

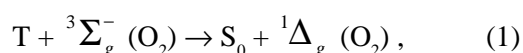
## КИНЕТИКА КИСЛОРОД-ЗАВИСЯЩИХ ФОТОРЕАКЦИЙ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ СЛОЕ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Проведен сравнительный анализ предложенных ранее и новых моделей кинетики фотореакций, протекающих в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) между внедренными молекулами люминофора и кислорода, сорбированного слоем детергента из газовой фазы. Рассматриваются изменения в математическом описании молекулярных процессов, возникающие при включении в теорию деталей диффузионного транспорта кислорода в слой амфифильных молекул из атмосферы (фронтальная диффузия) и латеральной диффузии  $O_2$  внутри ЛБ-слоя. Исследовано влияние процессов десорбции молекул кислорода из монослоя поверхностно-активного вещества в газовую фазу на кинетику реакций между электронно-возбужденными молекулами  $O_2$  и иммобилизованными центрами в пленке. В качестве основной наблюдаемой использовано выражение для интенсивности замедленной флуоресценции молекулярного зонда в ЛБ-слое, которое построено на основе парной функции распределения реагентов, учитывающей выход части молекул  $O_2$  из пленки в объем. Десорбция кислорода в газовую фазу рассматривается либо как одноактный квантовый процесс, либо как термоактивированное преодоление потенциального барьера в духе теории Крамерса.

Современное развитие нанотехнологий и связанных с ними направлений в естественных науках, а также химии гетерогенного катализа обострило интерес к процессам на поверхностях раздела фаз и в пористых, структурированных средах. Это связано с тем обстоятельством, что в системах с пониженной пространственной размерностью возможно возникновение кинетических режимов, необычных с точки зрения процессов в объемной фазе [1-3].

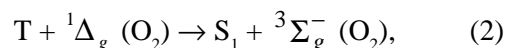
В данной работе развита математическая модель кинетики фотореакций с участием молекулярного кислорода, протекающих на твердой диэлектрической подложке, с нанесенным на нее монослоем поверхностно-активного вещества (ПАВ). Рассмотрено взаимодействие молекул люминофора, внедренных в пленку Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), и молекул  $O_2$ , сорбированных слоем детергента из газовой фазы. Предлагаемая модель основывается на диффузионном механизме проникновения кислорода в слой амфифильных молекул из атмосферы (фронтальная диффузия) и представлениях о латеральной диффузии  $O_2$  внутри ЛБ-слоя. Результаты и выводы, полученные при использовании модели, могут быть востребованы для обработки экспериментальных кинетических кривых кислородиндуцированных фотореакций. В частности – при исследовании процессов трансформации энергии электронного возбуждения молекулярного кислорода (электронные состояния  $^1\Sigma_g^+$  и  $^1\Delta_g$ ) и триплетных (Т) молекул органических люминофоров (ароматических углеводородов и красителей), адсорбированных монослоем ПАВ на твердых диэлектрических подложках.

Тушение электронно-возбужденного триплетного (Т) состояния люминофора кислородом происходит по схеме [4]



где  $S_0$  – основное (синглетное по спиновой мультиплетности) состояние люминофора;  
 ${}^3\Sigma_g^-$  – основное (триплетное) состояние молекулы  $O_2$ .

В ходе процесса (1) возникают электронно-возбужденные синглетные  ${}^1\Delta_g$ -состояния молекул  $O_2$ , которые часто коротко называют «синглетным кислородом». Некоторые из  ${}^1\Delta_g$ -возбуждений  $O_2$  вступают в реакцию с Т-центрами [4-5], избежавшими дезактивации и не принявшими участие в процессе (1)



Здесь  $S_1$  – первое возбужденное синглетное состояние люминофора, являющееся «флуорогенным». Благодаря этому процесс (2) сопровождается замедленной флуоресценцией (ЗФ) сенсibilизатора. Отличие ЗФ от запаздывающих свечений других типов (например фосфоресценции) в том, что интенсивность  $I_{DF}$  рассматриваемой кросс-аннигиляционной ЗФ, в силу неизбежности стадии (2), в большинстве случаев *увеличивается* с ростом концентрации кислорода в системе.

Поскольку в последующих наших работах предполагается осуществить обработку и интерпретацию измеряемых сигналов люминесценции адсорбатов, в данной статье рассматривается ряд моделей, отличающихся учетом и трактовкой процессов сорбции-десорбции кислорода монослоем.

### Кинетические модели

Будем рассматривать два различных типа миграции кислорода в системе: фронтальную диф-

фузию к поверхности раздела фаз и проникновение молекул  $O_2$  в ЛБ-слой, а также латеральную диффузию кислорода в плоском слое, прерываемую лишь актами десорбции и последующего ухода молекул в атмосферу. В состоянии равновесия фронтальные диффузионные потоки молекул  $O_2$  к слою и из него в точности скомпенсированы, однако выход в объем *синглетного кислорода* является более частым событием, чем обратный процесс адсорбции этих молекул ЛБ-слоем, т. к. генерация  $^1\Delta_g$ -состояний  $O_2$  происходит лишь на поверхности раздела фаз. Это вносит дополнительную специфику в кинетику рождения-гибели  $^1\Delta_g$ -возбуждений, поскольку вместе с появившимся каналом убыли населенности синглетного кислорода в слое возникает возможность возврата десорбированных молекул на поверхность, причем прямой и обратный потоки дельта-кислорода не сбалансированы. Элементарные акты реакций кислорода с Т-центрами ЛБ-слоя возможны как в случае фронтальной атаки молекул люминофора из объема, так и при «поперечной» диффузии  $O_2$  в слое. Если «мишень» (Т-центр) поражается мигрантом из атмосферы – можно говорить о «вертикальном» (фронтальном) тушении или аннигиляции – в зависимости от того, в каком электронном состоянии находился кислород ( $^3\Sigma_g^-$  или  $^1\Delta_g$ ). Если же существенно диффузионное движение молекул  $O_2$  вдоль поверхности сорбента – реакции в слое будут «горизонтальными» или латеральными.

#### Формально-кинетический подход

В простейшем варианте описания процесса на основе уравнений для среднеобъемных концентраций приходим к хорошо изученной нами ранее модели [6-8], адресованной системам с «быстрым перемешиванием». Этому условию могут удовлетворять и гетерофазные системы, в которых хотя бы один из реагентов способен эффективно мигрировать. Если диффузия кислорода в ЛБ-слое достаточно развита, формально-кинетическая модель может применяться для интерпретации экспериментальных результатов в случае реакций на поверхности.

Уравнения формальной кинетики для среднеобъемных концентраций Т-центров  $n_T(t)$  и  $^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждений  $n_\Delta(t)$  имеют вид [5]:

$$\frac{d}{dt} n_T = - \frac{1}{\tau_T} n_T(t) - K_\Sigma n_{ox} n_T(t) , \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} n_\Delta = - \frac{1}{\tau_\Delta} n_\Delta(t) - (K_\Sigma + K_\Delta) n_T(t) n_\Delta(t) + K_\Sigma n_{ox} n_T(t) . \quad (4)$$

Входящие в систему (3)-(4) постоянные параметры:

$\tau_T, \tau_\Delta$  – времена жизни возбужденных Т- и  $^1\Delta_g$ -состояний;

$n_{ox}$  – концентрация невозбужденных молекул  $O_2$  в газовой фазе ( $n_{ox} \gg n_\Delta$ );

$K_\Sigma$  – константа скорости переноса энергии от Т-центра к молекуле кислорода в  $^3\Sigma_g^-$ -состоянии;

$K_\Delta$  – константа скорости кросс-аннигиляции Т- и  $^1\Delta_g$  возбуждений.

В зависимости от способа фотоинициации системы начальные условия  $n_T(0), n_\Delta(0)$  для (3)-(4) ставятся по-разному. При  $\delta$  – импульсном лазерном возбуждении люминофора (селективная активация подсистемы Т-центров) можем записать  $n_T(0) = n_0, n_\Delta(0) = 0$ . В этом случае квадратурное решение системы (3)-(4) имеет вид [5-6]:

$$n_T(t) = n_0 \exp \left[ - \frac{t}{\tau_T} - K_\Sigma n_{ox} t \right] , \quad (5)$$

$$n_\Delta(t) = K_\Sigma n_{ox} \int_0^t n_T(\tau) \exp \left[ \frac{\tau - t}{\tau_\Delta} - (K_\Sigma + K_\Delta) \int_\tau^t n_T(\tau' | n_{ox}) d\tau' \right] d\tau . \quad (6)$$

Начальная концентрация  $n_0$  возбужденных молекул определяется в момент окончания импульса лазерной накачки; сенсibilизированная генерация  $^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждений происходит на протяжении всего процесса, пока резервуар Т-центров не опустошится полностью.

Интенсивность  $I_{DF}(t)$  кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции сенсibilизатора-красителя билинейна по концентрациям  $n_T(t)$  и  $n_\Delta(t)$

$$I_{DF}(t) \propto K_\Delta n_T(t | n_{ox}) n_\Delta(t | n_0, n_{ox}) . \quad (7)$$

Именно величина  $I_{DF}(t)$  доступна прямому измерению, а при возможности независимого определения величин  $n_T(t)$  и  $n_\Delta(t)$  проверяется факторизуемость  $I_{DF}(t)$  по концентрациям реагентов или допущение о независимости от времени скорости аннигиляции  $K_\Delta$ .

Выражения (5)-(7) применялись нами ранее для анализа экспериментальных данных, полученных для жидких растворов красителей, и в ряде случаев для кислородопроницаемых полимеров [5-8]. В настоящей работе мы используем результаты расчетов на основе выражений (5)-(7) для сравнения с временными зависимостями  $I_{DF}(t)$ ,  $n_{\Delta}(t)$ , возникающими в более глубоких по содержанию моделях [9-14], учитывающих особенности пространственной организации ЛБ-слоя и миграции молекул кислорода к Т-центрам.

### Учет гетерофазности. Кинетика реакций на поверхности раздела при фронтальной организации потоков подвижных молекул

При «вертикальном» тушении-аннигиляции возбуждений концентрации молекул кислорода  $n_{\Sigma}(t, z)$  и  $n_{\Delta}(t, z)$  приобретают координатную  $z$ -зависимость (рис. 1), характеризующую соответствующие плотности  $O_2$  на расстоянии  $z$  от поверхности. Мы по-прежнему будем полагать, что  $n_{\Delta}(t, z) \ll n_{ox}$ , что дает возможность приближенной замены  $n_{\Sigma}(t, z)$  на  $n_{ox} = \text{const}$ . Вместо обыкновенного дифференциального уравнения (4) теперь необходимо использовать уравнение в частных производных [5,11]

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(z, t) = D_{\Delta} \frac{\partial^2}{\partial z^2} n_{\Delta}(z, t) - \frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(z, t) + K_{\Sigma} \frac{\tilde{n}_T(t)}{b} n_{\Sigma}(z, t) \delta(z/b), \quad (9)$$

где  $D_{\Delta}$  – коэффициент «фронтальной» диффузии молекул  $O_2$ . Наличие  $\delta$  – функции в последнем слагаемом правой части обеспечивает локализацию процесса генерации  $^1\Delta_g$ -возбуждений в поверхностном слое  $z=0$ , толщиной  $b$ . Слагаемое, отвечающее за кросс-аннигиляцию возбуждений не учтено в (9) из соображений простоты. Очевидно, что это справедливо лишь в случае достаточно малых концентраций возбужденных молекул ( $n_0, n_{\Delta} \ll n_{ox}$ ).

Временная зависимость поверхностной концентрации триплетных центров люминофора  $\tilde{n}_T(t)$  по-прежнему имеет вид (5) (с заменой  $n_0$  на  $\tilde{n}_0$ ). Решение уравнения (9) аналогично по структуре выражению (6) (без кросс-аннигиляционного интеграла в показателе подинтегральной экспоненты)

$$n_{\Delta}(z, t) = n_{ox} K_{\Sigma} \int_0^t \frac{\tilde{n}_T(\tau)}{b} \exp\left(-\frac{\tau-t}{\tau_{\Delta}}\right) 2bG(z, t-\tau) d\tau, \quad (10)$$

но в отличие от (6) содержит функцию Грина  $G(z, t-\tau)$  одномерного уравнения диффузии

$$G(z, t-\tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{\Delta}(t-\tau)}} \exp\left[-\frac{z^2}{4D_{\Delta}(t-\tau)}\right]. \quad (11)$$

Функция  $G(z, t-\tau)$  соответствует источнику  $^1\Delta_g$ -возбуждений, возникающих в плоскости  $z=0$  и свободно диффундирующих вдоль нормали к ней. Функция  $W(z, t-\tau) = 2bG(z, t-\tau)$  представляет собой вероятность обнаружения молекулы кислорода в  $^1\Delta_g$ -состоянии в момент времени  $t$  на расстоянии  $z$  от поверхности, где оно было образовано в момент  $\tau$ .

Поскольку кросс-аннигиляция возбуждений также получает развитие лишь в пределах приповерхностного слоя  $b$ , выражение для интенсивности замедленной флуоресценции на основе (7) и (10) будет включать в себя функцию  $W(0, t-\tau)$ , то есть вероятность для молекулы кислорода в  $^1\Delta_g$ -состоянии остаться локализованной в пределах слоя  $b$  к моменту  $t$ . Частица может покинуть этот слой или многократно возвращаться в него – детали сценария несущественны. Важно лишь, чтобы к моменту  $t$  она была локализована в пределах слоя. Функция утечки частиц с поверхности  $W(0, t-\tau)$  в объем представляет собой удвоенную функцию Грина одномерного уравнения диффузии при  $z=0$  (коэффициент 2 отражает переход от прямой  $z$  к полупрямой  $z \geq 0$ )

$$W(0, t-\tau) = 2bG(0, t-\tau) = b[\pi D_{\Delta}(t-\tau)]^{-1/2}.$$

Тогда интенсивность  $I_{DF}(t)$  3Ф красителя в соответствии с (7) принимает вид

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s n_T(t) K_{\Sigma} n_{ox} \int_0^t [\tilde{n}_T(\tau)/b] \cdot \exp\left(-\frac{\tau-t}{\tau_{\Delta}}\right) W(0, t-\tau) d\tau. \quad (12)$$

Постоянные множители в (12):  $\varphi$  – квантовый выход флуоресценции сенсibilизатора;  $p_s$  – статистический вес синглетного канала реакции кросс-аннигиляции. Латеральное движение подвижного реагента в данной модели не учитывается в явном виде, хотя очевидно, что оно имеет место, по крайней мере вне пределов  $b$ -слоя. Но в рассматриваемой постановке поперечные потоки мо-

лекул сбалансированы и не фигурируют в итоговых выражениях, отражая пространственную симметрию системы.

**Кинетика реакций на поверхности раздела фаз, контролируемая латеральной диффузией кислорода в монослой**

Если молекула кислорода, попадая в приповерхностный слой, имеет возможность передвигаться в нем – можно говорить о латеральной диффузии в пределах монослоя. Рассмотрим вначале случай, когда выход молекулы  $O_2$  из монослоя в газовую фазу не требует заметных энергетических затрат. Другими словами, будем полагать, что глубина адсорбционной ямы  $V(z_0) = -V_0$  (рис. 1), в которой оказываются молекулы кислорода при внедрении в монослой, мала настолько (или достаточно высока температура подложки), что акты десорбции могут рассматриваться как свободная диффузия по  $z$ . Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции  $I_{DF}(t)$  определяется в этом случае через интеграл от парной функции распределения  $g_{\Delta}(r, t)$  следующей формулой [5,11-12]:

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s K_{\Delta} \tilde{n}_T(t) \int_R^{\infty} g_{\Delta}(r, t) 2\pi r dr. \quad (13)$$

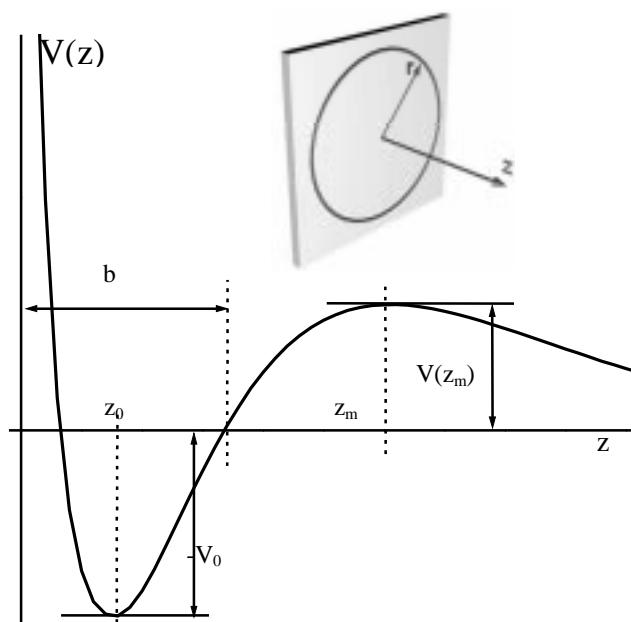


Рисунок 1. Ориентация осей системы координат относительно монослоя и вид потенциального поля  $V(z)$ , в котором находится молекула кислорода

Здесь  $g_{\Delta}(r, t) = \int_0^t \rho_{\Delta}(r | t, \tau) 2b G(0, t - \tau) \left( \frac{dn_{\Delta}}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau$

– двумерная радиальная функция распределения для плотности  ${}^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждений в ЛБ-слое от-

носительно центра локальной генерации, т. е. точки нахождения Т-центра до момента его тушения. Функция  $\rho_{\Delta}(r, t - \tau)$  – плотность вероятности обнаружения  ${}^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждения в момент  $t$  на расстоянии  $r$  от точки его рождения в момент  $\tau$ . Она удовлетворяет диффузионному уравнению на плоскости с реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [5,11-12]. Решение этого уравнения представляется следующими выражениями

$$\rho_{\Delta}(r | t, \tau) = G_s(r, r_0 | t - \tau) \exp \left[ \frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}} - \int_{\tau}^t \frac{4\pi D_{\Delta}^{(2)}}{\ln(D_{\Delta}^{(2)} \tau' / r_0^2)} \tilde{n}_T(\tau') d\tau' \right]; \quad (14)$$

$$G_s(r, r_0 | t) = \frac{1}{4\pi D_{\Delta}^{(2)} t} \exp \left( -\frac{r^2 + r_0^2}{4D_{\Delta}^{(2)} t} \right) I_0 \left( \frac{r r_0}{2D_{\Delta}^{(2)} t} \right).$$

Здесь  $G_s(r, r_0 | t - \tau)$  – «полярная» функция Грина для уравнения диффузии на плоскости (рис. 1.);  $D_{\Delta}^{(2)}$  – соответствующий коэффициент диффузии  ${}^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждений в монослое;  $I_0(x)$  – функция Бесселя мнимого аргумента. Через временную производную

$$\left( \frac{dn_{\Delta}}{dt} \right)^+ = \left[ K_{\Sigma}^{(3)} + \frac{4\pi D_{\Sigma}^{(2)} k b}{\ln(D_{\Sigma}^{(2)} t / r_0^2)} \right] n_{ox}^{(3)} n_T(t) \quad (15)$$

обозначена скорость генерации средней по поверхности плотности  $n_{\Delta}$  для  ${}^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждений. Верхние индексы в скобках указывают на пространственную размерность  $d$  соответствующих величин. Таким образом,  $K_{\Sigma}^{(3)}$  – бимолекулярная (объемная) константа скорости тушения Т-центров кислородом из газовой фазы;  $K$  – коэффициент растворимости молекул  $O_2$  в  ${}^3\Sigma_g^-$  состоянии внутри ЛБ-слоя;  $n_{ox}^{(3)}$  – объемная плотность невозбужденных молекул кислорода в газовой фазе;  $r_0$  – эффективный радиус для «горизонтального» тушения Т-центров.

На рис. 2. приведены временные зависимости интенсивностей кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции, полученные для различных моделей: формально-кинетической, фронтального транспорта молекул  $O_2$ , и фронтально-латеральной миграции. Несмотря на то, что в расчетах были использованы одни и те же значения кинетических параметров для всех трех моделей и максимумы сигналов были отнормированы, отчетливо наблюдаются различия в кинетических кривых. Таким образом, можно констатировать высокую чувствительность формы сигнала кросс-аннигиляционной ЗФ к режиму транспорта электронно-возбужденных молекул кислорода в области поверхностного монослоя.

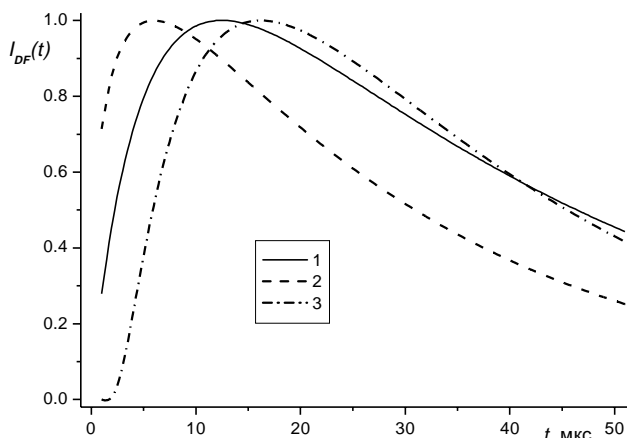


Рисунок 2. Временная зависимость интенсивности сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекулярного слоя, рассчитанная на основе различных кинетических моделей:

- 1 – приближение «среднего поля»: выражения (5)-(7);
- 2 – модель фронтальной диффузии молекул кислорода к поверхности раздела: выражения (10)-(12);
- 3 – модель латеральной подвижности молекул кислорода в монослое и свободной десорбции в газовую фазу: выражения (13)-(15).

Расчеты производились при одинаковых значениях однотипных параметров моделей и среднеобъемной концентрации молекул кислорода в монослое  $n_{ox} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 3 приведены формы импульсов люминесценции того же типа (нормированные по максимуму сигнала), что и на рис. 2, в модели фронтально - латеральной подвижности молекул  $O_2$ , при различных значениях среднеобъемной концентрации кислорода в монослое ПАВ. Характер концентрационных зависимостей формы импульсов свечения аналогичен ранее изученным случаям однородных систем [5].

### Кинетика десорбции и реакции в поверхностном слое

а) Квантовая одноактная делокализация захваченных молекул

Математический формализм, использованный для описания реакций в монослое ПАВ в предыдущем разделе допускает обобщение на случай спонтанных актов десорбции  $O_2$ , частота которых  $w$  (вероятность в единицу времени) определена на основе микротемории [15-16] или других независимых подходов. Для развития соответствующей кинетической модели определим времязависящую вероятность  $W(t, \tau)$  отсутствия десорбции возбужденной молекулы  $O_2$  к моменту времени  $t$ , если акцептирование энергии этой молекулой от возбужденного, локализованного в монослое центра произошло в момент  $\tau$ .

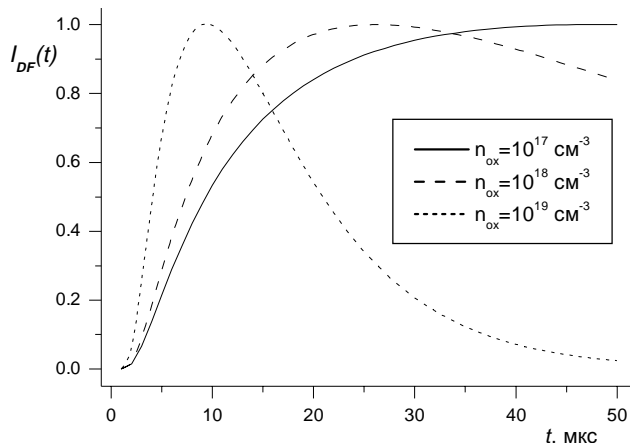


Рисунок 3. Временная зависимость интенсивности сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции адсорбированных молекул, рассчитанная на основе модели латеральной диффузии кислорода в монослое при различных значениях среднеобъемной концентрации  $n_{ox}$  молекул  $O_2$ :

- 1. –  $10^{17}$ , 2. –  $10^{18}$  и 3. –  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Расчеты производились при значениях параметров модели:  $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;  $D_{\Delta} = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $\tau_{\Delta} = 40 \times 10^{-6} \text{ с}$ .

За промежуток  $t - \tau$  акт десорбции мог не иметь места, а мог произойти в произвольный момент  $\tau' \in [\tau, t]$ . Однако и в этом – последнем случае делокализовавшаяся  $^1\Delta_g(O_2)$ -молекула не утрачивает возможности остаться потенциальным партнером по аннигиляции – существует отличная от нуля вероятность возврата ее в монослой при одномерном (по  $z$ ) броуновском блуждании и последующего повторного захвата поверхностью. Рассмотренные два события попарно несовместимы, поэтому для расчета *полной* вероятности десорбции необходимо суммировать парциальные вероятности нахождения молекул в реакционно способном состоянии на временном отрезке  $[\tau, t]$ , то есть определить вероятность отсутствия *необратимой* десорбции. В результате для функции  $W(t, \tau)$  получаем

$$W(t, \tau) = \int_{\tau}^t 2bG(0, t - \tau') w \exp[-w(\tau - \tau')] d\tau' + \exp[-w(t - \tau)] \quad (16)$$

В выражении (16) функция  $G(z, t)$  – та же функция Грина одномерного уравнения диффузии на неограниченной прямой, что и в (10) и в (12). Первое слагаемое в (16) определяет вероятность обнаружения в момент  $t$  молекулы  $O_2$  в слое  $z=0$ , если в момент  $\tau'$  она, десорбировавшись, получила возможность осуществлять случайные блуждания во фронтальном направлении  $z \geq 0$  с коэффициентом диффузии  $D_{\Delta}$ . Второе слагаемое в (16)

$\exp[-w(t-\tau)]$  представляет собой вероятность отсутствия десорбционного акта к моменту  $t$  от начала  $\tau$ .

Несложные преобразования в (16) показывают, что вероятность  $W(t, \tau)$  зависит лишь от разности аргументов  $t - \tau$  (стационарность)

$$W(t - \tau) = \exp[-w(t - \tau)] \left\{ b \sqrt{\frac{w}{D_\Delta}} \operatorname{erfi}[\sqrt{w(t - \tau)}] + 1 \right\}, \quad (17)$$

где  $\operatorname{erfi}(z) = \operatorname{erf}(iz)/i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(\eta^2) d\eta$  – функция

ошибок мнимого аргумента. Факт стационарности для функции  $W(t - \tau)$  безусловно согласуется с физическими представлениями о произвольном характере актов десорбции во времени.

Определенная формулами (16-17) величина  $W(t, \tau)$  дает возможность корректного построения парной функции распределения  $g_\Delta(r, t)$  молекул  $^1\Delta_g(\text{O}_2)$  в монослой, относительно центра генерации  $^1\Delta_g$ -возбуждения, с учетом энергозатратной делокализации кислорода в объемную фазу

$$g_\Delta(r, t) = \int_0^t \rho_\Delta(r | t, \tau) W(t - \tau) \left( \frac{dn_\Delta}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau, \quad (18)$$

Выражения для  $\rho_\Delta(r, t - \tau)$  и  $\dot{n}_\Delta^+(t = \tau)$  определены в предыдущем разделе. Парная функция распределения  $g_\Delta(r, t)$ , построенная на основе (18), позволяет осуществить более адекватное описание кинетики бимолекулярных фотореакций в монослой ПАВ. При таком подходе учитывается коррелированный характер пространственного распределения реагентов, а в рассматриваемом случае важен учет двумерной специфики и наличие десорбционного механизма снижения эффективной численности возбужденных молекул  $\text{O}_2$  в монослой. Функция  $W(t - \tau)$  является монотонно убывающей, поэтому ее включение в (18) соответствует учету дополнительного расходного канала, роль которого выполняет десорбция.

*б) Кинетика делокализации подвижного реагента в терминах модели Крамерса*

Очевидно, что наличие на поверхности подложки монослоя чужеродных молекул изменяет условия сорбции-десорбции по отношению к случаю «чистой» поверхности подложки. Так, в [17] сообщалось о влиянии монослоя ПАВ (стеариновая кислота, фосфатидилхолин, предельные длинноцепочечные спирты) на диффузионный поток атмосферного кислорода через границу раздела воздух -

вода, причем уменьшение потока в присутствии монослоев авторы [17] объясняют образованием энергетического барьера, препятствующего физической сорбции  $\text{O}_2$ . Такие особенности формы потенциала взаимодействия между молекулами кислорода и молекулами монослоя ПАВ найдут отражение в величине параметра  $w$ , а в более общем случае модифицируют формулы (16)-(17) для вероятности итоговой локализации  $W(t - \tau)$ .

В модели Крамерса [18], которая подразумевает отсутствие возвратов десорбированных молекул в монослой, вероятность  $W(t - \tau)$  отсутствия утечки имеет экспоненциальный вид

$$W_K(t - \tau) = \exp[-w_K(t - \tau)], \quad (19)$$

где  $w_K$  – крамерсова вероятность выхода из потенциальной ямы путем термоактивационного преодоления барьера. В режиме сильного трения величина  $w_K$  определяется выражением

$$w_K = \frac{\sqrt{V''(z_0)|V''(z_m)|}}{2\pi k_B T} D_\Delta \exp\left[-\frac{V(z_m) - V(z_0)}{k_B T}\right], \quad (20)$$

где параметры  $V''(z_0)$ ,  $|V''(z_m)|$  потенциала  $V(z)$  представляют собой вторые производные функции  $V(z)$  в экстремальных точках  $z_0$  и  $z_m$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана. С увеличением температуры  $T$  амплитуда тепловых флуктуаций возрастает и выходы молекулы из сорбционной ямы становятся более частыми. В подходе Крамерса, в отличие от используемых нами выражений (16)-(17), отсутствует слабое, отвечающее за возвраты частиц в сорбционную яму. Проведенными вычислениями показано, что интеграл возвратов дает преобладающий вклад в вероятность  $W(t - \tau)$  при больших значениях аргумента  $t - \tau$ , особенно для немалых скоростей десорбции  $w$ . На рис. 4 приведены, для сравнения, кинетические кривые кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции адсорбированных центров, рассчитанные в модели латерального транспорта дельта-возбуждений при различных значениях скорости  $w$  квантовой десорбции, а также для крамерсовой вероятности  $W_K(t - \tau)$ , определяемой формулой (19). Несмотря на незначительные различия между одной из величин  $w$  и  $w_K$ , формы импульсов люминесценции для них имеют существенные отличия. Это связано с уже отмеченными особенностями временных зависимостей вероятностей  $W(t - \tau)$  и  $W_K(t - \tau)$ .

В более общем случае промежуточной величины коэффициента трения  $\gamma = k_B T / (mD_\Delta)$  выражение для  $w_K$  принимает вид

$$w_K = \left[ \left( \frac{\gamma^2}{4} + \omega_m^2 \right)^{1/2} - \frac{\gamma}{2} \right] \frac{\omega_0}{2\pi\omega_m}.$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{V(z_m) - V(z_0)}{k_B T}\right]. \quad (21)$$

Характерные частоты  $\omega_\alpha$  ( $\alpha = 0, m$ ) в (21) связаны с параметрами потенциала соотношением  $V_\alpha'' = m\omega_\alpha^2$ , в котором  $m$  – масса молекулы  $O_2$ . Переход от (21) к (20) происходит при  $\gamma \gg \omega_m$ . Расчеты показывают, что использование (20) правомочно при значениях коэффициента диффузии кислорода  $D_\Delta \sim 10^{-7} - 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Однако уже при  $D_\Delta \sim 10^{-5} - 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с необходимо пользоваться более строгим выражением (21).

Функция  $W_k(t - \tau)$  отсутствия утечки молекулы  $O_2$  из монослоя может быть определена на основе выражений (19)-(21) при задании в явном виде потенциала  $V(z)$ . Мы изложим результаты более детального анализа кинетики на основе учета десорбции в модели Крамерса в следующей статье.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32264 а) и Минобразования России (программа «Университеты России», проект № 992474 (05.01.27)).

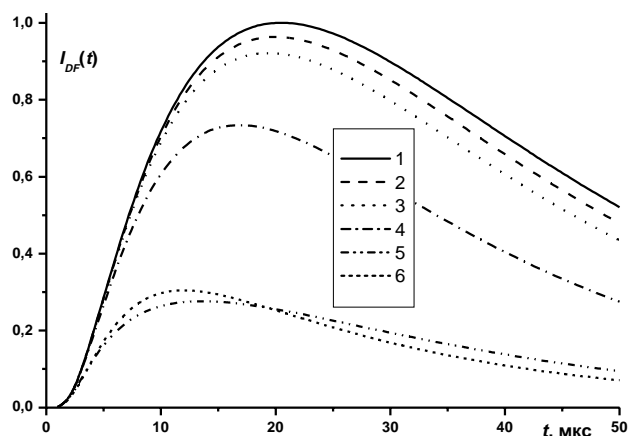


Рисунок 4. Временные зависимости интенсивности сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции окрашенной пленки, рассчитанные на основе модели латеральной диффузии кислорода в монослое и его квантовой десорбции в газовую фазу 1-5 (выражения (13)-(18)), а также крамерсовской десорбции 6 (выражения (19)-(20)).

Значения скорости  $w$  квантовой десорбции  $0,66 \cdot 10^3$  (1),  $0,57 \cdot 10^4$  (2),  $0,12 \cdot 10^5$  (3),  $0,5 \cdot 10^5$  (4) и  $5 \cdot 10^5$  (5) с<sup>-1</sup>. Значение скорости  $w_k$  крамерсовской десорбции (кривая 6):  $1,47 \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>. Значения других параметров:  $n_{ox} = 10^{18,5}$  см<sup>-3</sup>;  $n_o = 10^{16} \cdot 2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-3</sup>.

$\tau_\Delta = 40 \cdot 10^{-6}$  с;  $\tau_T = 10^{-3}$  с;  $D = 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> (все коэффициенты диффузии) и  $r_o = 5 \cdot 10^{-8}$  см.

#### Список использованной литературы:

1. Суздаев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы // Вестник РФФИ. 1999. - №1. - 10 с.
2. Кучеренко М.Г. Мезоскопическая концепция в NANOSCIENCE – новый уровень познания природы // Социокультурная динамика региона. Наука. Культура. Образование. Оренбург. 2000. Часть 1. С. 141-148.
3. Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии. 1999. -Т. 68.– №2. – 30 с.
4. Гуринович Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. -Т.52.– №4. -С. 785-790.
5. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. - 386 с.
6. Кучеренко М.Г., Кецле Г.А. Подавление генерации синглетного кислорода мощным лазерным импульсом // Известия АН. Серия физ. 1999. Т.63. №6. С. 1149-1154.
7. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Якупов Р.М. Кинетика люминесценции аннигилирующих центров в полимерах // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1989, Т.54, №3, С. 489-495.
8. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Якупов Р.М. Кинетика тушения люминесценции молекулярным кислородом в полимерах // Изв. вузов. Физика. 1990, №7, С. 127.; Деп. ВИНТИ 10.05.90, № 2499-В90.
9. Кучеренко М.Г. Учет межчастичных корреляций в кинетике фотореакций кислорода и органических люминофоров в полимерах // Химическая физика. 1993. Т.12. №12. С. 1581-1589.
10. Kucherenko M.G. The Role of Spatial Correlations in Diffusion-controlled Luminescent Reactions // Chemical Physics. 1994, V.179, P. 279-286.
11. Kucherenko M.G., Ketsle G.A. Kinetics of the oxygen-induced luminescence of adsorbates on aluminium oxide films // Functional materials. 1996. V.3. №4. P. 449-455.
12. Кучеренко М.Г., Евсюткина И.В., Чмерева Т.М. и др. Лазерная кинетическая спектроскопия кислород-зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт. // Междунар. опт. конгресс «Оптика XXI век». Сборник трудов конфер. «Фундаментальные проблемы оптики». С.-Петербург. 17-19 октября 2000 г. -С. 114-116.
13. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсбилизаторами // Химическая физика. 2001. Т. 20.– №3. С. 31-36.
14. Кучеренко М.Г., Мельник М.П. и др. Изменение кинетики аннигиляционной люминесценции красителей в полимерах под действием лазерного импульса // Опт. и спектр. 1995. Т.78. №4. С. 649-653.
15. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2001. – №1(7), С. 46-51.
16. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Гуньков В.В. Кинетика люминесценции адсорбатов, промодулированная десорбцией молекул кислорода из поверхностного монослоя. // Оптический журнал. 2002. №7. 8 с.
17. Гуськова Р.А., Федоров Г.Е., Белевич Н.П., Ахобадзе В.В., Иванов И.И. Влияние липидных монослоев на диффузию кислорода через границу раздела воздух/вода // Биофизика. 2000. -Т. 45. – №4. -С. 654-659.
18. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир. 1986. 586 с.