

ДИФфуЗИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В КИНЕТИКЕ СОЛЬВАТОФЛУОРОХРОМИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

ПАРНЫЕ ФУНКЦИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ В СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКЕ

А. Н. Перов

Рассмотрены особенности влияния комплексобразования на статистику распределения молекул в оболочках сольватов релаксирующего возбужденного ансамбля. Указанные особенности, определяющие микроструктуру раствора и энергетику протекающих в нем процессов, учтены в форме начальных и граничных условий в уравнении Фоккера—Планка для парных функций статистического распределения. Получены приближенные решения для различного типа сольватов рассматриваемого ансамбля.

Спектрально-кинетическое исследование межмолекулярно-релаксационных аспектов сольватифлуорохромии (СФХ) представляет собой интенсивно развивающуюся область спектроскопии конденсированных систем. Основы теоретического описания роли универсальных межмолекулярных взаимодействий (УММВ) в кинетических закономерностях СФХ заложены в [1, 2]. В то же время достаточно распространены системы, в которых наряду с УММВ проявляются также специфические межмолекулярные взаимодействия [3–5] (СММВ) и их роль в межмолекулярно-релаксационной кинетике СФХ нуждается в дополнительном изучении. Совместный характер проявления УММВ и СММВ в сольватифлуорохромии весьма отчетливо прослеживается на примере трехкомпонентных растворов (ТКР), представляющих собой растворы красителя u в смеси полярного (склонного к образованию комплекса с красителем) p и неполярного (нейтрального) n растворителей. Говоря о релаксационно-кинетических аспектах спектроскопии подобных систем, следует заметить, что факт комплексобразования отражается в СФХ не только непосредственно — в виде изменения энергии стабилизации ансамбля сольватов, — но и косвенно — влияя на кинетику процесса релаксационной перестройки ближайшего окружения активатора. Последнюю особенность мы предполагаем рассмотреть в данной работе на примере ансамбля сольватов ТКР, ядро которых (свободная молекула красителя u или комплекс $u-p$ состава 1 : 1) переведено в возбужденное электронное состояние e путем мгновенного возбуждения в момент времени $t=0$. Полагая, что $|W_e| > |W_g| \gg k$ (W — энергия связи комплекса в основном g и возбужденном e электронных состояниях), считаем, что за время жизни системы в состоянии e присутствующие в ней комплексы не распадаются. В этом случае в рассматриваемом ансамбле в каждый момент времени t присутствуют сольваты трех видов, различающиеся типом центрального ядра. Центральным ядром могут быть: 1) свободные молекулы u ; 2) комплексы, образовавшиеся в состоянии g и перешедшие в состояние e при возбуждении; 3) комплексы, образовавшиеся за период

времени от 0 до t путем присоединения молекулы p к возбужденной молекуле u . Процесс релаксационной перестройки сольватной оболочки в каждом из перечисленных подансамблей может быть описан в рамках ячеечной модели [6] с помощью парных функций статистического распределения $f_e^{p(n)}(R, t)$, определяющих вероятность присутствия в момент t молекулы p (n) в ячейке сольватной оболочки, характеризуемой радиальной координатой R . Эти функции подчиняются уравнению Фоккера—Планка общего вида [7]

$$\frac{\partial}{\partial t} f_e^{p(n)}(R, t) = D \operatorname{div} \left[\operatorname{grad} f_e^{p(n)}(R, t) + \frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial \varepsilon_e^{p(n)}}{\partial R} \right\rangle f_e^{p(n)}(R, t) \right], \quad (1)$$

где D — коэффициент трансляционной диффузии молекул растворителя, ε — энергия парного межмолекулярного взаимодействия активатора и растворителя, $\left\langle \frac{\partial \varepsilon_e^{p(n)}}{\partial R} \right\rangle$ — величина, усредненная по всем возможным взаимным ориентациям молекул активатора и растворителя; необходимость усреднения связана с тем, что величина $f_e^{p(n)}(R, t)$ является характеристикой интегральной по упомянутым ориентациям [6]. Отметим, что вследствие различия в порядке дальнего действия СММВ и УММВ непосредственно в (1) введен фактор, определяемый только дальнедействующими УММВ, а влияние короткодействующих СММВ, проявляющихся лишь в области границы «активатор—растворитель», учитывается через посредство граничных условий. В самом деле, релаксации подансамбля первого типа (свободные сольватированные молекулы u) сопутствует образование комплексов, что можно трактовать как «сток» (отрицательный источник) молекул p в ближайшей окрестности R_0 -границы «активатор—растворитель»,¹ и этот поток молекул p , обуславливающий кинетику комплексообразования, определяет граничное условие задачи в данном случае. Напротив, граничные условия в задачах о релаксации подансамблей сольватов второго и третьего типов (существовавших к моменту возбуждения, а также образовавшихся в процессе релаксации) задаются условием сохранения числа частиц в системе, т. е. условием равенства нулю потока частиц через границу R_0 («сток» частиц p отсутствует).

Очевидно также, что не только граничные, но и начальные условия в наших задачах должны отражать особенности подансамблей каждого типа. Формулируя эти условия, мы полагаем, что не только время электронного перехода при оптическом возбуждении, но и время прохождения реагентами барьера активации [8] в единичном акте комплексообразования значительно меньше характеристического времени ориентационно-трансляционного движения молекул растворителя. Таким образом, начальные условия в задачах о подансамблях первого и второго типов мы определяем, исходя из принципа Франка—Кондона, который в данном случае указывает на то, что конфигурация сольватной оболочки (и функция распределения) в возбужденной системе практически идентична той, которая сложилась в исходном основном равновесном состоянии. Что касается задачи о подансамбле третьего типа, то ее начальное условие должно отражать тот факт, что число сольватов этого подансамбля меняется во времени непрерывно, и конфигурация сольватной оболочки в момент τ образования каждой элементарной группы комплексов (начальное условие) различна для различных τ . Из вышеизложенного следует, что конфигурация для каждой группы соответствует той, которая сложилась в подансамбле первого типа в момент τ .

Итак, рассмотрим сначала задачу определения парных функций распределения $f_e^{up}(R, t)$ для подансамбля сольватов первого типа (ядро—сво-

¹ В рамках модели [6] численное значение параметра R_0 определяется соотношением $R_0 = r_u + r_p$, где r_u и r_p — радиусы молекул активатора и растворителя (молекулы приближенно рассматриваются как сферические).

бодная молекула u). В этом случае требуется найти решение (1) при начальном условии

$$f_e^{up}(R, t)|_{t=0} = f_{FC}^{up}(R) = f_{g_{eqv}}^{up}(R) \quad (2)$$

и граничном условии

$$D \left[\text{grad } f_e^{up}(R, t) + \frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial \varepsilon_e^{up}}{\partial R} \right\rangle f_e^{up}(R, t) \right] \Big|_{R=R_0} = \varphi(t). \quad (3)$$

Здесь индексы FC и eqv соответствуют франк-кондоновскому и равновесному состояниям системы, функция $\varphi(t)$ описывает поток частиц p через R_0 -границу «активатор—растворитель».² Используя замену

$$f_e^{up}(R, t) = f_{g_{eqv}}^{up}(R) \left(\frac{1}{R} \psi_e^{up}(R, t) + 1 \right)$$

и ограничиваясь приближением $|\langle \varepsilon_e^{up} \rangle| \ll kT$, получаем по аналогии с [9] следующее

$$\begin{aligned} f_e^{up}(R, t) = & f_{g_{eqv}}^{up}(R) \frac{1}{R} \left\{ \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty \left[F(\xi + R_0) \left(\exp \left\{ -\frac{(R - R_0 - \xi)^2}{4Dt} \right\} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \exp \left\{ -\frac{(R - R_0 + \xi)^2}{4Dt} \right\} \right) - 2 \frac{\exp \left\{ -\frac{\xi}{R_0} \right\}}{R_0} \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \int_0^\xi \exp \left\{ \frac{\chi}{R_0} \right\} F(\chi + R_0) d\chi \exp \left\{ -\frac{(R - R_0 + \xi)^2}{4Dt} \right\} \right] d\xi - \right. \\ & \left. - \frac{R_0^2}{D f_{g_{eqv}}^{up}(R_0)} \int_0^t \varphi(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi D(t-\theta)}} \int_0^\infty \left(\exp \left\{ -\frac{(R - R_0 - \xi)^2}{4D(t-\theta)} \right\} - \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. - \exp \left\{ -\frac{(R - R_0 + \xi)^2}{4D(t-\theta)} \right\} \right) \left(1 - 2 \exp \left\{ -\frac{\xi}{R_0} \right\} \right) d\xi \right] d\theta \right\} + f_{g_{eqv}}^{up}(R), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$F(x) = x \left(\frac{f_{g_{eqv}}^{up}(x)}{f_{g_{eqv}}^{up}(R)} - 1 \right), \quad R \geq R_0.$$

Парная функция распределения для подансамбля сольватов второго типа $f_e^{bp}(R, t)$ является решением (1) при начальном условии

$$f_e^{bp}(R, t)|_{t=0} = f_{FC}^{bp}(R) = f_{g_{eqv}}^{bp}(R) \quad (5)$$

и граничном условии

$$D \left[\text{grad } f_e^{bp}(R, t) + \frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial \varepsilon_e^{bp}}{\partial R} \right\rangle f_e^{bp}(R, t) \right] = 0, \quad (6)$$

т. е. представляет собой частный случай (4) при $\varphi(\theta) = 0$.

И наконец ${}^\tau f_e^{bp}(R, t - \tau)$ — функция распределения для каждой образующейся в момент τ группы сольватов третьего типа, вид которой определяется, как уже отмечалось выше, не только временем t , протекшим с момента возбуждения системы, но и временем τ , соответствующим моменту преобразования ядра сольвата из свободной молекулы u в комплекс, представляет собой решение (1) при начальном условии

$${}^\tau f_e^{bp}(R, t - \tau)|_{t-\tau=0} = f_{g_{eqv}}^{up}(R, \tau) \quad (7)$$

² Конкретный вид рассматриваемой системы.

(t) определяется кинетикой комплексообразования в рас-

и граничном условии типа (6). Это решение имеет вид

$$\begin{aligned} \tau f_{\sigma}^{bp}(R, t - \tau) = f_{\sigma}^{bp}{}_{eqv}(R) \frac{1}{R} \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t - \tau)}} \int_0^{\infty} \left[F(\xi + R_0, \tau) \left(\exp \left\{ -\frac{(R - R_0 - \xi)^2}{4D(t - \tau)} \right\} + \right. \right. \\ \left. \left. + \exp \left\{ -\frac{(R - R_0 + \xi)^2}{4D(t - \tau)} \right\} \right) - \frac{2}{R_0} \exp \left\{ -\frac{\xi^2}{R_0} \right\} \times \right. \\ \left. \times \int \exp \left\{ \frac{\chi}{R_0} \right\} F(\chi + R_0, \tau) d\chi \exp \left\{ -\frac{(R - R_0 + \xi)^2}{4D(t - \tau)} \right\} \right] d\xi + f_{\sigma}^{bp}{}_{eqv}(R), \quad (8) \end{aligned}$$

где

$$F(x, \tau) = x \left(\frac{f_{\sigma}^{up}(x, \tau)}{f_{\sigma}^{bp}{}_{eqv}(x)} - 1 \right).$$

Очевидно, что для определения усредненных по подансамблю этого типа характеристик системы в момент t следует учитывать вклад каждой элементарной группы сольватов, образующихся в момент τ , что требует соответствующего интегрирования по τ от 0 до t .

Приведенные соотношения позволяют учесть при описании кинетики сольватофлуорохромии ТКР факторы, определяемые различного рода взаимодействием центрального ядра сольвата с молекулами полярного компонента растворителя. Последовательное рассмотрение вопроса требует также учета роли неполярного компонента n в наблюдаемых явлениях. В рамках модели [6] для такого учета требуется знание парных функций распределения $f_{\sigma}^n(R, t)$, определяемых взаимодействием ядра сольвата с молекулой n . Так как молекулы n не участвуют, по нашему предположению, в комплексообразовании, функция $f_{\sigma}^n(R, t)$ представляет собой решение (1) при условиях типа (5) и (6), т. е. аналогична (4) при $\varphi(0) = 0$.

Изложенные результаты дают возможность описать на основе представлений [6] релаксационную зависимость от времени положения спектра излучения раствора красителя в условиях сосуществования УММВ и СММВ. Весьма существенно при этом, что в таком описании находят отражение обе сопряженные с комплексообразованием стороны межмолекулярно-релаксационного процесса в ТКР: изменение энергии стабилизации, связанное с различием в энергии парных УММВ и СММВ, и изменение концентрационного распределения в ближайшем окружении молекулы активатора. Именно, кинетика СФХ сдвига $\Delta\nu^f(t)$ выражается, в данном случае, следующим соотношением:

$$\begin{aligned} hc\Delta\nu^f(t) = (Z^f)^{-1} \left\{ (W_{\sigma} - W_{gFC}) (C_2^b(t) + C_3^b(t)) + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^s \left(\frac{\langle \Delta\varepsilon^{bp}(R_j, t) \rangle f_{\sigma}^{bp}(R_j, t) x_p + \langle \Delta\varepsilon^{bn}(R_j, t) \rangle f_{\sigma}^{bn}(R_j, t) x_n}{f_{\sigma}^{bp}(R_j, t) x_p + f_{\sigma}^{bn}(R_j, t) x_n} C_2^b(t) + \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^t \frac{\langle \Delta\varepsilon^{bp}(R_j, t - \tau) \rangle \tau f_{\sigma}^{bp}(R_j, t - \tau) x_p + \langle \Delta\varepsilon^{bn}(R_j, t) \rangle f_{\sigma}^{bn}(R_j, t) x_n}{\tau f_{\sigma}^{bp}(R_j, t - \tau) x_p + f_{\sigma}^{bn}(R_j, t) x_n} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \Delta C_3^b(\tau) d\tau \right) N_j \right] B^b + \sum_{j=1}^s \frac{\langle \Delta\varepsilon^{up}(R_j, t) \rangle f_{\sigma}^{up}(R_j, t) x_p + \langle \Delta\varepsilon^{un}(R_j, t) \rangle f_{\sigma}^{un}(R_j, t) x_n}{f_{\sigma}^{up}(R_j, t) x_p + f_{\sigma}^{un}(R_j, t) x_n} \times \\ \times N_j C_1^u(t) B^u \Big\}, \\ Z^f = C_1^u(t) B^u + (C_2^b(t) + C_3^b(t)) B^b. \end{aligned}$$

Здесь h — постоянная Планка, c — скорость света, $\Delta\epsilon$ — разность энергий парного УММВ молекулы растворителя с ядром сольвата в комбинированных e и g франк-кондоновском состояниях [6], N_j — число ячеек в j -й координационной сфере радиуса $R_{j\pm}$ при суммировании учитывается вклад s координационных сфер сольватной оболочки, B^o и B^u — квантовый выход комплексов и свободных молекул u , $C_1^u(t)$ и $C_2^b(t)$ — концентрация сольватов первого и второго типов, $\Delta C_3^b(\tau) d\tau$ — концентрация комплексов, образующихся в возбужденном ансамбле за промежуток времени $\tau \div \tau + d\tau$ $\left(\int_0^t \Delta C_3^b(\tau) d\tau = C_3^b(t) \right)$ — концентрация сольва-

тов третьего типа).

Для практического использования полученных результатов, в частности, в целях изучения релаксационной кинетики микроструктурных превращений в растворах красителей методами спектроскопии межмолекулярных взаимодействий необходимо выразить в явном виде величины $C_1^u(t)$, $C_2^b(t)$ и $\Delta C_3^b(\tau)$, что требует привлечения некоторых элементов аппарата описания химической кинетики в возбужденных системах. Результаты такого рассмотрения предполагается изложить в следующем сообщении.

В заключение автор выражает благодарность Н. Г. Бахшиеву за внимание к работе.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [2] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 36, 491, 1974.
- [3] А. С. Черкасов. ДАН СССР, сер. физ.-хим., 130, 1288, 1960; 139, 658, 1961; Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 591, 1960.
- [4] Т. В. Веселова, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1024, 1972.
- [5] Т. Г. Мейстер. Опт. и спектр., 30, 220, 1974; Т. Г. Мейстер, Г. Я. Зеликина, В. П. Клиндухов. Опт. и спектр., 36, 668, 1974.
- [6] А. Н. Перов. Опт. и спектр., 40, 273, 1976; 41, 995, 1976.
- [7] А. Эйнштейн, М. Смолуховский. Броуновское движение, ОНТИ, 1936.
- [8] С. Глассстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, М., 1948.
- [9] В. И. Смирнов. Курс высшей математики, т. 2. ГИФМЛ, М., 1962.

Поступило в Редакцию 15 января 1980 г.
В окончательной редакции 24 ноября 1980 г.