

лучается в результате перемножения матриц, описывающих поляризационные свойства отдельных граней [7, 8].

На рис. 2 представлены зависимости средних коэффициентов отражения зеркальных УО от длины волны излучения. Усреднение проводилось по азимуту поляризации падающего излучения в каждом из  $2s+2$  вариантов отражения, затем определялся средний коэффициент отражения. Зависимость  $R$  от азимута поляризации падающего излучения невелика. Разброс значений не превышает 4%. Такой же порядок имеет разброс значений в зависимости от варианта отражения. С ростом  $s$  отклонения  $R$  от среднего значения увеличиваются. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что функциональные зависимости  $R(\lambda)$  и  $I(\lambda)$  схожи между собой.

Таким образом, по энергетическим характеристикам зеркальные УО с  $s \neq 2$  в ряде случаев незначительно уступают традиционному прямоугольному УО. В то же время по надежности работы в случае сборки их в панели и блоки они превосходят прямоугольный отражатель. Отсюда вытекает перспективность использования всего семейства зеркальных УО ( $\pi/2, \pi/2, \pi/s$ ) в оптическом и СВЧ приборостроении.

### Список литературы

1. Процко С. В., Титов А. Д., Ханох Б. Ю. / А. с. 1425565 СССР // БИ. 1988. № 35. С. 175.
2. Процко С. В., Титов А. Д. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 21. С. 8.
3. Процко С. В., Титов А. Д. // Измерительная техника. 1990. № 4. С. 19.
4. Коротаев В. В., Панков Э. Д. // Оптико-механическая промышленность. 1981. № 1. С. 9.
5. Денисюк Г. В., Корнеев В. И. // Там же. 1982. № 12. С. 1.
6. Ламекин П. И. // Там же. 1988. № 1. С. 14.
7. Процко С. В., Титов А. Д., Ханох Б. Ю., Хапалюк А. П. // Изв. вузов. Приборостроение. 1990. Т. 33. № 3. С. 71; № 4. С. 75.
8. Процко С. В., Титов А. Д. // Оптико-механическая промышленность. 1990. № 6. С. 32.
9. Процко С. В., Титов А. Д. // Изв. вузов. Приборостроение. 1989. Т. 32. № 2. С. 54.
10. Розенберг Г. В. Оптика тонкослойных покрытий. М., 1958. С. 312.
11. Барковский Л. М., Борздов А. Н., Борздов Г. Н., Камач Ю. Э., Овчинников В. М. // Оптико-механическая промышленность. 1985. № 6. С. 23.
12. Вирник Я. З., Герасимов В. Б., Сагалович А. Я., Садовская Л. В., Хижняк А. И. // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 5. С. 688.

Поступила в редакцию 26.10.90.

УДК 535.37

*И. М. ГУЛИС, А. И. КОМЯК,  
Ю. И. МИКСЮК, В. А. ЦВИРКО*

### **ПИКОСЕКУНДНАЯ СТАДИЯ ФОТОПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ: МОДЕЛЬ, НЕЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ**

Раствор красителя, в котором протекает фотопротолитическая реакция, может рассматриваться как неоднородная система в смысле существования в нем набора разных по долевого весу ансамблей с различными временами фотореакции вплоть до сверхкоротких, соответствующих непосредственно элементарному акту фотопереноса протона. В эксперименте такая неоднородность раствора может проявиться лишь для ансамблей с достаточно короткими временами реакции (короче времени реорганизации, «перемешивания» ансамблей). Поэтому одним из аспектов неоднородности раствора красителя, связанной с протекающей в нем фотопротолитической реакцией, является довольно грубое, но удобное в плане анализа экспериментальных данных, разбиение ансамблей на

«быстрые» и «медленные». Вторым аспектом неоднородности раствора является распределение «быстрых» ансамблей по взаимодействию с окружением (энергии взаимодействия, степени экранировки партнеров полярным окружением молекулы красителя). В нашем эксперименте [1, 2] это проявляется в зависимости спектра флуоресценции исходной формы красителя и выхода реакции (относительной доли «быстрых» ансамблей среди всех возбужденных с данной экранировкой) от частоты возбуждающего света.

Разумно выделить и третий аспект неоднородности раствора, который состоит в том, что «быстрые» ансамбли различаются скоростью реализации переноса протона в зависимости от того, ближе или дальше находится партнер, короче или длиннее будет формироваться цепочка водородных связей, по которой произойдет эстафетный [3, 4] перенос. Другими словами, необходимо рассматривать константу скорости реакции как функцию расстояния между партнерами.

Пусть константа скорости переноса протона от донора к акцептору есть  $k_n(R)$ . В присутствии  $N$  партнеров по реакции в окружении возбужденной молекулы красителя на расстояниях  $R_i$  от нее закон затухания флуоресценции молекулы красителя будет определяться следующим выражением:

$$I(t, R_1, R_2, \dots, R_N) = \exp(-t/\tau_0) \cdot \prod_{i=1}^N \exp(-t \cdot k_n(R_i)). \quad (1)$$

Здесь  $\tau_0$  — время жизни возбужденной молекулы красителя в отсутствие реакции. Полагаем, что обратной реакцией можно пренебречь. Для простоты рассматриваем только один механизм реакции (определяющий быстрый процесс) — вращательную подстройку цепочки водородных связей между партнерами, т. е. исходим из того, что трансляционная диффузия в растворе заморожена. Усредним теперь процесс затухания флуоресценции по ансамблям с различным окружением молекулы красителя партнерами по реакции. Принимая пространственное распределение партнеров статистически равновероятным, имеем:

$$I(t) = \int I(t, R_1, R_2, \dots, R_N) \cdot \frac{1}{V^N} dR_1 dR_2 \dots dR_N = \\ = \exp(-t/\tau_0) \cdot \left\{ \frac{1}{V} \int \exp(-k_n(R) \cdot t) dR \right\}^N, \quad (2)$$

где  $V$  — объем раствора. Уместно отметить, что формальное описание здесь аналогично тому, которое используется в теории переноса энергии (см., напр., [5]). Переходя к пределу при  $V \rightarrow \infty$ , можно получить:

$$I(t) = \exp \left\{ -t/\tau_0 - c \int (1 - e^{-t \cdot k_n(R)}) dR \right\}, \quad (3)$$

где  $c = N/V$  — концентрация в растворе партнеров по реакции для молекул красителя.

Представим константу скорости переноса протона в следующем виде (см. [6], где аналогичная процедура используется для описания переноса энергии):

$$k_n(R) = (1/\tau_0) \cdot \exp \{ \gamma \cdot [1 - R/R_0] \}. \quad (4)$$

Здесь  $R_0$  назовем критическим расстоянием переноса протона. Как следует из (4), это такое расстояние, что  $k_n(R_0) = 1/\tau_0$ . Выбор именно такого вида зависимости  $k_n(R)$  приводит к упрощению расчетов, а также разумен с точки зрения физической модели переноса протона. В работе [7], например, было показано, что вероятность переноса протона должна экспоненциально падать с ростом  $R$ . Величина  $\exp(\gamma)$  является, как видно, предельно достижимой величиной вероятности переноса протона при  $R \rightarrow 0$  (случай нахождения реагентов на расстоянии контакта без посредников), выраженной в единицах константы спонтанной дезактивации возбужденной молекулы красителя  $1/\tau_0$ . Подставив выражение (4) в формулу (3), можно получить [6]:

$$I(t) = \exp \{-t/\tau_0 - \gamma^{-3} \cdot c \cdot V_p \cdot g(t/\tau_0 \cdot e^\gamma)\}, \quad (5)$$

где  $V_p = 4/3\pi R_0^3$  будем называть реакционным объемом. Если ввести обозначение  $z = t/\tau_0 \cdot e^\gamma$ , тогда  $g(z) = -z \int_0^1 \exp(-zy) (\ln y)^3 dy$ . Для  $z > 0$

$$g(z) = (\ln z)^3 + h_1 (\ln z)^2 + h_2 (\ln z) + h_3 + 0 [e^{-z} (\ln z)^3 z^{-2}]. \quad (6)$$

С использованием формул (5) и (6) (коэффициенты  $h_1$ ,  $h_2$  и  $h_3$  определены в работе [6]) были проведены расчеты законов затухания флуоресценции исходной формы молекул красителя для растворов с замороженной диффузией при различных значениях максимально достижимой константы скорости реакции фотопереноса протона, задаваемых параметром  $\gamma$ , и при вариации концентрации (см. рис. 1). Очевидно, что такое рассмотрение правомочно и для жидкого раствора в диапазоне времен, в котором можно пренебречь трансляционным смещением партнеров. Как видно из рис. 1, затухание флуоресценции является неэкспоненциальным. Неэкспоненциальность затухания при прочих равных условиях выражена тем ярче, чем круче зависимость  $k_n(R)$  (чем больше  $\gamma$ ). Закон затухания флуоресценции  $I(t)$  будет иметь неэкспоненциальный характер и для более слабой, степенной зависимости константы скорости реакции от расстояния между донором и акцептором протона [5, 6]  $k_n(R) = 1/\tau_0 \cdot (R_0/R)^S$ , если  $S > 3$ . Из рис. 1 также видно, что кинетику

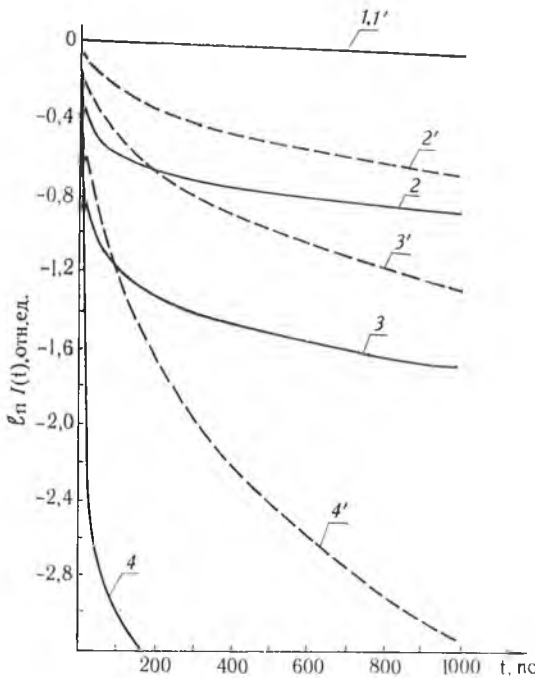


Рис. 1. Расчетные кинетики затухания флуоресценции раствора красителя ( $\tau_0 = 10^{-9}$  с), подверженного реакции фотопереноса протона в условиях замороженной трансляционной диффузии, представленные в полулогарифмическом масштабе;  $\gamma = 25$  (1-4) и  $\gamma = 10$  (1'-4'),  $N_p = cV_p = 0$ , т. е.  $c = 0$  (1, 1');  $N_p = 1$  (2, 2'), 2 (3, 3') и 5 (4, 4')

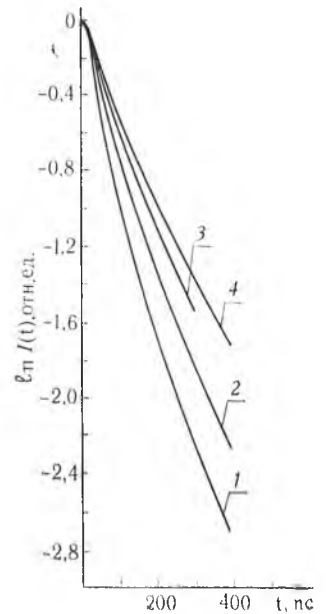


Рис. 2. Выделенные из общих кинетик быстрые компоненты затухания флуоресценции исходных для фотопротолитических реакций форм молекул красителей, представленные в полулогарифмическом масштабе. 3-метоксифенилазотрон в пропаноле с 1 М  $\text{HClO}_4$  (1);  $\nu_a = 18785 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_p = 17860 \text{ см}^{-1}$ ,  $c = 10^{-4}$  моль/л; 2-нафтиламин в  $\text{H}_2\text{O}$  с 1 М (2) и 0,5 М  $\text{KOH}$  (4) и в пропаноле с 1 М  $\text{KOH}$  (3);  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\nu_a = 28250 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_p = 23800 \text{ см}^{-1}$  (2-4).  $T = 303 \text{ K}$  (1-5)

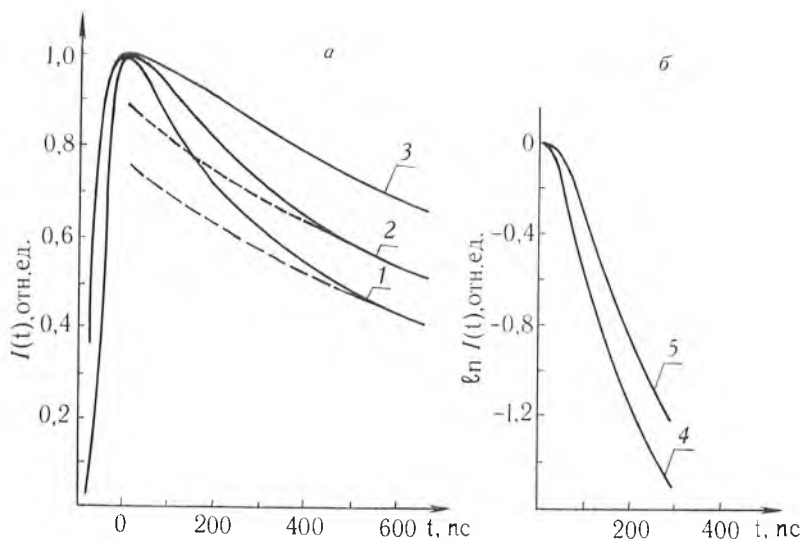


Рис. 3. 2-нафтиламин в пропаноле с 1 М КОН;  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л; а) кинетики затухания флуоресценции нейтральной формы молекул красителя (1—3); б) выделенные из общих кинетик быстрые компоненты затухания, представленные в полулогарифмическом масштабе (4, 5);  $\nu_0 = 28\,250 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_p = 23\,800 \text{ см}^{-1}$  (1—5);  $T = 303 \text{ К}$  (1, 4),  $283 \text{ К}$  (2, 5) и  $263 \text{ К}$  (3)

затухания флуоресценции условно можно разделить на «быстрый» и «медленный» участки. Амплитуда быстрой компоненты затухания тем больше, чем больше амплитуда константы скорости реакции и/или чем больше молекул партнера находится в реакционной сфере. Таким образом, следует ожидать, что закон затухания флуоресценции жидкого раствора (в котором возможен перенос протона по цепочке водородных связей) при определенных условиях (достаточно высокая константа скорости быстрого процесса реакции, крутая зависимость  $k_n(R)$ , достаточное количество партнеров в реакционной сфере) может быть неэкспоненциальным в области коротких времен с момента возбуждения, несмотря на наличие диффузии, работающей на сглаживание неэкспоненциальности и сокращающей время затухания медленной компоненты.

На рис. 2 представлены в полулогарифмическом масштабе выделенные из экспериментально зарегистрированных законов затухания флуоресценции исходных для реакции форм молекул красителей их быстрые компоненты для растворов 2-нафтиламина в воде (кривые 2 и 4) и в пропаноле (кривая 3) с добавками КОН и для раствора 3-метоксибензантрацена в пропаноле с добавкой  $\text{HClO}_4$  (кривая 1). Амплитуды быстрых кинетик при выбранных концентрациях добавок были достаточно высокими, а их регистрация проводилась на длинах волн максимумов стационарных спектров флуоресценции, что позволяло избежать осложнений, связанных со сдвигом мгновенных спектров во времени вследствие дипольной релаксации. Как видно из рис. 2, быстрые компоненты законов затухания флуоресценции исследованных систем действительно являются неэкспоненциальными. Для кривой 1, например, средние значения длительности затухания на временных интервалах  $50 \div 100 \text{ пс}$  и  $350 \div 400 \text{ пс}$  различаются  $\sim$  в 3 раза.

Представляет интерес исследовать температурные зависимости быстрой компоненты реакции. На рис. 3, а представлены полученные для различных температур кинетики затухания флуоресценции раствора 2-нафтиламина в пропаноле с добавкой 1 М КОН. Как видно, уже при незначительном понижении температуры раствора падает амплитуда быстрой компоненты кинетики затухания флуоресценции исходной для реакции формы молекул красителя. Другими словами, доля молекул красителя, участвующих в сверхбыстром процессе фотопереноса протона,

существенно зависит от температуры раствора и с понижением ее резко уменьшается.

Для объяснения этого результата воспользуемся представлением о зависимости константы скорости сверхбыстрого фотопереноса протона от расстояния между партнерами по реакции (4), где  $R_0$  определяет объем вокруг возбужденной молекулы красителя, в котором возможен процесс фотопереноса протона по сверхбыстрому механизму. В силу кубической зависимости реакционный объем весьма чувствителен к изменению  $R_0$ . При понижении температуры раствора процесс вращательной подстройки цепочек водородных связей между донором и акцептором протона замедляется. Таким образом, реакционный объем вокруг молекулы красителя будет существенно уменьшаться, поскольку уменьшится радиус  $R_0$ , на котором достигается условие  $k_n(R_0) = 1/\tau_0$ . Уменьшение реакционного объема означает уменьшение вероятности нахождения в нем партнеров по реакции для молекулы красителя на момент возбуждения, что, в свою очередь, означает уменьшение доли возбужденных молекул красителя, для которых возможен фотоперенос протона по сверхбыстрому подстроечному механизму реакции.

Можно было бы ожидать, что длительность быстрой компоненты кинетики затухания флуоресценции можно увеличить путем снижения температуры раствора. Однако, как следует из расчетов и эксперимента, при снижении температуры раствора резко падает амплитуда быстрой компоненты, и это, естественно, затрудняет возможности ее наблюдения и исследования. Что касается собственно вопроса об увеличении длительности, то неэкспоненциальность затухания должна привести к картине, с трудом поддающейся наглядной интерпретации. Действительно, рассматривая неэкспоненциальную кинетику как набор компонент с разными длительностями, мы можем ожидать, что снижение температуры приведет к удлинению всех компонент. При этом самые быстрые из них, «скрывавшиеся» под сверткой в случае более высокой температуры, при ее понижении удлинятся и выйдут из-под свертки. Таким образом, на смену «растянувшимся» за счет понижения температуры компонентам в диапазоне малых (но наблюдаемых) времен появятся «новые» быстрые компоненты. Следовательно, вряд ли удастся наблюдать тривиальное увеличение длительности затухания. Действительно, как видно из рисунка 3, б, какого-либо заметного изменения (замедления) быстрой кинетики затухания флуоресценции при понижении температуры не обнаруживается.

Изложенные качественные соображения нашли подтверждение в расчетах, проведенных на основе обсуждавшейся выше модели. Снижение температуры, т. е. уменьшение  $R_0$ , действительно приводит к резкому снижению доли быстрого процесса и в то же время не сопровождается значительным изменением в наклонах кривых, представляющих быстрые компоненты затухания в полулогарифмическом масштабе, за исключением самых начальных этапов, которым в эксперименте можно поставить в соответствие область под сверткой.

### Список литературы

1. Миксюк Ю. И., Гулис И. М., Горбацевич С. К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. I: Физ. Мат. Мех. 1987. № 2. С. 26.
2. Гулис И. М., Миксюк Ю. И. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по молекулярной люминесценции. Караганда, 1989. С. 78.
3. Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. Киев, 1978.
4. Stillinger F. H. // Theor. chemistry: Adv. and Perspect. 1978. V. 3. P. 177.
5. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977.
6. Inokuti M., Higayama F. // Journ. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 6. P. 1978.
7. Герман Э. Д., Догонадзе Р. Р. Дополнения // Белл Р. Протон в химии. М., 1977. С. 350.

Поступила в редакцию 12.01.91.