

В. Е. Коробов, Б. Г. Марков

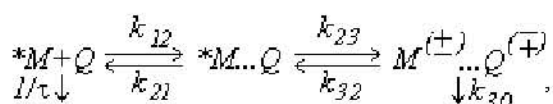
Волгоградский государственный  
педагогический университет

## Расчет собственного барьера реакции фотопереноса электрона при тушении флуоресценции

*Естественные науки и методика  
их преподавания*

В работе Рэма и Веллера [1] приведены результаты измерений константы скорости тушения флуоресценции ряда ароматических соединений, в которой флуоресцирующие соединения являются либо акцепторами, либо донорами электрона.

Исследования проводились в растворах реагентов в ацетонитриле, из которого был удален кислород. При импульсном фотовозбуждении растворов наблюдалось образование ион-радикалов, которое доказывало, что тушение флуоресценции происходит по механизму переноса электрона. На этом основании предложена следующая схема процесса тушения:



где  $*M$  — возбужденная (флуоресцирующая) молекула;  $\tau$  — время жизни  $*M$ ;  $Q$  — тушитель;  $*M \cdots Q$  — комплекс встреч,  $M^{(\pm)} \cdots Q^{(\mp)}$  — ион-радикальная пара,  $k_{12}$  — константа скорости диффузии;  $k_{21}$  — константа скорости диссоциации комплекса встреч на исходные реагенты;  $k_{23}$  — константа скорости переноса электрона в комплексе встреч;  $k_{32}$  — константа скорости геминальной рекомбинации ион-радикальной пары;  $k_{30}$  — константа скорости, которая включает в себя все остальные каналы гибели ион-радикальной пары.

В соответствии с этой схемой константа скорости тушения флуоресценции  $k_q^{cal}$  определяется следующей формулой:

$$k_q^{cal} = k_{12} / [1 + (k_{21} / k_{23}) + k_{32} k_{21} / k_{23} k_{30}] ,$$

которая авторами [1] преобразуется к виду:

$$k_q^{cal} = \frac{2 \cdot 10^{10}}{1 + 0,25 [\exp(\Delta G_{23}^{\ddagger} / RT) + \exp(\Delta G_{23}^{\ddagger} / RT)]} \quad (1)$$

Из последней формулы видно, что авторы приняли значение диффузионной константы скорости  $k_{12} = 2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и отношение констант  $k_{21} / k_{30} = 0,25$ .

В рамках модели внешнесферного механизма переноса электрона значение константы скорости тушения флуоресценции должно коррелировать с изменением свободной энергии на стадии переноса электрона  $\Delta G_{23}$ , а для этого необходимо, чтобы свободная энергия активации  $\Delta G_{23}^{\ddagger}$  была монотонной функцией  $\Delta G_{23}$  [1]. В качестве таковой сами авторы (Рэм и Веллер) предложили выражение:

$$\Delta G_{23}^{\ddagger} = \Delta G_{23} / 2 + [(\Delta G_{23} / 2)^2 + (\Delta G_{23}^{\ddagger}(0))^2]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$  — собственный барьер реакции фотопереноса электрона.

Кроме того, связь между свободной энергией активации  $\Delta G_{23}^{\ddagger}$  и изменением свободной энергии реакции переноса электрона  $\Delta G_{23}$  может устанавливаться в виде, предложенном Маркусом [2]:

$$\Delta G_{23}^{\ddagger} = \Delta G_{23}^{\ddagger}(0) [1 + \Delta G_{23} / 4 \Delta G_{23}^{\ddagger}(0)]^2. \quad (3)$$

Используя соотношения свободных энергий Рэма–Веллера (2) или Маркуса (3), можно построить теоретическую кривую зависимости  $k_q^{cal}$  от  $\Delta G_{23}$ , сопоставляя которую с экспериментальными значениями  $k_q^{exp}$ , можно судить о степени соответствия теоретических и экспериментальных значений константы. Рэм и Веллер нашли, что наилучшее соответствие для всех флуоресцирующих реагентов — и акцепторов, и доноров — имеет место, когда  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) = 2,4$  ккал/моль (10 кДж/моль) при использовании как формулы Веллера, так и формулы Маркуса, хотя отмечается, что последняя дает хорошее соответствие только в области  $\Delta G_{23} > 1,5$  ккал/моль. Форма кривой зависит от  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$  как от параметра, варьируя который, можно добиться наилучшего соответствия теоретических значений  $k_q^{cal}$  экспериментальным  $k_q^{exp}$ . Подгонку кривой к экспериментальным точкам можно осуществлять визуально [1; 3], однако результат, полученный таким методом, будет

зависеть от субъективного восприятия графика [4].

В настоящей работе определение  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  проводилось с помощью метода наименьших квадратов (МНК), что позволило исключить субъективный подход к нахождению наилучшего соответствия расчетных данных экспериментальным. В соответствии с принципом МНК значение  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  должно быть выбрано таким, чтобы сумма  $\sum (k_q^{cal} - k_q^{exp})^2$  была минимальна. Нахождение значения  $\Delta G_{23m}^\ddagger(0)$ , при котором указанная сумма имеет минимальное значение, иногда возможно путем отыскания экстремума функции, который дает аналитические выражения не только для  $\Delta G_{23m}^\ddagger(0)$ , но и для ошибки определения этой величины [5]. Однако в рассматриваемом случае найти выражения для  $\Delta G_{23m}^\ddagger(0)$  невозможно вследствие сложности формул (1)–(3). По этой причине минимум суммы  $\sum (k_q^{cal} - k_q^{exp})^2$  находили путем вычисления, варьируя значения  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ . Для сравнения результатов расчетов с различными наборами данных находили среднее значение суммы:

$$AS = [\sum (k_q^{cal} - k_q^{exp})^2] / N, \quad (4)$$

где  $N$  – число слагаемых в сумме.

Анализ полученных результатов показывает, что экспериментальные точки не лежат на какой-либо теоретической кривой, а занимают некоторую полосу около теоретических кривых Веллера. Это можно объяснить либо ошибками измерения  $k_q^{exp}$ , либо тем, что теоретическая зависимость  $k_q^{cal}(\Delta G_{23})$  носит корреляционный, а не функциональный характер. Для выяснения этого вопроса необходимо оценить ошибку измерений константы скорости тушения флуоресценции. В работе Рэма и Веллера [1] об ошибке измерения ничего не сказано. Можно предположить, что ошибка не превышает одной единицы последнего разряда в значении  $k_q^{exp}$ , т.е. значение ошибки измерения принималось равным от  $1 \cdot 10^8$  до  $1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  в зависимости от значения константы. При таком определении ошибки рассматриваемые измерения константы являются неравноточными. В таком случае следует пользоваться взвешенными значениями констант скоростей. В качестве весов

можно взять величины  $1/\sigma$ , где  $\sigma$  – ошибка отдельного измерения константы скорости [5]. При этом для нахождения параметра  $\Delta G_{23m}^\ddagger(0)$  следует минимизировать весовую сумму (сумму квадратов отклонений, выраженных в долях  $\sigma$ ):

$$RAS = \{ \sum [(k_q^{cal} - k_q^{exp}) / \sigma]^2 \} / N. \quad (5)$$

Такой метод дает значение  $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 3,5$  ккал/моль (14,7 кДж/моль), что почти в 1,5 раза больше найденного «на глаз», поэтому последний метод ненадежен.

Собственный барьер реакции  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , строго говоря, является характеристикой одной пары взаимодействующих реагентов. Для серии реагентов значение  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  имеет условный смысл, который оправдан, если реагенты, например, имеют близкую структуру. В работе Рэма и Веллера в одну серию из 66 пар объединены флуоресцирующие вещества, которые не только отличаются структурой, но и играют различную роль в процессе тушения флуоресценции: одни выступают донорами электрона, другие акцепторами. Для получения более реальных значений  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  в дальнейшем рассматриваются только такие процессы, в которых флуоресцирующие вещества являются акцепторами (см. табл. 1).

Экспериментальные результаты, приведенные в работе Рэма и Веллера, позволяют определить собственный барьер реакции не только для всей серии пар реагентов, но и для каждой пары в отдельности. Однако авторами этого не было сделано, хотя собственный барьер реакции является важной характеристикой взаимодействующих частиц.

В настоящей работе проведены вычисления значений собственных барьеров реакции фотопереноса электрона  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  как для отдельных пар реагентов, так и для характеризующих различные серии пар.

Формула (1) дает возможность найти  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  для каждой пары реагентов, используя экспериментальные значения константы скорости тушения  $k_q^{exp}$ . Сначала рассчитывалось значение энергии активации по формуле

$$\Delta G_{23}^\ddagger = RT \ln[(2 \cdot 10^{10} / k_q^{exp} - 1) / 0,25 - \exp(\Delta G_{23} / RT)], \quad (6)$$

которая следует из формулы (1). Затем, подставив значение  $\Delta G_{23}^\ddagger$  в соотношение

Веллера (2), можно рассчитать собственный барьер для каждой пары реагентов по формуле

$$\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) = [\Delta G_{23}^{\ddagger} (\Delta G_{23}^{\ddagger} - \Delta G_{23})]^{1/2} (7)$$

Аналогично можно получить формулу для расчета  $\Delta G_{23}^{\ddagger}$ , используя соотношение Маркуса.

Таблица 1

Значения константы скорости тушения флуоресценции акцепторов электрона  $k_q^{exp} \cdot 10^9$ , л/(моль·с) и изменения свободной энергии реакции переноса электрона  $\Delta G_{23}$ , кДж/моль [1, 2]

Тушитель (см. прим.)	Флуоресцирующие соединения							
	Пирен-3 карбоновая кислота		Бензакридин		Бензантрацен		Пирен-4 карбоновая кислота	
	$k_q^{exp}$	$\Delta G_{23}$	$k_q^{exp}$	$\Delta G_{23}$	$k_q^{exp}$	$\Delta G_{23}$	$k_q^{exp}$	$\Delta G_{23}$
I	15,5	-134,8	18,3	-130,2	14,7	-107,2	17,6	-103,8
II	17,3	-106,3	17,7	-101,3	13,9	-78,3	19,3	-75,4
III	14,5	-99,6	18,2	-94,6	11,3	-71,6	13,7	-68,7
IV	18,0	-93,8	17,9	-88,8	15,6	-65,7	19,8	-62,8
V	16,0	-78,3	17,6	-73,3	13,3	-50,2	13,7	-47,3
VI	17,8	-75,4	17,2	-70,3	13,8	-47,3	17,1	-44,4
VII	15,6	-69,5	14,0	-64,5	9,1	-41,4	15,8	-38,1
VIII	12,7	-42,7	8,7	-37,7	3,08	-14,7	3,43	-11,7
IX	10,7	-21,4	6,68	-16,3	0,123	+6,7	0,070	+9,6
X	9,9	-13,8	3,75	-8,8	0,0195	+14,2	0,017	+17,2
XI	7,10	-10,9	3,46	-5,9	0,0096	+17,2	0,014	+20,1
XII	1,92	-6,7	1,37	-2,1	0,0075	+21,4	0,004	+23,9
XIII	1,57	-6,7	0,47	-2,1	0,0076	+21,4	0,003	+23,9

Примечание. Тушители: I – N,N,N',N'-Тетраметил-p'-фенилендиамин; II – 3,4-Диметокси-N,N-диметиламин; III – 2,4-Диметокси-N,N-диметиламин; IV – p-Метокс-N,N-диметиламин; V – m-Метокс-N,N-диметиламин; VI – N,N-диметиламин; VII – N-Метилдифениламин; VIII – 1,2,4-Триметоксбензол; IX – 1,4-Диметоксбензол; X – 1,2,3-Триметоксбензол; XI – 1,2-Диметоксбензол; XII – 1,3-Диметоксбензол; XIII – 1,2,5-Триметоксбензол – доноры электрона.

Расчет по формуле (6) показал, что для тех пар реагентов, для которых  $k_q^{exp} > 1,6 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>,  $\Delta G_{23}^{\ddagger}$  принимает отрицательные значения, а расчет  $\Delta G_{23}^{\ddagger}$  по формуле (7) дает мнимые значения, хотя по своему смыслу и  $\Delta G_{23}^{\ddagger}$  и  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$  могут быть только действительными положительными числами. Причина этого заключается в том, что формула (1) в принципе не может дать значение константы  $k_q^{cal}$  больше, чем  $1,6 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> (при  $\Delta G_{23}^{\ddagger} \rightarrow -\infty$  и  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) \rightarrow 0$ ), т.е. формула (1) не может правильно описать все экспериментальные результаты. Это есть следствие того, что Рэм и Веллер приняли значение диффузионной константы скорости  $2 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, которая дает максимальное значение  $k_q^{cal} = 1,6 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, в то время как ряд реальных экспериментальных значений превышает это значение  $k_q^{exp}$  (см. табл. 1). Расчеты показывают, что формула (1) будет адекватно описывать экспериментальные значения, если значение диффузионной константы скорости увеличить до  $3,05 \cdot 10^{10}$

л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. Только при таком и выше значениях константы  $\Delta G_{23}^{\ddagger}$  и  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$  и становятся положительными для всех пар реагентов. Подтверждением правильности такого подхода является то обстоятельство, что при одновременном варьировании значений  $k_{12}$  и  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$  минимум весовой суммы (2280) получается при значении  $k_{12}$  диффузионной константы  $2,5 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, а не  $2 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. В дальнейших расчетах использовалось значение  $3,05 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> как обеспечивающее действительные значения  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$  для всех пар реагентов.

Таблица 2

Результаты расчета собственного барьера реакции фотопереноса электрона

$\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ , кДж/моль (ф2 – по формуле 2, ф3 – по формуле 3)

Тушители	Пирен-3 карбоновая кислота		Бензакридин		Бензантрацен		Пирен-4 карбоновая кислота	
	ф 2	ф 3	ф 2	ф 3	ф 2	ф 3	ф 2	ф 3
I	21,5	46,1	18,0	42,7	20,0	38,6	16,9	35,7
II	17,4	36,7	16,5	34,9	17,8	30,4	12,7	26,2
III	19,5	36,5	15,5	32,6	19,0	29,8	16,9	27,6
IV	15,6	32,5	15,3	31,1	15,1	25,7	11,1	22,2
V	16,1	29,2	14,2	26,8	14,9	22,0	14,2	20,9
VI	14,2	27,3	14,3	26,1	14,2	20,9	11,6	18,3
VII	15,6	26,8	16,2	26,1	16,2	21,2	11,6	17,0
VIII	14,2	19,9	15,7	20,1	14,4	15,3	13,2	13,8
IX	11,4	13,5	12,3	13,5	13,3	13,5	12,7	13,2
X	10,0	11,1	11,9	12,3	12,5	13,5	9,8	11,4
XI	10,5	11,2	11,1	11,3	11,8	13,2	5,0	8,1
XII	13,1	13,3	12,0	12,0	6,1	9,2	0,2	6,1
XIII	13,6	13,8	14,7	14,8	6,0	9,2	5,6	9,4
Среднее	14,8	24,5	14,4	23,4	13,9	20,2	10,9	17,7
Общее среднее по ф. 2	13,5		Общее среднее по ф. 3		21,5			

В табл.2 приведены значения, рассчитанные по формуле (7) с использованием соотношения Рэма–Веллера (2) или Маркуса (3) при увеличенном значении диффузионной константы скорости. Эти данные могут быть использованы при изучении окислительно-восстановительных свойств молекул, исследованных в настоящей работе.

Значения  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$  собственного барьера реакции, найденные выше, характеризуют отдельные пары реагентов. Однако в ряде работ [1–4] собственный барьер реакции рассматривают как характеристику целой серии реагентов.

Значение  $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$  как характеристику серии обычно находят методом наименьших квадратов с помощью графиков зависимостей экспериментальных значений  $k_q^{exp}$  рассчитанных  $k_q^{cal}$  от изменения свободной энергии реакций переноса электрона  $\Delta G_{23}$  [1; 4]. На рисунке экспериментальные значения, взятые из работы Рэма–Веллера [1],



показаны точками, теоретические зависимости  $k^{cal}$  ( $\Delta G_{23}$ ) в соответствии с формулой (1) показаны кривыми (1–3) при использовании различных значений  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ ,  $k_{12}$  и формул Рэма–Веллера (2) или Маркуса (3).

Результаты расчетов методом наименьших квадратов приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты расчетов  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  для различных серий реагентов с использованием соотношения Рэма–Веллера (2)

№ п/п	Флуоресцирующие реагенты	$\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , кДж/моль	AS, $10^{18}$	$\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , кДж/моль	RAS
1	Пирен-3-карб. кислота	13,4	12,7	13,4	1321
2	Бензакридин	15,1	3,04	12,1	2395
3	Бензантрацен	16,3	3,93	14,2	2263
4	Пирен-4-карб. кислота	13,0	3,78	13,0	434
5	Все реагенты	14,7	7,21	13,0	2813

Значения  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , определенные по минимизации простой суммы (6), указаны в третьей колонке, а по весовой сумме (7) – в пятой. В четвертой и шестой колонках указаны значения самих этих сумм. В первых четырех строках таблицы помещены результаты расчетов по 13 значениям константы скорости тушения флуоресценции для тушителей, указанных в примечании к табл. 1, а в пятой строке – по всем 52 значениям константы скорости тушения донорами электрона (см. табл. 1).

Таблица 4

Результаты расчетов  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  для различных серий реагентов с использованием соотношения Маркуса (3)

№ п/п	Флуоресцирующие реагенты	$\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , кДж/моль	AS, $10^{18}$	$\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , кДж/моль	RAS
1	Пирен-3-карб. кислота	25,1	44,4	15,1	7252
2	Бензакридин	26,4	18,0	13,4	13043
3	Бензантрацен	22,6	25,4	15,1	7280
4	Пирен-4-карб. кислота	18,8	14,6	14,2	4048
5	Все реагенты	22,6	30,3	13,8	8788

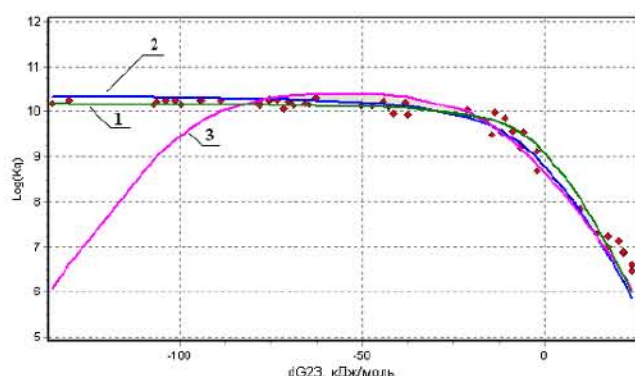
Прежде всего, следует отметить, что значения  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , найденные по минимизации простой суммы (колонка 3) и весовой (колонка 5), различаются. Необходимо определить, каким значениям следует отдать предпочтение. Поскольку значения констант отличаются на несколько порядков, то и разности теоретических и экспериментальных значений констант, входящие в сумму, также будут отличаться на несколько

порядков, что подтверждается расчетами. Поэтому основной вклад в значения простой суммы дают только константы, имеющие большое значение. Весовая же сумма учитывает в той или иной мере вклад всех констант, поэтому значения  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , найденные по минимизации весовой суммы, являются более репрезентативными.

Таким образом, если принять формулу Рэма–Веллера (2), то получим значение  $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 13,0$  кДж/моль. Если справедлива формула Маркуса (3), то  $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 13,8$  кДж/моль (см. значения в строках 5 табл. 3 и 4 соответственно).

Интересным является вопрос о том, какое соотношение – Рэма–Веллера (2) или Маркуса (3) – является более адекватным для данной группы реагентов. Ответ можно получить, сравнив значения сумм, полученных с использованием этих соотношений. Чем меньше простая или весовая сумма, тем лучше соответствие теоретических и экспериментальных результатов. Сравнивая значения сумм для одинаковых наборов реагентов в табл. 3 и 4 соответственно, можно убедиться, что во всех случаях суммы, найденные с использованием соотношения (2), меньше соответствующих сумм, найденных с использованием соотношения (3). То есть формула Рэма–Веллера лучше описывает исследованные реагенты, чем формула Маркуса. Этот вывод подтверждается рисунком, из которого следует, что кривая Веллера (2) является более удачной, чем кривая Маркуса (3).

В работе Рэма и Веллера [1] определено значение  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  для полной серии констант скорости, включающей 52 значения констант, путем визуального сравнения теоретической кривой и экспериментальных точек (см. рис.). При использовании соотношения Рэма–Веллера авторы [1] нашли, что  $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 10$  кДж/моль. Значение этой величины, найденное в данной работе методом наименьших квадратов для той же серии реагентов, составляет 13,0 кДж/моль (см. значение в табл. 3, строка 5, предпоследняя колонка, т.к. мы показали, что наилучшее значение  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  получается с использованием соотношения Рэма–Веллера при минимизации весовой суммы).



На рисунке приведены кривые, дающие теоретические зависимости  $k_q^{cal}(\Delta G_{23})$ . Кривая 1 построена по значениям  $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 10$  кДж/моль и  $k_{12} = 2 \cdot 10^{10}$  л · моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, взятым из работы Рэма и Веллера [1], причем эта кривая совпадает с кривой Веллера, приведенной в той же статье. Кривая 2 построена по значениям  $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 13$  кДж/моль и  $k_{12} = 3,05 \cdot 10^{10}$  л · моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, найденным в настоящей работе при использовании формулы Рэма–Веллера (2). Эти значения дают лучшее описание экспериментальных результатов, т.к. им соответствует меньшее значение весовой суммы (2813), чем при значениях, взятых из работы Рэма и Веллера (117117). Кривая 3 построена по значениям  $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 13,8$  кДж/моль и  $k_{12} = 3,05 \cdot 10^{10}$  л · моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> с использованием формулы Маркуса (3).

При расчете собственного барьера реакции, характеризующего серию реагентов, предполагается, что эта величина одинакова для всех пар реагентов, входящих в серию, хотя на самом деле эта величина, рассчитанная по формуле (1), зависит от ряда характеристик взаимодействующих молекул. Учесть все факторы, влияющие на значение  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , не представляется возможным.

Как отмечено выше, в данной работе рассчитывался собственный барьер фотореакции переноса электрона двух типов: характеризующий отдельную пару реагентов (значения приведены в табл.2) и серию пар (табл.3 и 4). Ясно, что между ними должна существовать некая связь. Ее поиск не является задачей настоящей работы, отметим только, что значения  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ , характеризующие различные серии реагентов (табл.3 и 4), не совпадают со средними арифметическими значениями соответствующих серий (см.табл.2).

В работах Рэма и Веллера [1; 4] отмечается, что формула Маркуса приводит к хорошему соответствию экспериментальных и теоретических результатов в эндотермической и слабоэкзотермической области реакции ( $\Delta G_{23} \geq -60$  кДж/моль). Для проверки этого предположения были выполнены расчеты с учетом только тех констант, для которых  $\Delta G_{23} \geq -60$  кДж/моль. Эти расчеты показали, что действительно в этой области весовая сумма, найденная с использованием соотношения Маркуса, меньше суммы Веллера для полного набора реагентов.

Найденные значения весовой суммы  $RAS$  позволяют оценить степень соответствия экспериментальных и расчетных значений констант скоростей. Если  $RAS < 1$  или  $RAS \approx 1$ , то согласие удовлетворительное, при  $RAS \gg 1$  результаты наблюдений не согласуются с теоретическими [6]. Значения весовой суммы в последней колонке таблицы 5 значительно больше единицы. Даже если для ошибки измерений вместо одной единицы последнего разряда взять одну единицу предпоследнего разряда, то значения весовой суммы, сократившись на два порядка, по-прежнему останутся много больше единицы. Это означает, что зависимость константы скорости тушения флуоресценции от изменения свободной энергии реакции переноса электрона  $k_q^{exp}(\Delta G_{23})$  для данных реагентов носит корреляционный характер, а не функциональный, т.к. нет однозначного соответствия между значениями  $\Delta G_{23}$  и  $k_q^{exp}$ , которое должно иметь место при функциональной зависимости [5:§103]. Это хорошо видно из рисунка. Причина этого заключается в том, что значения  $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$  и параметров, используемых при расчетах при переходе от одной пары реагентов к другой, изменяются случайным образом.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Связь константы скорости тушения флуоресценции исследованных соединений с изменением свободной энергии реакции переноса электрона носит корреляционный характер, а не функциональный.

2. Значение собственного барьера реакции, определенное по всем экспериментальным данным методом наименьших



квадратов, составляет 14,7 кДж/моль, а не 10 кДж/моль, как это определено в работе Рэма и Веллера [1] путем визуального сравнения теоретической кривой и экспериментальных точек. Это показывает ненадежность последнего метода.

3. Значение собственного барьера реакции, определенное по 52 парам реагентов, включающим только флуоресцирующие акцепторы, с использованием формулы Веллера (2) составляет 13,0 кДж/моль.

4. Соотношение между свободной энергией активации и изменением свободной энергии реакции переноса электрона, предложенное Веллером, дает лучшее соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами по сравнению с соотношением Маркуса в широкой области изменений  $\Delta G_{23}$ . В эндотермической и слабоэкзотермической области ( $\Delta G_{23} \geq -60$  кДж/моль), наоборот, соотношение Маркуса приводит к лучшему соответствию теоретических и экспериментальных значений констант скорости.

5. Значение собственного барьера реакции, характеризующее серию пар взаимодействующих частиц, имеет весьма условный характер и не является простым арифметическим средним значений собственного барьера реакции, характеризующих отдельные пары реагентов.

### Литература

1. Rehm, D. // *Ber. bunsenges. phys. Chem.* — 1969. — Vol. 73. — № 5. — P. 834.
2. Marcus, R. A. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 1964. — Vol. 15. — № 1. — P. 155.
3. Чибисов, А. К. // *Успехи научной фотографии* / А. К. Чибисов, Г. В. Захарова. — 1989. — Т. 25. — С. 114.
4. Коробов, В. Е. // *Химия высоких энергий* / В. Е. Коробов. — 2002. — Т. 36. — № 5. — С. 353.
5. ШигOLEV, Б. М. *Математическая обработка наблюдений* / Б. М. ШигOLEV. — М.: Наука, 1964. — С. 344.
6. Тейлор, Д. Ж. *Введение в теорию ошибок* / Д. Ж. Тейлор. — М.: Мир, 1985. — С. 272.