в таком случае составляет $\sim$600 см$^{-1}$. Однако оно сопровождается более значительным по величине эффектом — смещением центра тяжести расщепившихся подуровней на $\sim$1600 см$^{-1}$ по направлению к основному состоянию, которое обусловлено изменением ближайшего окружения исследуемых молекул под влиянием поля близко расположенных молекул, входящих в состав сольватных оболочек.

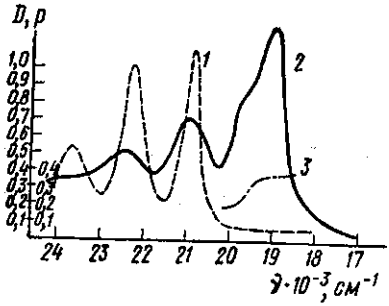

Рис. 1. Спектры поглощения 2,3-бензантрацена ($C=10^{-5}$ моль/л, $l=10$ см) для мономеров в *DMSO* (*1*) и для ассоциатов в смеси *DMSO* (1%) с водой (99%) (*2*); спектр поляризации ($C=10^{-5}$ моль/л, $l=1$ см) (*3*)

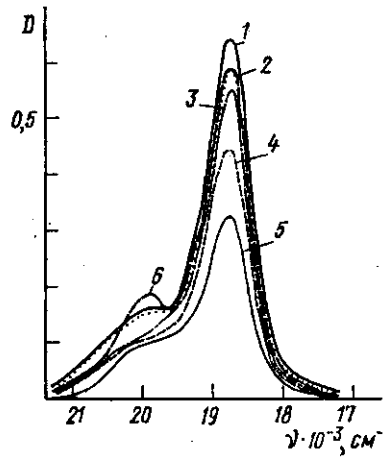

Рис. 2. Зависимость спектра поглощения родамина 6Ж в осушенном этаноле от концентрации (Cl=const, T=—75°C): *1* — 10^{-5}, *2* — 10^{-4}, *3* — 10^{-3}, *4* — 10^{-2}, *5* — $5\cdot10^{-2}$ моль/л и в этаноле ($C=10^{-2}$ моль/л) с 0,2% воды (*6*)

Аналогичное уменьшение частоты 0—0 перехода (1300 см$^{-1}$) наблюдалось при ассоциации молекул ксантеновых красителей, обладающих широкополосными спектрами поглощения [7]. Учитывая π-изоэлектронность молекул антраценового и ксантенового рядов [8], а также близкие значения смещения их частот 0—0 переходов, следует ожидать сравнимых значений и величин резонансного расщепления электронных уровней у этих соединений. Это дает основание считать, что резонансное расщепление у ксантеновых красителей в явном виде не проявляется из-за большой полуширины их спектров поглощения. Появление же новой коротковолновой полосы поглощения при ассоциации молекул ксантенового ряда [7] связано не с резонансным расщеплением их электронных уровней, а с сильным изменением ближайшего окружения молекул красителя. В этом случае в их сольватные оболочки внедряются такие же молекулы, обладающие, как правило, большим дипольным моментом, чем вытесненные ими молекулы растворителя, и сильно меняющие эффективное поле ближайшего окружения молекул растворенного вещества.

В случае, когда у взаимодействующих молекул сольватные оболочки сохраняются неизменными, следует ожидать небольшого изменения частот 0—0 переходов. В этих условиях межмолекулярные взаимодействия будут осуществляться в основном посредством дисперсионных сил, так как роль резонансного взаимодействия здесь оказывается незначительной, поскольку тепловые флуктуации состава и структуры ближайшего окружения приводят к стохастическим изменениям положения возбужденных уровней взаимодействующих молекул и тем самым к нарушению основного условия резонанса. Согласно работам [9, 10] дисперсионные взаимодействия должны вызывать уменьшение поглощательной способности взаимодействующих молекул, следовательно, в этом случае можно ожидать появления концентрационного гипохромного эффекта, сопровождающегося незначительными изменениями положения максимумов полосы поглощения. Такое явление действительно наблюдается для широкого круга соединений [11]. Поэтому характер изменений электронных спектров поглощения при ассоциации определяется не столько природой объединившихся молекул, сколько степенью изменения их ближайшего окружения. Следовательно, для одних и тех же молекул можно получить различные деформамации их электронных спектров поглощения, создавая условия, когда возможно образование либо ассоциатов, у которых объединенные молекулы имеют индивидуальные сольватные оболочки, либо ассоциатов с общей сольватной оболочкой.

Так, например, в тщательно осушенных этанольных растворах родамина 6Ж, когда исключается возможность образования его ассоциатов посредством водородных связей, объединение молекул красителя осуществляется дисперсионными силами. Оно приводит лишь к уменьшению общей поглощательной способности раствора (рис. 2, *1—5*). Этот эффект наблюдается только при низких температурах, поскольку энергия дисперсионного взаимодействия невелика. При добавлении к таким растворам небольших количеств воды ($\sim$0,2%) происходит возникновение нового коротковолнового максимума поглощения, свидетельствующее об образовании ассоциатов родамина 6Ж посредством водородных связей (рис. 2, *6*). Характер изменений спектров поглощения при образовании разнородных ассоциатов, состоящих из молекул красителей, идентичен деформациям спектров при ассоциации одинаковых молекул. Следовательно, если взаимодействующие молекулы находятся на значительных расстояниях, то происходит в основном падение поглощательной способности. При существенном уменьшении расстояний между ними наблюдается сильное смещение максимумов полос поглощения. Процесс образования разнородных ассоциатов красителей был подробно рассмотрен в работах [6, 11].

Несколько более сложная картина наблюдается при добавлении в растворы красителей поверхностно-активных веществ (ПАВ). На рис. 3 представлена зависимость спектров поглощения разбавленных (*а*) и концентрированных (*б*) растворов родамина С при добавлении к ним различных количеств додецилсульфата натрия (*Ds*Na).

У разбавленных растворов родамина С (рис. 3, *а*, кривая *1*) добавление небольших количеств ПАВ приводит к сильному уменьшению поглощательной способности с одновременным появлением новой полосы поглощения в длинноволновой области (кривая *2*). Поскольку в этом случае число молекул родамина С сравнимо с числом молекул *Ds*Na, то происходит образование комплексов $M+Ds$Na, где M — молекула красителя. Согласно изложенным выше представлениям, возникновение новой полосы поглощения обусловлено сильным изме-

нением ближайшего окружения молекулы красителя при расположении вблизи нее молекулы ПАВ, а уменьшение поглощательной способности — дисперсионным взаимодействием между этими комплексами. При увеличении содержания ПАВ (кривые *3, 4*) происходит образование комплексов $M+nDs\,\mathrm{Na}$, где $n\geqslant 2$. Наличие молекул ПАВ в сольватных оболочках молекул красителя препятствует их сближению, что должно привести к некоторому ослаблению дисперсионного взаимодействия и увеличению поглощательной способности раствора. Это происходит потому, что сольватные оболочки молекул красителя состоят

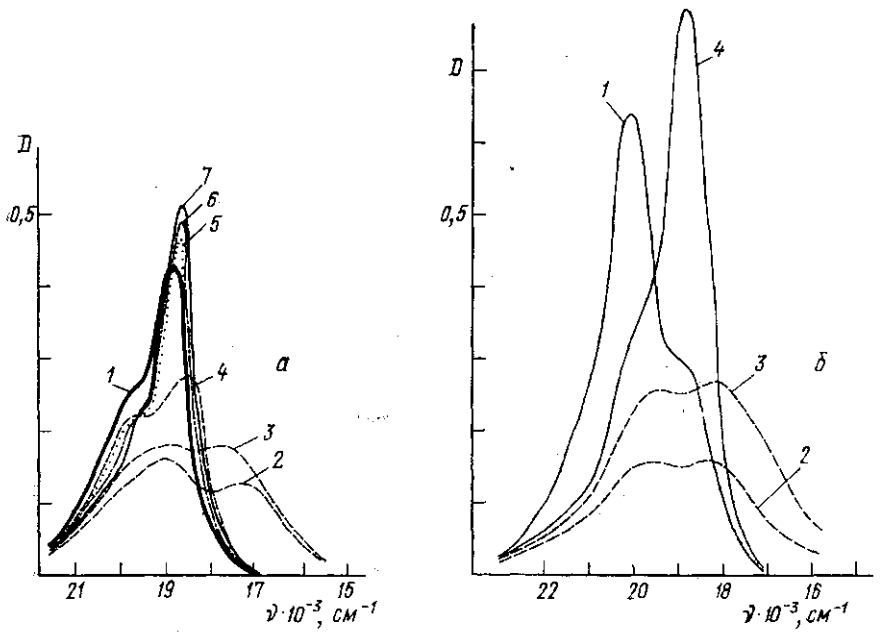

Рис. 3. Зависимость спектров поглощения водных растворов родамина С от содержания ПАВ; $C=5\cdot10^{-5}$ моль/л: *1* — 0, *2* — 0,005%, *3* — 0,01%, *4* — 0,05%, *5* — 0,1%, *6* — 0,2%, *7* — 1% *Ds* Na (*а*); $C=5\cdot10^{-3}$ моль/л: *1* — 0, *2* — 0,1%, *3* — 0,2%, *4* — 1% *Ds* Na (*б*)

из молекул ПАВ, и молекулы красителя находятся на больших расстояниях друг от друга. Поглощение вызывается в основном мономерными молекулами красителя (см. рис. 3, *а*, кривые *5—7*), сольватные оболочки которых состоят из молекул детергента. При этом ближайшее окружение молекул становится более симметричным, чем при малых концентрациях ПАВ, эффективное поле — более однородным, вследствие чего происходит почти полное восстановление формы мономерной полосы поглощения, несколько смещенной в длинноволновую область.

Аналогичным образом можно объяснить деформации спектров поглощения для ассоциатов родамина С, возникающих в его концентрированных растворах (рис. 3, *б*, кривая *1*). На начальных стадиях увеличения концентрации ПАВ в растворе наблюдаются процессы, аналогичные происходящим в разбавленных растворах этого красителя (кривые *2, 3*). Очевидно, при добавлении небольших количеств ПАВ вместо ассоциатов родамина С образуются комплексы $M+Ds\,\mathrm{Na}$, что связано, по-видимому, с большим, чем у ассоциатов, значением их

энергии связи. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ происходит восстановление не первоначального спектра поглощения ассоциатов родамина С (кривая *1*), а мономерной полосы поглощения красителя (кривая *4*), что и следует ожидать, поскольку дисперсионное взаимодействие между образующимися комплексами затруднено из-за большого количества ПАВ в растворе.

Описанные изменения спектров поглощения красителей аналогичны их деформациям при введении в растворы высокомолекулярных веществ (эффект метахромазии) [12]. Поэтому развиваемые в настоящей работе представления могут быть применены и для объяснения явления метахромазии.

Таким образом, многообразие изменений спектров поглощения сложных органических веществ, наблюдаемых при увеличении концентрации молекул растворенного вещества, а также при введении различных добавок, объясняется с единых позиций с учетом структуры образующихся в растворе комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Южаков В. Ю. Успехи химии, 1979, **48**, № 11, с. 2007. [2] Rac Mc., Kasha M. Physical Processes in Rad. Biol. Acad. Press. N. Y., 1964, p. 23—42. [3] Kasha M. Rad. Res., 1963, **20**, p. 55. [4] Kajiwara T., Chambers R. W., Kearns D. R. Chem. Phys. Lett., 1973, **22**, p. 37. [5] Kajiwara T., Chambers R. W., Kearns D. R. J. Phys. Chem., 1974, **78**, p. 380. [6] Левшин Л. В., Рева М. Г., Рыжиков Б. Д. Деп. ВИНИТИ, № 14720—80. [7] Левшин Л. В., Рева М. Г., Рыжиков Б. Д. Журн. прикл. спектроскопии, 1977, **26**, № 1, с. 66. [8] Кунавин Н. И., Нурмухаметов Р. Н., Хачатурова Г. Т. Журн. прикл. спектроскопии, 1977, **26**, № 6, с. 1023. [9] Tinoco J. J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, p. 4785. [10] Rhodes W. J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, p. 3609. [11] Рева М. Г., Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р. Вестн. Моск. ун-та, Сер. Физ. Астрон., 1980, **21**, № 3, с. 63. [12] Левшин Л. В., Славнова Т. Д. и др. Журн. прикл. спектроскопии, 1973, **18**, № 3, с. 416.

Поступила в редакцию
14.11.80

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1982, Т. 23, № 5

УДК 533.951

О ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ ВОЛН В ГОРЯЧЕЙ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ПЛАЗМЕ

Л. С. Кузьменков, П. А. Поляков, П. Б. Подосенов

(кафедра теоретической физики)

Одна из попыток построения релятивистской гидродинамической теории волн в релятивистской плазме была предпринята в работе [1]. В этой работе предполагалось, что плотность тензора энергии-импульса частиц T^{ij} представима в виде [2]

$$T^{ij}=(\varepsilon+p)\tau^i\tau^j-g^{ij}p. \qquad (1)$$

В работе [3] были получены уравнения релятивистской гидродинамики на основе локального максвелловского распределения частиц плазмы, для которого тензор энергии-импульса также представим в виде (1). Однако, как будет показано ниже, это хорошо известное представление тензора T^{ij} несправедливо для плазмы при наличии в ней волн и приводит к принципиальному расхождению с кинетической теорией.

Вместе с тем использование при определении и разбиении тензора энергии-импульса статистических представлений и предположения об