

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА ДИФФУЗИЮ МОЛЕКУЛ БЕНЗОКАРБОЛИНА В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Л. В. Левшин, Б. Д. Рыжиков, Н. Р. Сенаторова, Г. В. Симонов,
А. Н. Тихонов

(кафедра общей физики для физического факультета)

Коэффициент диффузии D является одной из основных характеристик жидкофазных систем. Его зависимость от температуры приходится учитывать во всех практических разработках и научных исследованиях, на результаты которых оказывает влияние скорость взаимного перемещения молекул жидкости. Во многих случаях, значительный интерес представляет изучение интенсивности диффузии именно молекул растворенного вещества, поскольку от нее зависит вероятность безызлучательной миграции энергии электронного возбуждения между примесными молекулами, скорость протекания различных реакций и т. д. Теоретические модели, позволяющие рассматривать диффузию примеси, требуют введения понятия радиальной функции распределения [1], вид которой с достаточной точностью известен лишь для очень немногих систем типа жидкого гелия. Непосредственное же определение величины коэффициента диффузии молекул в растворах малой концентрации затруднительно, поскольку введение в жидкость примеси в количестве менее 10^{-4} моль/л обычно мало сказывается на значениях ее макроскопических характеристик, таких, как вязкость, диэлектрическая проницаемость и т. д. Поэтому на практике обычно пользуются приближенными формулами, связывающими искомое значение величины D с ее известным значением D_0 , измеренным при доступных условиях. Однако изменение условий опыта может привести к нарушению условий применимости используемых соотношений. Например, при нагревании раствора может измениться эффективный размер диффундирующих частиц.

В настоящей работе делается попытка учесть воздействие температурных изменений сольватации молекул растворенного вещества на интенсивность их диффузии на примере разбавленных этанольных растворов бензокарболина.

Зависимость коэффициента диффузии D от температуры обычно описывают формулой

$$D = D_0 \frac{T}{T_0} \frac{\eta_0}{\eta}, \quad (1)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при комнатной температуре T_0 , η_0 и η — вязкость раствора при температурах T_0 и T соответственно [2]. Формула (1) получается из соотношения Дебая

$$D = kT / (6\pi a \eta), \quad (2)$$

где a — радиус диффундирующих частиц в предположении их сферичности и постоянства объема [3].

В других случаях используется соотношение

$$D = D_0' \exp(-U/(kT)), \quad (3)$$

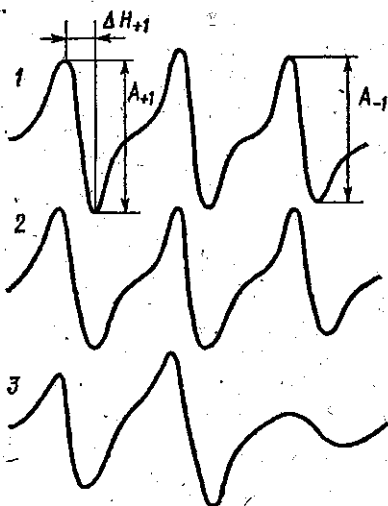
где параметры U (высота потенциального барьера, преодолеваемого молекулой при перемещении) и D_0' считаются не зависящими от температуры [4] и могут быть определены, например, из данных по вращательной деполаризации люминесценции в области низких T .

Необходимо, однако, иметь в виду, что вокруг молекул растворенного вещества, обладающих отличными от нуля дипольными моментами и поляризуемостями, в растворах образуются сольватные оболочки из молекул растворителя. При повышении температуры усиливающееся тепловое движение приводит к нарушению стабильности сольватов; напротив, при ее понижении связи в сольватных комплексах стабилизируются. В результате эффективный размер молекул растворенного вещества с их сольватными оболочками при нагревании и охлаждении может значительно изменяться. Это обстоятельство делает неправомерным расчет коэффициента диффузии по формуле (1), поскольку в ней не учитывается возможность изменения размеров вращающихся частиц. Соответствующую поправку можно ввести при выводе формулы (1) из (2), если не считать радиус молекул a постоянным. В этом случае получается соотношение

$$D^* = D_0 \frac{T}{T_0} \frac{\eta_0}{\eta} \frac{a_0}{a}, \quad (4)$$

где a_0 и a — радиусы частиц при температурах T_0 и T соответственно.

Из формулы (4) видно, что интенсивность диффузии молекул растворенного вещества зависит не только от вязкости раствора в целом, но и от размера их сольватных оболочек. Если за начальные условия при измерении D_0 принять высокие температуры, то в качестве a_0 будет фигурировать собственный размер молекул примеси. По мере охлаждения эффективный размер диффундирующих частиц будет увеличиваться за счет образования сольватной оболочки ($a > a_0$) и D , вычисленное по формуле (1), будет иметь в области низких температур завышенное значение, большее, чем D^* , посчитанное в соответствии с формулой (4).



Зависимость спектра ЭПР БК в этаноле от температуры: $T = +60(1), +20(2)$ и $-60(3)$ °C.

Напротив, если начальные условия соответствуют низким температурам, то в качестве a_0 будет фигурировать радиус сольвата. При нагревании эффективный размер молекул будет уменьшаться вследствие разрушения сольватной оболочки ($a < a_0$) и D , вычисленное по формуле (1), будет иметь заниженное, меньшее D^* значение в области высоких температур.

В случае, когда выбор начальных условий приходится на промежуточную область (комнатные температуры), значение D при вычислении по формуле (1) даст завышенный результат в низкотемпературной и заниженный в высокотемпературной области, хотя ошибки будут меньше, чем в первых двух случаях. Это иллюстрируется таблицей при разборе приводимого ниже примера.

В качестве примера рассмотрим этанольные растворы бензокарболина (БК), синтез которого описан в [5]. Это вещество существует в растворе в устойчивой радикальной форме с локализацией неспаренного электрона по $N-O$ -фрагменту и часто используется в качестве

спиновой метки в различных биофизических исследованиях. На рисунке представлены его спектры ЭПР. Из рисунка видно, что охлаждение БК в спирте ($C = 10^{-4}$ моль/л) приводит к изменению формы спектров ЭПР исследуемого раствора — происходит перераспределение амплитуд и ширины всех его компонент. Однако это не сопровождается изменениями сигнала ЭПР, характерными для агрегации радикалов [6]. Отсюда следует, что с понижением температуры изменяется время корреляции радикалов τ , которое можно вычислить по формуле

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

где ΔH_{+1} — промежуток в гауссах между экстремумами высокопольной компоненты, A_{+1} и A_{-1} — амплитуды высокопольной и низкопольной компонент спектра ЭПР [7].

В таблице представлены вычисленные по (5) значения $\tau(1/T)$. Можно считать, что это время характеризует поворот молекул БК в этаноле, поскольку спиновая метка в данном случае жестко связана со скелетом молекулы БК. Из представленных результатов видно, что значения $\tau(1/T)$ в области высоких и низких температур различны, что, в свою очередь, свидетельствует об изменении характера вра-

Зависимость диффузионных параметров молекул БК в этаноле от температуры

T, K	225	233	239	246	253	259	263	278	283	293	313	323
τ , нс	2,07	1,34	1,05	0,75	0,55	0,42	0,36	0,21	0,18	0,14	0,08	0,06
V, Å ³	300	300	285	260	230	210	190	160	156	152	133	133
$D^* \cdot 10^{10}$, м ² /с	0,7	0,9	1,1	1,4	1,7	2,2	2,4	3,7	4,3	5,4	6,7	8,9
$D \cdot 10^{10}$, м ² /с	1,0	1,1	1,3	1,7	2,0	2,4	2,6	3,9	4,4	5,4	6,6	8,8
e_D , %	29	26	24	20	16	12	10	4	2	—	0,2	0,2
D^{**} , м ² /с $\cdot 10^{10}$	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,5	2,8	3,3	3,9	4,6

Примечание. В качестве V_0 выбрано значение объема 152 Å³, наблюдаемое при $T = 293$ К.

щения молекул растворенного вещества при изменении температуры раствора.

Выше отмечалось, что агрегация радикалов БК в этаноле при использованных концентрациях не наблюдается. Тензор момента инерции для молекул БК изотропен [8]. Поэтому изменение характера вращения естественно связать с тем, что при высоких и низких температурах молекулы растворенного вещества имеют различный эффективный объем. Объем V частиц, совершающих броуновское вращение, характеризующееся временем релаксации τ , можно оценить по формуле Дебая:

$$\tau = 4\pi a^3 \eta / (kT), \quad (6)$$

где η — вязкость среды, a — радиус частиц [9].

Зависимость $V(1/T)$ для молекул БК в этаноле, вычисленная по (6) с учетом (5), также представлена в таблице. Из таблицы видно, что при нагревании раствора от -50°C до $+50^\circ\text{C}$ размер вращающихся частиц уменьшается в 1,3 раза. Ввиду отсутствия агрегации кажущееся уменьшение объема молекул при нагревании обуславливается полным или частичным разрушением их сольватных оболочек под действием теплового движения свободных молекул растворителя.

На основании полученных данных можно определить коэффициент диффузии молекул БК в этаноле. В таблице приведены значения D^* , вычисленные по формуле (4) с учетом температурной зависимости степени сольватации; значения D , вычисленные по (1) в предположении постоянства размеров вращающихся частиц, а также величины ϵ_D относительной ошибки, возникающей в случае пренебрежения влиянием сольватации на интенсивность диффузии молекул растворенного вещества. Из таблицы видно, что ошибки достигают значительных величин. Естественно, что с увеличением полярности и поляризуемости молекул как растворителя, так и растворенного вещества, т. е. с увеличением сил межмолекулярных взаимодействий, участвующих в формировании сольватной оболочки, эти ошибки будут возрастать.

Следует отметить, что предлагаемый механизм меняет возможности использования формулы (3). Действительно, при низких температурах, когда внешние воздействия приводят во вращение весь сольватный комплекс, может происходить разрыв связей, характеризующихся значением энергии связи U_1 между молекулами растворителя, находящимися в связанном состоянии (в сольвате) и в свободном состоянии (в растворе). Иными словами, вращение сольвата как единого целого возможно при температурах, когда $kT \approx U_1$. При нагревании стабильность сольватов может нарушаться, возникает возможность отрыва молекул растворителя от сольватного комплекса. При этом следует учитывать, что силы взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества могут быть как универсальными, так и специфическими. Обычно энергии связи U_2 , соответствующие универсальным взаимодействиям, меньше энергий U_3 , характеризующих специфические взаимодействия, например водородную связь. Поэтому при повышении температуры до значений $U_2 \leq kT < U_3$ будет разрушаться та часть сольватной оболочки, которая составлена из молекул растворителя, удерживаемых в сольвате за счет универсальных взаимодействий с молекулой растворенного вещества. Дальнейшее нагревание до температур $kT \geq U_3$ приводит к окончательному разрушению сольвата, поскольку разрушает и специфические взаимодействия. При этом молекулы растворенного вещества получают воз-

возможность вращаться независимо от соседних с ними молекул растворителя.

Опираясь на значения D^* , полученные по формуле (4) с учетом изменяющегося с температурой размера сольвата $V(T)$, и подставляя их в (3), можно получить значения U_1 , U_2 и U_3 , характеризующие энергию водородной связи БК с молекулами этанола ($U_3 \cong 6,7$ ккал/моль), энергию диполь-дипольного взаимодействия БК и этанола ($U_2 \cong 4,5$ ккал/моль) и энергию связи молекул этанола между собой ($U_1 \cong 3,0$ ккал/моль). Оценка энергии связи этанол—этанол на основании температурной зависимости вязкости растворителя $\eta(T)$ по [10] в предположении зависимости вида $\eta(T) = \eta_0 \exp U_1/kT$ дает значение $U_1 \cong 2,5$ ккал/моль. Это вполне коррелирует с величиной, полученной нами из рассмотрения температурной зависимости коэффициента диффузии молекул БК, и подтверждает справедливость предлагаемой модели. Отсюда следует, что зависимость (3) позволяет (при известных значениях коэффициента диффузии) оценить величину энергии связи между молекулами растворенного вещества и растворителя, причем в отдельности для каждого вида взаимодействия.

Следует отметить, что вычисление с помощью (3) коэффициента диффузии по результатам низкотемпературных измерений, по крайней мере, в полярных растворах не является корректным. Действительно, при низких температурах, как отмечалось выше, высота потенциального барьера U , преодолеваемого молекулой растворенного вещества при повороте, определяется взаимодействием типа растворитель—растворитель, а при высоких — взаимодействием типа растворитель—краситель. В результате нельзя считать величину U неизменным параметром. Поэтому значения коэффициента диффузии D^{**} , вычисленные с помощью соотношения (3) с учетом величины $D_0 = 0,7 \cdot 10^{-10}$ м²/с и $U = U_1 = 3,0$ ккал (см. таблицу), оказываются значительно меньше истинного значения D^* . Это связано с тем, что на его величину оказывают влияние не только изменяющиеся с температурой размеры молекулы, но и соотношение между значениями ее энергии взаимодействия с ближайшими соседями и величиной средней тепловой энергии системы.

Таким образом, сольватация играет значительную роль в процессах, связанных с диффузией молекул растворенного вещества, и влияние температурных изменений сольватных оболочек на величину коэффициента диффузии молекул растворенного вещества необходимо учитывать при рассмотрении свойств полярных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. [2] Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. [3] Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973, с. 335—337. [4] Гайсенек В. А., Жолнеревич И. И., Саржевский А. М. Опт. и спектр., 1980, 49, № 4, с. 714. [5] Шапиро Л. Б., Розынов Б. В. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, 4, с. 867. [6] Голиков В. П., Муромцев А. М. Журн. структ. химии, 1973, 13, № 2, с. 332. [7] Kivelson D. J. Chem. Phys., 1960, 33, p. 1094. [8] Левшин Л. В. и др. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1982, № 4, с. 80—83. [9] Дебай П. Полярные молекулы. М., 1931, с. 143. [10] Справочник химика. М.—Л., 1966, т. 1, с. 991.

Поступила в редакцию
02.02.82