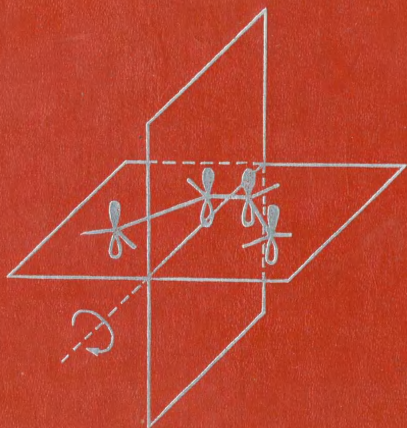


Р. Уэйн

ОСНОВЫ  
И ПРИМЕНЕНИЯ  
ФОТОХИМИИ



Издательство  
«Мир»

# Principles and Applications of Photochemistry

---

RICHARD P. WAYNE

*Dr Lee's Reader in Chemistry, Christ Church, Oxford*

and

*University Lecturer in Physical Chemistry, University of Oxford*

Oxford • New York • Tokyo

OXFORD UNIVERSITY PRESS

Р. Уэйн

# ОСНОВЫ И ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОХИМИИ

*Spliner*

Перевод с английского  
канд. хим. наук  
Л. Н. Верещагиной,  
канд. физ.-мат. наук  
А. П. Разживина

под редакцией  
д-ра физ.-мат. наук  
Д. Н. Никогосяна



МОСКВА «МИР» 1991

ББК 24.5  
У97  
УДК 541.14

**Уэйи Р.**

У97 **Основы и применения фотохимии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 304 с., ил. ISBN 5-03-002098-5**

Книга английского автора представляет собой учебное пособие, в котором объясняются теоретические положения и понятия фотохимии, содержатся примеры многих практических приложений. Рассмотрены флуоресценция, фосфоресценция, хемилюминесценция и другие фотореакции, фотохимические процессы в растворах, фотодиссоциация и т. п. Описано оборудование, используемое в фотохимических исследованиях, приведены примеры из различных областей науки и техники (геофизика, биосинтез, фотография, преобразование солнечной энергии, медицина и др.).

Для студентов и преподавателей вузов, а также для специалистов, работа которых связана с фотохимией.

У  $\frac{1708060000-013}{041(01)-91}$  70—91

**ББК 24.5**

*Редакция литературы по химии*

ISBN 5-03-002098-5 (русск.)  
ISBN 0-19-855233-5 (англ.)

© Richard P. Wayne, 1988  
© перевод на русский язык, Верещагина Л. Н., Разживин А. П., 1991

## Предисловие редактора перевода

Фотохимию можно назвать одновременно и старой и молодой областью науки. Начав свое развитие еще в первой половине XIX в., классическая фотохимия в 50—70-х годах нашего столетия пережила подлинный ренессанс, связанный с последовательным внедрением в технику фотохимии трех важнейших изобретений. Во-первых, это метод импульсного фотоллиза, позволяющий исследовать первичные стадии фотохимических превращений, такие, как образование радикалов и возбужденных электронных состояний. Во-вторых, это метод хроматографии, с помощью которого можно разделять и анализировать продукты фотохимической реакции. И наконец, открытие лазеров совершило подлинную революцию в фотохимии.

Хорошо известно, что лазер как источник света характеризуется четырьмя замечательными свойствами. Лазерное излучение, во-первых, монохроматично, во-вторых, когерентно, в-третьих, обладает малой расходимостью и, в-четвертых, может быть скоинцентрировано в очень коротком импульсе излучения, т. е. имеет высокую интенсивность.

Все указанные свойства лазерного излучения нашли свое применение в современной фотохимической практике. Монохроматичность лазерного излучения, большой выбор лазерных длин волн, а также их способность перестраиваться по частоте позволяют легко настроиться на нужную длину волны. Малая расходимость лазерного излучения существенно облегчает дозиметрию и делает возможными эксперименты в многопроходовой кювете с облучаемым веществом. Когерентность лазерного излучения используется в ряде специальных методов анализа фотохимических продуктов, например в когерентном антистоксовом комбинационном рассеянии. Наконец, последнее свойство лазерного излучения приводит сразу к двум важным последствиям в фотохимии. Это возможность осуществления многоквантовых (многоступенчатых, многофотонных) фотохимических процессов, а также возможность исследования быстрых стадий фотохимических реакций с временным разрешением вплоть до  $10^{-14}$  с.

Сказанное выше поясняет актуальность появления данной книги, которая представляет собой учебное пособие по фотохимии, сочетающее изложение фундаментальных основ с многочисленными практическими приложениями. Автор книги проф. Р. Уэйн является главным редактором фотохимической части журнала *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Он много лет читает соответствующий курс лекций в Оксфордском университете. Сжатый, конспективный стиль изложения и широта охвата материала делают эту книгу весьма полезной не только студентам и аспирантам, изучающим физическую химию, но и специалистам в области лазерной спектроскопии, биофизики, фотомедицины, фотобиологии и т. д.

Энциклопедический характер данной книги, естественно, не позволил автору подробно изложить каждый из затронутых в ней вопросов. Однако этот недостаток восполняется довольно обширной библиографией, приводимой в конце каждой главы.

*Д. Никогосян*

## Предисловие

Фотохимические процессы имеют огромное значение для жизни на Земле. Энергия Солнца утилизируется в процессе фотосинтеза, при этом из атмосферного углекислого газа образуются углеводы и освобождается кислород. Светоиндуцированные химические изменения, происходящие в атмосферных газах и распыленных частицах, также дают вклад в химический состав атмосферы, делая ее пригодной для существования жизни на Земле. В самом деле, образование из простейших элементов сложных биоорганических соединений — «кирпичиков» жизни, а затем и возникновение самой жизни тесно связаны с фотохимическими процессами. Важнейший для жизнедеятельности человека и многих других существ процесс — зрение — также имеет фотохимическое происхождение. Таким образом, природа использует свет для осуществления весьма важных химических процессов. Человек использует свет в различных областях: от создания новых сложных органических соединений и различных систем передачи изображения (фотографии) до накопления солнечной энергии.

Значение фотохимии ни в коей мере не ограничивается тем, насколько широко природа и человек используют ее возможности. Скорее, фотохимические превращения сами по себе представляют глубокий интерес. Химические реакции, диссоциация, изомеризация, а также излучение света электронно-возбужденными частицами составляют основное содержание фотохимии. Для каждого атома и молекулы существует одно или несколько возбужденных состояний. Так как эти состояния имеют другую электронную структуру и более высокую энергию, чем основные состояния, то их реакционные способности неизбежно различаются. Таким образом, в результате взаимодействия света с элементами и их соединениями открываются новые области химии. Причины изучения фотохимии столь же разнообразны, как и изучения химии вообще. Если, с одной стороны, для физикохимика интересна динамика процесса фотодиссоциации и изменений во временном масштабе вплоть до пикосекунд, то, с другой стороны, химик-органик, используя

возможности фотохимии, стремится к углубленному пониманию связи между электронной и молекулярной структурами и химической активностью частиц.

В 1970 г. я написал учебник по фотохимии, предназначенный для студентов старших курсов (Photochemistry, Butterworths). В то время доступные учебники были примерно 20-летней давности, за исключением монументальной монографии Дж. Калверта и Дж. Питтса «Фотохимия» (М.: Мир, 1968). Этот учебник был написан с точки зрения физикохимика, хотя содержал также информацию по органической и неорганической химии. С 1970 г. появился ряд превосходных книг по фотохимии, однако ни в одной из них не использовался разработанный мною подход, и, кажется, пришло время написать новый современный учебник, методологически близкий к предыдущему. В результате появилась данная книга. Она существенно меньше по объему издания 1970 г. и содержит лишь наиболее важный материал. В то же время, сокращая книгу, я расширил заключительную главу, посвященную приложениям фотохимии. Эта глава всегда вызывала интерес читателей, а с 1970 г. появилось много новых интересных приложений фотохимии. Я считал необходимым сместить акцент книги к этим практическим примерам, поскольку они хорошо иллюстрируют фундаментальные принципы фотохимии, а многие химики используют фотохимию исключительно в прикладных целях.

За последние 20 лет наблюдалась высокая исследовательская активность во всех областях фотохимии. Сейчас существуют три научных фотохимических общества: в Европе, Америке и Японии. По крайней мере два журнала целиком посвящены фотохимии: Journal of Photochemistry (сейчас называется Journal of Photochemistry and Photobiology), выходящий с 1970 г., и Photochemistry and Photobiology. Проводятся регулярные международные и «специальные» конференции по фотохимии, а также фотохимические конференции под эгидой Международного союза теоретической и прикладной химии. В 1984 г. под редакцией д-ра Дж. Койла в соавторстве со мной появилась серия коротких обзоров по различным областям фотохимии, написанных признанными лидерами в этой области, под общим названием «Фотохимия: прошлое, настоящее и будущее». Эта серия была издана в виде специального юбилейного выпуска Journal of Photochemistry (1984, т. 25).

Высокая исследовательская активность и вытекающее отсюда обилие публикуемой научной информации весьма затруднили выбор материала для моей новой книги. Основная проблема по сравнению с изданием 1970 г. состояла в широком использовании новых важных экспериментальных методов при исследовании различных аспектов фотохимии, которые не-

обходимо было упомянуть, чтобы дать читателю возможность уяснить суть современной фотохимии. Возросший объем информации делает трудным не столько выбор принципов, сколько выбор примеров для их иллюстрации. Очень часто простейшие и ясно интерпретируемые примеры относятся к атомам и простым молекулам в газовой фазе. Физикохимик сочтет эти примеры достаточными, однако большинство химиков имеют дело со сложными молекулами в конденсированной фазе. Я надеюсь, что сделанный мною выбор примеров окажется хорошо сбалансированным.

Структура данной книги не сильно отличается от учебника выпуска 1970 г. Фотохимия — это химия возбужденных частиц, и ее предметом является изучение различных превращений возбужденной частицы: ее химические реакции либо излучательный или безызлучательный распад. Эти возможности и рассматриваются в гл. 3—6; в гл. 1 дается общее введение в основные принципы фотохимии, а в гл. 2 кратко объясняются закономерности поглощения и испускания излучения. Совершенно очевидно, что в фотохимии используются определенные экспериментальные методы, и иллюстративный материал лучше усваивается, если читатель понимает суть экспериментальной методики. Описание некоторых наиболее важных экспериментальных методов приводится в гл. 7. Эта глава включает очень общее представление о направлении, называемом «Фотохимия с высоким временным разрешением». Оно связано с детализацией динамики фотохимических процессов, включая использование энергии исходных частиц в определенных квантовых состояниях при преобразовании в конечные продукты. Этот материал позволяет понять детали фотохимического взаимодействия, но не очень хорошо согласуется с содержанием гл. 3—8. Так как экспериментальная реализация этого метода технически сложна, то описание его дается в гл. 7 (разд. 7.5 и 7.6). Гл. 8 завершает книгу обсуждением фотохимических процессов, происходящих в природе, и некоторых технологических и лабораторных применений. В ней я не пытался жестко следовать систематическим названиям химических соединений, приводя названия, широко используемые в промышленности.

Первоначально книга предназначалась для студентов, хотя она может быть полезной также аспирантам, занимающимся фотохимическими исследованиями. Хотя для восприятия материала книги предполагается знание элементарной химии (т. е. атомной и молекулярной структур, спектроскопии, кинетики реакций), изложение фотохимии ведется начиная с основных принципов. Ссылки на специальную литературу обычно не приводятся в книгах такого рода. Вместо этого в конце каждой главы дается список литературы, позволяющей читателю глуб-

же изучить обсуждаемую тему. Библиографии последних глав, особенно гл. 7 и 8, более подробны. За ссылками, относящимися к общему содержанию каждой главы, следуют статьи по специальным вопросам с указанием, где возможно, номера соответствующих разделов. Регулярные обзоры являются важным дополнительным источником информации. Это периодические обзоры специалистов по фотохимии, *Specialist Periodical Reports in Photochemistry* (Royal Society of Chemistry, ответственный редактор Д. Смит), журнал *Advances in Photochemistry* (редакторы Д. Вольман, К. Голлник и Г. Хэммонд), имеющий физико-химическую направленность, и журнал *Organic Photochemistry* (редактор А. Падва), название которого определяет его интересы. Возбужденные состояния рассматриваются с теоретической и физической точек зрения в статьях серии *Excited States* (редактор Э. Лим), а весь том *Advances in Chemical Physics* (т. 50, 1982, редактор К. Лоули) посвящен динамике возбужденного состояния. Для дополнительного чтения при изучении гл. 8 особенно полезен сборник *Light, Chemical Change and Life* (1982, редакторы Дж. Койл, Р. Хилл, Д. Робертс). Эта книга содержит ряд коротких, легко читаемых, компетентных статей, касающихся биологических и технологических применений фотохимии.

В книге 1970 г. я выразил благодарность проф. Р. Норришу, моему первому учителю, и д-ру Э. Боуэну. Оба были родоначальниками фотохимии, представляющими школы Кембриджа и Оксфорда. К несчастью, их уже нет в живых. Я также поблагодарил проф. К. Бемфорда, Дж. Питтса и Б. Траша, и хотел бы здесь еще раз выразить им свою признательность за помощь, которую они всегда мне оказывали. К этим именам я хочу добавить также имена проф. У. Олбери и Р. Донована, д-ров Н. Аллена и Дж. Койла (вместе с которым мы редактируем журнал «Фотохимия и фотобиология» и который дал мне чрезвычайно полезные советы в связи с написанием гл. 8) и моих оксфордских коллег-фотохимиков, в особенности Г. Хэнкока и М. Пиллинга.

Наконец, я должен поблагодарить мою жену Бренду не только за терпение во время написания этой книги, но и за бесценную помощь в ее редактировании.

*Р. Уэйн*

# Глава 1. Основные принципы фотохимии

## 1.1. Предмет фотохимии

С давних времен было известно, что солнечный свет воздействует на вещество, вызывая его превращения. Однако систематическое изучение фотохимических процессов было осуществлено лишь в течение примерно последних 70 лет. Последовательная модель взаимодействия света с веществом появилась только после принятия концепции квантования энергии. Цель этой книги — объяснение физических основ современной фотохимии. Приведенные в ней конкретные примеры служат лишь для иллюстрации основных принципов и не могут рассматриваться как исчерпывающий обзор известных фотохимических реакций.

Термин «фотохимия» используется достаточно широко. Хотя фотохимия в основном рассматривает химические превращения при поглощении света, ряд физических процессов, не включающих каких-либо суммарных химических изменений, также относятся к области фотохимии; например, такие процессы, как *флуоресценция* (когда свет испускается образцом, поглотившим излучение) или *хемилюминесценция* (когда «продуктом» химической реакции является излучение света), должны рассматриваться как фотохимические. Слово «свет» также используется достаточно произвольно, поскольку в процессах, идентифицируемых как фотохимические, участвует излучение гораздо более широкого диапазона длин волн, чем видимая область. Длинноволновый предел, видимо, располагается в ближней инфракрасной области (около 2000 нм), а рассматриваемый диапазон простирается далеко в вакуумный ультрафиолет (см. примечание на с. 179) и лишь формально ограничивается длинами волн, при которых излучение становится заметно «проникающим» (рентгеновское излучение). Важным вопросом фотохимии является механизм участия «возбужденных» состояний атомов и молекул в изучаемых процессах. Очевидно, что изучение процессов поглощения или испускания света является делом спектроскописта в той же мере, что и фотохимика, и последний должен иметь по крайней мере общие знания в области спектроскопии. В то же время фотохимику

часто интересны *скорости* процессов, поэтому активно применяются понятия *химической кинетики*. Предполагается, что читатель знаком с основами квантовой теории, спектроскопии и кинетики реакций и может найти в других источниках более подробное изложение указанных вопросов, чем это возможно сделать здесь.

## 1.2. Свет и энергия

Развитая Планком теория излучения черного тела основана на утверждении, что свет обладает свойствами частицы и что эти частицы излучения, или *фотоны*, определенной частоты  $\nu$  имеют соответствующую фиксированную энергию  $\varepsilon$ , определяемую соотношением

$$\varepsilon = h\nu \quad (1.1)$$

где  $h$  — постоянная Планка. Квантовая теория излучения была использована Эйнштейном для интерпретации фотоэлектрического эффекта. В начале XIX в. Гротгус и Дрейпер сформулировали закон фотохимии, устанавливающий, что лишь свет, поглощенный молекулой, может вызвать в ней фотохимические изменения. Развитие квантовой теории привело к осознанию, что излучение может поглощаться лишь порциями (квантами). Штарк и Эйнштейн предположили, что один и только один фотон, поглощенный одиночной частицей, вызывает ее фотохимическую реакцию. Если теперь учесть, что ряд других процессов может конкурировать с химическим превращением частицы, возбужденной в результате поглощения излучения (см. разд. 1.5), то более реальная формулировка закона Штарка — Эйнштейна такова: *если образец поглощает излучение, то каждый квант поглощенного излучения возбуждает одну частицу*. Хотя этот закон может показаться тривиальным при современном уровне распространения квантовой теории, он представляется исключительно важным для фотохимии: согласие между экспериментом и предсказаниями, основанными на этом законе, явилось существенным доводом в пользу квантовой теории излучения<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Для ряда фотохимических процессов наблюдается поглощение более чем одного кванта излучения одиночной молекулой. Некоторые из этих процессов подчиняются закону Штарка — Эйнштейна: они связаны с возбуждением достаточно высоких энергетических состояний молекулы при последовательном поглощении двух или более квантов света, причем каждая ступень такого возбуждения требует одного кванта. В то же время возможно «одновременное» поглощение более чем одного фотона, что происходит при условии достаточно интенсивного облучения (многоквантовое поглощение, см. разд. 3.9). Наблюдение многоквантовых процессов стало возможным с развитием мощных источников излучения (лазеров). Свет тем не менее и в этом случае поглощается квантованными порциями.

Отсюда ясно, что энергия возбуждения каждой поглощающей частицы равна энергии кванта, соответствующей соотношению Планка (1.1); энергия возбуждения на моль частиц получается умножением энергии возбуждения одной молекулы на число Авогадро  $N$ . Между энергией и частотой существует линейное соотношение, так что частота является прямой характеристикой излучения. Однако на практике для видимой и ультрафиолетовой областей спектра широко применяется *длина волны* излучения. Поэтому выражение для молярной энергии возбуждения  $E$  удобно записать, используя длину волны  $\lambda$ :

$$E = N h \nu = \frac{N h c}{\lambda} \quad (1.2)$$

где  $c$  — скорость света. Численные соотношения между энергией и длиной волны могут быть получены с использованием значений констант, приведенных в приложении 1. Вот одна особенно полезная формула:

$$E = \frac{119627}{\lambda} \text{ кДж/моль} \quad (1.3)$$

где  $\lambda$  выражена в нанометрах.

Хотя химики обычно отдают предпочтение тепловым единицам энергии (кДж), последнюю иногда удобно выражать в таких единицах, как электронвольт или волновое число: коэффициенты перевода единиц даны в приложении 2. Соотношения между различными единицами энергии приводятся на с. 296. Легко запомнить приблизительные величины энергии фотохимически активного излучения, если отметить, что длины волн света находятся в диапазоне примерно 200—600 нм, а соответствующие энергии — в области 600—200 кДж/моль.

### 1.3. Возбуждение при поглощении света

Молекула, поглотившая квант излучения, становится «энергетически богатой» или «возбужденной». Поглощение в области длин волн, представляющих интерес для фотохимии, приводит к *электронному возбуждению* поглощающей молекулы. Поглощение в области более длинноволнового излучения обычно способствует возникновению колебаний или вращений молекулы в пределах основного электронного состояния. Было бы ошибкой предположить, что только электронное возбуждение может вызывать фотохимические превращения, хотя чаще всего именно электронно-возбужденные состояния участвуют в фотохимических процессах. Важное значение электронного возбуждения, в частности, связано с величиной энергии, запасен-

ной «горячими» частицами, как мы увидим в следующем разделе. Однако существует и другая, связанная с природой возбуждения, причина того, что электронно-возбужденные молекулы обладают активностью, отличной от невозбужденных частиц. Поясним это на простом примере. Электронная структура лития в основном состоянии представлена в форме  $\text{Li } 1s^2 2s^1$ : электроны занимают нижние из возможных орбиталей. Конфигурация  $\text{Li } 1s^2 3p^1$  имеет более высокую энергию, чем  $1s^2 2s^1$ , и является электронно-возбужденным состоянием лития. Этот возбужденный атом лития имеет электрон на  $p$ -орбитали. Так как химические свойства частиц в значительной степени зависят от их электронной структуры, то можно ожидать различия в активности возбужденного атома лития и его основного состояния независимо от учета избытка энергии, содержащегося в возбужденной конфигурации. Возможны и несколько более тонкие формы электронного возбуждения; этот вопрос будет рассмотрен в гл. 2. Для любого атомного или молекулярного фрагмента может быть достигнуто множество электронно-возбужденных состояний; для каждого из этих состояний возможны химические превращения, которые ни в коей мере не схожи с характерными для основного состояния. Таким образом, ясно, что фотохимические реакции могут иметь мало общего с термическими реакциями частиц в основном состоянии.

#### 1.4. Термические и фотохимические реакции

Теперь более подробно рассмотрим существенные различия между термическими и фотохимическими реакциями. Тепловая энергия, запасаемая молекулой при нагреве, распределяется по всем степеням свободы частицы: молекула испытывает поступательное, вращательное и колебательное возбуждение, а также электронное. Для частиц, находящихся в тепловом равновесии с окружением, выполняется закон распределения Больцмана. Этот закон устанавливает, что относительное число частиц  $n_1$  и  $n_2$  на двух одинаково вырожденных уровнях 1 и 2, различающихся на энергию  $\Delta E$ , дается выражением

$$n_2/n_1 = e^{-\Delta E/RT} \quad (1.4)$$

Для типичной энергии электронно-возбужденного состояния, равной 250 кДж/моль, при комнатной температуре ( $RT \sim \sim 2500$  Дж/моль)  $n_2/n_1 = e^{-100} \sim 4 \cdot 10^{-46}$ , т. е. пренебрежимо малая доля частиц находится в возбужденном состоянии. Для достижения лишь 1% концентрации возбужденных частиц потребовалась бы температура  $\sim 6800^\circ\text{C}$ ; в этом случае большинство молекулярных частиц, находясь в основном электронном состоянии, подвергается быстрому термическому разло-

жению, и поэтому получить заметные концентрации электронно-возбужденных молекул оказывается невозможным. Напротив, если в результате электронного перехода молекула поглощает излучение с длиной волны около 500 нм, то реализуется электронное возбуждение, и полученная концентрация возбужденных молекул зависит от нескольких факторов, включая интенсивность облучения и скорость ухода возбужденных частиц. Тот факт, что химические превращения следуют за появлением электронно-возбужденных частиц, не удивителен, если оценить уровень энергий, о которых идет речь. Очень грубая шкала длин волн, предложенная в разд. 1.1 как представляющая интерес для фотохимии, соответствует в единицах энергии средним величинам химических связей. Если энергия электронного возбуждения соответствует энергии разрыва какой-либо связи в молекуле, то немедленно происходит химическое превращение. Фотохимические исследования касаются отчасти изучения путей дезактивации электронно-возбужденных состояний. В то же время энергия возбуждения сравнима с энергией активации реакций невозбужденных молекул: если электронное возбуждение может быть использовано для полного или частичного преодоления активационного барьера, то возбужденные частицы будут реагировать *быстрее*, чем невозбужденные. Таким образом, мы видим, что фотохимические реакции отличаются от термических, во-первых, относительно большой концентрацией высокоэнергетических частиц, которые реагируют быстрее, чем частицы в основном состоянии, и могут даже изотермически участвовать в процессах, эндотермических для невозбужденных молекул; и, во-вторых, изменением химической активности, связанным с новой электронной конфигурацией возбужденных частиц.

Другой характерной чертой фотохимического возбуждения является то, что в случае достаточно узкополосного излучения формируется особое моноэнергетическое состояние частиц. Конечно, возбужденные частицы имеют разброс энергий, связанный с температурой окружающей среды, но при комнатной температуре это распределение очень узкое по сравнению с энергией возбуждения. Еще более узкое распределение можно получить при понижении температуры. Возможность получения моноэнергетических частиц чрезвычайно интересна с точки зрения теории химических реакций, в которой значительное внимание уделяется влиянию энергии частиц на скорость ее реакций. Термическим способом моноэнергетические частицы можно получить лишь с использованием сложных методик, таких, как метод молекулярных пучков, в то время как простые фотохимические эксперименты могут обеспечить относительно узкое распределение энергии электронно-возбужденных частиц.

### 1.5. Пути дезактивации электронного возбуждения

Фотохимические процессы, протекающие при поглощении света, целесообразно разделить на акт поглощения, являющийся предметом исследования спектроскопии, и дальнейшие превращения образующихся возбужденных частиц. На предыдущих страницах уже кратко упоминалось, что в принципе возможно несколько путей дезактивации электронного возбуждения. Рассмотрим их подробнее.

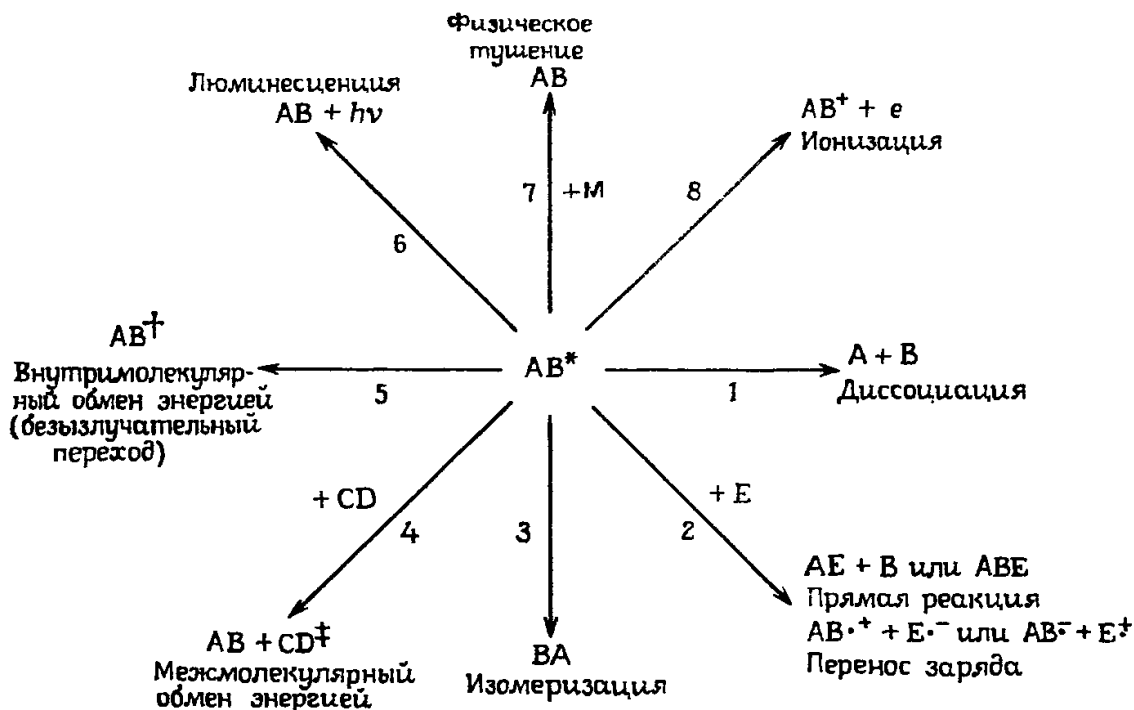
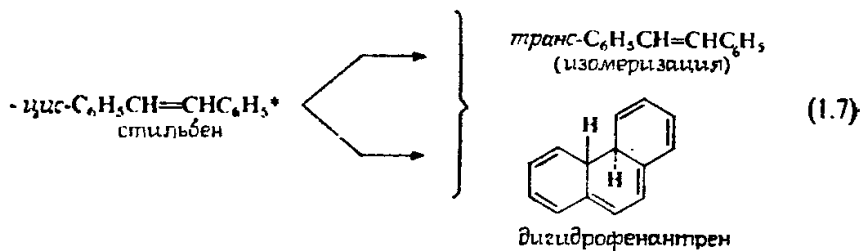
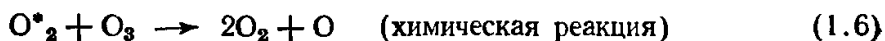


Рис. 1.1. Различные пути дезактивации электронного возбуждения. Символы «\*», «†» и «‡» обозначают лишь наличие электронного возбуждения и необязательно различие в состояниях. Один или оба продукта реакций 1—3 могут иметь избыток энергии.

Процессы переноса энергии, обозначенные на рис. 1.1 направлениями 4 и 5, приводят к образованию возбужденных частиц, которые затем могут участвовать в любом из перечисленных процессов. Поэтому на этой стадии мы не будем больше рассматривать процессы переноса энергии, откладывая эту тему до гл. 5.

Химические изменения происходят как в результате диссоциации молекулы, поглотившей излучение, на фрагменты (процесс 1), так и в результате прямой реакции электронно-возбужденных частиц (процесс 2); возможна также изомеризация электронно-возбужденных частиц (процесс 3).

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих эти процессы (звездочка обозначает электронное возбуждение):



Различают несколько типов реакции диссоциации (например, *оптическая диссоциация*, или просто диссоциация, *преддиссоциация*, *индуцированная преддиссоциация* и т. д.), которые будут детально рассмотрены в гл. 3. Особым случаем диссоциации является ионизация, обозначенная на рис. 1.1 направлением 8.

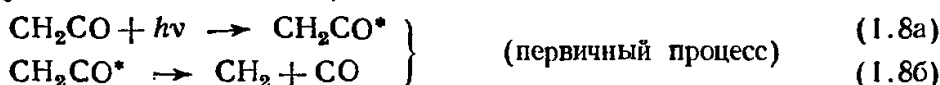
Потеря избыточной энергии путем излучения света (процесс 6) называется *люминесценцией*, причем термины *флуоресценция* и *фосфоресценция* относятся к отдельным специфическим аспектам общего явления. Люминесценция описывается законами радиационных процессов, и поэтому удобнее рассмотреть это явление после гл. 2.

Направление 7 на рис. 1.1 обозначает процессы *физического тушения*, когда атом или молекула М снимает избыточную энергию АВ\*. Чисто формальное отличие физического тушения от молекулярного переноса энергии состоит в том, что в первом случае М, получая некоторую избыточную энергию, все же не изменяет заметно своей химической активности. Чаще всего энергия электронного возбуждения АВ\* переходит в колебательные или вращательные степени свободы М.

### 1.6. Вторичные реакции: промежуточные соединения

До сих пор мы рассматривали лишь прямые превращения энергии электронного возбуждения в поглощающих частицах. Однако очевидно, что образующиеся в результате процессов 1—3 частицы (например, атомы кислорода в реакциях (1.5) и (1.6)) могут сами по себе участвовать в химических реакциях, которые в этом случае являются прямым следствием исходного акта поглощения кванта света. Обычно проводится различие между *вторичными* реакциями и *первичными* фотофизическими процессами. В качестве иллюстрации этих понятий рассмотрим фотолиз кетена (термин *фотолиз* используется для обо-

значения процесса, при котором поглощение света приводит к разрыву химической связи):



Метилен ( $\text{CH}_2$ ), образующийся в первичном процессе, затем реагирует с кетеном, давая этилен и оксид углерода.

Вторичные реакции являются обычными термическими реакциями; фотохимические они лишь в том смысле, что вступающие в реакцию частицы не появились бы в отсутствие света. Некоторые частицы встречаются гораздо чаще как промежуточные в фотохимических реакциях, нежели в термических. Сюда относятся свободные атомы и радикалы, а также электронно-возбужденные частицы. Такие промежуточные частицы обычно высокоактивны, и их время жизни в реакционной системе соответственно мало. Однако активность не следует путать с нестабильностью: свободный радикал или атом в *изолированном состоянии* имели бы совершенно нормальную стабильность, тогда как время жизни электронно-возбужденной частицы определяется вероятностью потери энергии путем излучения. Образующиеся атомы и радикалы могут также иметь некоторый избыток энергии: например, при фотолизе кетена метилен может выделяться как в основном, так и в возбужденном электронном состоянии в зависимости от длины волны поглощаемого излучения.

Цепные реакции очень типичны для атомов и радикалов и поэтому часто встречаются в фотохимии. Примером быстрой цепной реакции является фотохимически инициированный взрыв хлороводородной смеси:



В этом случае реакция (1.10) описывает первичный процесс образования атомов хлора; реакции развития цепи являются вторичными, а атомы водорода и хлора играют роль активных центров (*носителей цепи*).

### 1.7. Квантовый выход

Понятие *квантового выхода*  $\phi$  имеет большое значение в фотохимии. В первоначальном определении это есть *число превращенных молекул, отнесенное к числу поглощенных фотонов света*. В этой форме квантовый выход отражает без какого-ли-

бо различия как эффективность первичного фотохимического процесса в осуществлении химических превращений, так и вклад вторичных реакций. Величина квантового выхода, превышающая единицу, предполагает наличие вторичных реакций, так как, согласно закону Штарка — Эйнштейна, лишь одна молекула может превращаться на первичной стадии фотореакции после поглощения фотона света (значение квантового выхода, большее чем 2, указывает наличие цепного механизма реакции). Однако в разд. 1.5 показано, что химическое превращение не является единственно возможным результатом поглощения света. Поэтому фотохимическая реакция может протекать как цепная, даже если полный квантовый выход меньше единицы. Полезнее рассматривать первичный и полный квантовые выходы ( $\phi$  и  $\Phi$ ) раздельно; первичный квантовый выход должен соответствовать определенному первичному процессу (в соответствии с рис. 1.1 одному из процессов 1—8). Если, например, диссоциация предшествует вторичным химическим реакциям, то первичный квантовый выход соответствует числу молекул, продиссоциировавших на первичной стадии, на каждый квант поглощенного света. В этом случае отношение полного квантового выхода отражает вклад вторичной реакции. Обычно полный квантовый выход относят к расходу исходного вещества, хотя, если имеется несколько вторичных реакций, можно нормировать полный квантовый выход на образование какого-то конкретного продукта.

Для определения полного квантового выхода химической реакции необходимо измерить число прореагировавших исходных молекул или молекул, образовавшихся в результате реакции, и количество поглощенных квантов излучения. Если в первом случае требуется лишь привлечение подходящего аналитического метода, то в последнем необходим метод измерения абсолютного числа фотонов. Экспериментальные способы проведения таких абсолютных измерений описаны в гл. 7. При определении первичного квантового выхода необходимо прежде всего исключить или оценить вклад вторичных реакций и определить абсолютные эффективности излучательных и безызлучательных потерь энергии. Однако не всегда возможно даже установить, какой именно процесс является первичным, так что полное описание первичных процессов в терминах квантовых выходов может быть сделано лишь в особо благоприятных случаях. Тем не менее некоторые соображения могут быть использованы при определении первичного процесса. Так, при рассмотрении спектра поглощения можно предположить электронную конфигурацию возбужденного состояния и, следовательно, возможные механизмы распада. Детектируя промежуточные частицы (возбужденные состояния или атомы и ради-

калы), можно определить продукты первичной реакции (см., например, разд. 7.4). Измерение полного квантового выхода также может дать информацию о первичном процессе. Если  $\Phi \ll 1$ , то, по всей вероятности, роль химических превращений возбужденной молекулы невелика (хотя «клеточная», или геминальная, рекомбинация радикалов в случае реакций в конденсированной фазе является другой, очень распространенной причиной низкого квантового выхода; см. разд. 3.7). Далее, исследования спектра люминесценции системы позволяют сделать вывод, соответствует ли испускаемое излучение флуоресценции поглощающей молекулы или состояниям, заселенным в результате внутри- и межмолекулярных процессов переноса. Исследование *тушения флуоресценции* дает информацию о физических процессах дезактивации (гл. 4). А если квантовый выход образования отдельного продукта не зависит от условий эксперимента, таких, как концентрации реагентов или температура, то с некоторой вероятностью можно делать вывод об образовании этого продукта в результате первичного процесса.

Возбужденные частицы должны терять энергию, поэтому в соответствии с законом Штарка — Эйнштейна сумма квантовых выходов для *всех* первичных процессов, включая дезактивацию, должна быть равна единице. Это хорошо подтверждается в тех случаях, когда имеется достаточный объем экспериментальных данных.

### 1.8. Кинетика реакций

Величина отношения полного квантового выхода к первичному ( $\Phi/\phi$ ) аналогична понятию кинетической длины цепи  $\nu$ , используемому при исследованиях термических цепных реакций. Эта величина может быть выражена также через константы скоростей вторичных реакций, и в этом случае ее изменение в зависимости от концентрации различных частиц может служить подтверждением гипотетического механизма реакции и давать оценку констант скоростей.

В случае термических реакций величина  $\nu$  определяется отношением

$$\nu = \frac{\text{скорость расхода исходного вещества}}{\text{скорость инициирования}} \quad (1.13)$$

Квантовые выходы также могут быть выражены через *константы скоростей*, при этом *интенсивность* излучения  $I$ , соответствующую энергии в единицу времени, удобно использовать в виде *поглощенной интенсивности*  $I_{\text{полг}}$ , т. е. энергии, поглощенной

в единице объема в единицу времени. Тогда для квантового выхода фотохимической реакции



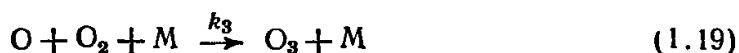
мы получаем следующую запись:

$$\Phi = \frac{-d[A]/dt}{I_{\text{погл}}} \quad (1.15)$$

Далее, если предположить, что первичный квантовый выход  $\Phi$  относится к образованию активных промежуточных частиц, то величина  $\Phi I_{\text{погл}}$  соответствует скорости инициирования фотохимической реакции, и

$$\frac{\Phi}{\Phi} = \frac{\text{скорость расхода исходного вещества}}{\text{скорость инициирования}} \equiv \nu \quad (1.16)$$

Для кинетических исследований радикалов и высокоэнергетических частиц фотохимическое инициирование реакции является часто наилучшим, поскольку позволяет не только надежно измерять скорость инициирования, но и проводить эксперименты при достаточно низкой температуре, избегая появления множества побочных реакций, что характерно при тепловом инициировании. Покажем на простом примере, как измерения квантового выхода можно использовать для определения механизма реакций и оценки констант скоростей. Для фотолиза смеси озона с кислородом излучением красной области спектра предполагается следующий механизм:



Участие «третьего тела»  $\text{M}$  в реакции (1.19) необходимо, как и в других реакциях атомной рекомбинации, для стабилизации колебательно «горячей» молекулы, образующейся в результате присоединения атома.

Для скорости образования  $\text{O}$  и убыли  $\text{O}_3$  записываем выражения

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = \Phi_1 I_{\text{погл}} - k_2 [\text{O}] [\text{O}_3] - k_3 [\text{O}] [\text{O}_2] [\text{M}] \quad (1.20)$$

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \Phi_1 I_{\text{погл}} + k_2 [\text{O}] [\text{O}_3] - k_3 [\text{O}] [\text{O}_2] [\text{M}] \quad (1.21)$$

Для многостадийных сложных схем реакций кинетические дифференциальные уравнения, подобные уравнениям (1.20) или (1.21), записываются для всех участвующих частиц, вклю-

чая промежуточные. Решение этих уравнений позволяет предсказать временные зависимости концентраций каждого соединения. К сожалению, точное аналитическое решение сложных систем дифференциальных уравнений редко оказывается возможным. С появлением высокоскоростных компьютеров и новых методов решения систем дифференциальных уравнений все чаще используются численные расчеты. Эти методы, однако, не позволяют проникнуть в «скрытую» химию системы. Для некоторых высокоактивных промежуточных продуктов алгебраическое решение кинетических уравнений возможно при использовании упрощающего систему *приближения стационарных состояний* (ПСС). Рассмотрим, например, промежуточную частицу X, скорость образования которой постоянна, а скорость убыли растет с увеличением [X]. С началом реакции [X] будет увеличиваться до тех пор, пока скорость расхода окажется равной скорости образования: стандартное состояние для [X] окажется достигнутым и  $d[X]/dt$  будет близко к нулю.

Применяя метод ПСС к нашему примеру фотолиза озона и учитывая высокую активность атомов кислорода, мы можем приравнять левую часть уравнения (1.20) нулю. Для простоты вначале перепишем уравнение (1.20) в форме

$$\frac{d[O]}{dt} = \varphi_1 I_{\text{погл}} - k' [O] \quad (1.22)$$

где  $k' = k_2[O_3] + k_3[O_2][M]$ . Затем, приравнявая производную  $d[O]/dt$  нулю, получаем величину стационарной концентрации кислорода

$$[O]_{\text{стац}} = \varphi_1 I_{\text{погл}} / k' \quad (1.23)$$

Это значение можно теперь подставить в уравнение (1.21), чтобы определить скорость расхода озона. Остается выяснить, насколько концентрация O, рассчитанная в предположении ПСС, соответствует истинной. Фотолиз озона был выбран в качестве примера, поскольку в этом случае возможно аналитическое решение дифференциальных уравнений. До тех пор пока степень фотолиза мала,  $I_{\text{погл}}$ ,  $[O_3]$ ,  $[O_2]$  и  $[M]$  можно считать независимыми от времени, и интегрирование уравнения (1.22) дает

$$[O] = \frac{\varphi_1 I_{\text{погл}}}{k'} [1 - \exp(-k't)] \quad (1.24)$$

где  $t$  — время, в течение которого система была освещена. Это уравнение переходит в выражение для стационарной концентрации при  $k't \gg 1$ , т. е. ошибка, вносимая методом ПСС, оказывается меньше 1% при  $k't \geq 4,6$ . Для обычно используемой смеси  $[O_3]$  составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $[O_2] = 10^{-3}$  моль/

дм<sup>3</sup>. Измеренные значения  $k_2$  и  $k_3$  составляют соответственно  $4 \cdot 10^6$  дм<sup>3</sup>/(моль·с) и  $2 \cdot 10^8$  дм<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с) при температуре 18°C. Тогда значение  $k'$  приблизительно составляет  $450 \text{ с}^{-1}$ , и равновесная  $[O]$  достигается примерно за  $4,6/400 \approx 0,01$  с. Этот расчет показывает, что использование ПСС допустимо для процесса медленного фотолиза озона с характерным временем — минуты или часы. Однако этот подход уже не давал бы удовлетворительных результатов, если бы  $[O_3]$  и  $[O_2]$  были на несколько порядков меньше, чем приведенные выше, или в случае кинетических исследований в течение более коротких промежутков времени. В принципе использование метода ПСС должно быть обосновано в каждом отдельном случае.

Для нашего примера мы уже показали применимость ПСС и теперь, подставляя уравнение (1.23) в (1.21), получим

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2\varphi_1 I_{\text{погл}} k_2 [O_3]}{k_2 [O_3] + k_3 [O_2] [M]} \quad (1.25)$$

или

$$\Phi = -\frac{d[O_3]/dt}{I_{\text{погл}}} = \frac{2\varphi_1 k_2 [O_3]}{k_2 [O_3] + k_3 [O_2] [M]} \quad (1.26)$$

Инверсия уравнения (1.26) дает выражение

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{2\varphi_1} \left( 1 + \frac{k_3 [O_2] [M]}{k_2 [O_3]} \right) \quad (1.27)$$

На рис. 1.2 представлена зависимость  $1/\Phi$  от  $[O_2][M]/[O_3]$  для экспериментального исследования фотолиза озона красным светом. Зависимость имеет линейный характер во всей области, что является сильным, но косвенным доказательством правильности предложенного механизма. Поскольку отсекаемый на ординате отрезок, равный  $1/2\varphi_1$ , очень близок к 0,5, первичный выход близок к единице. Поэтому нет необходимости искать другие первичные процессы в дополнение к реакции разложения (1.17). Из наклона приведенной зависимости следует, что при 18°C  $k_3/k_2 \approx 50$  дм<sup>3</sup>/моль. Этот результат превосходно согласуется с приведенными ранее величинами  $k_2$  и  $k_3$ , полученными независимыми прямыми измерениями.

Особенностью равновесных экспериментов, которые были проиллюстрированы примером, является то, что в результате анализа может быть получено лишь отношение констант скоростей. Это ограничение — следствие того, что стационарное состояние устанавливается в результате выравнивания скоростей процессов образования и расхода. Этот факт действительно серьезно ограничивает использование метода ПСС для кинетических исследований; существенно больший объем информации можно получить, если хотя бы одна из констант может

быть определена независимым путем. Альтернативным подходом является изучение системы реакций с *временным разрешением*, т. е. в *нестационарных* условиях. Поскольку для высокоактивных промежуточных соединений стационарное состояние достигается за очень короткое время, неравновесные исследования требуют развития подходящей экспериментальной техники с соответствующим временем разрешения. В области фотохимии

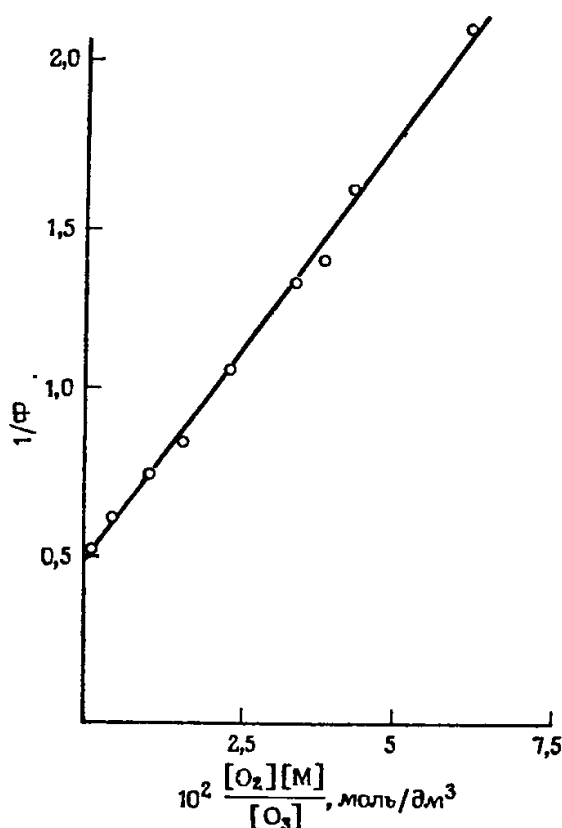


Рис. 1.2. Зависимость величины  $1/\Phi$  от параметра  $[O_2][M]/[O_3]$  в случае фотолиза озона излучением красной области спектра. (Из работы: *Castellano E., Schumacher H. J., Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), 34, 198 (1962).*)

один из наиболее важных и мощных экспериментальных методов стал *импульсный фотолиз* (см. разд. 7.5). В этом случае кратковременный импульс света от разрядной трубки или лазера используется для инициирования фотохимической реакции, а затем изменения концентраций исходных и конечных продуктов, а часто и промежуточных частиц, регистрируются в зависимости от времени. Ранние эксперименты проводились в миллисекундном временном диапазоне, но затем стали возможными исследования процессов, протекающих с характерными временами, лежащими в микросекундном, наносекундном, пикосекундном и даже фемтосекундном ( $10^{-15}$  с) диапазонах времени. Подробное обсуждение метода проводится в гл. 7, но здесь мы используем результаты экспериментов для иллюстрации кинетических аспектов неравновесных исследований. Вернемся вновь к примеру фотолиза озона, однако теперь рассмотрим действие импульса света в отличие от непрерывного освещения. Сразу после импульса некоторое количество молекул озона диссоциирует с образованием атомов кислорода. Примем концентрацию кислорода сразу после окончания импульса света равной  $[O]_0$ . Далее кислород не будет больше образовываться, но его концентрация будет уменьшаться в соответствии с реакциями (1.18) и (1.19),

так что в упрощенной форме уравнение (1.22) описывает убыль O:

$$\frac{d[O]}{dt} = -k't \quad (1.28)$$

Поскольку потери озона во вторичных реакциях малы,  $k'$  можно приблизительно считать константой. Тогда интегрирование уравнения (1.28) дает

$$[O] = [O]_0 \exp(-k't) = [O]_0 \exp\{- (k_2[O_3] + k_3[O_2][M]) t\} \quad (1.29)$$

Наклон зависимости  $\ln[O]$  от времени равен величине  $-(k_2[O_3] + k_3[O_2][M])$ . Поскольку зависимость логарифмическая, концентрации выражаются в относительных единицах. Существенной особенностью уравнения (1.29) является то, что в него входит сумма констант скоростей  $k_2$  и  $k_3$ , а не их отношение, как в выражении для равновесного случая (1.27). Поэтому при соответствующей постановке эксперимента, в котором величина  $k'$  определяется, например, для различных концентраций  $O_3$ , легко рассчитать абсолютную величину  $k_2$ .

Приведенные выше расчеты основаны на измерениях относительных концентраций промежуточного продукта — атомарного кислорода. Измерение расхода  $[O_3]$  также позволяет получить абсолютные значения констант скоростей, хотя в этом случае математические выражения сложнее. Однако в действительности большинство современных исследований в области химической кинетики основано на прямом детектировании промежуточных соединений. Для этих целей особенно хороши импульсные методы, поскольку пиковые концентрации промежуточных соединений существенно выше, чем равновесные в случае непрерывного излучения. Широкий набор экспериментальных методов используется для исследования промежуточных частиц, включая различные разновидности оптической спектроскопии, метод электронного парамагнитного резонанса и метод масс-спектрометрии. Само по себе использование этих методов является весьма важным вопросом, и мы будем упоминать некоторые методики по ходу изложения, а более подробно остановимся на этом в разд. 7.4.

В этом разделе было показано, каким образом анализ данных о скоростях реакций приводит к пониманию первичных и вторичных фотохимических процессов, помогает проникнуть в механизмы реакций и даже в природу отдельных элементарных стадий реакций. Кинетические исследования оказываются существенным дополнением к изучению спектров поглощения, флуоресценции и многих других оптических и фотохимических явлений, и их использование будет описано в следующих главах.

## ЛИТЕРАТУРА

Некоторые учебные пособия по фотохимии, содержащие хороший вводный материал:

*Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ.—М.: Мир, 1968.

*Окабе Х.* Фотохимия малых молекул. Пер. с англ.—М.: Мир, 1982.

*Барлтроп Дж., Коил Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. Пер. с англ.—М.: Мир, 1978.

*Barltrop J. A., Coyle J. D.*, Principles of photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1978.

*Turro N. J.*, Modern molecular photochemistry, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978. (Имеется перевод издания 1965 г.: *Turro N.* Молекулярная фотохимия. Пер. с англ.—М.: Мир, 1967.)

*Horspool W. M.*, Aspects of organic photochemistry, Academic Press, New York, 1976.

*Cowan D. O., Drisko R. L.*, Elements of organic photochemistry, Plenum Press, New York, 1976.

*Cox A., Kemp T. J.*, Introductory photochemistry, McGraw-Hill, New York, 1971.

*Coyle J. D.*, Introduction to organic photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1986.

Статьи, относящиеся к теме:

*Oster G.*, The chemical effects of light, *Sci. Am.*, **219**(3), 158 (1968).

*Dauben W. G., Salem L., Turro N. J.*, A classification of photochemical reactions, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 41 (1975).

Публикаций исторического значения:

*Bowen E. J.*, Chemical Aspects of light, Oxford University Press, Oxford, 1946.

*Noyes W. A., Leighton P. A.*, The Photochemistry of gases, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1941.

## **Глава 2. Поглощение и испускание излучения**

### **2.1. Введение**

Поскольку фотохимия тесно связана с процессами поглощения и испускания излучения, представляется полезным привести хотя бы краткое их описание. Рассматривать эти вопросы более детально здесь нет возможности, и мы лишь напомним те разделы спектроскопии, которые будут использованы позже в этой книге. За более подробной информацией читатель может обратиться к списку литературы, приведенному в конце главы.

Фотохимики часто используют обозначения электронного состояния частиц, принятые в спектроскопии. Они являются очень удобным способом определения типа состояний и различий между ними, хотя иногда оказываются излишне детализированными. Недостаточно подготовленный читатель может испытывать затруднения в разгадывании этих символов, тогда как они были использованы лишь как указание на то, что данные химические частицы находятся в возбужденном (либо в основном) электронном состоянии. В разд. 2.5 кратко объясняются символы, использованные в этой книге.

### **2.2. Электромагнитное излучение**

Объяснение процессов поглощения и излучения требует понимания природы света. Для фотохимиков особый интерес представляет вопрос, каким образом свет изменяет электронную конфигурацию поглощающих частиц, а изменение электронной конфигурации приводит к испусканию излучения.

Со времен Ньютона и до появления квантовых представлений корпускулярная теория света уступала позиции волновой теории. Такие явления, как дифракция и в особенности интерференция, получали объяснение лишь в рамках волновой теории. Однако истинная природа световых волн и механизм их распространения оставались неустановленными вплоть до второй половины XIX в. В 1860-х годах Джеймс Клерк Максвелл сделал существенный вклад в физику: видимо, лишь ранние работы Ньютона могут быть сравнимы с его открытием.

Максвелл попытался объединить законы электричества и магнетизма. Основываясь на математических расчетах, он показал, что такое объединение возможно, если одновременно с переменным магнитным полем существует подобное электрическое поле и наоборот, а *направление распространения волн перпендикулярно плоскости, в которой колеблются векторы напряженности электрического и магнитного полей*. Мы не будем здесь рассматривать все следствия уравнений Максвелла, но одно из них является для нас очень важным. Скорость распространения «электромагнитных» волн Максвелла в вакууме численно равна скорости света в вакууме, которая была определена Рёмером (1675 г.), Физо (1849 г.) и Фуко (1862 г.). Этот поразительный результат (1865 г.) со всей очевидностью подтвердил, что свет является электромагнитной волной, но не привлекал большого внимания до тех пор, пока Герц не продемонстрировал (1887—1888 гг.) предсказанное Максвеллом распространение волн в системах, включающих осциллирующие электрическое и магнитное поля.

Мы специально выделили здесь события, приведшие к осознанию электромагнитной природы света, так как ученые второй половины XX в. воспринимают уже как часть своего мировоззрения тот факт, что свет есть форма электромагнитного излучения. Мы знаем также, что радиоволны, инфракрасное излучение, рентгеновские и космические лучи, так же как свет и ультрафиолетовое излучение, являются электромагнитными волнами и различаются лишь диапазонами частот. Наиболее значительным изменением представлений об электромагнитном излучении, характерных для XIX в., является осознание наличия наряду с волновыми свойствами света также и корпускулярных свойств, причем энергия этих частиц света, или фотонов ( $\epsilon$ ), и частота ( $\nu$ ) излучения волны связаны соотношением  $\epsilon = h\nu$  (см. разд. 1.2).

Теория Максвелла описывает излучение в терминах осциллирующих электрического и магнитного полей. Одно из этих полей (обычно электрическое) взаимодействует с электронами молекул химического соединения, поглощающего излучение.

### 2.3. Процессы поглощения и излучения

В этом разделе рассмотрение процессов поглощения и излучения дается в рамках моделей классической механики. Более полное и последовательное описание этих процессов следует из точного математического решения *уравнения Шрёдингера*. Однако необходимые в этом случае математические выкладки несколько затушевывают основные принципы, которые мы хотели бы выделить; поэтому при необходимости результа-

ты, полученные в рамках волновой механики, будут приводиться без доказательств.

Обычно различают три типа процессов: *поглощение*, *вынужденное излучение* и *спонтанное излучение*. Предположим, что химическая частица имеет два квантовых состояния  $l$  и  $m$  с энергиями  $\epsilon_l$  и  $\epsilon_m$ . Если частица первоначально находится в нижнем состоянии  $l$ , то она может взаимодействовать с электромагнитным излучением и поглощать энергию, переходя в состояние  $m$ . В обычных процессах поглощение происходит одноступенчато, так что разность между исходным и конечным уровнями точно равна энергии одного фотона излучения; следовательно, поглощение излучения происходит лишь при условии  $\epsilon_m - \epsilon_l = h\nu$  («условие Бора»). Процесс *поглощения* состоит в потере интенсивности электромагнитного излучения и получении энергии поглощающей частицей. Обратный процесс, когда частица, находящаяся в верхнем состоянии, отдает энергию электромагнитному излучению, известен как *вынужденное излучение*: слово «вынужденное» указывает, что существует взаимодействие между излучением и возбужденными частицами, вызывающее потерю энергии. Хотя мы не рассматриваем природу взаимодействия частицы и излучения, ясно, что скорость (интенсивность) поглощения или вынужденного излучения пропорциональна скорости «столкновений» фотонов с поглощающими или излучающими частицами, т. е. изменение интенсивности пропорционально плотности излучения  $\rho$  и концентрации химических частиц. Коэффициент пропорциональности определяет так называемые коэффициенты Эйнштейна « $B$ ».  $B_{lm}$  — коэффициент для процесса поглощения,  $B_{ml}$  — для вынужденного излучения; согласно принципу микроскопической обратимости,  $B_{lm} = B_{ml}$ , и этот же результат можно получить при строгом следовании теории излучения. Скорости поглощения и вынужденного испускания равны  $B_{lm}n_l\rho$  и  $B_{ml}n_m\rho$  ( $= B_{lm}n_m\rho$ ) соответственно, где  $n_l$  и  $n_m$  — концентрации частиц в низко- и высоколежащих состояниях. В случае теплового равновесия  $n_m$  всегда меньше, чем  $n_l$  [см. уравнение Больцмана (1.4)], и вклад поглощения оказывается более существенным, чем вынужденного испускания. Различие вкладов поглощения и вынужденного испускания определяется соотношением между величиной  $(\epsilon_m - \epsilon_l)$  и температурой  $T$ . Уже упоминалось, что характерными для фотохимии являются уровни энергии  $(\epsilon_m - \epsilon_l) \gg kT$  и  $n_m \ll n_l$ , поэтому вклад вынужденного испускания в фотохимические процессы в условиях теплового равновесия пренебрежимо мал. Однако в неравновесных ситуациях вынужденным испусканием уже нельзя пренебрегать, и если *инверсия заселенности* ( $n_m > n_l$ ) возрастает, то процессы испускания начинают преобладать над поглощением. и в

результате возможен переход к чистому испусканию. С достижением такой инверсии заселенности состояний, создаваемой обычно методами фотохимии (см. разд. 5.7), связано действие лазеров.

Кроме поглощения и вынужденного испускания в теории излучения рассматривается третий процесс — *спонтанное излучение*. В этом случае возбужденная частица теряет энергию, достигая более низкого уровня, в отсутствие излучения. Спонтанное излучение — случайный процесс, и скорость дезактивации возбужденных частиц за счет спонтанного излучения (при статистически большом числе возбужденных частиц) является величиной первого порядка. Таким образом, константа скорости первого порядка может быть использована для описания интенсивности спонтанного излучения: эта константа является коэффициентом Эйнштейна «А» ( $A_{ml}$ ), который для спонтанного процесса играет ту же роль, что и константа второго порядка  $B$  для индуцированных процессов. Скорость спонтанного излучения равна  $A_{ml}n_m$ , и интенсивность спонтанного излучения может быть использована для расчета  $n_m$ , если  $A_{ml}$  известен. Большинство явлений, связанных с испусканием, которые изучаются в фотохимии, — флуоресценция, фосфоресценция и хемилюминесценция — обычно являются спонтанными, и в дальнейшем мы будем опускать это прилагательное. Если же испускание вынужденное, этот факт будет отмечаться особо.

В предыдущем параграфе мы упоминали возможность расчета концентрации возбужденных частиц из измеренных значений интенсивности излучений. Однако не всегда возможно прямое измерение  $A_{ml}$  с помощью описываемых в гл. 7 методов, и приходится использовать различные способы оценки коэффициента  $A$ . Так, величина  $A$  может быть рассчитана по известному значению коэффициента  $B$  для того же перехода с помощью соотношения

$$A_{ml} = (8\pi h\nu^3/c^3) B_{lm} \quad (2.1)$$

Значение коэффициента  $B$  определяется из измерений поглощения, как будет описано в разд. 2.4. Уравнение (2.1) является «законом  $\nu^3$ », на который часто ссылаются спектроскописты и фотохимики.

Теперь рассмотрим природу взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Возьмем простой пример: поглощение ИК-излучения молекулой HCl. Эта молекула имеет постоянный дипольный момент, так что ее энергия меняется в присутствии электрического поля, и в соответствии с направлением поля искажаются химические связи в молекуле. Рассмотрим осциллирующее электрическое поле, возникающее при

воздействии электромагнитного излучения. Если частота осцилляции равна частоте колебаний связи  $\text{H}-\text{Cl}$ , то индуцированное движение электронов может приводить к увеличению энергии движения ядер. Тогда колебательная энергия молекулы увеличится на один квант, а интенсивность излучения уменьшится на такую же величину. (Основным принципом квантовой теории является положение, что возмущение может происходить только на дискретные величины энергии, что эквивалентно поглощению одного или нескольких фотонов.) Приведенное описание процесса поглощения является лишь иллюстративным, но оно демонстрирует воздействие электрического вектора излучения через диполь молекулы на ее энергию. Переходы, вызванные взаимодействием такого типа, называются *дипольными переходами*. Взаимодействия с магнитным вектором излучения, в которые вовлечены квадруполь молекул, приводят к *магнитным дипольным, электрическим квадрупольным и магнитным квадрупольным переходам* и т. д. Однако все эти взаимодействия много слабее, чем электрическое дипольное взаимодействие, и можно часто, хотя не всегда, ими пренебрегать.

Таким образом, поглощение или испускание ИК-излучения колеблющейся молекулой, имеющей дипольный момент, можно легко пояснить в простой описательной форме, как это сделано в предыдущем параграфе. Гораздо сложнее описать подобным способом электронные переходы. В классическом смысле электронное возбуждение не соответствует увеличению энергии в осциллирующей системе; во всяком случае, и высоко-, и низколежащее электронное состояние может не иметь постоянного дипольного момента (т. е. во всех состояниях электронное облако симметрично расположено вокруг ядер, так что нет разделения зарядов). Однако и в этой ситуации основные принципы взаимодействия с излучением еще применимы, и нам лишь нужно знать, происходит ли дипольное взаимодействие во время перехода между двумя состояниями. Существует единственный строгий метод решения этой проблемы: уравнение Шрёдингера, упомянутое в начале раздела, может быть использовано для вычисления скорости перехода системы из одного стационарного состояния в другое под влиянием возмущающей силы. Если скорость возмущения системы, вызванного взаимодействием диполя с электрическим вектором излучения, не равна нулю, то существует дипольный момент перехода. Скорость перехода между состояниями, умноженная на число частиц в низшем состоянии, составляет, естественно, предельную скорость поглощения фотонов, так что в принципе решение уравнения Шрёдингера должно приводить к расчету интенсивности перехода. Однако точные решения этого урав-

нения редко возможны, и в большинстве случаев можно лишь сказать, существует ли взаимодействие или нет, а не рассчитать его величину. Условия, при которых возникают определенные взаимодействия, даются *правилами отбора* для различных переходов: для случая дипольных переходов в электронной спектроскопии эти правила отбора приведены в разд. 2.6.

В этом разделе были рассмотрены спонтанные и вынужденные переходы и показано соотношение вероятностей этих процессов, заданных коэффициентами Эйнштейна  $A$  и  $B$ . Следующий раздел посвящен экспериментальным методам измерения поглощения и теоретическим расчетам этой величины.

#### 2.4. Поглощение излучения: закон Ламберта — Бера

Долю излучения, прошедшего сквозь поглощающую систему, часто представляют в виде соотношения

$$I_t/I_0 = 10^{-\epsilon Cd} \quad (2.2)$$

где  $I_t$ ,  $I_0$  — интенсивности прошедшего и падающего излучения,  $C$  — концентрация поглощающих частиц,  $d$  — толщина поглощающего слоя и  $\epsilon$  — коэффициент пропорциональности, называемый *десятичным молярным коэффициентом экстинкции*<sup>1</sup>, который зависит от длины волны излучения (и может вообще-то изменяться с концентрацией поглощающих частиц  $C$ , что будет упомянуто позже). Закон, записанный в виде (2.2), устанавливает, что если  $C$  и  $d$  изменяются, но их произведение  $Cd$  остается постоянным, то не меняется и доля прошедшего излучения. Поскольку этот последний закон следует всегда из закона Ламберта, соотношение (2.2) известно теперь как *закон Ламберта — Бера*. Часто используется логарифмическая форма уравнения

$$\lg(I_0/I_t) = \epsilon Cd \quad (2.3)$$

и величина  $\epsilon Cd$  называется *оптической плотностью* системы.

Доказательство закона Ламберта — Бера основано на предположении, что скорость потери фотонов пропорциональна скорости бимолекулярных столкновений между фотонами и поглощающими частицами. Уменьшение  $(-dI)$  интенсивности  $I$  в любой точке  $x$  (рис. 2.1) для малой величины изменения  $x(dx)$  выражается как

$$-dI = \alpha IC dx \quad (2.4)$$

<sup>1</sup> Обычно используется термин *коэффициент экстинкции*, хотя IUPAC рекомендует термин *коэффициент поглощения*. Оба названия употребимы.

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности. Интегрирование этого уравнения при граничных условиях  $I=I_0$  при  $x=0$ ,  $I=I_t$  при  $x=d$  дает соотношение

$$I_t/I_0 = e^{-\alpha Cd} \quad (2.5)$$

эквивалентное уравнению (2.2) с  $\alpha = 2,303 \epsilon$ .

Практически используются как  $\epsilon$ , так и  $\alpha$ ; поэтому важно приводить соответствующую выбранной форме записи закона Ламберта — Бера размерность концентрации  $C$  (толщина поглощающего слоя почти всегда приводится в сантиметрах). Так, при выражении  $C$  в моль/дм<sup>3</sup> и  $d$  в см десятичный молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  имеет размерность дм<sup>3</sup>/(моль × см). Интенсивность поглощенного излучения  $I_{\text{погл}}$  составляет  $I_0 - I_t$ , так что доля поглощенного излучения соответствует

$$I_{\text{погл}}/I_0 = 1 - 10^{-\epsilon Cd} = 1 - e^{-\alpha Cd} \quad (2.6)$$

Очень полезное приближенное выражение получается для случая малой величины  $\alpha Cd$ : разложение в ряд  $e^{-\alpha Cd}$  и пренебрежение членами второго и более высокого порядков приводят к

$$I_{\text{погл}}/I_0 \sim \alpha Cd \quad (2.7)$$

Для  $\alpha Cd = 0,01$  приближенное значение  $I_{\text{погл}}/I_0$  отличается от точного менее чем на 1%, и даже для  $\alpha Cd = 0,1$  это различие составляет лишь 5%. Таким образом, соотношение (2.7) часто с достаточно хорошей точностью может быть использовано для оценки доли поглощенной энергии, не превышающей 10%.

Хотя закон Ламберта — Бера в большинстве случаев обеспечивает хорошее описание экспериментальных данных, существуют и исключения. Например, ширина полосы поглощения зависит от таких факторов, как частота столкновений молекул, так что изменение концентрации может изменять зависимость  $\epsilon$  от  $\lambda$  и, следовательно, приводит к отклонению от закона. Для ориентированных систем (например, кристаллов) величина  $\epsilon$  может зависеть от плоскости поляризации света. Подчеркнем, что этот закон выполняется лишь при условии, что диапазон длин волн, в котором проводится измере-

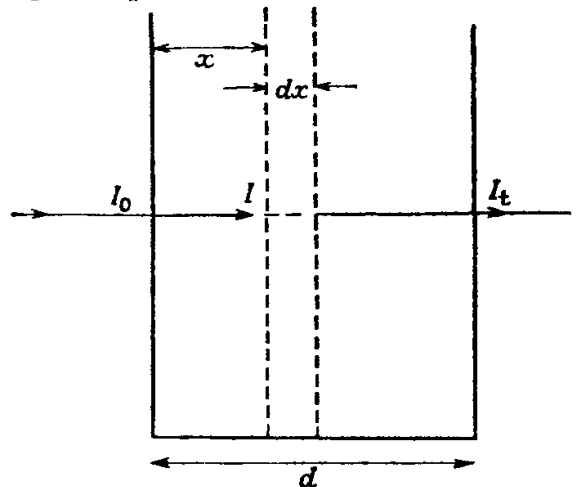


Рис. 2.1. Изменение интенсивности  $I$  вдоль оптического пути  $x$  [см. уравнения (2.4) и (2.5)].

ние поглощения, мал по сравнению с шириной полосы поглощения (т. е.  $\epsilon$  не изменяется в исследуемой области изменения длин волн). Таким образом, эксперименты, в которых измеряется поглощение широкополосного излучения в среде с узкой полосой поглощения, не будут описываться законом Ламберта—Бера. Проще говоря, концентрация прореагировавших частиц не будет равна концентрации, ожидаемой из расчета количества исходного вещества.

Как мы увидим далее, максимальная величина коэффициента экстинкции для данной полосы поглощения может указывать на природу спектроскопического перехода, в особенности на то, является ли он «разрешенным» или «запрещенным» с точки зрения дипольных взаимодействий. Хотя экспериментально полученные величины  $\alpha$  и  $\epsilon$  относятся в принципе к определенной частоте или длине волны излучения, реальная полоса поглощения имеет некую ширину. Экспериментальной мерой вероятности взаимодействия является интегральная величина коэффициента поглощения по полосе ( $\int \alpha dv$ ), а не коэффициент поглощения при фиксированной длине волны, причем пределы интегрирования соответствуют частотам, ограничивающим рассматриваемый переход. Коэффициент Эйнштейна  $B$  (см. разд. 2.3) является мерой вероятности того, что переход произойдет в этой полосе, и связан с коэффициентом поглощения  $\alpha$  соотношением

$$B_{lm} = \frac{c}{h\nu} \int_{\text{полоса}} \alpha dv \quad (2.8)$$

Это уравнение дает способ оценки  $B$  [а следовательно, и  $A$ ; см. уравнение (2.1)] из данных по поглощению. Для данной средней вероятности перехода существует некое обратное соотношение между шириной линии поглощения и коэффициентом экстинкции. Однако для типичной ширины полосы максимальное значение десятичного молярного коэффициента экстинкции редко превышает  $10^5$  дм<sup>3</sup>/((моль·см): значение  $5 \cdot 10^4$  дм<sup>3</sup>/((моль·см) считается обычным.

## 2.5. Спектроскопическая номенклатура

Спектроскопические обозначения, встречающиеся далее в книге, требуют пояснения, однако в нашу задачу не входит демонстрация, например, происхождения символов термов атомов. Более уместно показать здесь лишь смысл обозначений, а затем кратко описать формы, используемые в книге.

Для спектроскописта обозначения должны определять электронную конфигурацию—или электронное «состояние»—

двух уровней, участвующих в спектроскопическом переходе; для фотохимика задачей номенклатуры может быть конкретизация возбужденного состояния, вовлекаемого в фотохимический процесс. Важнейшей определяющей электронное состояние величиной является полный спин  $S$  — векторная сумма спиновых моментов отдельных электронов (равных  $1/2$ ). На практике, однако, чаще используют понятие *спиновой мультиплетности*. Спиновая мультиплетность — это вырождение уровня, определяемое выражением  $2S+1$ . Его можно снять, например, наложением магнитного поля. Для частиц со спаренными электронами  $S=0$ ,  $2S+1=1$ , и частица является *синглетной*. Большинство стабильных химических соединений принадлежит к этому типу, за несколькими исключениями ( $\text{NO}$  имеет  $S=1/2$ ;  $\text{O}_2$  имеет  $S=1$ ). Если частица содержит два неспаренных электрона с параллельными спинами ( $S=1$ ,  $2S+1=3$ ), то она находится в возбужденном *триплетном* состоянии. Возбужденные триплетные состояния обычно существуют у частиц, являющихся синглетными в основном состоянии. Свободные радикалы, такие, как  $\text{OH}$  или  $\text{ClO}$ , имеющие один неспаренный спин ( $S=1/2$ ,  $2S+1=2$ ), называются *дублетами*. Особое значение спина состоит в том, что он не может изменяться при взаимодействии с излучением (или в безызлучательных переходах; см. рис. 1.1, направление 5). Одни и те же химические частицы, находящиеся в электронных состояниях с различной мультиплетностью, ведут себя как различные частицы и с небольшой вероятностью переходят друг в друга. На самом деле состояния, как мы увидим позже, все же перемешиваются, поскольку спин не является столь «чистой» величиной, как предполагается в этой вводной части. Излучательные и безызлучательные переходы в действительности менее вероятны между состояниями с различной мультиплетностью.

Эти соображения, касающиеся спиновой мультиплетности, приводят к простейшему способу описания состояний. Если имеют значение лишь уровни энергий состояний и их мультиплетность, то их можно пронумеровать, основываясь на мультиплетности. В общем случае, когда основное состояние является синглетом, оно обозначается  $S_0$ , а возбужденные синглетные состояния записываются в виде  $S_1$ ,  $S_2$  и т. д. в порядке возрастания их энергии. Триплетные состояния записываются как  $T_1$ ,  $T_2$  и т. д., за исключением  $T_0$ , поскольку триплет не является основным состоянием.

Иногда целесообразно прибегать к более детальному описанию электронных состояний. Например, основное состояние атома  $\text{Na}$  может быть записано в виде  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , а первое электронно-возбужденное состояние — в виде  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ , и для фотохимика, желающего просто знать величину и тип возбуж-

дения, такое описание может оказаться достаточным. Однако переходы между двумя этими уровнями образуют известный *дублет* желтых *D*-линий; в результате взаимодействия между спиновым и орбитальным моментами возникают два различных состояния с различными энергиями, хотя оба они описываются как  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ . Если требуется более подробное описание электронного состояния, то необходима дополнительная информация. Эта информация содержится в спектроскопическом *символе терма*. Два состояния, соответствующие формуле  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ , записываются в виде  $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$  (или, поскольку эта запись верна для *любого* атома, имеющего один электрон на *p*-орбитали, к символу терма добавляется главное квантовое число и терм записывается в виде  $3(^2P_{1/2})$ ,  $3(^2P_{3/2})$ ). В приведенной записи символа атомного терма верхний численный индекс, нижний численный индекс и заглавная буква определяют мультиплетность, полный момент и полный орбитальный момент электронного состояния, что будет подробно обсуждено в следующем разделе. Поскольку *симметрия* волновых функций двух электронных состояний зачастую определяет возможность взаимодействия с электромагнитным излучением, симметрия и энергия являются важнейшими спектроскопическими характеристиками электронных состояний. Квантовые числа моментов дают некоторую информацию о симметрии состояния; для атомов и некоторых молекул эти величины — часть спектроскопической номенклатуры.

### 2.5.1. Атомы

Электроны обладают как *спиновым*, так и *орбитальным моментами*. Обе величины являются векторами и обозначаются *s* и *l*. Полные моменты атома получаются в результате векторного сложения величин *s* и *l* каждого электрона, и этот процесс называют *связыванием* моментов. Связывание спиновых моментов уже вводилось при описании полного спина *S* атома или молекулы. В рамках простой схемы связывания моментов, известной как *связь Рассела — Саундерса*, суммирование отдельных спиновых моментов  $s_1$ ,  $s_2$  и т. д. дает полный спиновой момент *S*, тогда как суммирование  $l_1$ ,  $l_2$  и т. д. дает полный орбитальный момент *L*. Поскольку *S* и *L* сами являются моментами (векторными величинами), существует результирующий *полный момент J*. Использование этого типа связи дает хорошие результаты для легких атомов, однако связь Рассела — Саундерса часто используется и для тяжелых элементов; в этом случае нарушение правил отбора, основанных на *S*, *L* и *J*, отражает неадекватность такого описания (см. разд. 2.6).

Каждый момент  $S$ ,  $L$  и в свою очередь  $J$  рассчитываются по стандартным правилам векторного сложения с добавочным ограничением: сложение производится лишь квантованными единицами (целыми числами). Например,  $J$  может принимать значения  $L+S$ ,  $L+S-1$ ,  $L+S-2$ , ...,  $L-S+2$ ,  $L-S+1$ ,  $L-S$  (если  $L > S$ ). Отметим, что существует  $2S+1$  значений  $J$ , так что понятие мультиплетности, введенное ранее, указывает количество субкомпонент  $J$  для данного состояния.

Символ атомного терма записывается в виде

$$^{2S+1}L_J$$

Чтобы не писать цифровое значение  $L$ , величины  $L=0, 1, 2, 3$  и т. д. обычно представляют заглавными буквами  $S, P, D, F$  и т. д., аналогично тому, как электроны с  $l=0, 1, 2, 3$  называются  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронами. Например, атом Na имеет лишь один неспаренный электрон, и  $L=1, S=s$ . В первом возбужденном состоянии ( $\dots 3p^1$ )  $L=1, S=1/2$ , и поэтому  $J=1/2$  или  $3/2$ . Следовательно, эти состояния обозначаются  $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ , как мы упоминали ранее. В устной речи эти символы произносятся как «дублет- $P$ -одна вторая» и «дублет- $P$ -три вторых». Напомним, что состояния с мультиплетностью 1, 2, 3 и т. д. называются синглетами, дублетами, триплетами и т. д.

### 2.5.2. Двухатомные и линейные многоатомные молекулы

Электронное состояние двухатомной или многоатомной линейной молекулы частично еще может быть определено значением орбитального электронного момента, направленного вдоль межъядерной оси. В этом случае номенклатура соответствует общему образцу, но римские буквы заменяются греческими. Так, используемые для атомов символы  $l$  и  $L$  заменяются на  $\lambda$  и  $\Lambda$  для отдельной орбитали и всей молекулы соответственно; орбитали с  $\lambda=0, 1, 2, 3$  обозначаются буквами  $\sigma, \pi, \delta, \phi$ , в то время как состояния с  $\Lambda=0, 1, 2, 3$  — буквами  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ . Обычно символ терма записывается в виде

$$^{2S+1}\Lambda$$

хотя может быть добавлена и некоторая дополнительная информация. Во-первых, это может быть значение полного момента, полученного применением одной из нескольких схем связывания. Во-вторых, возможна более подробная информация о свойствах симметрии волновой функции. Волновая функция может сохранять, полностью или частично, симметрию молекулы. В частности, для centrosymmetric молекулы волновая функция может либо сохранять, либо изменять знак (но не значение) при инверсии через центр симметрии. Такие вол-

новые функции называются соответственно четными и нечетными и, по первым буквам немецких слов «gerade» и «ungerade», обозначаются символами  $g$  или  $u$  в виде подстрочного индекса после  $\Lambda$ . Волновая функция для состояния  $\Sigma$  ( $\Lambda=0$ ) может сохранять или изменять знак при отражении относительно плоскости симметрии, проходящей через линию атомных центров: эти две возможности обозначаются символами «+» или «-» в виде надстрочного индекса после  $\Lambda$ . Приведем несколько примеров таких обозначений.

$N_2$  — основное состояние  ${}^1\Sigma_g^+$ : поскольку все орбитали полностью заполнены, отсутствуют как спиновый, так и орбитальный моменты, и волновая функция не меняет знак ни при инверсии через центр симметрии, ни при отражении.

$CO_2$  — основное состояние  ${}^1\Sigma_g^+$ : для этой линейной трехатомной молекулы верны все пояснения, сделанные для  $N_2$ .

$N_2O$  — основное состояние  ${}^1\Sigma^+$ : поскольку молекула не имеет центра симметрии, волновая функция не может быть ни  $g$ , ни  $u$ .

$NO$  — основное состояние  ${}^2\Pi$ : на разрыхляющей  $\pi$ -орбитали находится один электрон. Поэтому  $S=1/2$ ,  $(2S+1)=2$ ;  $\Lambda=1$  и состояние молекулы обозначается  $\Pi$ .  $NO$  не имеет центра симметрии.

$O_2$  — основное состояние  ${}^3\Sigma_g^-$ : два электрона находятся на разрыхляющей  $\pi$ -орбитали, что может привести к значениям  $S=0$  или 1 и  $\Lambda=0$ , 1 или 2. Однако в результате действия принципа исключения разрешены не все возможные комбинации.  ${}^3\Sigma_g^-$  — состояние с самой низкой энергией, тогда как  ${}^1\Delta_g$  и  ${}^3\Sigma_g^+$  (среди других) имеют гораздо более высокую энергию. Заметим, что несколько различных уровней энергии могут возникать при разных типах связывания электронов в отсутствие перехода электрона на другие орбитали.

### 2.5.3. Малые нелинейные молекулы

Понятие орбитального момента практически не используется для описания электронного состояния нелинейной молекулы, хотя спиновая мультиплетность еще сохраняет свое значение. Если молекула имеет элементы симметрии, а электроны локализованы таким образом, что электронное облако все еще сохраняет симметрию молекулы, то описание электронного состояния основывается на влиянии операции симметрии на волновую функцию. Символы симметрии  $A$ ,  $B$ ,  $E$  и  $T$  с различными над- и подстрочными индексами используются для обозначения изменения волновой функции при различных операциях симметрии. Обычно надстрочный числовой индекс, предшествующий символу, соответствует спиновой мультиплетности. За

подстрочным числовым индексом могут следовать буквы *g* или *u*, если молекула имеет центр симметрии. На самом деле символы являются обозначениями строк в «таблицах характеров» теории групп, однако здесь это не существенно. Стоит подчеркнуть, что волновая функция типа  $A$ ,  $A_1$  или  $A'$  симметрична по отношению ко всем операциям симметрии молекулы, в то время как волновая функция типа  $A_2$  или  $A''$  антисимметрична по отношению к плоскости симметрии молекулы. Различные  $B$ -типы указывают антисимметричность по отношению к операциям вращения. Типичными примерами символов термов основных состояний простых молекул являются  $\text{H}_2\text{CO}$  ( ${}^1A_1$ ),  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A_1$ ) и  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( ${}^1A_{1g}$ ); приведем также по одному возбужденному состоянию для каждого случая:  $\text{H}_2\text{CO}$  ( ${}^1A''$ ),  $\text{NO}_2$  ( ${}^2B_1$ ) и  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( ${}^1B_{2u}$ ). Обратите внимание, что изменение подстрочного числа на надстрочный знак в случае возбужденной молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  означает, что при возбуждении несколько изменяется симметрия молекулы (молекула становится неплоской).

#### 2.5.4. Сложные молекулы

Сложные молекулы могут не обладать никакими элементами симметрии, а если и обладают, то локализация электронов настолько искажает электронное облако, что его симметрия очень мало соответствует симметрии молекулы. В таких случаях наилучшим является описание состояний в терминах отдельных орбиталей. В качестве примера рассмотрим формальдегид, хотя для такой простой молекулы, вероятно, наилучшим описанием являются приведенные в предыдущем параграфе символы термов, основанные на теории групп. Как легко показать, последними заполненными орбиталями  $\text{H}_2\text{CO}$  являются  $\dots(\pi_{\text{CO}})^2(n_{\text{O}})^2$ , где  $n_{\text{O}}$  обозначает несвязывающую орбиталь атома  $\text{O}$  со «свободной парой» электронов на ней. Первыми незаполненными орбиталями в молекуле формальдегида будут разрыхляющие орбитали  $\pi^*_{\text{CO}}$  и  $\sigma^*_{\text{CO}}$ . Переход электрона с  $n_{\text{O}}$ -орбитали на  $\pi^*_{\text{CO}}$  приводит к возбуждению, и поскольку при этом отсутствует ограничение на неспаривание спинов, возможны как синглетные, так и триплетные состояния. Эти состояния обозначаются как  ${}^3(n, \pi^*)$  или  $T_1(n, \pi^*)$ ,  ${}^1(n, \pi^*)$  или  $S_1(n, \pi^*)$ , и аналогично для состояний  $(\pi, \pi^*)$ ,  $(n, \sigma^*)$  и  $(\pi, \sigma^*)$ . При этом спектроскопические переходы записываются как  $n \rightarrow \pi^*$  и т. д.

#### 2.6. Правила отбора для оптических переходов

Для определения возможности дипольного перехода между двумя состояниями могут быть использованы некие формальные правила, называемые *правилами отбора*. Целесооб-

разно рассмотреть в этом разделе наиболее часто встречающиеся случаи, поскольку они будут не раз упоминаться далее.

Наиболее важным является правило, относящееся к спиновой мультиплетности: при электронном переходе не происходит изменения спина. Обычно это правило отбора записывается следующим образом:

$$\Delta S = 0 \quad (2.9)$$

Для одноэлектронных переходов в атомах применяются правила отбора

$$\Delta L = \pm 1 \quad (2.10)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ но } J = 0 \not\rightarrow J = 0 \quad (2.11)$$

Для двухатомных и линейных многоатомных молекул правило для орбитального момента имеет вид

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (2.12)$$

и правила, касающиеся симметрии, в тех случаях, где она имеется:

$$u \leftrightarrow g, + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow - \quad (2.13)$$

Как показано в разд. 2.3, эти правила выводятся при рассмотрении возможности взаимодействия с электрическим вектором излучения в процессе перехода из исходного в рассматриваемые конечные состояния химических частиц. Часто свойства симметрии участвующих в переходе волновых функций исключают определенные переходы, так что правила отбора дают представление лишь о вероятности перехода, не характеризую абсолютные интенсивности взаимодействий.

Правила отбора для нелинейных молекул, обладающих некоторыми элементами симметрии, могут быть также основаны на рассмотрении свойств симметрии. Если молекула имеет центр симметрии, то существуют состояния  $g$  и  $u$  и дипольный переход требует изменения  $g \leftrightarrow u$ . Молекулы, симметричные в основном состоянии ( $\text{H}_2\text{CO}$  или  $\text{NO}_2$ ), имеют разрешенные по симметрии переходы  $A_1 \leftrightarrow B_1, B_2$ , но переходы из  $A_1$  в  $A_2$  или из  $B_1$  в  $B_2$  запрещены. Аналогично для молекул, имеющих симметрию типа  $\text{C}_6\text{H}_6$ , не существует разрешенных по симметрии дипольных переходов из основного состояния  $A_1$  в  $B_1, B_2$  или в какое-либо другое состояние  $A_1$ , и, поскольку молекула центросимметрична, переходы из основного состояния  $g$  в любое другое состояние  $g$  также запрещены.

Хотя правила отбора, безусловно, полезны при анализе возможных типов переходов, они отнюдь не всегда выполняются. В спектрах поглощения и испускания часто наблюдаются по-

лосы, соответствующие «запрещенным» правилами отбора переходам, хотя они обычно значительно слабее, чем полосы «разрешенных» переходов. Примером, прямо следующим из предыдущего параграфа, является поглощение  ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$  в бензоле. Правилами отбора этот переход запрещен. Однако правила основаны на представлении бензола в идеальном гексагональном виде. В действительности колебания молекул приводят к уменьшению симметричности и переход становится слабо разрешенным. Такое сопряжение колебательного и электронного движения (*вибронное взаимодействие*) является следствием нарушения приближения Борна — Оппенгеймера, согласно которому все энергетические моды (т. е. электронные, колебательные и вращательные) независимы, и могут быть выделены соответствующие им волновые функции. Нарушение независимости *вращательных* и электронных мод менее существенно, хотя также является источником проявления слабых запрещенных переходов.

Правило отбора по спину ( $\Delta S=0$ ), казалось бы, должно быть универсальным, так как не учитывает симметричность рассматриваемой молекулы. Однако «запрещенные по спину» переходы часто наблюдаются на практике. Это правило отбора также основано на предположении о независимости волновых функций, а точнее, независимости спиновой и пространственной составляющих электронной волновой функции. Воздействие на электрон магнитного поля, возникающего при смещении относительно него (электрона) положительно заряженных ядер, приводит к смешиванию спиновой и орбитальной компонент, т. е. к *спин-орбитальному взаимодействию*. Таким образом, представление о чисто спиновых состояниях необходимо модифицировать, вводя обмен спинового момента с орбитальным. Например, состояние, формально описываемое как синглетное, может в действительности иметь некоторые признаки триплетного, тогда как формальный триплет обладает некоторыми характеристиками синглета. Тогда переходы между синглетами и триплетами можно рассматривать как переходы между «чисто» синглетными и триплетными компонентами смешанных состояний. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие связано с движением ядер, его величина резко возрастает с увеличением заряда ядра ( $\sim z^4$ ). Таким образом, в случае тяжелых ядер запрещенные по спину переходы проявляются сильнее. Хорошим примером является «резонансное» излучение ртути. (Термин «резонансное излучение» относится к испусканию при переходе с первого возбужденного состояния в основное: *резонансное* поглощение и повторное излучение также могут наблюдаться в этом случае.) Основное состояние ртути — это  ${}^1S_0$ , а первый возбужденный синглет —  ${}^1P_1$ . Переходы

$^1P_1 \rightarrow ^1S_0$  дают действительно резонансное излучение с  $\lambda = 184,9$  нм, которое так легко поглощается парами ртути, что необходимо охлаждать ртутные лампы для генерации излучения этой длины волны. Первыми возбужденными *триплетными* состояниями являются  $^3P_{0,1,2}$ , и линия  $\lambda = 253,7$  нм, соответствующая переходам  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ , лишь примерно в 100 раз слабее, чем линия с  $\lambda = 184,9$  нм, хотя эти переходы формально запрещены правилом отбора  $\Delta S = 0$ . Интенсивность линии, соответствующей запрещенному переходу, на самом деле столь велика, что линия с  $\lambda = 253,7$  нм обычно называется резонансной. Объяснение нарушения правила отбора в этом случае состоит в том, что, поскольку ртуть является тяжелым атомом, связывания типа Рассела — Саундерса на самом деле не происходит. Поэтому  $S$  не является «хорошим» квантовым числом для ртути, и основанные на этом правила отбора не должны строго выполняться. Например, для легкого элемента He, который также имеет основное ( $^1S_0$ ) и первое возбужденное ( $^3P_1$ ) состояния, переход  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  на много порядков слабее, чем синглет-синглетный переход.

Существуют еще достаточно общие причины кажущихся нарушений электронных правил отбора. Во-первых, столкновения с другими атомами или молекулами либо влияние электрических или магнитных полей могут нарушать правила отбора, введенные для состояний невозмущенных частиц. Во-вторых, хотя переход может быть запрещен для дипольного взаимодействия, возможны магнитные дипольные или электрические квадрупольные переходы (более слабые).

Правила отбора не могут предсказать не только появление запрещенных переходов, но и малую интенсивность разрешенных по симметрии переходов. Популярным примером этого является переход  $n \rightarrow \pi^*$  в пиридине. Это переход типа  $A_1 \rightarrow B_2$ , разрешенный по симметрии. Однако свободный электрон локализован на атоме азота в  $C_5H_5N$ , тогда как  $\pi$ -орбиталь, участвующая в переходе, ориентирована по кольцу. В результате исходная и конечная волновые функции перекрываются незначительно, и электромагнитное излучение не может возбудить электрон с нижней на верхнюю орбиталь. Из-за незначительного *перекрывания орбиталей* переход оказывается слабым (примерно в 100 раз менее интенсивным, чем ожидалось), хотя и разрешен по соображениям симметрии.

До сих пор обсуждение правил отбора касалось лишь электронной компоненты перехода. В молекулярных спектрах возможно появление колебательной и вращательной структуры, хотя для сложных молекул, особенно в конденсированной фазе, где столкновительное уширение линий становится существенным, вращательные, а иногда и колебательные полосы

трудно разрешимы. В тех случаях, когда структура в спектре существует, определенные переходы могут быть разрешены или запрещены правилами отбора для вращательных и колебательных переходов. Эти правила также основаны на приближении Борна — Оппенгеймера, предполагающем разделение волновых функций отдельных мод. В асимметричной молекуле не существует ограничений на возможные колебательные переходы, так что ее спектр соответственно достаточно сложен. В симметричной молекуле только колебательные уровни той же колебательной симметрии для частиц на верхнем и нижнем электронных уровнях могут сочетаться друг с другом. Это значит, что, хотя все симметричные колебания сочетаются друг с другом, для антисимметричных колебаний возможны лишь переходы с  $\Delta v = 0, \pm 2, \pm 4$  и т. д. Вращательная структура в электронной спектроскопии особенно сложна, поскольку вращательный момент молекулы может взаимодействовать с электронным моментом, причем известно несколько типов и случаев такого взаимодействия. Более того, возможные для молекулы вращения зависят от ее формы (линейная, симметричный волчок и т. д.), так что нет смысла приводить здесь отдельные правила отбора для вращения. Достаточно одного известного примера: для перехода  ${}^1\Sigma \leftarrow {}^1\Sigma$  линейной молекулы правила отбора записываются в виде  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

Кроме правил отбора, основанных на симметрии, существует еще один важный фактор, определяющий интенсивность отдельных колебательных полос электронного перехода, — это геометрия двух участвующих электронных состояний. Влияние геометрии проиллюстрировано в следующем разделе на простом примере двухатомной молекулы.

## 2.7. Интенсивности колебательных полос в электронном спектре

Относительные интенсивности различных колебательных компонент электронного перехода важны как для процесса поглощения, так и испускания. Относительные интенсивности, очевидно, зависят от заселенности колебательных уровней. Кроме того, электронные переходы между конкретными колебательными уровнями в верхнем и нижнем состояниях имеют определенную вероятность, определяемую частично вероятностью существования молекулы с одинаковым расположением ядер в обоих состояниях. Этот последний фактор связан с *принципом Франка — Кондона*, который является еще одним аспектом приближения Борна — Оппенгеймера. В соответствии с этим принципом электронный переход совершается столь

быстро по сравнению с частотами колебаний ядер, что за это время не происходит изменения в расположении ядер. Следовательно, линия на диаграмме потенциальной энергии, соответствующая переходу, должна быть вертикальной. Тогда вероятность перехода в любом малом интервале межъядерных расстояний зависит от произведения вероятностей существования молекул с заданным межъядерным расстоянием в каждом электронном состоянии. Интеграл этой вероятности по всем межъядерным расстояниям дает полную вероятность перехода.

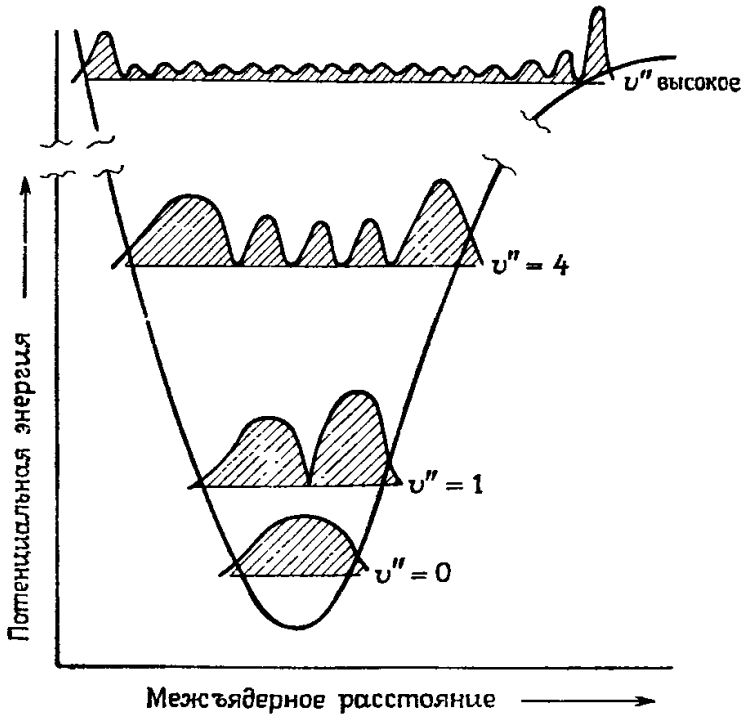


Рис. 2.2. Функция распределения колебательной энергии для серии уровней ангармонического осциллятора.

Квантовомеханическое рассмотрение осциллирующего движения в молекулах приводит к заключению, что поведение зависимости вероятности перехода от межъядерного расстояния определяется квантовым числом  $v$  и имеет  $(v+1)$  максимумов и  $v$  узловых точек между ними. На рис. 2.2 изображен вид данной функции для набора уровней ангармонического осциллятора: большая высота максимумов для большего межъядерного расстояния при больших значениях  $v$  соответствует классическому результату: молекула проводит больше времени в крайних точках, где возвращающая сила меньше. Теперь можно предсказать относительную интенсивность переходов в соответствии с принципом Франка — Кондона. При поглощении

наиболее благоприятен переход из точки максимума вероятности для какого-то колебательного уровня нижнего состояния перехода, и относительная интенсивность перехода в какой-то колебательный подуровень верхнего состояния определяется существующей величиной вероятности для данного межъядерного расстояния. На рис. 2.3 представлены две различные ситуации. Видно, что в случае *a* полосы  $(0,0)$  переходов являют-

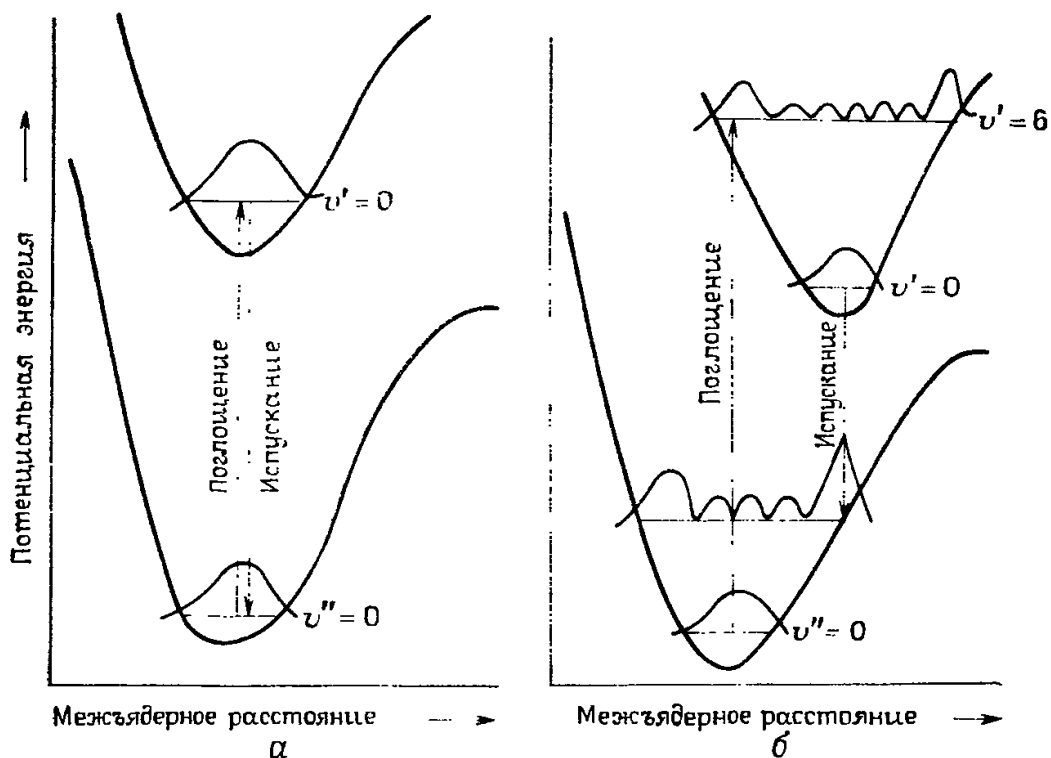


Рис. 2.3. Наиболее вероятные электронные переходы при поглощении и испускании с нижних колебательных уровней: *a* — когда верхняя и нижняя потенциальные кривые имеют одинаковые размеры и форму; *б* — когда верхняя потенциальная кривая смещена относительно нижней в сторону больших расстояний.

ся самыми сильными как в спектре поглощения, так и испускания, а в случае *б* — соответственно полосы  $(6,0)$  и  $(0,4)$ . Для переходов, не затрагивающих  $v''=0$  (при поглощении) или  $v'=0$  (при испускании), полосы  $(1,1)$ ,  $(2,2)$  и т. д. являются сильными в случае *a*, а полосы  $(5,1)$ ,  $(4,2)$  и т. д. — в случае *б*.

#### ЛИТЕРАТУРА

Simons J. P., Photochemistry and spectroscopy, John Wiley, Chichester and New York, 1971.

Steinfeld J. I., Molecules and radiation, Harper and Row, New York, 1974.

- Hollas J. M.*, Modern spectroscopy, John Wiley, Chichester and New York 1987.
- Richards W. G., Scott P. R.*, Structure and spectra of atoms, John Wiley, Chichester and New York, 1976.
- Richards W. G., Scott P. R.*, Structure and spectra of molecules, John Wiley Chichester and New York, 1985.
- Berkowitz J.*, Photoabsorption, photoionization and photoelectron spectroscopy Academic Press, New York, 1979.
- Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968, гл. 2 и 3.
- Barltrop J. A., Coyle J. D.*, Principles of photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1978. Chapter 2.
- Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949.
- Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Пер. с англ. — М.: Мир, 1969.

## Глава 3. Фотодиссоциация

### 3.1. Диссоциация как первичный процесс

Обсуждение первичных фотохимических процессов естественно начать с фотодиссоциации, поскольку из всех возможных путей превращения возбужденных частиц именно диссоциация с неизбежностью приводит к химическим изменениям. Различные процессы, приведенные на рис. 1.1, тесно взаимосвязаны, и в этой главе мы должны будем сделать также некоторые заключения, касающиеся флуоресценции и переноса энергии, которые будут обсуждаться более подробно в следующих главах.

Принято различать три основных вида фотодиссоциации: оптическая диссоциация, преддиссоциация и индуцированная преддиссоциация; их физические основы изложены в разд. 3.2—3.4. В качестве примеров в этих разделах использованы в основном двухатомные неорганические молекулы. Здесь изменение потенциальной энергии в зависимости от межъядерного расстояния описывается двухмерной потенциальной кривой, а ее реальная форма обычно известна для различных электронных состояний двухатомных молекул. Хотя те же основные принципы применимы и в фотохимии больших молекул, описание процессов в этом случае неизбежно более сложно и менее точно. Многоатомные органические и неорганические молекулы рассмотрены в последних разделах этой главы.

### 3.2. Оптическая диссоциация

Электронно-возбужденные частицы, возникающие при поглощении света, обладают достаточной, а иногда и с избытком, энергией, чтобы диссоциировать на фрагменты. Спектр поглощения, приводящий к диссоциации, является сплошным, поскольку образующиеся фрагменты имеют существенно непрерывную поступательную энергию. В области более длинных волн, когда поглощение не приводит к диссоциации, спектр может быть линейчатым (хотя в ряде случаев это не так). Так, спектр паров иода  $I_2$  состоит из типичных полос поглощения. Линии постепенно сближаются до достижения континуума:

энергия, соответствующая достижению континуума (предел сходимости), равна энергии диссоциации. При комнатной температуре почти все молекулы  $I_2$  находятся на нижнем колебательном уровне ( $v''=0$ ), так что линии поглощения представляют собой сходящийся ряд чисел с начальным членом при  $v''=0$  и с пределом, соответствующим энергии диссоциации. На рис. 3.1 приводятся потенциальные кривые нескольких состояний молекулы  $I_2$  (более подробно этот рисунок обсуждается в разд. 3.4). Электронный переход  ${}^3\Pi \leftarrow {}^1\Sigma$ , запрещенный

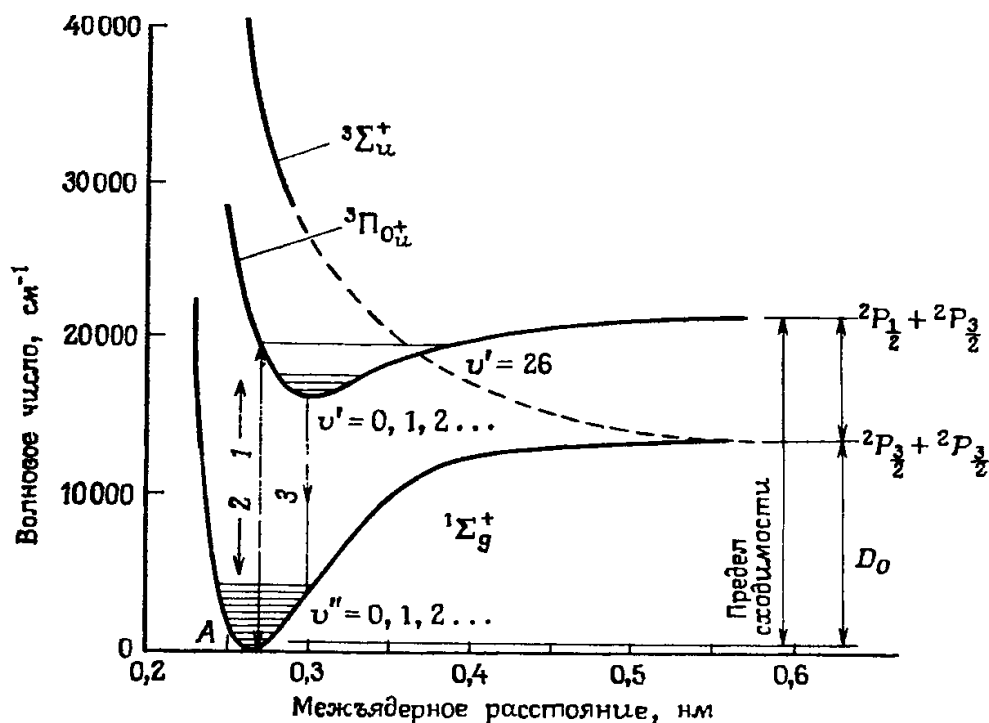


Рис. 3.1. Кривые потенциальной энергии основного и двух возбужденных состояний молекулы  $I_2$ : 1 — поглощение; 2 — резонансная флуоресценция; 3 — флуоресценция. (Из работы: Mathieson L., Rees A. L. G., J. Chem. Phys., 25, 753 (1956).)

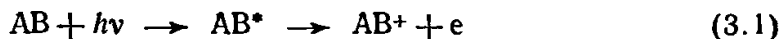
по правилу отбора  $\Delta S=0$ , оказывается достаточно активным для тяжелой молекулы  $I_2$  (и последовательно ослабевает для ряда  $Br_2$ ,  $Cl_2$  и  $F_2$ ). Рассмотрение кривых потенциальной энергии показывает, что верхнее состояние молекулы  $I_2$  коррелирует с суммой энергий  $I(^2P_{1/2}) + I(^2P_{3/2})$ , т. е. в результате фотодиссоциации образуется один возбужденный атом ( $J=1/2$ ) и один в основном состоянии ( $J=3/2$ ). При оптической диссоциации часто образуются продукты в возбужденном состоянии, а сравнение спектроскопического предела сходимости с известными значениями энергии диссоциации позволяет судить о природе возбуждения продуктов. Например, в случае иода

сплошной спектр начинается при  $\lambda = 498,9$  нм, что эквивалентно 368 кДж/моль, а энергия разрыва связи I—I составляет 151 кДж/моль. Разница в 217 кДж/моль точно соответствует энергии возбуждения атома иода из состояния с  $J=3/2$  в состояние с  $J=1/2$ .

Точно определить предел сходимости из рассмотрения спектра довольно трудно, а иногда и невозможно, более надежные оценки предела диссоциации обычно получают экстраполяцией измерений в линейчатой области спектра. Иногда при этом могут быть использованы аналитические методы (особенно если кривая потенциальной энергии описывается функцией Морзе), но чаще применяется графическая *экстраполяция Берджа—Спонера*. Подробное обсуждение различных методик можно найти в книге Гейдона (см. список литературы).

Хотя переход линейчатого спектра поглощения в сплошной типичен для малых молекул, диссоциирующих при поглощении в континууме, спектр некоторых соединений непрерывен во всей области поглощения. Это наблюдается в тех случаях, когда одно или оба электронных состояния, участвующие в переходе, нестабильны или настолько слабо связаны, что расстояние между колебательными уровнями уже не разрешается. Конечно, маловероятно, что *нижнее* состояние обычной молекулы настолько неустойчиво, чтобы давать сплошной спектр, хотя некоторые «квазимолекулы», например, такие, как  $Hg_2$ , образующиеся при высоком давлении паров ртути, являются причиной появления сплошного спектра. Многие молекулы действительно имеют отталкивательные возбужденные состояния. На рис. 3.2 показано несколько состояний иодистого водорода, коррелирующие с атомами  $H(2S_{1/2})$  и  $I(2P_{3/2})$  в основном состоянии; широкая полоса поглощения расположена от  $\lambda \sim 300$  нм до  $\lambda < 180$  нм и соответствует переходам  ${}^3\Pi \leftarrow {}^1\Sigma^+$  и  ${}^1\Pi \leftarrow {}^1\Sigma^+$ . Фотодиссоциация происходит на всех длинах волн этой полосы. В самом деле, поскольку энергия диссоциации H—I составляет около 297 кДж/моль, всегда имеется существенный избыток энергии ( $\lambda = 300$  нм  $\equiv$  397 кДж/моль), переходящий в кинетическую энергию образующихся атомов, что и проявляется в возрастании химической активности этих «горячих» атомов.

*Фотоионизация* — потеря электрона при поглощении — может рассматриваться как особый случай фотодиссоциации, когда продуктами являются ион и электрон:



Ридберговские серии (по возрастанию главного квантового числа) существуют как в атомных, так и в молекулярных

спектрах, линии или полосы в них сходятся по мере того, как электрон переходит на орбитали, все дальше отстоящие от ядра. Предел сходимости соответствует окончательному отрыву электрона, т. е. ионизации. Экспериментальные исследования, проводимые в кюветах, ограничены длинами волн около 105 нм (предел пропускания окон из фторида лития; см. примечание на с. 179), поэтому процессы фотоионизации не были широко изучены фотохимиками, так как энергия ионизации часто со-

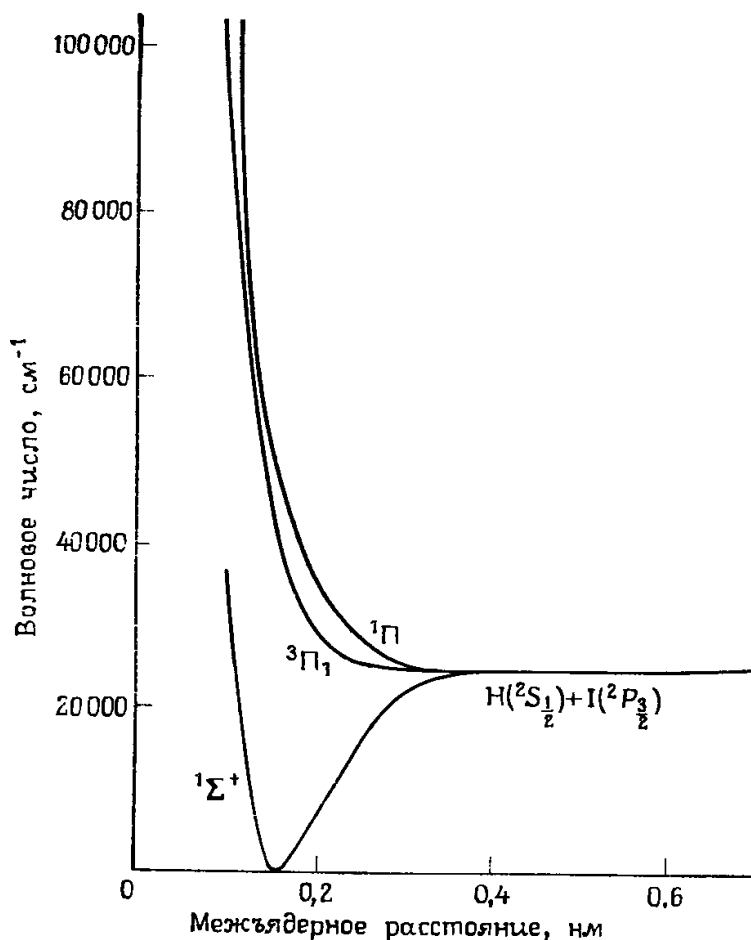


Рис. 3.2. Кривые потенциальной энергии для некоторых состояний HI, коррелирующих с атомами в основном состоянии. (Из работы: *Mulliken R S., Phys. Rev., 51, 310 (1937).*)

ответствует  $\lambda < 105$  нм. Однако эти процессы чрезвычайно активны в верхних слоях атмосферы, где коротковолновое ультрафиолетовое излучение Солнца вызывает ионизацию химических соединений. Тем не менее для ряда веществ потенциал ионизации ниже, чем предел пропускания LiF, и наиболее изученным из них является оксид азота NO. Поглощение излучения с длиной волны короче чем 134,3 нм вызывает ионизацию:



Наблюдалась также фотоионизация ряда *возбужденных* молекул, ионизация которых из основного состояния не происходит при  $\lambda > 105$  нм. Этот эффект может быть использован для детектирования возбужденных частиц. Например, электронно-возбужденный  $O_2$  (в состоянии  $^1\Delta_g$ ) может быть фотоионизован резонансным излучением аргона, которое пропускается окнами из LiF.

### 3.3. Преддиссоциация

Сложные органические молекулы обычно прямо не диссоциируют при поглощении света в области спектральных максимумов. Большое число близкорасположенных электронных состояний, множество колебательных мод — все это приводит к увеличению вероятности безызлучательных переходов. Таким образом, какое-то одно возбужденное состояние, расположенное ниже предела диссоциации, может безызлучательно перейти в другое возбужденное состояние, лежащее выше предела диссоциации. Подобные процессы для малых молекул носят название *преддиссоциации*, физические принципы которой объясняются в этом разделе.

Слово «преддиссоциация» принято для обозначения появления в спектрах поглощения определенной структуры. Для спектров поглощения простых молекул в газовой фазе характерна четкая вращательная структура, но в некоторых случаях эта структура размывается, давая диффузные полосы в области длин волн длиннее, чем порог оптической диссоциации. Например, в спектре поглощения  $S_2$  наблюдается диффузная область вблизи полосы перехода 17,0, хотя для других полос характерна резкая вращательная структура.

Преддиссоциация возникает при «пересечении» потенциальных кривых двух различных возбужденных электронных состояний и наличия канала *безызлучательного* внутримолекулярного обмена энергией между ними. На рис. 3.3 показано пересечение потенциальных кривых для молекулы  $S_2$ . Так как диффузная область возникает при увеличении ширины линии отдельных вращательных переходов, то прежде всего нужно рассмотреть, чем определяется ширина линии в отсутствие безызлучательного перехода. В отсутствие молекулярных столкновений частицы остаются в возбужденном состоянии некоторый промежуток времени (радиационное время жизни  $\tau_0$ ) порядка  $1/A$ , где  $A$  — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения. Спектральная линия имеет минимальную конечную ширину — *естественную ширину линии*, которая связана с радиационным временем жизни соотношением, основанным на принципе неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta\lambda = \lambda^2/2\pi c\tau_0 \quad (3.3)$$

Для разрешенного перехода  $\tau_0 \sim 10^{-8}$  с, так что естественная ширина линии составляет около  $5 \cdot 10^{-6}$  нм при  $\lambda \sim 300$  нм, что много меньше расстояния между вращательными линиями. Однако, если  $\Delta t$  становится меньше, чем  $\tau_0$ , линия уширяется. Уменьшение времени жизни возбужденного состояния может быть связано с наличием безызлучательного перехода в другое состояние. Безызлучательные переходы, происходящие за период в несколько колебаний, приводят к уменьшению

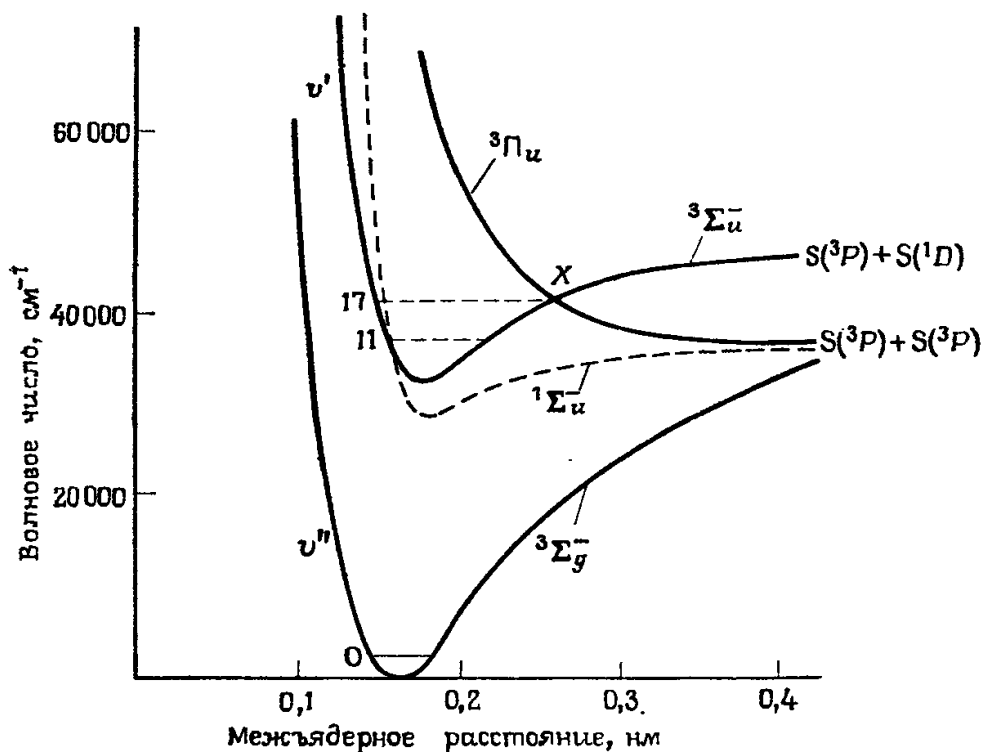


Рис. 3.3. Кривые потенциальной энергии молекулы  $S_2$ , демонстрирующие возникновение «обычной» и «индуцированной» преддиссоциации. (Из книги: *Worshen E. J., Chemical aspects of light, Oxford University Press, 1946, p. 95.*)

эффективного времени жизни примерно до  $10^{-13}$  с, при этом  $\Delta\lambda$  становится около 0,5 нм, что уже *превышает* расстояние между вращательными уровнями, и спектр становится диффузным.

Теперь ясно, что диффузная область в спектре возникает при наличии достаточно быстрого безызлучательного перехода, вызывающего существенное уширение линий. Однако, если безызлучательный переход происходит всего лишь в 10 раз быстрее, чем спонтанное излучение (обычно  $A < 10^8$  с $^{-1}$ ), большинство молекул, находящихся в первом возбужденном состоянии, будет переходить во второе возбужденное состоя-

ние, причем соответствующая диффузная область в спектре поглощения не проявляется. В то же время в такой ситуации наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос в спектре испускания, поскольку лишь небольшое число молекул сохраняется в первом возбужденном состоянии достаточно долгое для испускания время. Таким образом, уменьшение интенсивности полос в спектре испускания является более чувствительным признаком безызлучательных переходов: термин «преддиссоциация» больше характеризует обменные процессы, приводящие к диссоциации, чем диффузность спектра поглощения.

Химическая диссоциация может происходить вследствие безызлучательного перехода возбужденной молекулы, если энергия результирующего состояния достаточна для его диссоциации. При этом величина этой энергии может быть меньше, чем энергия диссоциации для состояния, заселяющегося при поглощении излучения. Для двухатомной молекулы состав продуктов диссоциации не зависит от механизма диссоциации. Следовательно, степень возбуждения фрагментов, образующихся в результате преддиссоциации при энергии ниже порога оптической диссоциации, должна быть ниже, чем у продуктов оптической диссоциации в непрерывной области поглощения. Кривые потенциальной энергии  $S_2$ , представленные сплошной линией на рис. 3.3, показывают, что в результате преддиссоциации образуются два атома в основном состоянии,  $S(^3P)$ , тогда как в случае оптической диссоциации — один атом в возбужденном состоянии,  $S(^1D)$ . Важно отметить, что в более длинноволновой по сравнению с порогом диссоциации области спектра преддиссоциация может приводить к продуктам, отличным от продуктов оптической диссоциации.

Принцип Франка — Кондона (разд. 2.7) применим и к безызлучательным переходам, что более подробно будет обсуждаться в разд. 4.5. В самом деле, в процессе изменения электронного состояния движение ядер проявляется не очень сильно. Если две потенциальные кривые пересекаются, то оба состояния имеют равную полную (электронную + колебательную) энергию при одном и том же межъядерном расстоянии. (Если же потенциальные кривые *не* пересекаются, то либо должно изменяться межъядерное расстояние, т. е. должен нарушаться принцип Франка — Кондона, либо происходит мгновенное нарастание кинетической энергии.) Поэтому безызлучательные переходы происходят при значениях межъядерного расстояния и энергии, соответствующих точке пересечения двух кривых потенциальной энергии (точка  $X$  на рис. 3.3). Действительная скорость пересечения определяется частично тем, является ли безызлучательный переход разрешенным или нет, и частично перекиванием зависимостей вероятности для колебательных

состояний в окрестности точки пересечения (см. разд. 2.7). Правила отбора для безызлучательных переходов получаются так же, как и в случае оптических переходов. Они таковы:

$$\Delta S = 0 \quad (3.4)$$

$$\Delta J = 0 \quad (3.5)$$

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (3.6)$$

$$\begin{array}{l} + \longleftrightarrow + \quad g \longleftrightarrow g \\ - \longleftrightarrow - \quad u \longleftrightarrow u \end{array} \quad (3.7)$$

За исключением условий  $g \leftrightarrow g$ ,  $u \leftrightarrow u$ , эти правила точно такие же, как и для оптических переходов (2.9), (2.12) и (2.13).

Другим фактором, определяющим вероятность пересечения, является промежуток времени, когда молекула сохраняет конфигурацию, соответствующую точке пересечения. Этот промежуток определяется скоростью прохода, задаваемой избытком энергии молекулы над уровнем, необходимым для пересечения. Часто спектр, имеющий диффузные участки вследствие преддиссоциации, вновь становится линейчатым в коротковолновой области.

### 3.4. Индуцированная преддиссоциация

Эффективность пересечения двух электронных состояний может быть настолько низкой, что в этом случае преддиссоциация не приводит к уменьшению интенсивности полос испускания. Даже в отсутствие таких процессов, как физическое тушение, излучательные потери приводят к тому, что большинство возбужденных частиц не претерпевает химических превращений. Такая низкая эффективность внутримолекулярного обмена энергией для двух пересекающихся состояний обычно возникает при действии «запрещения» безызлучательного перехода. Существуют, однако, ситуации, когда эффективность безызлучательного перехода зависит от внешних условий. Столкновения с другими частицами, наличие электрического или магнитного поля могут приводить к снятию «запрета» на *оптические* переходы. Подобное явное нарушение правил отбора наблюдается и для безызлучательных переходов — правила действуют лишь для невозмущенных молекул. Увеличение вероятности пересечения соответствующих состояний приводит к увеличению относительного вклада преддиссоциации, так как молекула возмущена влиянием внешних воздействий. Преддиссоциация, эффективно протекающая лишь при наличии некоторого внешнего возмущения, называется *индуцированной*.

Индукцированная столкновительная преддиссоциация характеризуется уширением полос спектра поглощения за счет увеличения диффузности, наблюдаемым при увеличении собственного давления поглощающего вещества или добавлении постороннего газа. Преддиссоциация, индуцированная увеличением давления поглощающего газа, приводит к отклонению от закона Ламберта—Бера: поглощение возрастает быстрее, чем предсказывает расчет. Такое же увеличение поглощенной интенсивности наблюдается и в случае преддиссоциации, индуцированной добавлением постороннего газа. (Чем резче линии в исходной полосе поглощения, тем более слабые полосы проявляются в результирующем низкодисперсионном спектре, в котором отдельные линии уже не разрешаются, так как при этом излучение вне полос поглощения дает большой вклад в общее поглощение.)

Один из первых случаев обнаружения индуцированной преддиссоциации касается особенностей спектра поглощения молекулы  $I_2$  для перехода  ${}^3\Pi \leftarrow {}^1\Sigma$  (рис. 3.1). При очень низких давлениях поглощение в линейчатой области ниже диссоциационного континуума сопровождается соответствующим спектром флуоресценции. Существует, однако, пересекающее состояние  ${}^3\Pi$  электронное состояние, для которого безызлучательные переходы обычно запрещены, и добавление постороннего газа (Ar при давлении около 30 мм рт. ст.) приводит к ослаблению полос испускания, расположенных выше преддиссоциационного предела. В самом деле, продукт преддиссоциации — атомарный иод — детектируется (по атомным линиям поглощения) при тех же условиях, когда исчезают полосы испускания. Увеличение интенсивности соответствующих полос поглощения также наблюдается при добавлении постороннего газа, и нет сомнений, что этот эффект — результат индуцированной преддиссоциации. Преддиссоциация приводит к образованию двух атомов в основном состоянии и наблюдается для других галогенов так же, как и для  $I_2$ , при длинах волн, обеспечивающих достаточную энергию для разрыва цепи. Так, при фотобромировании этилена квантовый выход первой стадии



равен единице для длин волн, обеспечивающих энергию, равную порогу диссоциации ( $190 \text{ кДж/моль} \equiv \lambda = 628,4 \text{ нм}$ ). На самом деле квантовый выход первой стадии уже равен единице при  $\lambda = 680 \text{ нм}$ , когда энергия ( $176 \text{ кДж/моль}$ ) еще недостаточна для разрыва связи  $Br_2$ . На этой длине волны коэффициент экстинкции зависит от температуры; поглощение, по-видимому, происходит с уровней  $v'' > 0$ , и в данном случае фотолит является примером вклада колебательной энергии ос-

новного электронного состояния в энергию, требуемую для диссоциации.

Одним из наиболее эффективных примеров преддиссоциации, индуцируемой внешним полем, а не столкновениями молекул, является тушение флуоресценции  $I_2$  при наложении магнитного поля. Излучение флуоресценции в видимой области спектра исчезает при использовании достаточно сильного магнитного поля. В этом случае правило отбора  $\Delta J=0$  не выполняется строго в присутствии магнитного поля, и может происходить пересечение с одним из преддиссоциационных состояний с последующим образованием двух атомов иода в основном состоянии.

### **3.5. Безызлучательные переходы в сложных молекулах: внутримолекулярный перенос энергии (1)**

Безызлучательные переходы наиболее характерны для сложных молекул, что объяснялось в начале разд. 3.3, и процессы, включающие подобный внутримолекулярный обмен энергией, являются наиболее вероятным путем фотодиссоциации. Обменные процессы подробно обсуждаются в гл. 4 и 5, так как меж- и внутримолекулярные процессы обмена энергией изучаются в основном по излучательным (эмиссионным) явлениям, описываемым в гл. 4. Однако процессы преддиссоциации и индуцированной преддиссоциации были рассмотрены нами на примерах очень простых молекул, и необходимо убедиться, сохраняются ли те же закономерности фотохимической диссоциации для более сложных частиц.

Существуют два основных препятствия при описании фотохимии больших молекул с той же точностью физических формулировок, что и для простых. Во-первых, структура спектров поглощения сложных частиц становится уже трудноразрешима, вследствие чего довольно трудно проводить как идентификацию состояния, так и распознавание оптической диссоциации и преддиссоциации. Размытость спектральной структуры, естественно, является результатом как усложнения спектра и уплотнения колебательных и вращательных уровней, так и увеличения числа электронных состояний. Рис. 3.4 показывает исчезновение разрешаемой структуры спектра при переходе от формальдегида к ацетальдегиду. Во-вторых, для возбужденной многоатомной молекулы существует несколько путей фрагментации. Хотя относительный вклад каждого канала может изменяться с длиной волны диссоциирующего излучения, часто несколько различных наборов первичных продуктов образуются одновременно. Кроме того, перераспределение внутренней энергии возбужденной молекулы может приводить к разрыву связи, уда-

ленной от той части молекулы, где первоначально локализовалось возбуждение. (В альдегидах с длинной углеводородной цепью, например, разрыв может произойти в каком-то месте цепочки вдали от поглощающей энергию карбонильной группы; этот процесс может происходить даже не из электронно-возбужденного состояния, а из колебательно-возбужденного подуровня основного состояния.) Для иллюстрации наличия нескольких каналов фотодиссоциации в табл. 3.1 приводятся для разных длин волн квантовые выходы пяти первичных процессов фотолиза бутанала (данные взяты из книги: *Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968*).

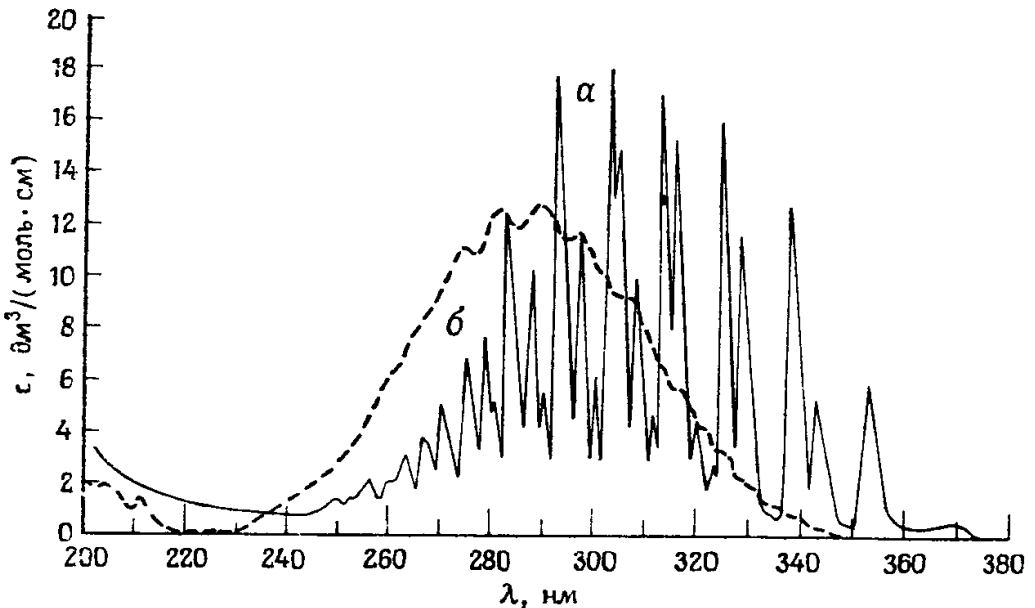


Рис. 3.4. Спектры поглощения молекул формальдегида (а) и ацетальдегида (б) в газовой фазе, демонстрирующие исчезновение разрешаемой структуры спектра с увеличением сложности молекулы. (Из книги: *Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968*.)

Хотя сделать точное спектроскопическое отнесение перехода при поглощении невозможно, тип перехода может быть определен и другими путями. Так, экспериментально полученное максимальное значение коэффициента экстинкции  $\epsilon_{\max}$  может служить мерой «запрещенности» перехода. В разд. 2.4 приводилось значение  $\epsilon_{\max} \sim 10^5$  дм<sup>3</sup>/(моль·см) в качестве характерной величины для полностью разрешенного перехода (эта цифра зависит от ширины полосы поглощения и является оценкой порядка величины). Отсюда можно предположить, что линии поглощения альдегидов (см. рис. 3.4) в ближней УФ-области ( $\lambda \sim 240\text{—}340$  нм), имеющие значения  $\epsilon_{\max}$  в диапазоне 12—20 (в единицах десятичного молярного коэффициента экс-

Таблица 3.1. Квантовые выходы первичных процессов при фотолизе бутаналя

Продукты	Квантовый выход				
	$\lambda$ (нм) = 313,0	280,4	265,4	253,7	187 0
$n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{HCO}$	$\geq 0,35$	$\geq 0,28$	$\geq 0,28$	0,31	0,34
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}$	0,017	$\geq 0,11$	$\geq 0,25$	0,33	0,13
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CHO}$	0,16	0,27	0,38	0,30	0,24
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	0,005	0,006	0,110	0,015	0,25
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{O}$	—	—	—	—	0,04

тинкции), соответствуют запрещенному по симметрии переходу (синглет-синглетный переход  $n \rightarrow \pi^*$ ). Очень слабая ( $\epsilon_{\max} \sim 10^{-3}$ ) полоса поглощения с  $\lambda \sim 400$  нм, вероятно, относится к переходу, запрещенному и по спину, и по симметрии. Большинство органических молекул в основном состоянии — синглеты, и очень малые значения  $\epsilon_{\max}$  с большой вероятностью указывают на возбуждение в триплетные электронные состояния, что обычно подтверждается данными эмиссионных экспериментов. Табл. 3.2 иллюстрирует уменьшение величин коэффициента экстинкции при нарушении различных правил отбора; при одновременном нарушении нескольких правил отбора этот эффект усиливается.

Если в молекуле возможны как переходы  $n \rightarrow \pi^*$ , так и  $\pi \rightarrow \pi^*$ , то их можно различать по влиянию полярности растворителя на спектр поглощения. В возбужденном состоянии  $n, \pi^*$  имеется лишь один  $n$ -электрон, и молекулы полярного растворителя образуют более прочные водородные связи с основным состоянием, чем с возбужденным. В результате взаимодействия с растворителем энергия основного состояния понижается сильнее, чем возбужденного, различие в энергиях двух уровней возрастает и наблюдается сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область («голубой» сдвиг). Красный сдвиг наблюдается для некоторых переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$  (например, в кетонах) в полярных растворителях; в этом случае возбужденное состояние более полярно, чем основное, и взаимодействие с полярным растворителем уменьшает разницу энергии между двумя состояниями (см. разд. 6.2).

Если возможно получить отдельный кристалл или изотропное распределение в твердой стеклообразной матрице для молекул, имеющих плоскость симметрии, то при известной взаимной ориентации кристаллической плоскости и осей молекулы взаимодействие с поляризованным светом можно использо-

Таблица 3.2. Коэффициенты экстинкции для различных типов переходов.  
(Из работы: *Platt J. R., J. Opt. Soc. Am., 43, 252 (1953)*)

Тип перехода	Десятичный молярный коэффициент экстинкции $\epsilon$ , $\text{дм}^2/(\text{моль} \cdot \text{см})$	Системы, для которых наблюдается данный тип перехода
Разрешенный	$10^5$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Запрещенный по спине ( $\Delta S \neq 0$ )	1	Элементы второго периода
Запрещенные по перекрытию (изменение локализации заряда)	$10^3$	$n \rightarrow \pi^*$ в гетероатомах второго периода
Запрещенные по моменту (сильные изменения линейного или углового момента)	$10^4 - 10^2$	Конденсированные кольцевые системы
Запрещенные по четности ( $g \leftrightarrow u$ )	$10^4$	»

вать для определения природы спектроскопического перехода. Например, переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  в пиридине поляризован в плоскости молекулы, тогда как переход  $n \rightarrow \pi^*$  — перпендикулярно ей. Каша предложил набор критериев для отнесения переходов  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Вот эти критерии: а) переход  $n \rightarrow \pi^*$  отсутствует в аналогичных углеводородах; б) полосы  $n \rightarrow \pi^*$  исчезают в кислотной среде; в) для переходов  $n \rightarrow \pi^*$  характерен «голубой» сдвиг в полярных растворителях; г) сопряженные заместители также вызывают «голубой» сдвиг; д) полосы  $n \rightarrow \pi^*$  расположены в более длинноволновой области, чем полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ ; е) полосы  $n \rightarrow \pi^*$  слабее, чем полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ ; и ж) как переходы  $n \rightarrow \pi^*$ , так и  $\pi \rightarrow \pi^*$  обладают характерной поляризацией (например, как уже отмечалось, переход  $n \rightarrow \pi^*$  в пиридине поляризован перпендикулярно плоскости кольца).

Из предшествующего обсуждения ясно, что кривые потенциальной энергии (или, лучше, сечения многомерной суперповерхности потенциальной энергии) невозможно построить для сложных многоатомных молекул. На рис. 3.5 показана альтернативная диаграмма для молекулы нафталина. Эта диаграмма представляет собой модификацию диаграммы, предложенной Яблонским, и часто называется *диаграммой Яблонского*. При ее построении не делается попыток представления формы и размеров молекулы, и указанные для каждого состояния колебательные уровни не всегда соответствуют действительной нумерации  $v''$ ,  $v'$  и их расположению. В то же время энергии основных колебательных состояний каждого электронного уровня указаны верно, если имеются соответствующие эксперимен-

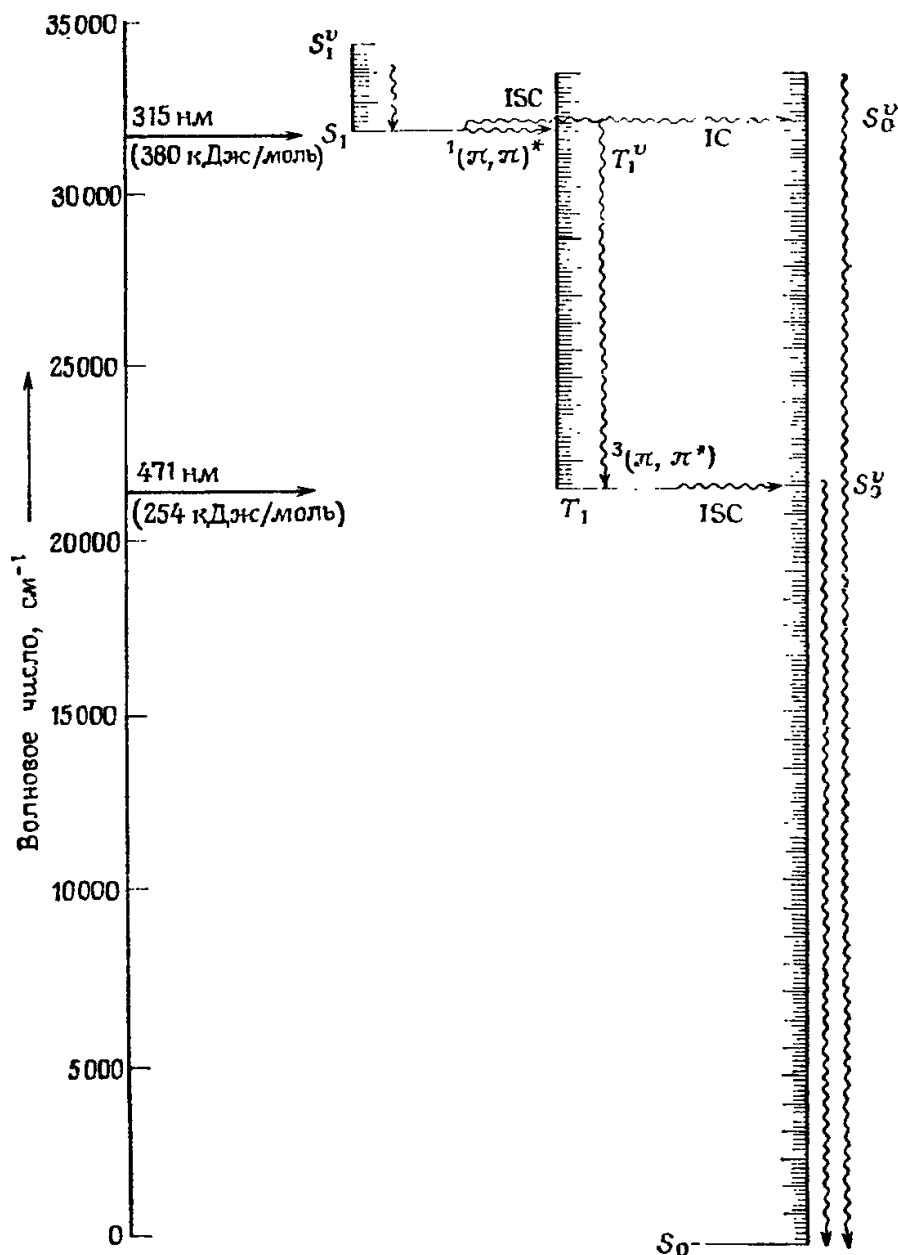


Рис. 3.5. Метод графического изображения уровней энергии и электронных состояний для таких сложных молекул, как нафталин (модифицированная диаграмма Яблонского).

тальные данные. Обычно используются обозначения  $S_0, S_1, \dots, T_1, \dots$ . Волнистыми линиями на диаграмме указываются безызлучательные переходы: вертикальные волнистые линии в пределах одного электронного состояния изображают релаксацию колебательного возбуждения (обычно через столкновительные, межмолекулярные процессы), а горизонтальные волнистые линии — внутримолекулярные процессы обмена энергией.

Формально различаются процессы обмена электронной энергией, разрешенные правилом  $\Delta S=0$  или запрещенные им. Термин *внутренняя конверсия* (IC) применяется к безызлучательным переходам между состояниями одинаковой мультиплетности, тогда как название *интеркомбинационная конверсия* (ISC) относится к обмену энергией между состояниями различных спиновых «систем». Процессы как внутренней, так и интеркомбинационной конверсии происходят без изменения полной (электронной + колебательной) энергии, и поэтому соответствующие волнистые линии горизонтальны (т. е. ни поступательная, ни вращательная энергия не возникает во внутримолекулярных процессах обмена электронной энергией; см. разд. 4.5).

Диаграммы Яблонского чаще используются при обсуждении люминесценции, но мы ввели их в этой главе для иллюстрации сходства между преддиссоциативной фрагментацией простых молекул и фотодиссоциацией сложных. Процесс внутренней конверсии из  $S_1(v=0)$  в  $S_0^v$ , указанный на рис. 3.5, приводит к высокой степени колебательного возбуждения в основном электронном состоянии. Затем может произойти спонтанная диссоциация (или изомеризация и т. д.) молекулы, обладающей достаточным запасом энергии. Состояние молекулы в приведенном примере (где  $S_0^v$  заселено) идентично случаю термической активации в столкновениях. Если запас энергии достаточен для разрыва связи, то, пока молекулярные столкновения не *дезактивируют* молекулу, диссоциация может произойти, как только энергия сосредоточится на данной связи. Конкуренция процессов диссоциации и дезактивации и возможность сосредоточения энергии на конкретной связи рассматриваются теориями мономолекулярных реакций и не будут обсуждаться здесь. Достаточно сказать, что фотохимическая активация является почти идеальным способом получения фактически моноэнергетических частиц, необходимых для проверки теоретических моделей. В точном соответствии с предсказаниями теории для некоторых систем показано, что скорость мономолекулярного распада увеличивается с уменьшением длины волны фотолиза.

Теперь должны быть очевидны существенные различия между преддиссоциацией двухатомной молекулы и описанным здесь механизмом фотодиссоциации сложной частицы. Если какое-то состояние двухатомной молекулы заселено посредством внутримолекулярного энергетического перехода и обладает энергией, достаточной для диссоциации, то распад, скорее всего, произойдет в течение одного колебания (т. е. примерно за  $10^{-13}$  с); если же заселенный уровень находится ниже порога диссоциации этого состояния, то (за исключением особых случаев) реакция не произойдет. Для случая большой молекулы в это описание следует внести три важных замечания. Во-первых,

может произойти разрыв любой из связей молекулы, а также реакция внутримолекулярного элиминирования. Во-вторых, время, необходимое для концентрации энергии на разрывающейся связи (связях), может быть на несколько порядков больше, чем необходимый для диссоциации двухатомной молекулы промежуток  $10^{-13}$  с, и соответственно возрастает вероятность дезактивации возбужденной молекулы до момента ее диссоциации. В-третьих, тепловая энергия, запасенная в колебаниях других связей молекулы, может вносить вклад в полную энергию, необходимую для разрыва конкретной связи.

### 3.6. Важные первичные процессы диссоциации

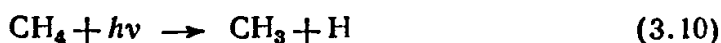
При диссоциации двухатомной молекулы могут образоваться лишь два атомных фрагмента, и их химическая идентификация не вызывает сомнений. Однако при диссоциации многоатомной молекулы иногда возможно получение многих наборов продуктов, так что понимание фотохимии больших молекул требует исследования природы первичных продуктов реакции. Более детальное обсуждение методов выявления первичных механизмов диссоциации читатель может найти в книгах Калверта и Питтса, Окабе (см. список литературы) и в цитируемых оригинальных работах. В табл. 3.3 мы приводим первичные процессы диссоциации малых неорганических молекул. Фотодиссоциативные процессы органических молекул проиллюстрированы на примере двух классов соединений: углеводов и карбониллов.

#### 3.6.1. Углеводороды

Алканы сильно поглощают излучение в области вакуумного ультрафиолета: полоса поглощения метана начинается около 144 нм, и для следующих алканов начало поглощения сдвигается в длинноволновую область (так, *n*-бутан поглощает при  $\lambda < 166$  нм). Максимальное значение десятичного молярного коэффициента экстинкции алканов составляет около  $10^4$  и соответствует разрешенному переходу  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . В области длин волн 129,5—147 нм выделение молекулярного водорода является наиболее важным фотодиссоциативным процессом:



хотя возможен и разрыв связей практически в любом участке цепи с образованием атомов водорода и набора свободных радикалов. Для  $\text{CH}_4$  при  $\lambda = 123,6$  нм процесс (3.9) приблизительно в 6 раз более вероятен, чем образование радикала:



**Таблица 3.3.** Первичные процессы фотодиссоциации некоторых неорганических молекул. (Данные из книги: *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968, где можно найти ссылки на оригинальные работы)

Молекулы	Продукты а	Длина волны б $\lambda$ , нм	Квантовый выход в	Примечания
<i>Гидриды</i>				
H <sub>2</sub> O	H+OH( <sup>2</sup> П)	(1) <242	~1	Наблюдается флуоресценция OH( <sup>2</sup> Σ→ <sup>2</sup> П)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H+OH( <sup>2</sup> Σ)	(2) <135,6	—	Наблюдается флуоресценция OH( <sup>2</sup> Σ→ <sup>2</sup> П)
	H <sub>2</sub> +O( <sup>1</sup> D)	(3) 123,6	φ/(φ <sub>1</sub> +φ <sub>2</sub> ) ~ 0,3	
	2OH( <sup>2</sup> П)	(4)* 253,7		
	OH( <sup>2</sup> П)+ +OH( <sup>2</sup> Σ)	(5) <202,5	—	
H <sub>2</sub> S	H+SH	(6) 200—255	~1	Суммарный φ распада NH <sub>3</sub> равен ~1 при λ = 184,9 нм и низких давлениях. При λ = 147 нм и p = 15 мм рт. ст. φ = 0,45 ± 0,1
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> +H	(7) <217	96% реакций при λ = 184,9 нм	
	NH( <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> )+2H	(8) <155	14% реакций при λ = 123,6 нм	
	NH( <sup>1</sup> П)+H <sub>2</sub>	(9) <129,5		
HN <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> +e <sup>-</sup>	(10) <123	~1	
	N <sub>2</sub> +NH	(11) ~200		
	NH <sub>2</sub> +NH <sub>2</sub>	(12) 199		
HI	H+I	(13) <327	~1	Отношение концентраций атомов I в состояниях <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> и <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> для различных длин волн неизвестно. Аналогичные процессы для HBr, HCl
<i>Оксиды</i>				
O <sub>2</sub>	O( <sup>3</sup> P)+O( <sup>3</sup> P)	(14) ~245,4		Через запрещенный переход в состояние <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> молекулы O <sub>2</sub>
	O( <sup>3</sup> P)+O( <sup>1</sup> D)	(15) <175,9	~1	Через разрешенный переход в состояние <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> области Шумана — Рунге

Молекулы	Продукты <sup>а</sup>	Длина волны <sup>б</sup> λ, нм	Квантовый выход <sup>в</sup>	Примечания
	O( <sup>3</sup> P)+O( <sup>1</sup> S)	(16) <134,2		Предположения сделаны из на- блюдаемого спек- тра. 2O( <sup>1</sup> S) может возникать при λ < <92,3 нм
O <sub>3</sub>	O( <sup>1</sup> D)+O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> ) (17) <310 O( <sup>1</sup> D)+O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) (18) <266 O( <sup>3</sup> P)+O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> ) (19) ~600		~1 — ~1	
SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SO+O (20) <218 SO <sub>2</sub> +O( <sup>3</sup> P) (21) <344 SO+O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> ) (22) <300		—	При λ < 224 нм возможно образо- вание O( <sup>1</sup> D). SO наблюдается при импульсном фото- лизе, но может быть продуктом вторичной реакции
N <sub>2</sub> O NO	N <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+O( <sup>1</sup> D) (23) ~ 180 N+NO (24) N( <sup>4</sup> S)+O( <sup>3</sup> P) (25) 183,2 N( <sup>2</sup> D)+O( <sup>3</sup> P) (26) 123—140 N( <sup>2</sup> P)+O( <sup>3</sup> P) (27) <123 NO++e <sup>-</sup> (28) <134,3		~1 12% при λ = =123,6 нм	
NO <sub>2</sub> NOCl	NO+O( <sup>3</sup> P) (29) <400 NO+O( <sup>1</sup> D) (30) 228,8 NO+Cl (31) <760		~1 при λ = =253,7 нм	
CO <sub>2</sub>	CO( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+O( <sup>1</sup> D) (32) <165 CO( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )+O( <sup>1</sup> S) (33) <127,3 CO( <sup>3</sup> Π)+O( <sup>3</sup> P) (34) <107		~1 при λ = =123,6—150 нм  =1,2±0,1 при λ =123,6 нм	
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O ClO <sub>2</sub>	CO+C <sub>2</sub> O (35) ~300 ClO+Cl (36) 220—850 ClO+O( <sup>3</sup> P) (37) ~375,3 ClO+O( <sup>1</sup> D) (38) —			— — —

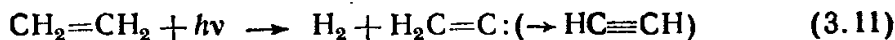
Продолжение табл. 3.3

Молекулы	Продукты <sup>а</sup>	Длина волны <sup>б</sup> λ, нм	Квантовый выход <sup>в</sup>	Примечания
<i>Галогены</i>				
I <sub>2</sub>	I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> ) + I( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> ) (39)	<499	~1	Оптическая диссоциация Индукцированная преддиссоциация. Аналогичные процессы для других галогенов
	2I( <sup>3</sup> P <sub>3/2</sub> ) (40)	<803,7		

<sup>а</sup> Символы термов не приводятся, если частицы образуются в основном электронном состоянии; если возможно образование частиц как в основном, так и в электронно-возбужденном состояниях, то они все приводятся. <sup>б</sup> Обычно приводятся длины волн, при которых процесс энергетически возможен. В тех случаях, когда указан квантовый выход, приводится длина волны, для которой он измерен, либо эта длина волны указывается в колонке «квантовый выход». <sup>в</sup> Или отношение количества данного продукта к сумме продуктов реакции в процентах.

Фотоионизация происходит при более коротких длинах волн (для CH<sub>4</sub> с λ < 96,7 нм).

Полоса поглощения с самой низкой энергией, соответствующая синглет-синглетному переходу (π → π\*), наблюдается в ненасыщенных углеводородах в более длинноволновой области, чем в парафинах. Для этилена и его замещенных максимум поглощения находится около 180 нм, причем сопряжение сдвигает спектр дальше к видимой области: соединение CH<sub>3</sub>(CH=CH)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub> имеет максимум поглощения при λ ~ 476 нм. Для возбужденного состояния, образующегося в результате поглощения, характерны как реакция изомеризации, так и фрагментации. Например, при возбуждении этилена в области длин волн 123,6—184,9 нм происходят процессы



Образование ацетилен в реакции (3.11) через H<sub>2</sub>C=C: идет примерно в 1,5 раза быстрее, чем в прямом процессе (3.13) при λ = 147 нм. Для этой же длины волны вероятности радикальных (3.12, 3.14) и молекулярных (3.11, 3.13) механизмов практически равны, тогда как распад CH<sub>2</sub>CH + H наблюдается реже.

Фрагментация полиенов существенна в газофазном фотолизе при низком давлении, но подавляется в присутствии буфер-

ного газа. По-видимому, разрыв связи происходит уже в основном состоянии колебательно-возбужденной молекулы, куда она попадает в результате интеркомбинационной конверсии из возбужденного синглетного состояния.

Простые ароматические углеводороды не имеют сильного поглощения в ближнем ультрафиолете: для бензола поглощение соответствует запрещенному по симметрии переходу  ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$  и при  $\lambda_{\max} = 256$  нм имеет  $\epsilon_{\max} \sim 160$ . Интенсивная полоса, соответствующая разрешенному переходу, наблюдается на более коротких длинах волн (в бензоле этот переход  ${}^1E_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$  происходит при  $\lambda \sim 180$  нм). Поглощение в следующей, более длинноволновой полосе приводит в основном к излучению света (гл. 4) или к реакциям возбужденных частиц (гл. 6), и квантовый выход фотодиссоциации очень мал. Однако при  $\lambda = 184,9$  нм в газовой фазе квантовый выход распада бензола близок к единице, и при этом образуются полимерное вещество, углерод и следы летучих продуктов.

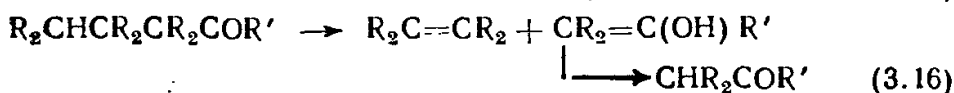
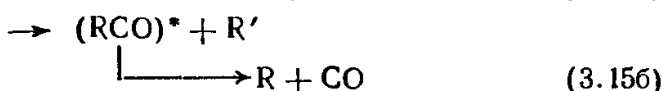
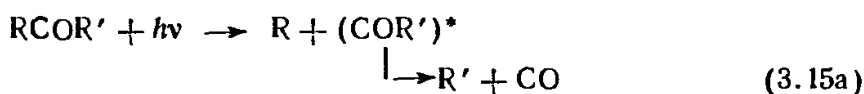
### 3.6.2. Соединения, содержащие карбонильную группу

Фотохимические данные, полученные для соединений, содержащих карбонильную группу  $C=O$ , обширнее, чем любого другого класса органических соединений. Для краткости мы в основном ограничимся рассмотрением фотохимии альдегидов и кетонов, так как для карбоновых кислот, ангидридов кислот, сложных эфиров и даже амидов имеют место аналогичные реакции фотодиссоциации.

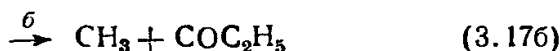
Для карбонилсодержащих соединений первая полоса поглощения соответствует запрещенному переходу  $n \rightarrow \pi^*$ . Максимум этой полосы лежит около 290 нм для алифатических альдегидов (см. рис. 3.4), а для кетонов смещен в сторону коротких длин волн ( $\sim 280$  нм); введение ароматических заместителей сдвигает полосу поглощения в длинноволновую область ( $\lambda_{\max} \sim 340$  нм в бензофеноне). В более коротковолновой области расположены полосы поглощения кислот, ангидридов кислот и сложных эфиров ( $< 250$  нм) и амидов ( $< 260$  нм). Разрешенные переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$  обеспечивают интенсивное поглощение в коротковолновой области (около 180 и 160 нм для альдегидов).

Норриш с сотрудниками впервые провели систематическое исследование фотохимии альдегидов и кетонов, и по этой причине некоторые возможные в этом случае каналы реакций обычно называют его именем (впервые такое описание было дано Норришем и Бемфордом в 1937 г. (см. работу: Nature, 140, 195 (1937))).

Важные *диссоциативные* первичные фотохимические процессы в кетонах представлены реакциями



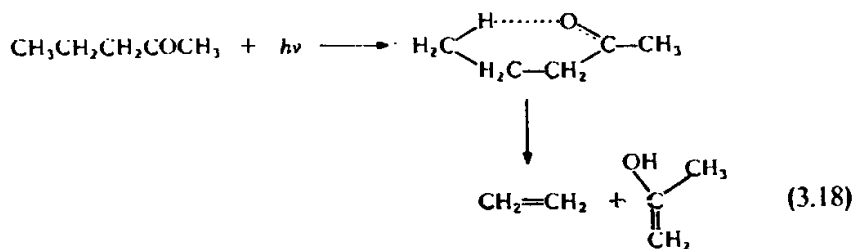
Процессы, приводящие к образованию радикалов (3.15), известны как тип I по Норришу, тогда как внутримолекулярное расщепление связи С—С в  $\alpha,\beta$ -положении по отношению к карбонильной группе (3.16) называют процессом типа II по Норришу. Относительные вклады каналов в процесс фотолиза по типу I зависят от длины волны излучения. Например, при фотолизе бутан-2-она



отношение каналов *a* и *b* изменяется от 40:1 при  $\lambda=313$  нм до 2,4:1 при  $\lambda=253,7$  нм.

Возможно существование некоторого теплового равновесия «горячих» ацильных радикалов, но при уменьшении длины волны фотолизирующего излучения становится все более вероятным почти мгновенный распад на алкильный радикал и монооксид углерода.

Уже точно установлено, что фотолиз кетонов по типу II идет через образование шестичленного цикла. Например, для пентан-2-она этот процесс можно представить схемой



Образующийся таким образом *енол* затем таутомеризуется в пропанон.

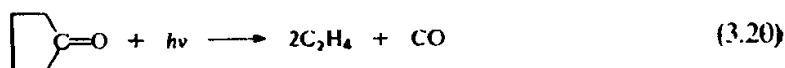
Фотодиссоциация альдегидов осуществляется по типу I, а где возможно, и по типу II. Происходит также реакция

внутримолекулярного элиминирования, ненаблюдаемая при фотоллизе кетонов:



Для простых алифатических альдегидов отношение квантового выхода реакции (3.19) к квантовому выходу распада по типу I постоянно при фиксированной длине волны, но меняется с  $\lambda$  следующим образом: 0,05 при  $\lambda=313$  нм, 0,34 при  $\lambda=280,4$  нм, 0,95 при  $\lambda=265,4$  нм и 1,22 при  $\lambda=253,7$  нм.

Разложение циклических кетонов под действием света, по видимому, проходит через образование бирадикала в первичной стадии. Например, циклопентанон в газовой фазе фотодиссоциирует по трем каналам:



Образование этих продуктов можно объяснить первичным формированием бирадикала  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot$ . Видимо, этилен получается прямо из  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$  (образующегося из первичного бирадикала отрывом CO), а не в результате распада «горячей» молекулы циклобутана после закрытия кольца. Однако колебательно-возбужденные молекулы играют существенную роль в газофазном фотоллизе.

### 3.7. Фотохимия в растворах

Большая часть изложенного до сих пор материала касалась газофазной фотохимии. Теперь же целесообразно выяснить различия фотохимических процессов в газе и конденсированном состоянии (особенно в растворах).

Как сам процесс поглощения, так и пути релаксации возбуждения существенно изменяются при переходе из газа в жидкое состояние. Мы рассмотрим последовательно спектроскопию и первичные процессы.

Влияние полярности растворителя на различные типы электронных переходов уже упоминалось в разд. 3.5. Энергия молекул может быть уменьшена в процессе сольватации, и этот эффект зависит как от природы электронного состояния, так и от типа жидкой фазы или растворителя. Интенсивность поглощения, особенно в случае запрещенных переходов, может изменяться при возмущениях, вносимых молекулами растворителя.

Столкновительное уширение и отсутствие хорошо разделенных вращательных уровней в жидкой фазе могут затруднять наблюдение преддиссоциации даже в случае простой молекулы, что заставляет использовать косвенные методы, например наблюдение за длиной волны, соответствующей началу преддиссоциации, которая может различаться в случае газа и жидкой фазы. Таким образом, при переходе от газа к раствору могут изменяться как длина волны излучения, вызывающего фотохимические процессы, так и относительный вклад фотохимического процесса по сравнению с другими конкурирующими процессами.

Некоторые различия видны и в путях релаксации электронно-возбужденных частиц, образующихся при поглощении излучения молекулами в растворе. Во-первых, высокая скорость молекулярных столкновений в конденсированных фазах существенно увеличивает вероятность физического тушения электронно- или колебательно-возбужденных частиц по сравнению с газовой фазой, и соответственно квантовые эффективности первичных процессов в растворе могут быть малы. Во-вторых, может происходить также химическое тушение возбужденных частиц, т. е. их удаление через химическую реакцию. Высокая концентрация молекул растворителя может сделать этот процесс конкурентным с фрагментацией или любым релаксационным процессом. (Реакции возбужденных частиц обсуждаются в гл. 6.) В-третьих, фрагменты, образующиеся при диссоциации, медленно реагируют с растворителем, и этот *многостадийный* процесс в практических целях можно рассматривать как первичный. Такого типа процесс особенно характерен для свободного радикала, образующегося в водородсодержащих растворителях: гидрирование не позволяет ему появиться в *свободном* виде. (Хотя, естественно, растворенный радикал образуется в результате реакции.) Так, при фотолизе раствора  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$  образуются  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$  — основные продукты распада по типу I. Полный выход процесса довольно низок, хотя квантовый выход для распада по типу I возрастает с температурой и достигает 0,3 при  $96^\circ\text{C}$ . Ни  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , ни  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCOC}_3\text{H}_7$  не наблюдаются при фотолизе в растворе, так как  $\text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$  образуются только в результате отрыва атома водорода.

Очень важным отличием фотохимических закономерностей в газовой фазе и растворе является наличие в последнем *клеточного эффекта*. В жидкой фазе частицы сталкиваются лишь с ближайшими молекулами, заключенными в «клетку» из молекул растворителя. Это препятствует разделению столкнувшихся молекул в результате диффузии, и они испытывают несколько общих столкновений, прежде чем покинут сферу взаимного

влияния. Скорости химических реакций могут значительно изменяться при наличии этого эффекта. В частности, рекомбинация радикалов может происходить при каждом их соударении, поскольку избыток колебательной энергии вновь образованной связи снимается в соударениях с молекулами растворителя. Поэтому часто наблюдается «первичная» (геминальная) рекомбинация радикалов, образующихся при диссоциации электронно-возбужденных молекул. Такая рекомбинация происходит за время меньше  $10^{-11}$  с с момента генерации радикалов, прежде чем они разойдутся на превышающее молекулярный диаметр расстояние. Геминальная рекомбинация радикалов внутри клетки растворителя приводит к существенному уменьшению эффективного квантового выхода диссоциации, поскольку регенерация исходного вещества при первичной радикальной рекомбинации происходит намного быстрее, чем уход радикалов из клетки растворителя. Величина этого эффекта зависит от кинетической энергии образующихся при фотолизе фрагментов, а также от вязкости растворителя. Имеющие достаточную энергию фрагменты могут выйти из клетки. Действительно, в ряде случаев при фотолизе растворов эффективный квантовый выход растет с уменьшением длины волны излучения.

С клеточным эффектом связано также интереснейшее явление химической поляризации ядер (ХПЯ), проявляющейся в аномальных интенсивностях поглощения и испускания в ЯМР-исследованиях продуктов фотохимических реакций. При этом два радикала, образованные фотолитически, при рекомбинации дают молекулу с первоначально неравновесным распределением ядерных спиновых состояний, что может приводить к необычно интенсивным сигналам ЯМР. Стандартный спектр появляется вновь в течение нескольких секунд с момента отключения фотолитизирующего излучения. Поскольку электронные спины рекомбинирующих радикалов должны быть антипараллельными (т. е. результирующий продукт образуется в основном синглетном состоянии), изменение поляризации спина при взаимодействии в клетке растворителя сопровождается изменением ядерного спина, что приводит к эффекту ХПЯ. С помощью этого эффекта можно различать продукты, образованные как внутри клетки растворителя, так и после выхода нерекombинирующих радикалов в объем, а также исследовать спиновую мультиплетность радикальных пар. Метод ХПЯ позволяет исследовать радикальные фотохимические реакции. Следует отметить также связанный с ХПЯ эффект химически индуцированной динамической поляризации электронного спина, который возникает в результате различных скоростей интеркомбинационной конверсии возбужденного состояния в подуровни триплетного состояния. При этом наблюдаются спек-

ры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), из которых можно получить информацию об энергетике и релаксации триплетных состояний.

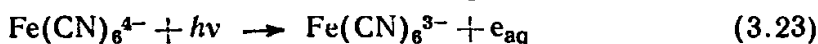
### 3.8. Фотохимия заряженных частиц

Следующей особенностью фотохимии в растворах, в частности водных, является наличие заряженных частиц. «Первичные» фотохимические реакции с участием ионов в растворе несколько отличаются от фотодиссоциации нейтральных молекул, так как часто включают окислительно-восстановительные стадии.

Окраска ионов переходных металлов — результат запрещенных по симметрии оптических переходов электронов на атом металла; наличие запрета приводит к относительно слабым поглощениям (например, поглощение, вызывающее синий цвет свободного иона  $\text{Cu}^{2+}$ , имеет  $\epsilon_{\text{max}} \sim 10$  при  $\lambda = 810$  нм). Однако многие ионы имеют *интенсивное* поглощение ( $\epsilon_{\text{max}} \sim 10^4$ ) в УФ-области (обычно, но не всегда, в области длин волн 200—250 нм). Эти полосы поглощения соответствуют переходам *с переносом заряда*, когда электрон переносится либо с одного иона на другой, либо с иона на молекулу растворителя. Темный цвет хелатных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  в отличие от светло-голубой окраски гидратированного  $\text{Cu}^{2+}$  объясняется как раз поглощением хвостовой части такого спектра переноса заряда, лежащего главным образом в ультрафиолете.

Ионизирующее излучение может отрывать электрон от молекулы воды (процесс *радиолиза*), и сравнение восстанавливающих частиц, полученных радиолизом и фотолизом водных растворов ионов, позволяет сделать вывод, что эти частицы — гидратированные электроны. При импульсном фотолизе (см. гл. 7) водных ионных растворов наблюдается неустойчивое поглощение около 700 нм, аналогичное наблюдаемому при импульсном радиолизе чистой воды. Идентичны также часто и скорости реакции частиц, полученных двумя путями. Более того, оптические спектры и спектры ЭПР ионных частиц и сольватированных электронов, полученных при УФ-облучении и при радиолизе замороженных водных растворов, полностью идентичны. Поэтому, вероятно, можно ожидать, что гидратация электрона делает его отрыв возможным при энергиях, много меньших, чем необходимо для фотоионизации в газовой фазе. Сделанные оценки показали, что квантовые выходы образования гидратированных электронов при фотолизе могут быть относительно высоки. Например, при фотолизе ионов га-

логенов ( $I^-$ ,  $\lambda = 253,7$  нм;  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $\lambda = 184,9$  нм) квантовый выход составляет 0,3—0,5. Квантовый выход процесса



даже приближается к единице ( $\lambda = 200—260$  нм), но интересно, что квантовый выход ( $\lambda = 253,7$  нм) реакции



меньше чем 0,1.

Фотохимический процесс с участием гидратированного электрона можно записать следующим образом:



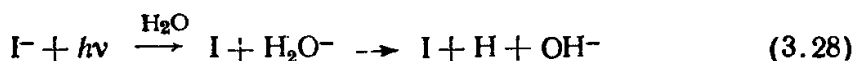
Гидратированный электрон может затем спонтанно диссоциировать:



или, что бывает часто, в кислотном растворе вступает в реакцию:

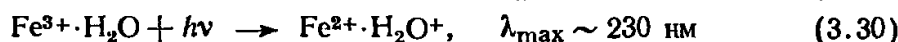
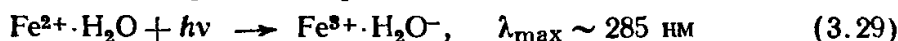


В обоих случаях образуется атомарный водород, который может инициировать вторичные радикальные реакции. Например, при фотохимическом распаде иона  $I^-$  наблюдается зависимость от рН, связанная с цепным механизмом реакции:



При этом низкий *общий* выход реакции объясняется рекомбинацией атомов H и I в клетке растворителя.

В случае катионов перенос заряда может происходить как на молекулу растворителя, так и с нее. Так, полосы поглощения, связанные с этими двумя типами переноса заряда<sup>1</sup>, наблюдаются для растворов, содержащих железо:

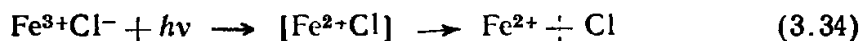


Есть основания предполагать, что самое длинноволновое поглощение обычно соответствует направлению наиболее легко протекающей реакции окисления — восстановления. Подобно реакциям (3.26) и (3.27), для реакций  $H_2O^+$  можно записать



<sup>1</sup> Хотя уравнения записаны для полного переноса электрона, они могут быть также использованы в случае частичного переноса заряда.

Для систем, содержащих комплексы из ионов противоположных знаков, может оказаться энергетически выгодным перенос заряда от одного иона (обычно катиона) к другому. Максимум поглощения в спектре такого перехода обычно лежит в более длинноволновой области, чем максимум для простых катионов (т. е. для комплекса  $\text{Fe}^{3+}\text{CNS}^-$   $\lambda_{\text{max}} \sim 460$  нм, а при переносе заряда от воды к  $\text{Fe}^{3+}$   $\lambda_{\text{max}} \sim 230$  нм). Вот наиболее типичные процессы с участием комплексов:



Образование атома в реакции (3.34) было доказано фотоиницированием радикального механизма полимеризации винила в системе хлорида железа(III); было также показано, что фотохимическое окисление может быть инициировано реакцией (3.35) с последующим отрывом водорода:



Процессы переноса заряда протекают и в двух соединениях,  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , которые часто используются как *химические актинометры* (см. гл. 7). В  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$  перенос заряда от  $\text{UO}_2^{2+}$  к  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  приводит к распаду  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; в  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  основным процессом является восстановление иона  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 3.9. Многоквантовая диссоциация и ионизация

Идея многоквантовых процессов на первый взгляд кажется противоречащей основам квантовой теории. Эйнштейн показал, что наблюдающийся фотоэлектрический эффект согласуется с представлением об излучении как о потоке фотонов, чья энергия определена частотой или длиной волны; интенсивность излучения измеряется числом фотонов (в единицу времени), но не влияет на энергию каждого отдельного фотона. Подобные рассуждения применимы и к фотохимическим изменениям. Приведенный в разд. 1.2 закон Штарка — Эйнштейна служил следующим подтверждением идей квантования. Только один фотон необходимо поглотить частице, чтобы вызвать ее различные фотохимические превращения. Следовательно, фотоны с энергией меньшей, чем необходимо для какого-то определенного превращения, например диссоциации, не могут быть эффективны, как бы ни была высока их интенсивность. Очевидно, что если частота излучения не соответствует разнице между двумя энергетическими уровнями молекулы или атома, то поглощение и, следовательно, реакция не могут произойти. Однако в последнее время выполнено большое число экспериментов,

в которых одна частица поглощает *более чем один* фотон. Многоквантовое возбуждение является *нелинейным* процессом, возможным лишь при высоких интенсивностях света. Появление лазеров (см. разд. 5.7 и 7.2) сделало реальным проведение многоквантовых экспериментов. Конечно, законы квантования на самом деле не отвергаются, но имеет место модификация первоначальных представлений с целью описания возникшей ситуации, когда поток фотонов очень велик, так что несколько фотонов могут поглощаться данной частицей.

Для многоквантового возбуждения возможны два различных механизма. Проиллюстрируем их действие сначала для случая двухфотонного возбуждения, а затем обобщим для многоквантового случая. Первый механизм заключается в *последовательном* ступенчатом поглощении двух фотонов через реальное промежуточное состояние поглощающих частиц. Оно заселяется при поглощении первого фотона и является старто-

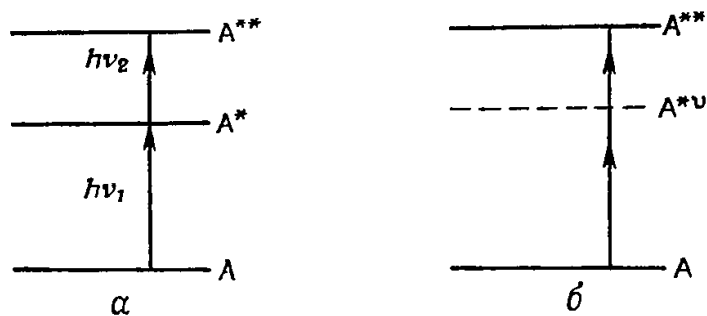


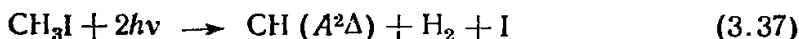
Рис. 3.6. Резонансное (а) и нерезонансное (б) двухфотонное поглощение.

вой точкой для поглощения второго фотона, как показано на рис. 3.6, а. Реальное промежуточное состояние  $A^*$  имеет определенное время жизни, обычно от  $10^{-4}$  до  $10^{-9}$  с. Вся последовательность процессов в случае первого механизма называется *резонансным двухступенчатым возбуждением*. Второй механизм возбуждения — так называемое *нерезонансное двухфотонное возбуждение*, в котором не участвует никакое реальное промежуточное состояние. При взаимодействии первого фотона с молекулой  $A$  происходит возбуждение *виртуального* состояния  $A^{*v}$  (рис. 3.6, б). Второй фотон может быть поглощен, только если он появляется во время поглощения первого (что равносильно одному периоду электромагнитного излучения, или  $10^{-15}$  с). Поэтому такой процесс часто называют *одновременным* двухфотонным поглощением в отличие от последовательного ступенчатого поглощения. Теперь ясно, почему для достижения двухфотонного возбуждения необходимы высокие интенсивности. Для двухступенчатого процесса возбуждения

требуется, чтобы вторая стадия произошла за время меньшее, чем время релаксации (за счет столкновений, внутренней конверсии и излучения) частиц из промежуточного состояния  $A^*$ , тогда как в случае нерезонансного двухфотонного процесса два фотона должны поглощаться один за другим в интервале  $10^{-15}$  с. Первый процесс имеет более высокую вероятность, чем второй, хотя эти два отдельных механизма совпадают, если в приближении нерезонансного процесса энергия фотона возбуждающего излучения соответствует реальному промежуточному состоянию.

Важной особенностью многоквантовых механизмов возбуждения является возможность использования суммарной энергии нескольких фотонов, хотя для каждого отдельного фотона энергия квантована в соответствии с соотношением Планка. Оптическое поглощение теперь уже зависит от интенсивности падающего излучения, т. е. закон Ламберта — Бера (разд. 2.4) не выполняется. Такое поведение наиболее понятно для многоквантового процесса возбуждения с участием виртуальных промежуточных уровней. Система, полностью прозрачная при низкой интенсивности облучения, может поглощать излучение той же длины волны, но при высокой интенсивности. Хороший пример поглощения «прозрачным» газом обсуждается в разд. 5.5: флуоресценция в парах цезия возбуждается интенсивным излучением, частота которого не соответствует ни одному из однофотонных переходов.

Многоквантовое возбуждение в УФ-области представляет фотохимику ряд интересных возможностей. Так, могут быть заселены недоступные в обычных условиях возбужденные состояния. Например, при поглощении может быть осуществлено двухэлектронное возбуждение, как и возбуждение состояний той же четности, что и основное (здесь работают правила отбора  $g \leftrightarrow g$  и  $u \leftrightarrow u$ , противоположные правилам для однофотонного поглощения; см. разд. 2.6). Особый интерес представляет возможность проведения высокоэнергетических фотохимических процессов, требующих обычно излучения с  $\lambda < 190$  нм. Эта область относится уже к вакуумному ультрафиолету, поглощаемому воздухом, и проведение соответствующих экспериментов осложняется необходимостью использования вакуумной техники. Возникает также проблема возрастания поглощения материалов, используемых для оптических окон (использование кварца, например, ограничено областью  $\lambda \approx 165$  нм; см. примечание на с. 179). Эти проблемы устраняются проведением многоквантового возбуждения излучением с длиной волны в «удобном» УФ-диапазоне. Типичным примером такого эксперимента является двухфотонная диссоциация  $\text{CH}_3\text{I}$  при воздействии излучения с  $\lambda = 193$  нм:



Здесь образуются электронно-возбужденные радикалы СН. Обычная УФ-диссоциация  $\text{CH}_3\text{I}$  дает фрагменты  $\text{CH}_3 + \text{I}$ , а соответствующие двухфотонному возбуждению однофотонные эксперименты требуют использования труднодоступной длины волны излучения ( $\approx 86$  нм).

Многоквантовая ионизация (МКИ) легко достигается с использованием лазерного УФ-излучения. Процесс называется *резонансно-усиленной* многоквантовой ионизацией, если в него вовлечены резонансные промежуточные состояния. Для однофотонной фотоионизации большинства частиц требуется использование длин волн излучения короче, чем пропускаемые материалами оптических волн, как указывалось в конце разд. 3.2. Использование двух- и многоквантового возбуждения позволяет осуществлять ионизацию для резко возрастающего набора частиц. Поскольку надежно детектируются очень низкие концентрации образовавшихся ионов, МКИ играет важную роль в спектроскопических исследованиях. Кроме того, велико значение МКИ и в масс-спектрометрии. Экспериментальные методики, объединяющие фотоионизацию и масс-спектрометрию с селективным возбуждением, давно ценились за специфичность, с которой отдельные частицы или конкретные квантовые состояния могут быть ионизованы. Использование лазерной МКИ, обеспечивающей более высокую эффективность ионизации и относительную простоту оборудования, существенно расширяет область применения этого метода.

Многоквантовые эффекты под действием ультрафиолетового или видимого лазерного излучения часто аналогичны наблюдаемым при однофотонном возбуждении соответствующим коротковолновым излучением. Однако инфракрасное многоквантовое возбуждение приводит к явлениям, которые было бы невозможно исследовать без использования лазеров. Вскоре после создания  $\text{CO}_2$ -лазера (разд. 5.7) были проведены эксперименты по наблюдению химических превращений, индуцированных ИК-фотонами высокой интенсивности. Оказалось, что *колебательная фотохимия*, по крайней мере многоатомных молекул, — это очень широкая область. Хотя в большинстве случаев для достижения энергии разрыва связи требуется поглощение 10—40 ИК-фотонов, при воздействии на молекулу с сильной колебательной полосой поглощения мощного импульсного лазерного излучения легко происходит фотофрагментация. Например, молекула  $\text{SF}_6$  диссоциирует при воздействии  $\text{CO}_2$ -лазера с  $\lambda = 10,6$  мкм



совпадающей с полосой  $\nu_3$ , хотя энергия связи  $\text{SF}_5\text{—F}$  со-

ставляет 348 кДж/моль, что более чем в 30 раз больше энергии фотона.

Одна из моделей инфракрасной многоквантовой диссоциации (ИКМКД) вводит три стадии процесса в зависимости от энергии возбуждения молекулы. На рис. 3.7 представлена схема процесса. На начальных стадиях возбуждения, при низких энергиях, колебательные уровни дискретны (область I). Поглощение первого фотона приводит к возбуждению молекулы с

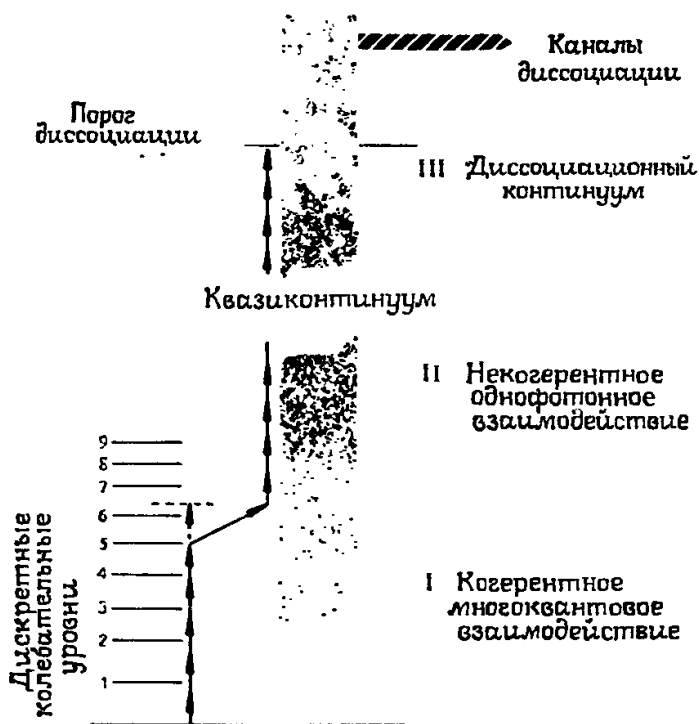


Рис. 3.7. Диаграмма энергетических уровней, соответствующая процессу инфракрасной многоквантовой диссоциации. Когерентное многоквантовое взаимодействие (область I) является одним из способов поглощения в зоне дискретных колебательных уровней. В области квазиконтинуума (II) возможны резонансные поглощения и возбуждение является ступенчатым процессом. Третья область (III) лежит выше порога диссоциации.

уровня  $v=0$  на уровень  $v=1$ . Последующие стадии возбуждения на уровни  $v=2, 3, 4$  и т. д. уже не обязательно будут в резонансе с монохроматическим лазерным излучением вследствие ангармоничности. Однако компенсирующие механизмы (в частности, влияние вращения на энергию молекул или полевое уширение линий мощным лазерным излучением) обеспечивают нерезонансное поглощение в этой области колебательных уровней. В многоатомной молекуле плотность колебательных состояний быстро растет с увеличением энергии, и, начиная с некоторого уровня энергии, они сливаются, образуя квазикон-

тинуум (область II на рис. 3.7). На этой стадии всегда существуют процессы поглощения, резонансные длине волны лазерного излучения, и поэтому возможен ступенчатый переход в область III, лежащую выше порога диссоциации. Затем происходит быстрая рандомизация энергии с последующей мономолекулярной диссоциацией на фрагменты.

Многоквантовое ИК-поглощение дает уникальный способ получения высокой степени внутреннего возбуждения молекул, обеспечивая новые экспериментальные методы для исследования мономолекулярной диссоциации. К тому же при ИКМКД продукты обычно образуются в основном электронном состоянии, что не всегда обеспечивается стандартной однофотонной диссоциацией под действием ультрафиолетового или видимого излучения. Продукты, образующиеся при ИКМКД, схожи с получаемыми при термической диссоциации или пиролизе, однако при этом нет необходимости нагревать весь образец до высоких температур. Этот метод привлек особое внимание теми возможностями, которые можно реализовать в изотопно-селективной химии. Во многих экспериментах показана решающая роль нескольких первых дискретных стадий поглощения во всей схеме возбуждения. Так как изотопный сдвиг в колебательных спектрах может быть относительно велик, то существует возможность селективно диссоциировать частицы, содержащие выбранный изотоп, настроив лазер на соответствующий переход  $v=1 \leftarrow v=0$ . Двухчастотные эксперименты продемонстрировали, что маломощный, но имеющий узкую линию лазер может быть использован для прохождения первых уровней области I, тогда как мощный лазер, частота излучения которого часто несущественна, обеспечивает возбуждение молекулы в области II и последующую диссоциацию. Например, диссоциация  $UF_6$  осуществляется накачкой полосы  $\nu_3$  ( $615 \text{ см}^{-1}$ ) излучением маломощного лазера и использованием более мощного  $CO_2$ -лазера, облучение которым само по себе не приводит к диссоциации. Потенциальные применения лазерных методов разделения изотопов очевидны; они дополняют стандартные методы, представленные в разд. 8.10.

### ЛИТЕРАТУРА

- Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968. гл. 3—5.  
 Окабе Х. Фотохимия малых молекул. Пер. с англ. — М.: Мир, 1982, гл. 2 и 4—7.  
 Simons J. P., Photochemistry and spectroscopy, John Wiley, Chichester and New York, 1971, Chapters 2 and 3.  
 Lawley K. P. (ed.), Photodissociation and photoionization, Adv. Chem. Phys., 60 (whole issue) (1985).  
 Gaydon A. G., Dissociation energies and spectra of diatomic molecules: Chapter IV «Photodissociation», Chapter V «The Birge — Sporer extrapolation»;

- Chapter VI «Predissociation», Chapman and Hall, London, 1953. (Имеется перевод издания 1947 г.:  
*Гейдон А.* Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949.)  
 См. также литературу к разд. 7.6.

## Литература по специальным вопросам

## Разд. 3.5.

- Barltrop J. A., Coyle J. D.*, Principles of photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1978, Chapter 3.  
*Turro N. J.*, Modern molecular photochemistry, Benjamin, Cummings, Menlo Park, CA, 1978, Chapter . (Имеется перевод издания 1965 г.: *Турро Н.* Молекулярная фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967.)  
*Lin S. H.* (ed.), Radiationless transitions, Academic Press, New York, 1980.  
*Freed K. F.* (ed.), Radiationless transitions in molecules, Acc. Chem. Res., 11, 74 (1978).  
*Formosinho S. J.*, Radiationless transitions and photochemical reactivity, Pure Appl. Chem., 58, 1173 (1986).

## Разд. 3.7.: конденсированные фазы

- Rice S. A.*, Diffusion-limited reactions. In: Comprehensive chemical kinetics (eds. C. H., Bamford, C. F. H. Tipper, R. G. Compton), Vol. 25, Elsevier, Amsterdam, 1985.  
*Alwattar A. H., Lumb M. D., Birks J. B.*, Diffusion-controlled rate processes. In: Organic molecular photophysics (ed. J. B. Birks), Vol. 1, John Wiley, Chichester and New York, 1973.  
*Ullman E. F.*, Excited state intermediates in solution photochemistry, Acc. Chem. Res., 1, 353 (1968).  
*Thomas J. K.*, Radiation-induced reactions in organized assemblies, Chem. Rev., 80, 283 (1980).  
*Turro N. J., Cox G. S., Paczkowski M. A.*, Photochemistry in micelles Top. Curr. Chem., 129, 57 (1985).  
*Ramamurthy V., Venkatesan K.*, Photochemical reactions of organic crystals, Chem., Rev., 87, 433 (1987).

## Разд. 3.7: динамическая магнитная поляризация

- Wan J. K. S.*, Theory and applications of chemically-induced magnetic polarization in chemistry, Adv. Photochem., 12, 283 (1980).  
*Wan J. K. S., Elliot A. J.*, Chemically-induced dynamic magnetic polarization in photochemistry, Acc. Chem. Res., 10, 161 (1977).  
*Symons M. C. R., McLauchlan K. A.*, From trapped radicals to transients, Faraday Discuss, Chem. Soc., 78, 7 (1984).  
*Wasielewski M. R., Norris J. R., Bowman M. K.*, Time-domain magnetic resonance studies of short-lived radical pairs in liquid solution, Faraday Discuss, Chem. Soc. 78, 279 (1984).  
*Closs G. L., Miller R. J., Redwine O. R.*, Time-resolved CIDNP: applications to radical and biradical chemistry, Acc. Chem. Res., 18, 196 (1985).

## Разд. 3.8, а также другие вопросы неорганической и металлоорганической фотохимии

- Adamson A. W., Fleischauer P. D.* (eds.), Concepts of inorganic photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1975.

- Lewis F. D.*, Proton-transfer reactions of photogenerated radical ion pairs, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 401 (1986).
- Endicott J. F.*, Photochemical reaction pathways of coordination complexes, *Surv. Prog. Chem.*, **7**, 41 (1976).
- Balzani V., Sabbatini N., Scandola F.*, «Second sphere» photochemistry and photophysics of coordination compounds, *Chem. Rev.*, **86**, 319 (1986).
- Geoffroy G. L., Wrighton D. S.*, Organometallic photochemistry, Academic Press, New York, 1979.

Разд. 3.9: многоквантовая диссоциация и ионизация

- Andrews D. L.*, *Lasers in chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- Индукцируемые лазером химические процессы. Пер. с англ./Под ред. Дж. Стейнфелда. — М.: Мир, 1984.
- Ronn A. V.*, *Laser chemistry*, *Sci. Am.*, **240**(5), 102 (1979).
- Zewail A. H., Letokhov V. S. et al.*, *Laser chemistry*, *Phys. Today*, **33**, November (special issue) 1980: includes Laser selective chemistry — is it possible? (A. H. Zewail), Laser-induced chemical processes (V. S. Letokhov).
- Donovan R. J.*, Ultraviolet multiphoton excitation: formation and kinetic studies of electronically excited atoms and free radicals, *Specialist Periodical Reports, Gas Kinetics*, **4**, 117 (1981).
- Ashfold M. N. R., Hancock G.*, Infrared multiple photon excitation and dissociation: reaction kinetics and radical formation, *Specialist Periodical Reports, Gas Kinetics*, **4**, 73 (1981).
- King D. S.*, Infrared multiphoton excitation and dissociation, *Adv. Chem. Phys.*, **50**, 105 (1982).
- Jortner J., Levine R. D., Rice S. A.* (eds.), *Photoselective chemistry, Section 1, Multiphoton-induced photochemistry*, *Adv. Chem. Phys.*, **48** (1981).
- Lupo D. W., Quack M.*, I. R. Laser photochemistry, *Chem. Rev.*, **87**, 181 (1987).
- Reisler H., Wittig C.*, Multiphoton ionization of gaseous molecules, *Adv. Chem. Phys.*, **60**, 1, (1985).

Разд. 3.9: разделение изотопов

- Andrews D. L.*, *Lasers in chemistry, Section 5.3*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- Zare R. N.*, Laser separation of isotopes, *Sci. Am.*, **236**(2) 86 (1977).
- McAlpine R. D., Evans D. K.*, Laser isotope separation by the selective multiphoton decomposition process, *Adv. Chem. Phys.*, **60**, 31, (1985).
- Jortner J., Levine R. D., Rice S. A.*, (eds.), *Photoselective chemistry, Section 3, One-photon and two-photon photoselective chemistry*, *Adv. Chem. Phys.*, **48** (1981).

## Глава 4. Процессы излучения (1)

### 4.1. Люминесценция

Испускание излучения возбужденными частицами — один из нескольких путей передачи избыточной энергии (направление 6 на рис. 1.1); явление испускания света электронно-возбужденными частицами в общем случае называется *люминесценцией*. В этой и в последующей главах обсуждаются процессы люминесценции. Мы начнем с рассмотрения простого процесса люминесценции, а затем в гл. 5 будет рассмотрена *сенситивизированная люминесценция*; последний процесс включает межмолекулярный обмен энергией (направление 4 на рис. 1.1) и электронное возбуждение первоначально невозбужденных частиц. Внутримолекулярный обмен энергией, в результате которого возбуждаются различные *состояния* одной и той же *частицы*, обсуждается в настоящей главе.

Процесс люминесценции дает наиболее надежную информацию о природе первичных фотохимических процессов. Излучение конкурирует с другими возможными процессами дезактивации возбужденных частиц (тушение, реакции, разложение и т. д.), и зависимость интенсивности излучения от температуры, концентрации реагентов и т. д. может дать ценную информацию о природе и эффективности этих различных процессов. Например, тушение в результате бимолекулярных столкновений и мономолекулярный процесс потери энергии за счет безызлучательных переходов лучше всего исследовать по их влиянию на интенсивность люминесценции. Помимо чисто фундаментального интереса, процессы люминесценции имеют также значительную ценность для ряда коммерческих и научных приложений; один из примеров такого использования будет дан в разд. 8.11.

Название отдельных видов люминесценции определяется способом возбуждения излучающих частиц. Мы будем рассматривать главным образом процессы радиационного возбуждения. Излучение частиц, возбужденных таким образом, называется *флуоресценцией* или *фосфоресценцией*; их различие обсуждается ниже. Процесс излучения, обусловленный возбуждением в результате химической реакции (с участием нейтральных или заряженных частиц), называется *хемилюминесценцией* и будет кратко обсуждаться в разд. 4.7. Другие способы возбуждения

электронов, которых мы здесь коснемся, включают нагрев (например, в  $\text{NO}_2$  — *пирололюминесценция*), электрическое поле (например, в твердом  $\text{ZnS}$  — *электролюминесценция*), электронный удар в газах (например, в газоразрядных лампах), электронный удар в твердых люминофорах (например, в телевизионной трубке — *катодоллюминесценция*), разрушение кристаллов (например, нитрат уранила — *триболлюминесценция*) или быстрая кристаллизация из раствора (например, бромат стронция — *кристаллолюминесценция*). Хотя в дальнейшем мы коснемся люминесценции молекул, «замороженных» в твердых стеклообразных матрицах, тем не менее мы опустим обсуждение люминесценции твердых тел. Следует отметить, что испускание излучения твердыми телами, в особенности неорганическими соединениями, является очень сложным явлением, но вместе с тем оно имеет и очень большое значение (например, цветное телевидение основано на использовании неорганических люминофоров, обладающих линиями излучения определенной длины волны и интенсивности). Для ознакомления с такими явлениями читатель может обратиться к гл. 5 книги Боуэна «Люминесценция в химии».

Два излучательных процесса, в которых возбуждение излучающих частиц достигается путем поглощения света (речь идет о флуоресценции и фосфоресценции), различались вначале по тому, имели ли они или нет заметное «послесвечение». Так, если процесс излучения продолжался и после того как возбуждающее излучение прекрывалось, то излучающие частицы назывались фосфоресцирующими; если же излучение прекращалось одновременно с перекрытием возбуждающего пучка, то явление называлось флуоресценцией. Существенное значение в этом определении имеет понятие одновременности, поскольку наблюдение послесвечения, очевидно, зависит не только от истинной скорости радиационного распада (определение излучательного времени жизни будет дано в разд. 4.2), но и от аппаратуры, используемой для его наблюдения. Для наблюдения короткоживущей люминесценции была разработана различная аппаратура, и с начала 30-х годов стали считать, что люминесценцию с временем жизни, меньшим  $10^{-4}$  с, следует считать короткоживущей и потому называть флуоресценцией. В 1935 г. Яблоцкий предложил интерпретацию фосфоресценции как излучения с долгоживущих метастабильных электронных уровней, лежащих ниже по энергии, чем уровни, на которые ведется радиационное возбуждение (ср. с разд. 3.5). Несколько исследователей (среди них Льюис, Каша, Теренин) предположили, что долгоживущее метастабильное состояние есть триплетное состояние, и, как мы увидим в разд. 4.4, сейчас существуют явные экспериментальные доказательства справедливости этой гипотезы. Большое

время жизни является прямым следствием запрещенности перехода из возбужденного триплетного состояния в основное синглетное; наличие дипольных переходов электронов между уровнями с  $\Delta S \neq 0$  обусловлено несохранением  $S$  в результате спин-орбитальной связи (ср. с разд. 2.6). Обобщение этой идеи на другие системы (а не только триплет-синглетные переходы), в которых  $\Delta S \neq 0$ , приводит к полезному определению фосфоресценции как *радиационного перехода между состояниями раз-*

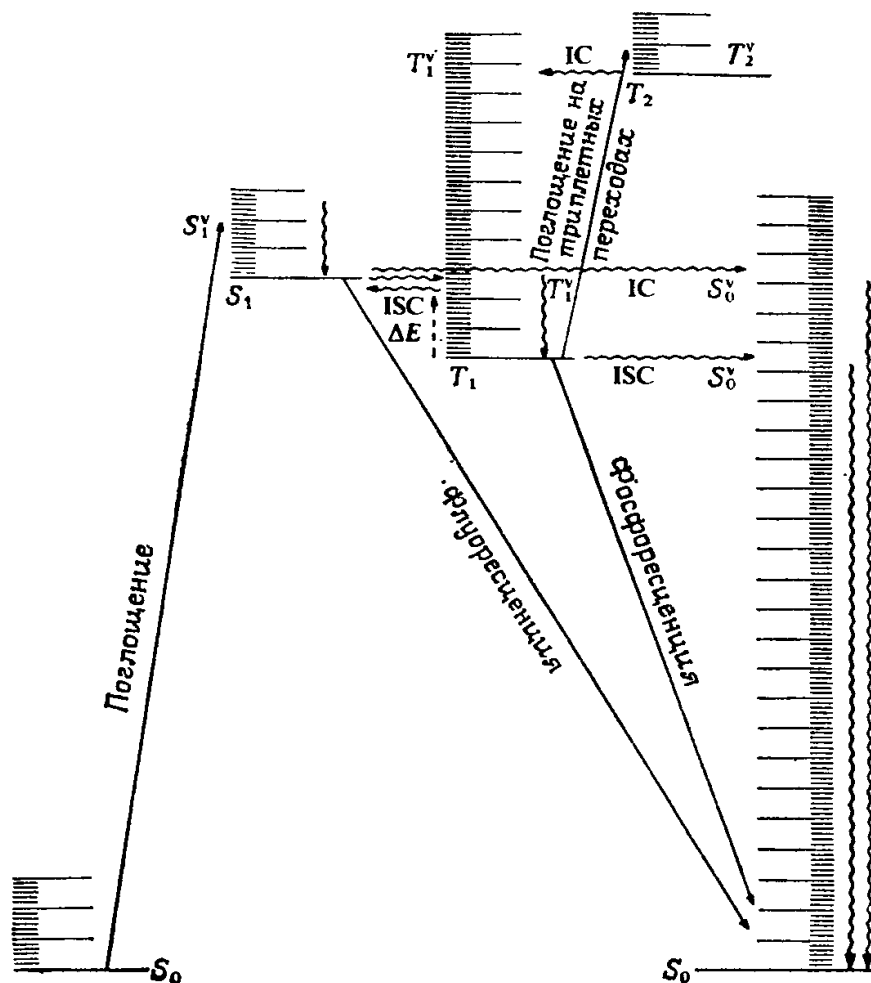


Рис. 4.1. Диаграмма Яблонского, показывающая процессы поглощения, флуоресценции и фосфоресценции.

личной мультиплетности; в таком случае флуоресценция обуславливается радиационными переходами между состояниями одинаковой мультиплетности. На диаграмме Яблонского, представленной на рис. 4.1 (см. также разд. 3.5 и рис. 3.5), показаны процессы флуоресценции и фосфоресценции. Эти определения используются практически всеми фотохимиками-органиками, хотя, может быть, их нужно расширить с тем, чтобы отнести к

разряду фосфоресценции процессы излучения, включающие переходы, запрещенные *любыми* правилами отбора, а не только правилом  $\Delta S=0$ . Так как различия между запрещенными и разрешенными переходами не значительны, то эти определения в некоторой степени страдают отсутствием четкости.

Поглощение излучения на синглет-триплетном переходе мало, поскольку он запрещен в такой же степени, как запрещена фосфоресценция на триплет-синглетном переходе. Следовательно, возбуждение верхнего фосфоресцирующего уровня непосредственно из основного является неэффективным, гораздо чаще фосфоресценция возникает в результате радиационного распада триплетных уровней, заселяемых безызлучательными переходами с синглетных уровней, возбуждаемых поглощением из основного состояния. Диаграмма последовательности событий показана на рис. 4.1. В результате поглощения заселяется уровень  $S_1^v$ ; после быстрой релаксации (по крайней мере в конденсированных средах) по колебательным уровням молекула оказывается на уровне  $S_1^0$ , где она может потерять энергию либо за счет излучения (фосфоресценции), либо в результате безызлучательного перехода на уровень  $T_1^v$  — интеркомбинационной конверсии (ISC), либо в результате безызлучательного перехода на уровень  $S_0^v$  — внутренней конверсии (IC). Возможно, это может показаться странным, что ISC на уровень  $T_1^v$ , являющийся запрещенным по спину согласно правилам отбора для безызлучательных переходов, может эффективно конкурировать с разрешенной по спину флуоресценцией или внутренней конверсией на  $S_0^v$ ; однако фосфоресценция наблюдается во многих случаях, когда можно предположить, что IC  $S_1^v \rightarrow S_0^v$  относительно неэффективна. Для полного понимания процессов фотохимии молекул необходимо знать эффективность (квантовый выход) всех процессов, происходящих в ней. Даже если возбужденные частицы не вступают в химические реакции, не подвержены процессам разложения или тушения, то необходимо уметь определять квантовый выход флуоресценции ( $\varphi_f$ ), фосфоресценции ( $\varphi_p$ ), интеркомбинационной конверсии  $T_1^v \rightarrow S_0^v$  ( $\varphi_{ISC}$ ) и внутренней конверсии  $S_1^v \rightarrow S_0^v$  ( $\varphi_{IC}$ ). Учитывая, что суммарная эффективность всех процессов равна единице, получим

$$\varphi_f + \varphi_p + \varphi_{ISC} + \varphi_{IC} = 1 \quad (4.1)$$

(хотя относительные величины квантовых выходов всех четырех процессов могут зависеть от внешних условий).

#### 4.2. Кинетика и квантовые выходы радиационных процессов

Существенная информация об эффективности излучательных и безызлучательных процессов может быть получена при изуче-

нии зависимости кинетики интенсивности излучения (или квантового выхода) от концентрации излучающих и тушащих частиц. В этом разделе мы сначала ознакомимся с применением стационарных методов исследования тушения флуоресценции (или фосфоресценции), а затем дадим определение излучательного времени жизни люминесцирующего уровня, существенного при нестационарных условиях.

Наблюдаемые эффекты тушения люминесценции являются обычно результатом конкуренции радиационных и бимолекулярных столкновительных процессов дезактивации *электронных* энергетических уровней, поскольку колебательная релаксация протекает настолько быстро (особенно в конденсированной фазе), что излучательные переходы практически всегда начинаются с основного колебательного уровня возбужденного электронного состояния: эти особенности будут предметом нашего обсуждения в следующем разделе. Простейший процесс возбуждения с последующей дезактивацией, не включающий процессов внутримолекулярной безызлучательной релаксации, имеет вид



Решение стационарных уравнений для  $[X^*]$  (т. е. в случае  $d[X^*]/dt=0$ ) приводит к следующему результату:

$$I_{\text{изл}} = A [X^*] = \frac{A I_{\text{погл}}}{A + k_q [M]} \quad (4.5)$$

(заметим, что константа  $A$  является коэффициентом Эйнштейна для скорости спонтанного излучения). Выражение (4.5) может быть преобразовано к виду, известному как *соотношение Штерна — Фольмера*

$$\frac{1}{I_{\text{изл}}} = \frac{1}{I_{\text{погл}}} \left( 1 + \frac{k_q}{A} [M] \right) \quad (4.6)$$

Рис. 4.2 показывает типичную зависимость  $1/I_{\text{изл}}$  от  $[M]$  в случае тушения ионами хлорида флуоресценции водного раствора сульфата хинина. Наклон кривой и ее пересечение с осью ординат могут быть использованы для определения величины  $k_q/A$  даже в случае, когда  $I_{\text{изл}}$  измеряется в произвольных единицах, а  $I_{\text{погл}}$  неизвестно. Таким образом, если коэффициент Эйнштейна  $A$  известен или может быть измерен, то мы можем определить константу скорости тушения. Коэффициент  $A$  может быть выражен через коэффициент  $B$  с использованием закона  $\nu^3$ ,

определяемого формулой (2.1) (сам коэффициент  $B$  может быть определен из измеренного интегрального коэффициента экстинкции для полос поглощения, как это было описано в разд 2.4). При определенных условиях можно непосредственно измерить коэффициент  $A$ , используя данные измерения скорости радиационного распада после мгновенного перекрытия пучка возбуждающего излучения. Как мы увидим позже, время жизни

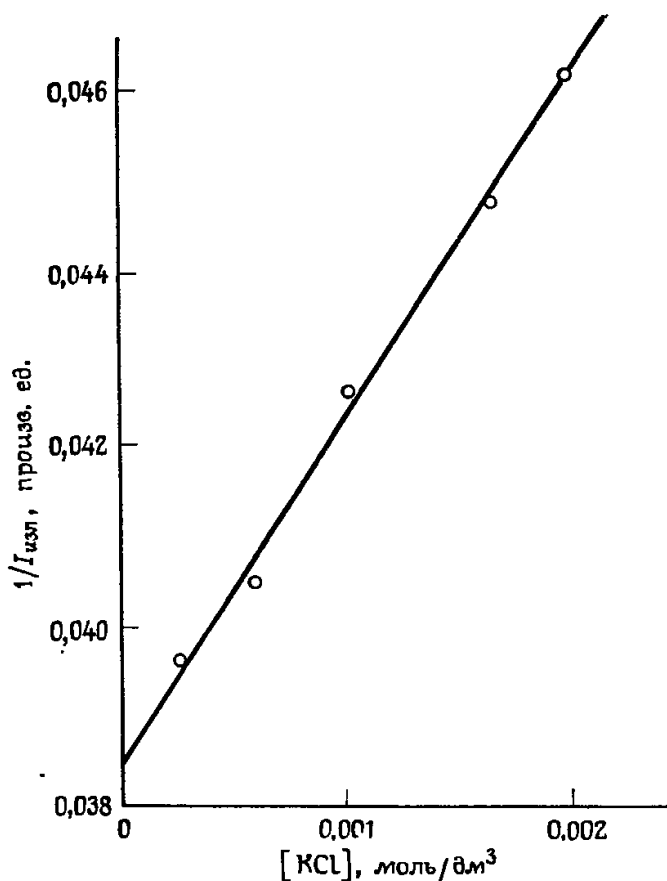


Рис. 4.2. График Штерна — Фольмера для тушения флуоресценции сульфата хинина ионами хлорида. (Усредненные точки из экспериментального практического курса, Лаборатория физической химии, Оксфорд.)

флуоресценции или фосфоресценции может быть короче, чем «естественное» время жизни, поскольку возможны процессы меж- и внутримолекулярной безызлучательной релаксации, поэтому нужно тщательно подходить к интерпретации измерений радиационного распада. (Иногда измеряемое время жизни, как будет показано в разд. 4.6, может быть *больше*, чем естественное радиационное время жизни.)

Константы скорости процесса тушения можно сравнивать с их значениями, получаемыми с помощью теории столкновений в

Таблица 4.1. Сечения тушения флуоресценции NO ( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ).  
(Данные из книги: Окабе Х. Фотохимия малых молекул.  
Пер. с англ. — М.: Мир, 1982, табл. V-6)

Тушащий газ M	$10^{16} \sigma_q^2$ (см <sup>2</sup> /молекула)	$10^{16} \sigma_{\text{столк}}^2$	$\frac{\sigma_q}{\sigma_{\text{столк}}}$
He	1,3	27,9	0,05
Ar	<0,014	36,7	~0
N <sub>2</sub>	0,014	41,2	~0
CO	3,3	40,5	0,08
O <sub>2</sub>	29	38,7	0,75
NO	37	39,8	0,93
CO <sub>2</sub>	68	43,7	1,56

химической кинетике. Согласно этой теории, константа скорости  $k$  определяется выражением

$$k = \sigma^2_{\text{столк}} \left( \frac{8kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (4.7)$$

( $\sigma_{\text{столк}}$  — сечение столкновения, равное  $\pi(r_A + r_B)^2$ , где  $r_A$ ,  $r_B$  — газокинетические радиусы столкновений реагентов, а  $\mu$  — их приведенная масса;  $E_a$  — энергия активации реакции). Для столкновительного тушения  $E_a$  обычно близко к нулю, поэтому одна из возможностей сравнения состоит в том, что из величины  $k_q$  определяют сечение тушения (которое мы теперь будем обозначать  $\sigma_q^2$ ) и сравнивают его с  $\sigma^2_{\text{столк}}$ . В табл. 4.1 представлены некоторые данные, полученные для тушения флуоресценции NO, в сравнении с газокинетическими сечениями. Отношение  $\sigma_q^2/\sigma^2_{\text{столк}}$  соответствует хорошо известному фактору  $P$  теории столкновений (в предположении, что  $E_a=0$ ); результаты показывают, что эффективность тушения растет с увеличением числа атомов в молекуле M (особенно отметим данные для CO<sub>2</sub>, из которых следует, что тушение происходит со скоростью, превышающей скорость столкновений). Даже для M=He необходимо в среднем только около 20 столкновений для полного тушения.

Относительно высокие значения константы скорости процесса тушения могут означать, что в растворе скорость тушения определяется в большей степени скоростью диффузии тушащей и излучающей молекул, чем скоростью столкновений. Приближенное выражение для константы скорости, ограниченной диффузией ( $k_{\text{дифф}}$ ), дается формулой Дебая

$$k_{\text{дифф}} \sim \frac{8RT}{3\eta} \cdot 10^3 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) \quad (4.8)$$

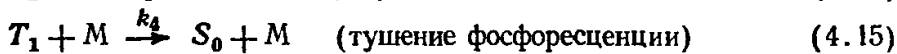
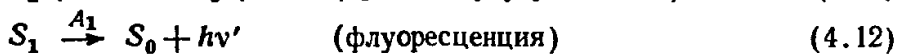
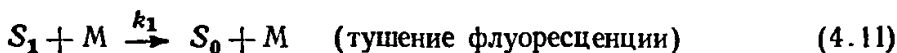
где  $\eta$  — вязкость раствора в Н·с/м<sup>2</sup>, а  $R=8,3$  Дж/(К·моль). Для воды при комнатной температуре  $\eta \sim 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>, так что  $k_{\text{дифф}} \sim 10^{10}$  дм<sup>3</sup>/(моль·с). Результаты для тушения флуоресценции сульфата хинина (рис. 4.2) дают  $k_q/A \sim 100$  дм<sup>3</sup>/моль. В этом случае  $A \sim 4,3 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>, так что скорость тушения  $k_q$  ограничена диффузией. Заметим, что, поскольку  $\eta$  зависит от температуры,  $k_q$  может расти с увеличением температуры, поэтому для процесса становится необходима энергия активации; однако истинное значение энергии  $E_a$  (в смысле энергии, необходимой для протекания реакции при наличии столкновений) может быть по-прежнему равно нулю. Хотя скорость тушения и ограничена диффузией, тем не менее нет необходимости в том, чтобы каждое столкновение молекул приводило к дезактивации. Диффузионный процесс ограничивает скорость, с которой сталкиваются возбужденные частицы и тушитель, но одновременно и увеличивает продолжительность каждой встречи, так что несколько сотен столкновений должно произойти, прежде чем частицы диффундируют друг от друга на значительные расстояния (см. также разд. 3.7).

Кинетика процесса излучения включает стадии возбуждения, излучения и столкновительной дезактивации. Если одновременно происходят процессы внутримолекулярной релаксации энергии, то в знаменатель выражения (4.5) необходимо добавить дополнительные члены первого порядка величины. Следовательно, если  $k_1$  есть константа скорости, описывающая процесс релаксации энергии первого порядка, то модифицированное уравнение (4.5) принимает вид

$$I_{\text{изл}} = \frac{AI_{\text{погл}}}{A + k_1 + k_q [M]} \quad (4.9)$$

В этом случае график Штерна — Фольмера (зависимость  $1/I_{\text{изл}}$  от  $[M]$ ) будет иметь в точке пересечения значение  $(1 + k_1/A)I_{\text{погл}}^{-1}$  и производную  $(k_q[M]/A)I_{\text{погл}}^{-1}$ ; поэтому  $k_q/A$  нельзя определить без измерения  $I_{\text{изл}}$  и  $I_{\text{погл}}$ . Однако необходимо знать только отношение  $I_{\text{изл}}/I_{\text{погл}}$ , а не абсолютные значения интенсивностей. Следует заметить, что если энергетические спектры возбуждения и излучения не идентичны, то необходимо измерять отношение потоков квантов, а не отношение потоков энергии. Отношение  $I_{\text{изл}}/I_{\text{погл}}$  есть квантовый выход  $\phi_1$  процесса люминесценции ( $\phi_f$  — квантовый выход флуоресценции,  $\phi_p$  — квантовый выход фосфоресценции), поэтому значение модифицированной кривой Штерна — Фольмера  $1/\phi_1 - [M]$  в точке пересечения будет определять отношение скоростей радиационных и безызлучательных процессов. Следовательно, в идеальном случае можно определить скорость внутренней и интеркомбинационной конверсии в люминесцирующей системе.

Если частице присущи как флуоресценция, так и фосфоресценция, а фосфоресцирующее состояние  $T_1$  образуется безызлучательным переходом из  $S_1$ , то мы получаем квантовые выходы из приведенной ниже схемы реакций:



Решение стационарных уравнений для  $[S_1]$  и  $[T_1]$  приводит к следующим результатам:

$$\varphi_f = \frac{A'}{A' + k_2 + k_3 + k_1 [M]} \quad (4.18)$$

$$\varphi_p = \frac{A''}{A'} \frac{k_2}{A'' + k_5 + k_4 [M]} \quad (4.19)$$

Таким образом, одновременное измерение  $\varphi_f$  и  $\varphi_p$  в случае, когда бимолекулярным тушением можно пренебречь (или, иначе, экстраполяция к  $[M]=0$ ), дает возможность определить  $(k_2+k_3)$  и  $k_5/k_2$ , если  $A'$  и  $A''$  известны. Прямое измерение скорости процесса (4.13)  $k_2$  можно осуществить в ряде случаев, когда  $k_3 \ll k_2$  (см. с. 96—97); при известном  $k_2$  можно определить и  $k_5$ .

В предыдущем параграфе мы показали, как кинетические данные и измерения квантовых выходов можно использовать для оценки величины вклада тех или иных фотохимических процессов (4.10)—(4.17). Однако особенность стационарных кинетических расчетов состоит в том, что они определяют выражения лишь для отношения констант скорости: например, выражения интенсивностей или квантовых выходов в уравнениях (4.6), (4.9), (4.18) и (4.19) всюду включают отношения констант скорости к коэффициенту  $A$  Эйнштейна для скорости спонтанной эмиссии. Абсолютные значения констант скорости могут быть часто определены из сравнения кинетических данных, полученных в стационарных условиях, с их значениями, полученными в нестационарных условиях. В рассматриваемом нами случае нестационарные измерения часто состоят в измерении времени жизни флуоресценции ( $\tau_f$ ) и фосфоресценции

( $\tau_p$ ). Если процесс описывается кинетическими уравнениями первого порядка, содержащими константу скорости  $k$ , то среднее время жизни  $\tau$  (время, необходимое для того, чтобы концентрация реагентов уменьшилась в  $e=2,7182$  раз по сравнению с их начальной величиной) определяется выражением

$$\tau = 1/k \quad (4.20)$$

Если процесс распада люминесцирующих частиц после окончания импульса возбуждающего излучения является мономолекулярным или процессом псевдопервого порядка, то мы можем определить средние времена жизни для излучения как обратное суммы всех существенных констант скорости первого порядка. Таким образом, для очень простой схемы реакций (4.2) — (4.4)

$$\tau = (A + k_q [M])^{-1} \quad (4.21)$$

Измерения  $\tau$  как функции  $[M]$  и экстраполяция к  $[M]=0$  дадут величину  $A$ ; так как  $A$  в свою очередь можно рассчитать, используя  $B$ , из коэффициентов поглощения, то измеренная величина может быть использована для проверки вычислений (ср. с разд. 4.6). В общем случае, когда  $[M] \neq 0$ , наблюдаемое время жизни короче, чем «естественное» радиационное время жизни ( $=1/A$ ). Когда происходит внутримолекулярная релаксация, уравнение стационарной кинетики имеет вид (4.9) и

$$\tau = (A + k_1 + k_q [M])^{-1} \quad (4.22)$$

Если надежная величина коэффициента  $A$  может быть получена из  $B$ , то константа  $k_1$  может быть явно определена из  $\tau$ , и нет необходимости в определении абсолютного квантового выхода. Наиболее широко используемые и цитируемые значения констант для IS и ISC получены фактически из измерений времени жизни.

### 4.3. Флуоресценция

Электронно-возбужденный атом должен терять свою энергию либо путем испускания излучения, либо путем столкновительной релаксации: химическое разложение его невозможно, а безызлучательная релаксация, приводящая к увеличению энергии поступательного движения, крайне маловероятна. Поэтому можно ожидать, что при достаточно низких давлениях флуоресцируют все атомы. Однако многие молекулы либо не флуоресцируют, либо флуоресцируют слабо, даже в том случае, когда не протекают бимолекулярные реакции или физические процессы дезактивации. Можно предложить следующие общие принципы, определяющие, будет ли молекула сильно флуоресцировать. Во-первых, поглощение должно происходить в полосе

с длинами волн достаточно большими, чтобы не происходили процессы химической дезактивации. Ясно, что возбуждение нестабильных состояний очень нежелательно с точки зрения флуоресценции. Более того, во многих молекулах, в которых максимум поглощения соответствует энергии, большей энергии разрыва наименее стабильной связи, флуоресценция не наблюдается. Во-вторых, скорость внутримолекулярного обмена энергией должна быть меньше скорости радиационных процессов. Это означает, что интеркомбинационный переход  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  должен быть медленным (мы уже отмечали выше и будем обсуждать позже в этом разделе низкую эффективность процесса внутренней конверсии  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ ); в разд. 4.5 мы увидим, что ISC обычно является медленным для состояний  $^1(\pi, \pi^*) \rightsquigarrow ^3(\pi, \pi^*)$  по сравнению с состояниями  $(n, \pi^*)$  и что эффективность процесса растет с уменьшением разницы в энергии  $S_1$  и  $T_1$ . Экспериментальные наблюдения флуоресценции находятся в соответствии с этими идеями: простые карбонильные соединения, в которых наиболее длинноволновое поглощение соответствует переходам  $n \rightarrow \pi^*$ , редко флуоресцируют (но часто фосфоресцируют), в то время как ароматические углеводороды (с  $\pi \rightarrow \pi^*$ -поглощением) часто флуоресцируют. Увеличение сопряжения в углеводородах сдвигает первый максимум ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) поглощения в длинноволновую область, и тем самым увеличивается вероятность флуоресценции по сравнению с разложением. Высокая плотность  $\pi$ -электронов в кольцах также, по-видимому, важна для увеличения выхода флуоресценции. Геометрические факторы, такие, как жесткость и плоскостность, также влияют на эффективность флуоресценции. Например, *цис*-стильбен  $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$  не флуоресцирует в обычном растворе, тогда как более жесткие производные 1,2-дифенилциклобутена,

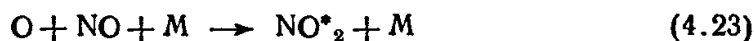
$C_6H_5 - \square - C_6H_5$ , имеют квантовый выход флуоресценции,

приближающийся к единице. Даже *цис*-стильбен становится флуоресцирующим в растворах высокой вязкости. Безызлучательная внутренняя конверсия  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ , дезактивирующая флуоресцирующее состояние  $S_1$ , запрещена в случае жестких или напряженных молекул; объяснение этого эффекта будет дано в разд. 4.5.

Простейшим типом флуоресценции является *резонансная флуоресценция*, когда длина волны испускаемого излучения совпадает с длиной волны возбуждающего излучения. Резонансная флуоресценция наблюдается лишь в газах при низких давлениях и только с атомами или простыми молекулами. Например, в парах  $I_2$  при давлениях около  $10^{-2}$  мм рт. ст. наблюдается резонансная флуоресценция при возбуждении излучением соответ-

ствующей длины волны. Поглощение монохроматического излучения с длиной волны, соответствующей определенным колебательным переходам ( $\nu', 0$ ) в системе  ${}^3\Pi \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$  молекул  $I_2$ , заселяет исключительно уровень  $\nu'$  верхнего состояния и излучение с этого уровня является резонансной флуоресценцией (см. рис. 3.1). Имеют место также переходы с уровня  $\nu'$  на уровни  $\nu''$ , лежащие выше основного, так что наблюдается также резонансное излучение с длиной волны, большей длины волны возбуждающего излучения<sup>1</sup>; эти линии называются *стоксовыми*. (Существенно более слабые *антистоксовы* линии имеют длину волны, меньшую длины волны возбуждающего излучения и являются результатом поглощения из состояния  $\nu'' > 0$  и последующей флуоресценции на более низкие уровни  $\nu''$ : тепловые заселенности уровней  $\nu'' > 0$  малы и поэтому антистоксовы линии слабые.) При возбуждении полихроматическим светом можно возбудить много уровней  $\nu'$  и флуоресцентное излучение будет наблюдаться со всех этих уровней вплоть до порога диссоциации (в  $I_2$  до  $\lambda = 499$  нм).

Безызлучательные переходы могут привести к быстрому опустошению уровней  $\nu'$  вблизи области пересечения потенциальных кривых: такое опустошение уровней — одна из причин того, что резонансная флуоресценция сложных молекул достаточно редка, даже при низких давлениях. Как было отмечено в разд. 3.3, если скорость процессов, связанных с пересечением потенциальных кривых, всего лишь в 10 раз больше скорости радиационных (например, в случае обычной «разрешенной» флуоресценции скорость процессов, связанных с пересечением, порядка  $10^9$  с<sup>-1</sup>), то интенсивность излучения уменьшится приблизительно в 10 раз. Поэтому уменьшение интенсивности излучения является чувствительным тестом процесса преддиссоциации. Этот эффект хорошо иллюстрируется на примере флуоресценции  $NO_2$ . Первичный квантовый выход распада  $NO_2$  резко возрастает, когда длина волны короче той, при которой спектр поглощения становится размытым ( $\lambda < \sim 400$  нм). Квантовый выход флуоресценции  $NO_2$  имеет противоположную тенденцию: он весьма существен для длин волн больше приблизительно 410 нм и незначителен при  $\lambda \leq 390$  нм. Сумма квантовых выходов флуоресценции и диссоциации равна единице во всем диапазоне от 360 до 450 нм. Электронно-возбужденные молекулы  $NO_2$  могут также образовываться химически по реакции



<sup>1</sup> Эти полосы часто рассматриваются как часть резонансного спектра излучения, поскольку соответствуют переходам с первоначально заселенного уровня  $\nu'$ . Однако, строго говоря, частота резонансной линии равна частоте возбуждения.

(см. разд. 4.7); коротковолновая граница хемилюминесценции для реакции (4.23) точно соответствует длине волны, при которой поглощение становится размытым.

Ступенчатая столкновительная релаксация колебательных возбуждений является относительно эффективным процессом, сечения рассеяния для одноквантовой дезактивации лежат в пределах 1—100% от газокинетических сечений для многих тушащих газов. Поэтому резонансная флуоресценция не наблюдается при давлениях, для которых кинетическая частота столкновения существенно превышает скорость спонтанной эмиссии; например, для  $A \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$  наблюдение резонансного излучения ограничивается давлениями ниже 1 мм рт. ст. (или меньше, если  $A < 10^8 \text{ с}^{-1}$ ). Нижние колебательные уровни верхнего электронного состояния заселяются переходами с уровня  $v'$ , заселяемого поглощением, и при умеренных давлениях, при которых излучательные процессы и процессы тушения за счет колебательной релаксации еще конкурируют, излучение будет происходить со всех колебательных уровней верхнего состояния вплоть до  $v'$ . Например, спектр флуоресценции  $\text{NO}_2$  при низких давлениях, хотя его отдельные линии и не разрешаются, по мере возрастания давления в системе все более сдвигается в длинноволновую область.

При высоких давлениях газов, при которых скорость столкновений существенно превышает скорость излучения, колебательная релаксация протекает очень быстро и флуоресценция с уровней  $v' > 0$  не наблюдается. Скорость колебательной релаксации очень велика в растворах, поэтому флуоресценция с колебательно-возбужденных уровней никогда не наблюдается в жидкой фазе. Более того, ни спектр флуоресценции, ни скорость дезактивации не изменяются с изменением длины волны возбуждающего излучения, до тех пор пока оно лежит в пределах полосы поглощения. Переходы  $S_0 \rightarrow S_1$  в органических соединениях часто бывают частично запрещены; поэтому для того чтобы получить достаточное с точки зрения возможности регистрации газофазной флуоресценции поглощение света, требуются высокие давления, которые приводят к колебательной релаксации молекул на уровень  $v' = 0$ . Эта релаксация совместно с безизлучательными потерями энергии у сложных частиц способствует тому, что в сложных органических молекулах эффекты резонансной флуоресценции или излучение с колебательно-возбужденных уровней наблюдаются крайне редко.

Излучение каждой колебательной полосы, так же как и процесс поглощения излучения, происходит в соответствии с принципом Франка — Кондона. Простые двухатомные молекулы часто имеют различные межъядерные расстояния в основном и возбужденном состояниях; рис. 2.3, б иллюстрирует такую си-

туацию для молекул  $O_2$ , где в возбужденном состоянии межъядерное расстояние больше, чем в основном. Поглощение в  $O_2$  почти всегда начинается с уровня  $v''=0$  и, вероятнее всего, заканчивается на уровнях 7—11 возбужденного состояния и имеет  $\lambda_{\max} \sim 185$  нм, тогда как флуоресценция при давлениях, когда колебательная релаксация успевает завершиться, наиболее сильна в полосе (0,14) и имеет  $\lambda \sim 340$  нм. В противоположность этому в случае многих органических молекул наиболее интенсивна (0,0)-полоса и максимум интенсивности в излучении и поглощении соответствует одному и тому же переходу. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что молекула в верхнем и нижнем электронных состояниях имеет сходные размер и форму и, вероятно, система колебательных уровней одинакова в обоих состояниях. На рис. 4.3 показаны спектры излучения и

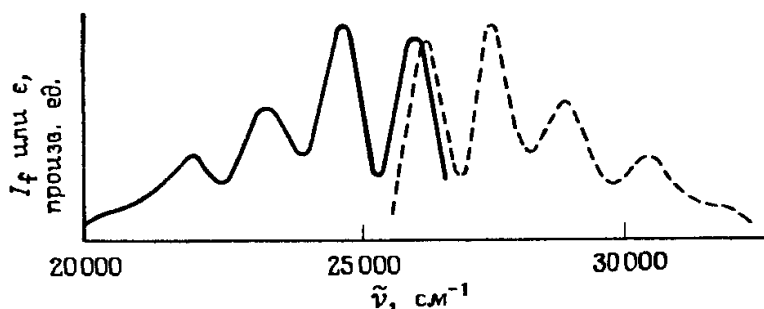


Рис. 4.3. Спектры излучения и поглощения раствора антрацена в бензоле, построенные в частотной шкале, с тем чтобы была видна структура колебательных уровней энергии. Спектры излучения показаны сплошной линией, спектры поглощения — штриховой. (Из книги: Bowen E. J. (ed.), *Luminescence in chemistry*, Van Nostrand, Princeton, NJ, 1968, p. 10.)

поглощения раствора антрацена в бензоле. Два спектра являются практически зеркальным отражением друг друга, если использовать шкалу волновых векторов (т. е. энергии), а не длин волн. Рис. 4.4 показывает систему энергетических уровней верхнего и нижнего состояний: поскольку структура уровней аналогична, (0,1)-полоса излучения будет лежать настолько ниже (0,0)-полосы, насколько (1,0)-полоса поглощения лежит выше ее и т. д. Такие «зеркальные отражения» часто проявляются в спектрах флуоресценции органических веществ; предположение об их существовании иногда оказывается полезным при расшифровке спектров перекрывающихся линий. Независимо от того, появляются ли зеркальные линии или нет, можно сказать, что спектр излучения дает представление о колебательных уровнях основного состояния, а спектр поглощения — о колебательных уровнях возбужденного состояния.

Как видно из рис. 4.3, полосы (0,0) переходов в излучении и поглощении немного разнесены по длинам волн. Рис. 4.5

показывает пример более отчетливого разнесения полос (0,0) переходов диметилнафтеродина в двух растворителях. Указанный сдвиг обусловлен энергетическими потерями за счет взаимодействия с растворителем. Равновесные взаимодействия с растворителем могут зависеть от того, находится ли молекула растворяемого вещества в основном или возбужденном состоянии (это главным образом электрические взаимодействия через дипольный момент молекулы, взаимодействующей с излучением, если ее размеры в обоих состояниях одинаковы; см. разд. 6.2). Хотя частицы не успевают прийти к равновесному взаимодействию в течение процесса поглощения (т. е. за время порядка  $10^{-15}$  с), они успевают сделать это прежде, чем произойдет излучение (т. е. за время порядка  $10^{-8}$  с). Таким образом, энергия «равновесного состояния  $\nu' = 0$ » несколько ниже, чем состояния  $\nu' = 0$ , заселенного поглощением, что и является причиной сдвига (0,0)-полосы. Величина сдвига зависит от дипольного момента возбужденного состояния излучающей частицы, а также от полярности растворителя (ср. с рис. 4.5 для гексана и этанола). Измерение сдвига (0,0)-полосы дает возможность оценить дипольный момент возбужденных частиц. При очень низких температурах сдвиг становится мал, поскольку молекулярное движение «замораживается», то же самое наблюдается и при очень высоких температурах в результате интенсивного движения.

Флуоресценция органических соединений обычно начинается с *низшего возбужденного синглетного* уровня  $S_1$ , даже если изначально были возбуждены и более высокие синглетные уровни (т. е.  $S_2, S_3, \dots, S_n$ ). По-видимому, существует интенсивная внутренняя конверсия с  $S_n$  на  $S_1$  с последующей колебательной релаксацией (возможно, процесс включает безызлучательные синглет-триплетные переходы через промежуточные триплетные состояния). Внутренняя конверсия  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  должна

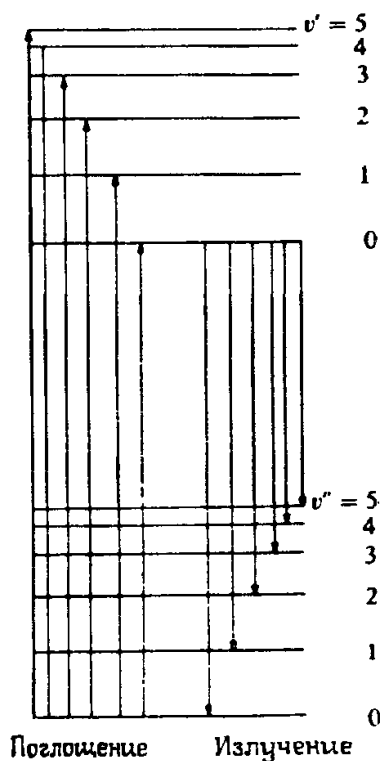


Рис. 4.4. Два электронных состояния с одинаковой структурой колебательных уровней энергии: полосы излучения и поглощения связаны соотношениями зеркальной симметрии относительно друг друга.

быть много медленнее, чем  $S_n \rightsquigarrow S_1$ , так как излучение с уровня  $S_1$  конкурирует с безызлучательными потерями и, что, возможно, более существенно, с запрещенным интеркомбинационным переходом  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ , приводящим к фосфоресценции. Измерения  $\Phi_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$  и  $\Phi_f$  для многих ароматических молекул показывают, что прямая внутренняя конверсия  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  часто неважна. Табл. 4.2 показывает величины  $\Phi_f$  и  $\Phi_{ISC}$  для ряда ароматических углеводородов в растворе этанола.

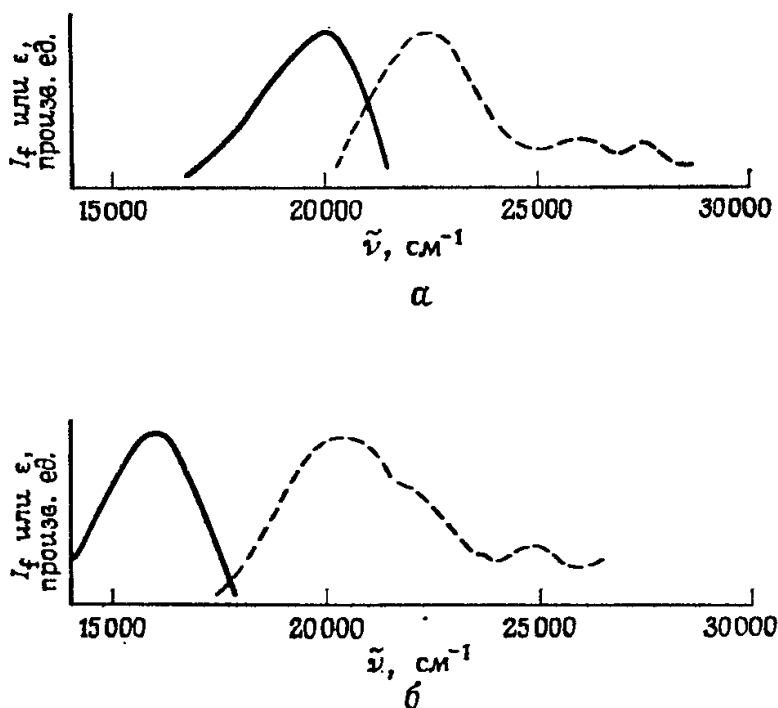


Рис. 4.5. Полосы флуоресценции (сплошная линия) и поглощения (штриховая линия) растворов диметилнафтеродина в гексане (а) и этаноле (б). Наблюдается отчетливое разделение (0,0)-полос (максимумов интенсивности). (Из книги: Bowen E. J. (ed.), Luminescence in chemistry, Van Nostrand, Princeton, NJ, 1968, p. 10.)

В большинстве случаев сумма  $\Phi_f$  и  $\Phi_{ISC}$  близка к единице, так что квантовый выход внутренней конверсии  $\Phi_{IC} = 1 - (\Phi_f + \Phi_{ISC})$  должен быть равен нулю в пределах ошибки эксперимента. Из табл. 4.2 видно, что только бензол и тетрацен (нафтацен) обладают заметной внутренней конверсией. Так как процессы IC являются конкурирующими с радиационными процессами и процессами ISC, то они относительно медленные. Мы увидим в разд. 4.5, что эффективность внутримолекулярных процессов обмена энергией обычно уменьшается с ростом разности энергий между двумя уровнями и, что, возможно, низкая эффективность процесса  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ , в особенности по сравнению с

Таблица 4.2. Квантовые выходы флуоресценции ( $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ) и ISC ( $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ) для некоторых ароматических углеводородов в растворе этанола. (Данные из книги: *Birks J. B. (ed.), Organic molecular photophysics, Vol. 2, Wiley, London, 1975*)

Соединение	$\Phi_f$	$\Phi_{ISC}$	$\Phi_f + \Phi_{ISC}$
Бензол	0,04	0,15	0,19
Нафталин	0,80	0,21	1,01
Флуорен	0,32	0,68	1,00
Антрацен	0,72	0,32	1,02
Тетрацен	0,66	0,16	0,82
Фенантрен	0,85	0,13	0,98
Пирен	0,38	0,65	1,03
Хризен	0,85	0,17	1,03

$S_n \rightsquigarrow S_1$ , отражает наличие достаточно большой разности энергий между  $S_1$  и  $S_0$ .

Тот факт, что флуоресценция происходит только с уровня  $S_1$  и не происходит с более высоких синглетных уровней, является общим правилом в органической фотохимии. Каша сформулировал правило, гласящее, что *излучающий электронный уровень данной мультиплетности является низшим возбужденным уровнем этой мультиплетности*. Исключением из этого правила среди органических соединений является азулен. В этой молекуле щель между состояниями  $S_2 - S_1$  относительно велика, и поэтому обычно интенсивный процесс конверсии  $S_2 \rightsquigarrow S_1$  здесь существенно замедляется и флуоресценция происходит главным образом на переходе  $S_2 \rightarrow S_0 + h\nu$ . Многие тиокетоны ( $R-C-R'$ ) ведут себя аналогично.



Поскольку флуоресценция органических соединений идет преимущественно с низшего колебательного уровня низшего возбужденного синглетного состояния молекулы, часто оказывается, что квантовый выход флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения. Так как

$$I_f = I_{\text{погл}} \Phi_f = I_0 \Phi_f (1 - e^{-\alpha cd}) \quad (4.24)$$

то при очень низких концентрациях, когда  $\alpha cd \ll 1$ :

$$I_f = I_0 \Phi_f \alpha cd \quad (4.25)$$

Таким образом, из независимости  $\Phi_f$  от длины волны возбуждающего излучения следует, что  $I_f$  пропорционально  $\alpha$  для всех длин волн, если, конечно,  $I_0$  не зависит от длины волны. Это означает, что *спектр возбуждения флуоресценции совпадает со спектром поглощения достаточно разбавленных растворов*.

Этот результат лежит в основе *спектрофлуориметрии*. Рис. 4.6 показывает часть спектра поглощения (а) 1,2-бензантрацена в этаноле и спектр возбуждения флуоресценции (б) гораздо более разбавленного раствора. Очевидно, эта техника позволяет получать спектры «поглощения» очень сильно разбавленных растворов (типичные значения концентрации составляют  $10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>); такая высокая чувствительность спектрофлуориметрии делает ее весьма полезным аналитическим инструментом. Необходимо отметить, что структура спектров флуоресценции в конденсированной среде в отличие от спектров возбуждения флуоресценции часто бывает недостаточно специфичной для проведения молекулярной идентификации.

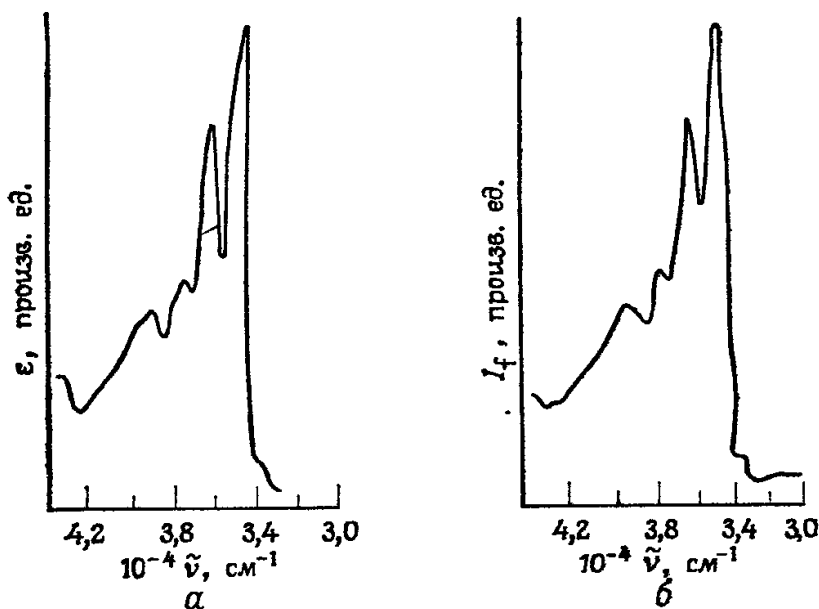


Рис. 4.6. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) растворов 1,2-бензантрацена в этаноле. (Из работы: *Parker C. A., Nature, 182, 1002 (1958).*)

#### 4.4. Фосфоресценция

Пример органических молекул, «замороженных» в жестких стеклообразных матрицах, часто используется для демонстрации послесвечения при облучении светом. Сейчас стало понятно, что фосфоресценция органических молекул является излучением «запрещенных» полос и обычно происходит с триплетных уровней. Поскольку радиационное время жизни таких переходов достаточно велико, столкновительная релаксация триплетных уровней достаточно эффективно конкурирует с радиационными процессами, и поэтому в обычных условиях фосфоресценция не наблюдается до тех пор, пока скорость столкновительной релаксации существенно не подавлена. В твердой среде частицы неспособны диффундировать друг к другу, и поэтому

наблюдается слабая бимолекулярная дезактивация. В ранних исследованиях фосфоресценции использовались растворы красителей в желатине, а затем в борнокислотных стеклах при комнатной температуре. В настоящее время используется более удобная твердая среда: смесь эфира, изопентана и этанола (ЕРА), замороженная при температуре жидкого азота (77 К); в последнее время в качестве твердых матриц стали популярны также тонкие пленки различных пластиков. Для того чтобы избежать маскирования фосфоресценции люминесценцией примесей, необходимо использовать особо чистые растворители.

Хотя первые наблюдения фосфоресценции ограничивались стеклообразными матрицами, вскоре было доказано, что фосфоресценция может наблюдаться и в других фазах. Излучение паров диацетила — хорошо известный пример газофазной фосфоресценции. Жидкие растворы частиц, являющихся фосфоресцентными в низкотемпературных стеклах, также хорошо излучают при повышении температуры, пока безызлучательные переходы с  $T_1$  на  $S_0$  не начинают преобладать. Существенно, конечно, чтобы растворитель не приводил к дезактивации триплетов, поэтому все тушащие примеси должны быть обязательно исключены. Остаточные примеси могут как ослаблять интенсивность излучения, так и уменьшать время жизни люминесценции. Для изучения фосфоресценции при комнатных температурах удобными растворителями являются перфторалканы.

Был получен ряд подтверждений того, что излучающие частицы при фосфоресценции органических молекул находятся в триплетном состоянии. В 1940 г. было обнаружено, что растворы флуоресцеина в борнокислотных стеклах становятся парамагнетиками при интенсивном облучении; сравнительно недавно было показано, что парамагнетизм и фосфоресценция затухают с одинаковой скоростью при выключении облучения. Техника ЭПР позволяет зарегистрировать триплетные частицы. Впервые однозначное детектирование триплетов ( $\Delta M = \pm 1$ ) с помощью ЭПР было выполнено при облучении монокристалла нафталина в дуроле; также наблюдались переходы  $\Delta M = \pm 2$  в облученном нафталине. Концентрация триплетов, измеренная с помощью ЭПР, в твердых растворах некоторых фосфоресцирующих ароматических кетонов после выключения облучения затухает с той же скоростью, что и фосфоресценция.

Дальнейшие доказательства того, что излучающими состояниями в фосфоресценции являются триплеты, были получены из экспериментов с оптическим поглощением, где возбуждались высшие триплеты. Интенсивное облучение борнокислотных стекол, содержащих флуоресцеин, приводит к появлению новых полос поглощения, обусловленных триплет-триплетными пере-

ходами. Импульсный фотолиз (см. гл. 7), в котором образец облучается короткой интенсивной вспышкой света, может использоваться для получения высоких нестационарных концентраций триплетных частиц; кинетическая абсорбционная спектроскопия дает возможность определять временные зависимости процессов возбуждения и распада синглетных и триплетных уровней.

Мы должны теперь дать некоторые объяснения природы запрещенного триплет-синглетного излучения. В разд. 2.6 мы полагали, что электрические дипольные переходы могут иметь место и при  $\Delta S \neq 0$ , если  $S$  не дает хорошего описания системы. Оптические переходы между триплетными и синглетными состояниями могут наблюдаться, если триплет не является чистым, а содержит синглетную составляющую, и наоборот. В органических молекулах «перемешивание» синглетных и триплетных состояний происходит за счет слабого спин-орбитального взаимодействия. Так как спин-орбитальное взаимодействие между состояниями одной и той же конфигурации запрещено, то, например, состояние  $^3(\pi, \pi^*)$  может «перемешиваться» с состояниями  $^1(n, \pi^*)$  и  $^1(\sigma, \pi^*)$  и не может с состоянием  $^1(\pi, \pi^*)$ . Аналогично состояние  $^3(n, \pi^*)$  перемешивается с состоянием  $^1(\pi, \pi^*)$ . Поскольку радиационный переход из состояния  $^1(\pi, \pi^*)$  в основное состояние полностью разрешен, тогда как переход из  $^1(n, \pi^*)$  в общем случае частично запрещен, следовательно, переход  $T(n, \pi^*) \rightarrow S_0$  является более разрешенным, чем  $T(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$ . Таким образом, относительная вероятность триплет-синглетных переходов из состояний  $(n, \pi^*)$  и  $(\pi, \pi^*)$  отличается от той, что наблюдается при синглет-синглетных переходах. Экспериментальные исследования естественных времен жизни флуоресценции находятся в соответствии с этими предсказаниями: в ароматических углеводородах, имеющих нижнее триплетное состояние  $^3(\pi, \pi^*)$ , радиационное время жизни равно приблизительно 1—10 с, в то время как у карбонильных соединений нижним триплетным состоянием является уровень  $^3(n, \pi^*)$ , характерное время жизни которого обычно равно  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  с.

Поглощение, приводящее к прямому заселению возбужденных триплетных состояний из основного синглетного состояния, очень слабое, поскольку переход является запрещенным: десятичные молярные коэффициенты экстинкции могут достигать таких малых значений, как  $10^{-5}$ . Однако в некоторых случаях было доказано, что можно возбудить фосфоресценцию при облучении светом, поглощаемым на переходе  $T_1 \leftarrow S_0$ . Так же как и в случае флуоресценции, между спектрами поглощения и фосфоресценции часто выполняются зеркальные соотношения. Это, следовательно, означает, что в относительно больших

органических молекулах энергетическая структура колебательных уровней практически одинакова во всех трех низших состояниях ( $S_0$ ,  $T_1$  и  $S_1$ ). Сдвиг полосы (0,0) в спектрах поглощения ( $T_1 \leftarrow S_0$ ) и излучения относительно велик ( $500 \text{ см}^{-1}$ ), что является следствием слабых конформационных отличий основного и возбужденного состояний. Поэтому энергии триплетов, рассчитываемые при единственном предположении о максимуме полосы (0,0) в излучении, только частично представляют энергетику спектров поглощения. Хорошие спектры поглощения переходов  $T_1 \leftarrow S_0$  трудно получить с помощью обычной техники, но слабость поглощения дает возможность использовать *спектры возбуждения флуоресценции* для определения спектров поглощения (эта методика называется спектрофосфориметрией; ср. с спектрофлуориметрией в разд. 4.3).

Фосфоресценция, как правило, происходит после заселения уровня  $T_1$  посредством безызлучательного синглет-триплетного перехода с уровня  $S_1$ , который в свою очередь возбуждается в результате поглощения света. Состояние  $T_1$  обычно имеет меньшую энергию, чем состояние  $S_1$ , поэтому долгоживущее излучение (фосфоресценция) является более длинноволновым, чем короткоживущее излучение (флуоресценция). Относительная интенсивность флуоресценции и фосфоресценции зависит от скорости излучения и интеркомбинационной конверсии с  $S_1$ ; абсолютный квантовый выход зависит также от меж- и внутримолекулярных процессов переноса энергии, фосфоресценция конкурирует не только со столкновительным тушением  $T_1$ , но и с интеркомбинационным переходом на  $S_0$ . Разница между общей скоростью образования триплетов из  $S_1$  и скоростью фосфоресценции может быть использована для определения эффективности процесса  $T_1 \rightarrow S_0$  в условиях, когда процессами бимолекулярного тушения можно пренебречь.

#### **4.5. Безызлучательные переходы в сложных молекулах: внутримолекулярный перенос энергии (2)**

Теперь, когда фундаментальные принципы флуоресценции и фосфоресценции уже рассмотрены, обратимся к детальному изучению внутримолекулярного переноса энергии.

Правила отбора для безызлучательного перехода в простых молекулах даны в разд. 3.3 при обсуждении преддиссоциации. Гораздо труднее сформулировать подобные правила для сложных молекул, но по крайней мере правило сохранения спина ( $\Delta S=0$ ) по-прежнему остается в силе. Как и при излучательных процессах, переходы с  $\Delta S \neq 0$  появляются в результате спин-орбитального взаимодействия в молекуле, а вероятности интеркомбинационных переходов подчиняются той же схеме,

что обсуждалась в предыдущем разделе для излучательных переходов. Основываясь на этой идее, Эль-Саид предложил следующие «правила» для запрещенной по спине внутримолекулярной передачи энергии:

$$\begin{aligned} 1 \text{ или } 3(n, \pi^*) &\longleftrightarrow 3 \text{ или } 1(\pi, \pi^*); & 3(n, \pi^*) &\leftrightarrow 1(n, \pi^*); \\ & & 3(\pi, \pi^*) &\leftrightarrow 1(\pi, \pi^*) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Сказанное имеет отношение к электронной компоненте вероятности отдельных типов безызлучательных переходов. Экспериментальные наблюдения (о некоторых из них речь пойдет в дальнейшем) показывают, что вероятность переноса связана обратной зависимостью с разностью энергий двух состояний для данного типа электронного перехода. Этот результат может быть пояснен с помощью принципа Франка—Кондона для безызлучательных переходов, обсуждавшегося для случая *излучательных* переходов в разд. 2.7. Согласно этому принципу, ядра в молекуле неподвижны в течение всего электронного перехода, т. е. переходы «вертикальны» на энергетической диаграмме (см. рис. 2.3, *a* и *б*). При внутримолекулярных безызлучательных переходах сумма электронной и колебательной энергий должна оставаться постоянной в отличие от излучательного перехода, когда рождение фотона приводит к возникновению или изменению разности энергий начального и конечного состояний. Таким образом, в безызлучательном случае переход «горизонтальный» в той же мере, что и «вертикальный», поэтому он ограничивается очень малой областью на энергетической кривой или поверхности. Перекрывание в этой области колебательных вероятностных функций для начального и конечного состояний будет определять эффективность переноса энергии при определенной фиксированной вероятности электронного перехода. На рис. 4.7 представлены три возможных случая: данные кривые могут рассматриваться как кривые потенциальной энергии для двухатомной молекулы или как линии пересечения энергетических поверхностей для более сложных молекул. На рис. 4.7, *a* показаны два состояния, X и Y, сходной геометрии, но обладающие сильно различающейся энергией. Нижний колебательный уровень  $v' = 0$  в состоянии X имеет то же значение энергии, что и верхний уровень  $v''$  в Y. Вследствие характерного распределения колебательных вероятностных функций их перекрывание мало. На рис. 4.7, *б* представлен случай, когда и разность энергий двух состояний, и разность квантовых чисел  $v'$  и  $v''$  существенно меньше, что приводит к большему перекрыванию колебательных вероятностных функций. Таким образом, эффективность пересечения будет возрастать по мере того, как  $v'' \rightarrow 0$ , т. е. заселение уровня вблизи  $v'' = 0$  благоприятствует перекрыванию. Это означает, что сама энергетическая

щель должна быть мала. Только если геометрия состояний X и Y различается, как на рис. 4.7, в, возможен быстрый безызлучательный переход между двумя состояниями с существенно различающимися значениями энергии. В общем случае разность энергий уменьшается в ряду  $(S_1 - S_0) > (T_1 - S_0) > (S_1 - T_1)$ , а кинетические константы образуют обратную последовательность, даже если последние два процесса запрещены по спину. Мы отмечали в разд. 4.3, что жесткость молекулы способствует эффективной флуоресценции отдельных типов молекул. В отсутствие такой жесткости возможны изменения геометрии и ISC  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  может истощить уровень  $S_1$ .

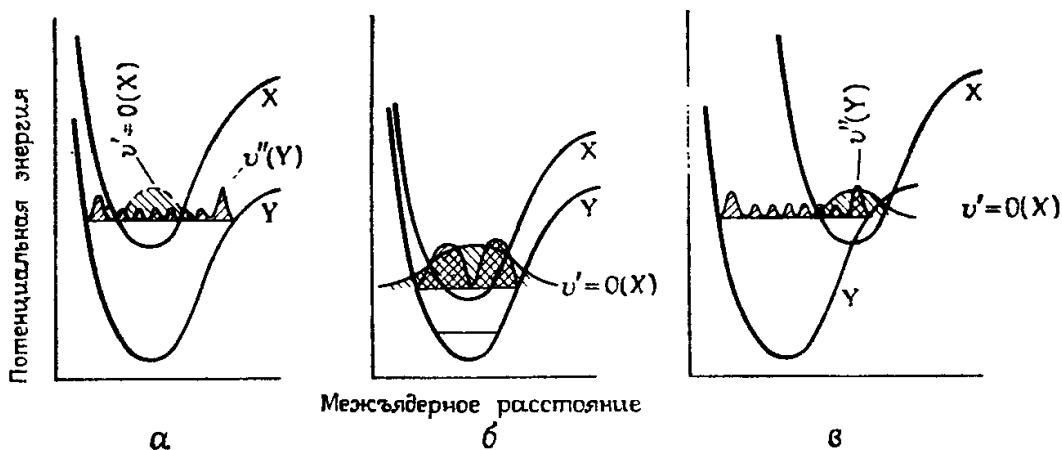


Рис. 4.7. Принцип Франка—Кондона для безызлучательных переходов. В случае а конфигурации состояний X и Y аналогичны, но энергии состояний резко различаются; здесь перекрывание колебательных вероятностных функций мало. Разность энергий уменьшается в случае б и перекрывание вероятностных функций увеличивается. Случай в показывает, что возможно существенное перекрывание вероятностных функций и при большой разности энергий состояний, если конфигурации X и Y различны.

Определяющее влияние энергетической щели на эффективность безызлучательных переходов можно проиллюстрировать на примере влияния дейтерирования некоторых ароматических углеводородов на скорость ISC ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ ). Дейтерирование понижает частоту деформации C—H таким образом, что для данной энергетической щели  $\Delta E(T_1 - S_0)$  уровень  $v''$  в состоянии  $S_0$  поднимается. Поэтому константа скорости  $k_t$  в дифениле для ISC равна  $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ , а в декадейтеродифениле  $k_t = 4,0 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; аналогично в нафталине  $k_t = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ , а в октадейтеронафталине  $k_t = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Ни в одном из этих случаев скорость излучательного перехода  $T_1 \rightarrow S_0$  не увеличивается, так что квантовый выход фосфоресценции возрастает при дейтерировании (например, 0,8 в  $C_{10}D_8$  по сравнению с 0,05 в  $C_{10}H_8$ ).

Влияние, которое оказывает величина энергетической щели на скорость безызлучательных переходов, иллюстрируется

рис. 4.8 для ISC  $T_1 \rightarrow S_0$  в некоторых ароматических углеводородах (в жестких растворителях при 77 К). Электронные состояния во всех углеводородах аналогичны, и возрастание скорости ISC коррелирует с уменьшением  $\Delta E(T_1 - S_0)$  во всех соединениях от бензола до антрацена. В общем случае, чем больше молекула, тем меньше  $\Delta E(T_1 - S_0)$ , и соответственно

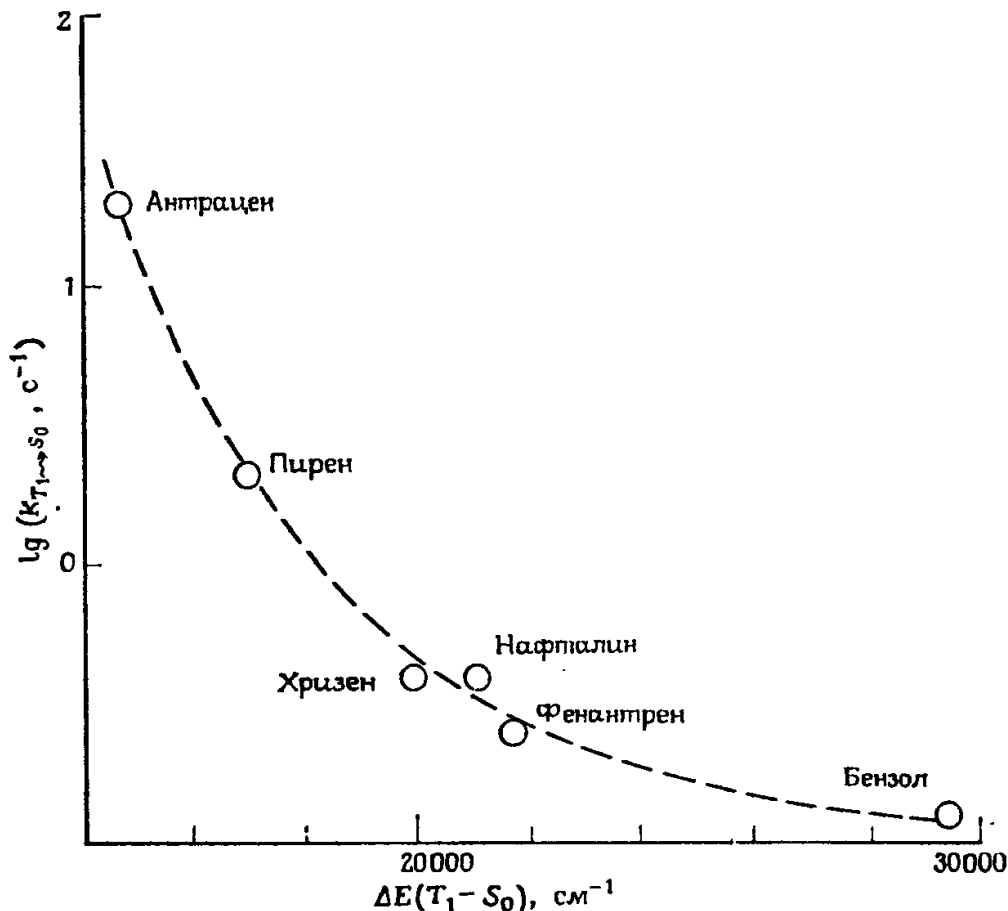


Рис. 4.8. Зависимость константы скорости ISC ( $k_{ISC}$ ) от разности энергий между триплетным ( $T_1$ ) и основным ( $S_0$ ) состояниями для нескольких веществ. (Из книги: Birks J. B., Organic molecular photophysics, Vol. 2, Wiley, New York, 1975, Tables 9.16 and 9.17.)

$\Phi_F$  в больших молекулах мало. Различия в фотохимии соединений, поглощение в которых происходит в основном на переходах  $\pi - \pi^*$  или  $n - \pi^*$ , в конечном итоге являются в некоторой степени результатом возрастающей вероятности ISC  $S_1 \rightarrow T_1$  для  $S_1 = {}^1(n, \pi^*)^2$ . Три фактора, по-видимому, способствуют повышению вероятности безызлучательных переходов для состояний

<sup>2</sup> При комнатной температуре  $\Phi_{ISC} \sim 1$  для  $S_1 \rightarrow T_1$  некоторых ароматических кетонов (в растворе бензола); в случае углеводородов эффективность существенно ниже (например,  $\Phi_{ISC} \sim 0,2$  для бензола).

$^1(n, \pi^*)$ . Во-первых, и излучательные, и безызлучательные переходы на основной уровень  $S_0$  частично запрещены, так что состояние  $^1(n, \pi^*)$  имеет большее время жизни, чем состояние  $^1(\pi, \pi^*)$ , и большую вероятность ISC на  $T_1$ . Во-вторых,  $T_1$  может представлять собой состояние  $^3(\pi, \pi^*)$ , для которого ISC с состояния  $^1(n, \pi^*)$  является предпочтительной. В третьих, величина энергетической щели  $\Delta E(S_1-T_1)$  часто не сопоставима с разностью энергий состояний  $^1(\pi, \pi^*)$ . Расщепление синглета на триплет  $(\pi, \pi^*)$  часто составляет величину приблизительно от 10 000 до 20 000  $\text{см}^{-1}$ , тогда как для состояний  $(n, \pi^*)$  оно обычно только 1500—5000  $\text{см}^{-1}$ . Существуют только шесть структур энергетических уровней, когда определенно существуют состояния  $(\pi, \pi^*)$  и  $(n, \pi^*)$ . На рис. 4.9 показаны те типы соединений, для которых подобные структуры возможны. Заметим, что в таких случаях, как а, когда и  $S_1$ , и  $T_1$  представляют собой состояние  $(n, \pi^*)$ , уровень  $T_1$  может эффективно заселяться посредством ISC на состояние  $^3(\pi, \pi^*)$ . Во многих карбонильных соединениях наблюдается сильная фосфоресценция, а флуоресценция слабая или вовсе не существует (обычно  $\phi_p/\phi_f > 1000$ ) вследствие эффективной интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightarrow T_1$ ; довольно большая доля молекул, достигающих уровня  $T_1$ , фосфоресцирует. Величина разности энергий уровней  $T_1$  и  $S_0$  частично определяет скорость процесса безызлучательной релаксации  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . Большая величина  $\Delta E(S_1-T_1)$  и отсутствие переходов  $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$  в углеводородах делают интеркомбинационный переход  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  менее вероятным, а флуоресценция становится столь же значительной, как и фосфоресценция (и релаксация) с уровня  $T_1$ . В связи с той ролью, которую играет величина  $\Delta E(S_1-T_1)$ , заслуживает внимания следующий факт: трифенилин, обладающий аномально низким для углеводородов значением  $\Delta E$  (6600  $\text{см}^{-1}$ ), имеет  $\phi_p/\phi_f = 5,9$  в стеклообразной матрице при 77 К, тогда как более типичный углеводород нафталин имеет  $\Delta E = 10\,900 \text{ см}^{-1}$  и  $\phi_p/\phi_f = 0,11$ . В общем с увеличением размера молекулы в триплетном состоянии величина  $\Delta E(S_1-T_1)$  уменьшается, а вероятность ISC  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  увеличивается. Этот вывод неприменим к ряду бензола, нафталина, антрацена.

Излучающие триплетные состояния обычно идентифицируются как  $(n, \pi^*)$  или  $(\pi, \pi^*)$ , либо на основе определенной разрешающей структуры, например колебаний  $\text{C}=\text{O}$ , либо с помощью измерений времени жизни фосфоресценции, так как время жизни состояния  $^3(\pi, \pi^*)$  много больше времени жизни состояния  $^3(n, \pi^*)$ . Значение  $\Delta E(S_1-T_1)$  может в какой-то степени указывать на природу состояний  $S_1$  и  $T_1$ , хотя такого рода критерием, очевидно, следует пользоваться с осторожностью. В последнее время для идентификации состояний  $(n, \pi^*)$  и

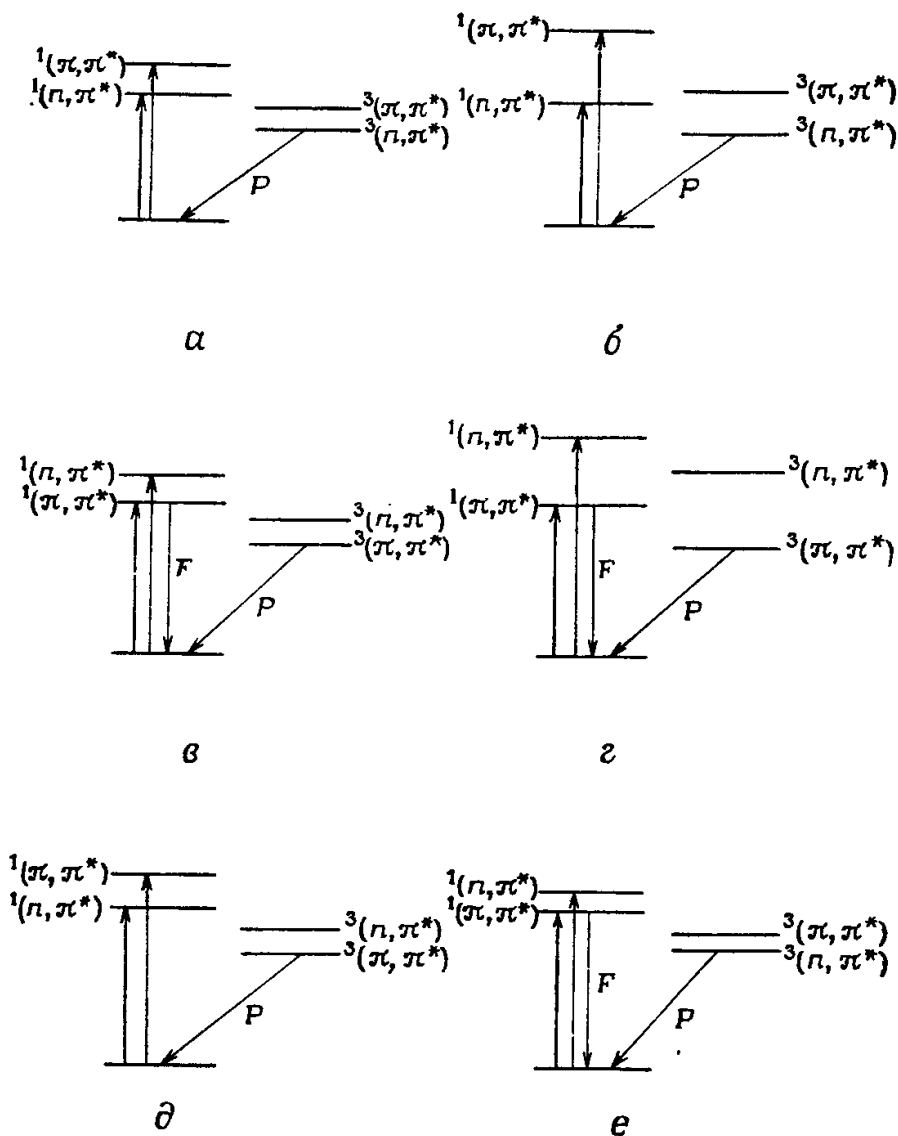


Рис. 4.9. Шесть возможных конфигураций синглетных и возбужденных триплетных состояний  $(\pi, \pi^*)$  и  $(n, \pi^*)$ . На диаграммах указаны типы молекул, для которых данная конфигурация наиболее вероятна: а, б — ароматические карбонилы, диазины; в — хинолин в кислотных растворителях; г — некоторые красители; д — хинолины, феназин; е — крайне маловероятно. (Из книги: *Wilkinson F., Horrocks A. R., In: Luminescence in chemistry* (ed. by E. J. Bowen), Van Nostrand, Princeton, NJ, 1968, p. 130.)

$(\pi, \pi^*)$  используется наблюдение влияния окружения тяжелого атома (см. далее) на интенсивность поглощения при переходе  $T_1 \leftarrow S_0$  или на время жизни фосфоресценции  $T_1 \rightarrow S_0$ . Вероятности переходов в состояние  $3(\pi, \pi^*)$  или с него возрастают под воздействием окружения тяжелых атомов, и эта техника использовалась, например, для того, чтобы показать, что состояние  $T_1$  для ацетофенона ( $C_6H_5COCH_3$ ) есть  $3(n, \pi^*)$ , в то время как для нескольких замещенных ацетофенонов —  $3(\pi, \pi^*)$ .

Скорость запрещенных по спину переходов может быть существенно изменена под влиянием внешнего окружения. Такое воздействие можно наблюдать при добавлении парамагнитных молекул в растворитель. Хотя  $O_2$  и  $NO$  уменьшают выход фосфоресценции вследствие своего участия в эффективном бимолекулярном тушении, они вызывают одновременно рост скоростей оптического перехода и ISC. Поглощение при переходе  $T_1 \leftarrow S_0$  также возрастает по интенсивности в тех случаях, когда присутствуют парамагнитные соединения. Например, поглощение при переходе  $T_1 \leftarrow S_0$  в бензоле ( $\lambda \sim 310\text{—}350$  нм) практически исчезает, когда удаляются последние следы кислорода. Наиболее драматическую картину поглощения  $T \leftarrow S$  представляют растворы пирена, которые в обычном состоянии бесцветны, но приобретают насыщенный красный цвет в присутствии кислорода при высоком давлении. Тяжелые атомы в своем окружении способствуют также росту вероятности излучательных и безызлучательных переходов  $S \leftrightarrow T$  путем индуцирования заметного спин-орбитального взаимодействия в растворе. Так, растворы антрацена и некоторых его производных начинают слабее флуоресцировать при добавлении бромбензола, тогда как интенсивность триплет-триплетного поглощения возрастает в результате усиления ISC  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ . Как мы отмечали ранее, эти процессы наиболее значительны для переходов, включающих возбужденные состояния ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ). Спин-орбитальное взаимодействие всегда пренебрежимо мало в симметричных ароматических соединениях, и именно здесь изменение скоростей переходов под воздействием окружения наиболее заметно. В то же время сильное спин-орбитальное взаимодействие всегда существует в состояниях ( $n$ ,  $\pi^*$ ), и в этом случае воздействие внешнего возмущения более слабое. Эти эффекты наблюдаются как в твердых, так и в жидких растворах. Например, фосфоресцентное время жизни в бензоле, растворенном в стеклообразной матрице при 4,2 К, уменьшается от 16 с в  $CH_4$  или Ag до 1 с в Kг и до 0,07 с в Хе; отношение  $\phi_p/\phi_f$  возрастает, и все процессы ISC  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ,  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$  и  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  протекают быстрее в растворителе с большей атомной массой.

Внутримолекулярные изменения вероятностей переходов также имеют значение. В табл. 4.3 даны значения  $A_p$ ,  $k_t$  и  $\phi_p/\phi_f$  для нафталина и некоторых его галогенпроизводных. Замещение одним атомом иода приводит к возрастанию вероятности оптического перехода (приблизительно в  $10^4$  раз) и к увеличению выхода ISC  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . Более того, рост  $\phi_p/\phi_f$  происходит главным образом вследствие возрастания выхода ISC в замещенных молекулах. Аналогичные эффекты наблюдаются при замещении молекул и во многих других соединениях. Действительно, основное проявление влияния замещения на фотохимию

**Таблица 4.3.** Влияние замены галогена в нафталине на скорость запрещенных по спину процессов. (Данные из работы: Ермолаев В. Л., Свиташев К. К., Оптика и спектроскопия, 7, 399 (1965))

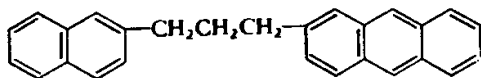
Соединение	$A_p$ ( $c^{-1}$ ) $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	$k_t$ ( $c^{-1}$ ) ISC $T_1 \rightsquigarrow S_0$	$\Phi_p/\Phi_f$
Нафталин	0,05	0,39	0,09
1-Фторнафталин	0,23	0,42	0,07
1-Хлорнафталин	1,10	2,35	5,2
1-Бромнафталин	13,5	36,5	169
1-Иоднафталин	190	310	>760

соединений состоит не столько в изменении энергетических уровней (первый триплетный и возбужденный синглетный уровни имеют энергию 21 300 и 32 000  $cm^{-1}$  соответственно в нафталине и сдвигаются только до значений 20 500 и 31 000  $cm^{-1}$  в 1-иоднафталине), сколько в изменении относительных вероятностей флуоресценции, фосфоресценции, IC и ISC.

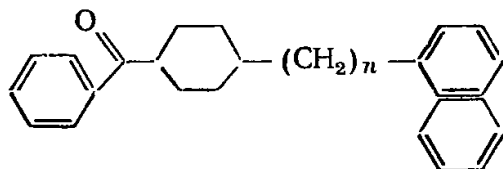
Сильные внутримолекулярные возмущения могут также появляться при введении в органическую молекулу ионов определенных металлов. Интересно, что натуральные порфирины — хлорофилл и гем — демонстрируют заметно различающееся фотохимическое поведение: у хлорофилла — диамагнитный Mg в качестве центрального иона, тогда как у гема — парамагнитный Fe (см. структуру хлорофилла на рис. 8.7).

В этом разделе рассматривается существенно иной тип внутримолекулярного переноса энергии, при котором энергия передается от одной части молекулы к другой (а не переход молекулы из одного состояния в другое).

#### Освещение соединения



светом, который поглощается только группой нафталина, приводит к флуоресценции антрацена, и передача энергии с возбужденного синглета происходит, несмотря на то, что поглощающая и излучающая группы разъединены «изолирующей цепью» из трех групп  $CH_2$ . Триплет-триплетная пространственная передача энергии также известна. Нафтилалкилбензофеноны



поглощают излучение при  $\lambda \sim 366$  нм; при этом возбуждается синглетный уровень исключительно бензофеноноподобной груп-

пы, затем происходит ISC на триплетный уровень и далее возбуждение передается нафталиновой группе, которая излучает характерный спектр флуоресценции. Маловероятно, чтобы реакция протекала в результате синглет-синглетной передачи энергии с последующей ISC в нафталиновой группе, поскольку уровень  $S_1$  для нафталина выше, чем для бензофенона. Облучение при  $\lambda \sim 313$  нм возбуждает уровень  $S_1$  нафталиновой части молекулы, энергия возбуждения синглета может быть передана бензофеноновой группе, откуда затем возвращается в нафталиновую группу в виде возбуждения триплетного состояния. Подобного рода передача энергии может также наблюдаться в некоторых редкоземельных хелатах. Например, облучение низкотемпературного раствора бензилацетоната с европием приводит к излучению линии 613 нм  $\text{Eu}(^5D \rightarrow ^7F)$ . Сначала лиганд  $\beta$ -дикетона поглощает свет и возбуждается в синглетное состояние, затем в результате ISC заселяется триплетное состояние, энергия которого передается иону Eu. Особый интерес здесь вызывает возможность получения инверсии заселенности и, следовательно, лазерного эффекта (см. разд. 2.3 и 5.7).

#### 4.6. «Задержанная» флуоресценция

В первых экспериментах по наблюдению флуоресценции флуоресцеина в борнокислотных стеклах было обнаружено, что по крайней мере два механизма ответственны за появление долгоживущего излучения: эти процессы были названы  $\alpha$ - и  $\beta$ -флуоресценцией.  $\beta$ -Флуоресценция — обычное триплет-синглетное излучение, описанное в предыдущих разделах; его интенсивность относительно нечувствительна к температуре. Существует несколько типов  $\alpha$ -флуоресценции, и в этом разделе мы обсудим тот из них, который известен как E-тип задержанной флуоресценции и был обнаружен впервые при исследовании эозина (P-тип задержанной флуоресценции, обнаруженный при изучении флуоресценции пирена, будет упомянут в разд. 5.5).

В спектре задержанной флуоресценции E-типа наблюдаются особенности, характерные для нормальной, короткоживущей флуоресценции. Однако это излучение протекает с той же скоростью, что и флуоресценция; более того, излучение не наблюдается при низких температурах, и существует энергия активации этого процесса. Этот тип задержанной флуоресценции возникает при термической активации уровня  $S_1$  с уровня  $T_1(v=0)$ ; скорость активации мала по сравнению со скоростью распада уровней  $T_1$  и  $S_1$ . Так что кинетика задержанной флуоресценции определяется распадом уровня  $T_1$ . На рис. 4.10 иллюстрируется механизм возбуждения. Энергия активации эмиссии должна быть равна  $\Delta E(S_1 - T_1)$ . В табл. 4.4 продемон-

стрировано существенное согласие между экспериментальными значениями энергии активации (рассчитанными из зависимости интенсивности флуоресценции от температуры) и спектроскопическими данными о разности энергий уровней  $S_1$  и  $T_1$  для некоторых молекул.

#### 4.7. Хемилюминесценция

Некоторые химические реакции сопровождаются излучением света. Это явление носит название *хемилюминесценции*. Возбуждение при этом *не* термическое; в пламени (в котором мож-

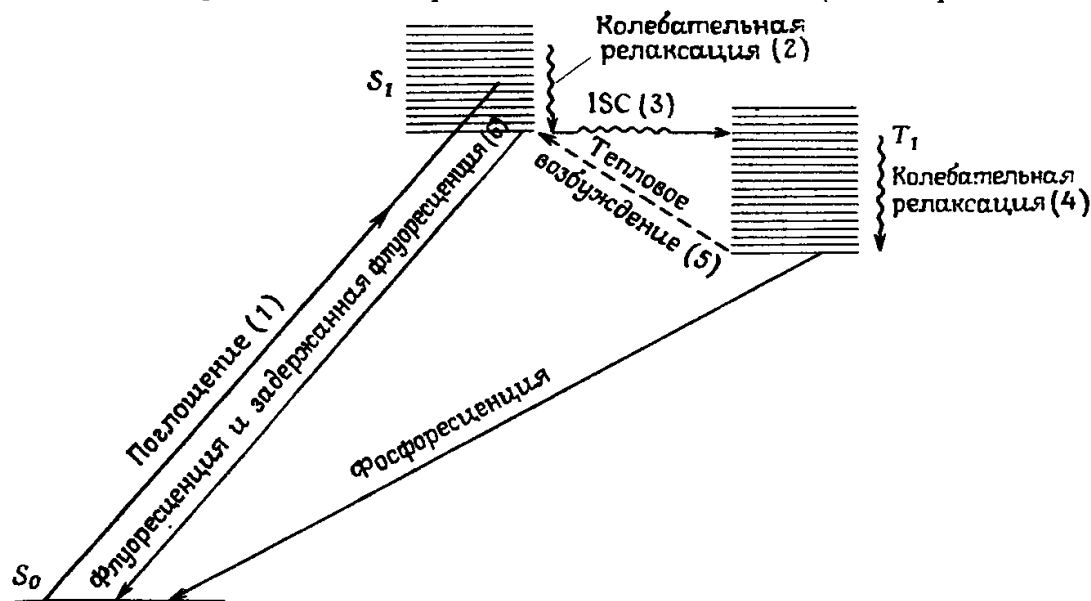


Рис. 4.10. Отдельные стадии механизма возбуждения в задержанной флуоресценции E-типа.

но наблюдать характерное излучение, например, частиц  $C_2$ ,  $CN$  и  $OH$ ) интенсивность излучения может быть гораздо выше значений, ожидаемых исходя из температуры пламени, а само излучение носит люминесцентный характер. Хорошо известно несколько естественных хемилюминесцентных явлений, среди которых свечение жуков-светляков, гниющей рыбы, многих бактерий, блуждающие огоньки.

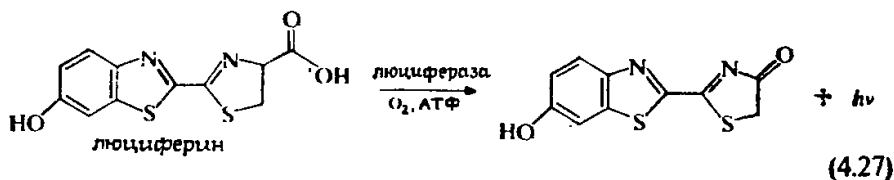
Детальный механизм возбуждения разработан лишь для ряда систем, включающих в основном соединения в газовой фазе. В этом разделе мы начнем разговор с упоминания хемилюминесцентных процессов, протекающих в растворах, а затем для дальнейшего обсуждения отберем некоторые хемилюминесцентные реакции в газовой фазе.

Хемилюминесценция светляка довольно эффективна, общий квантовый выход приближается к единице. Замещенная моле-

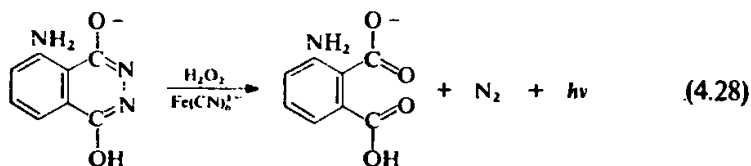
**Таблица 4.4.** Величины энергии активации  $E_a$  для задержанной флуоресценции E-типа и  $\Delta E(S_1-T_1)$ , полученные из спектроскопических данных. (Данные из книги: *Wilkinson F., Horrocks A. R., In: Luminescence in chemistry (ed. by E. J. Bowen), Van Nostrand, London, 1968, Table 7.7, p. 148*)

Система	$\Delta E(S_1-T_1)$ , кДж/моль	$E_a$ , кДж/моль
Эозин в этаноле	45,6	40,5
Эозин в глицерине	43,9	42,6
Флуоресцеин в борной кислоте	38,5	$33,4 \pm 4,2$
Профлавин в глицерине	33,4	33,4
Акрифлавин в глюкозе	$31,4 \pm 2,1$	$33,4 \pm 2,1$
Димер акрифлавина в глюкозе	$20,9 \pm 2,1$	$23,0 \pm 2,1$
Акрифлавин, адсорбированный на силикагеле	20,9	33,4

кула люциферина окисляется в присутствии высокоэнергетического фосфата АТФ (аденозинтрифосфат, см. разд. 8.3):



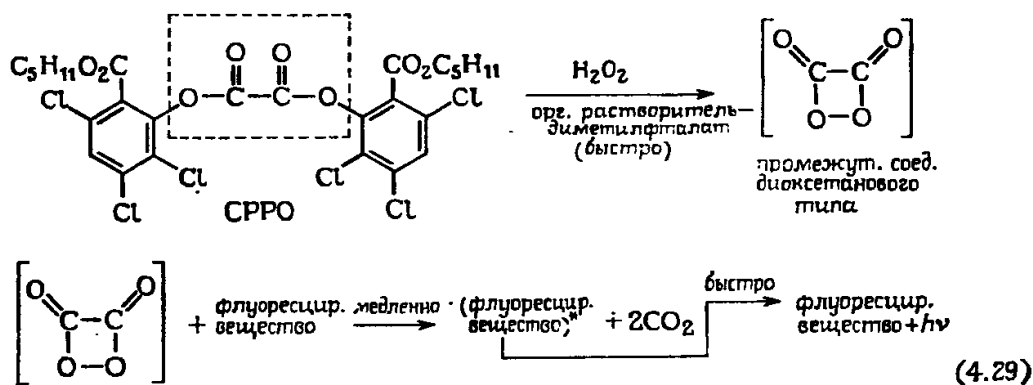
Наличие фермента *люциферазы* необходимо для запуска процесса. Искусственная хемилюминесценция люминола (5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндиона) известна с середины прошлого века. Реакция включает окисление щелочных растворов люминола, обычно с использованием  $H_2O_2$  в присутствии иона  $Fe(CN)_6^{3-}$ :



и является одной из наиболее известных хемилюминесцентных реакций. Зелено-голубое свечение испускает ион аминифталата. Во многих окислительных реакциях с участием органических пероксидов или пероксида водорода испускается узкая линия излучения при  $\lambda = 634$  нм. Та же линия испускается в реакции гипохлорита натрия и  $H_2O_2$ . Показано, что эта линия соответствует «бимолекулярному» излучению, в котором участвуют две возбужденные молекулы кислорода, находящиеся в состоянии  $^1\Delta_g$ . Излучательный переход  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  строго запрещен при

электрических дипольных взаимодействиях, но наблюдается слабое свечение при  $\lambda = 1269$  нм (ближнее ИК-излучение) в результате магнитного дипольного взаимодействия. Линия  $\lambda = 634$  нм соответствует двойной энергии состояния  $O_2(^1\Delta_g)$  и возрастает, когда возникающий при столкновениях комплекс  $O_2(^1\Delta_g) : O_2(^1\Delta_g)$  (особый вид эксимера, см. разд. 5.4) теряет все свое возбуждение при одноквантовом переходе. Если в окисляющей системе присутствует флуоресцирующее вещество (например, 9,10-замещенный антрацен), то характерная флуоресценция этого вещества может наблюдаться за счет межмолекулярной передачи энергии (гл. 5) от высокоэнергетических продуктов реакции.

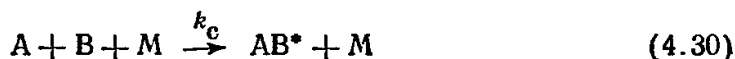
Наиболее эффективные искусственные хемилюминесцентные системы на основе ароматических эфиров оксалиновой кислоты открыты давно. Пероксид водорода каталитически разлагает эфир, и далее осуществляется передача энергии с высокоэнергетического промежуточного продукта реакции на флуоресцирующее вещество. Эфир CPPO [бис(карбопентокси-3,5,6-трихлорфенил)оксалат] — типичный пример такого исходного вещества:



(здесь световое излучение эквивалентно спектру флуоресценции вещества). Квантовый выход достигает значений 0,32, а спектр излучения может варьироваться при соответствующем подборе флуоресцирующего вещества. Среди них хорошо зарекомендовали себя 9,10-дифенилантрацен (голубой), бис(фенилэтинил)-антрацен (зеленый) и рубрен (красный). В коммерческих светящихся палочках (CYALUME) используется оксалатная система, состоящая из раствора оксалатного эфира и флуоресцирующего вещества, содержащегося во внешней пластиковой трубке, и  $H_2O_2$  во внутренней хрупкой стеклянной ампуле. Другое замечательное хемилюминесцентное вещество — тетракис(диметиламино)этен (TKDE) спонтанно окисляется в воздухе, при этом возникает очень яркое и длительное зеленое хемилюминесцентное свечение. Окислительный механизм очень сложен и приводит к возбуждению молекул исходного вещества.

И оксалатную систему, и ТКДЕ предлагается использовать в качестве интенсивно светящихся материалов, в частности и в тех случаях, когда отсутствие тепла или огня может быть жизненно важным. Маркировка спасательных жилетов, канатов и веревок — среди наиболее известных применений хемилюминесценции. Возможно и применение хемилюминесценции в театральной жизни: например, грим, содержащий вещество SYALUME, стал вполне привычным. Хемилюминесценция имеет большое значение в анализе, в особенности потому, что очень слабо излучаемый свет может быть надежно зарегистрирован (до нескольких фотонов в секунду). Стандартный биохимический набор для диагностики АТФ использует натуральные хемилюминесцентные материалы, светляков, люциферин и люциферазу, тогда как ТКДЕ является чувствительным индикатором кислорода, а оксалатные эфиры могут быть использованы для детектирования пикомольных ( $10^{-12}$ ) количеств пероксида водорода.

Два основных типа процессов лежат в основе хемилюминесценции газов: реакции рекомбинации и обменные реакции. Хотя хорошо известна хемилюминесценция при двухчастичной рекомбинации, трехчастичная рекомбинация



(в которой третья частица  $M$  стабилизирует вновь возникающее соединение  $AB$ ;  $A+B$  — это обычно атом+атом или атом+малая молекула) представляет собой наиболее распространенный источник интенсивной хемилюминесценции. Если излучение и процессы тушения



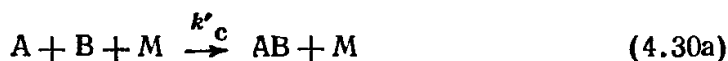
являются единственным способом снятия возбуждения  $AB^*$ , то из обычного стационарного рассмотрения можно получить выражение для интенсивности хемилюминесценции  $I_c$ :

$$I_c = \frac{A_c k_c [A] [B] [M]}{A_c + k_q [M]} \quad (4.33)$$

Если, как это часто происходит при умеренно высоких давлениях,  $A_c \ll k_q [M]$ , то  $I_c$  почти не зависит от  $[M]$  и процесс излучения будет второго порядка. Однако интенсивность будет зависеть от природы  $M$ , так как и  $k_c$ , и  $k_q$  изменяются в зависимости от химического состава соединения.

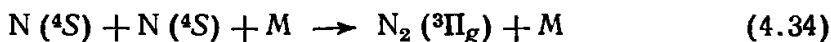
Многие исследования хемилюминесценции в газовой фазе при рекомбинации атомов проводились в потоке газа с исполь-

зованием электрического разряда для создания относительно высоких концентраций атомов (1—10%). Атомные частицы обычно находятся в своем основном состоянии, и, таким образом, неудивительно, что при трехчастичной хемилюминесценции обычно происходят переходы с уровней, находящихся *непосредственно* под порогом диссоциации для нормальных (невозбужденных) фрагментов. Однако часто бывает, что излучение происходит при переходе с электронного уровня, который *не* коррелирует (т. е. не лежит на той же потенциальной кривой или поверхности) с основным состоянием А или В. По-видимому, излучающий уровень заселяется посредством безызлучательного перехода из состояния, коррелирующего с основным состоянием частиц. Таким образом, реакция (4.30) представляет собой сильное упрощение процесса возбуждения, и может быть выявлено несколько детальных механизмов для полного описания процесса третьего порядка. Так как одним из состояний, с которыми могут коррелировать основные состояния А и В, является основное состояние АВ, то значительная доля АВ может образовываться невозбужденной и таким образом препятствовать возникновению хемилюминесценции:



Один из сюрпризов газовой люминесценции состоит в относительно большой доле вновь образованных молекул, которые затем испускают излучение.

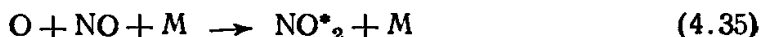
Обыкновенное желтое послесвечение «активного» азота, в котором поддерживается электрический разряд, является результатом хемилюминесцентной рекомбинации атомов азота в основном состоянии ( $^4S$ ). Большая часть видимого излучения принадлежит «первой положительной» полосе ( $^3P_g \rightarrow ^3\Sigma_u^-$ ), так что реакция (4.30) должна быть записана в виде



хотя два состояния  $^4S$  не коррелируют с состоянием  $^3P_g$  азота. На рис. 4.11 показаны кривые потенциальной энергии для некоторых состояний  $N_2$ . Можно предположить, что состояние  $^3P_g$  заселяется безызлучательными переходами (индуцированными столкновениями) из состояния  $^3\Sigma_u^+$ . Измерения абсолютной эффективности излучения показывают, что от одной трети до половины всех процессов рекомбинации протекает по реакции (4.34) с образованием состояния  $^3P_g$ . Если скорости возникновения состояния  $^3\Sigma_u^+$  и основного состояния  $^1\Sigma_g^+$  находятся в статистически ожидаемом отношении 3:1, то пересечение состояний  $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^3P_g$  должно быть достаточно существенным (~60%) при рабочих давлениях.

Кинетика излучения в первой положительной полосе хорошо описывается уравнением (4.33). При давлениях, несколько превышающих 1 мм рт. ст., интенсивность излучения пропорциональна  $[N]^2$  и не зависит от  $[M]$ , но зависит от природы  $M$ ; при более низких давлениях интенсивность пропорциональна  $[N]^2[M]$ .

Другой высокоэффективный хемилюминесцентный процесс протекает по реакции



и вызывает так называемое «послесвечение воздуха». При обычных давлениях интенсивность пропорциональна  $[O][NO]$  и за-

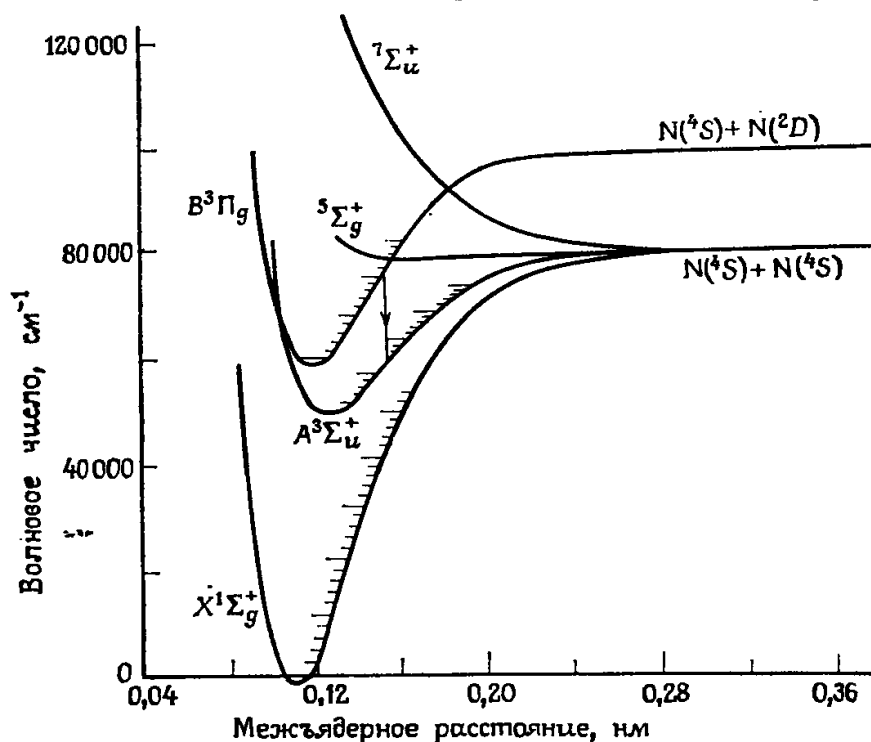
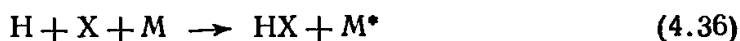


Рис. 4.11. Кривые потенциальной энергии некоторых состояний молекулярного азота. (Из работы: Thrush B. A., Chem. Br., 2, 287 (1966).)

висит от природы  $M$ ; как предсказывает уравнение (4.33), интенсивность становится пропорциональной  $[M]$  при достаточно низких давлениях (около  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.). Как показывает изучение эмиссионного спектра, в послесвечении участвуют те же электронные переходы  $NO_2$ , что отвечают за видимое поглощение; коротковолновая граница хемилюминесценции точно соответствует началу преддиссоциации в спектре поглощения.

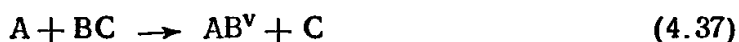
Многие другие реакции рекомбинации в газовой фазе являются хемилюминесцентными. Излучение пламени монооксида углерода есть результат рекомбинации  $O + CO$ , а его спектр имеет черты, характерные для перехода с «изогнутого» уровня  $^1B_2$

в  $\text{CO}_2$  на «прямой» основной уровень  $^1\Sigma_g^+$ . Хемилюминесцентная рекомбинация различного рода часто является одним из механизмов возбуждения атомных спектров в некоторых пламенах, содержащих пары металлов или их солей. Общий процесс возбуждения представляется в виде



где  $\text{X}=\text{H}$  или  $\text{OH}$ , а  $\text{M}$  — атом металла. Другие процессы, в которых исследовалась хемилюминесценция, — это процессы рекомбинации  $\text{N} + \text{O}$ ,  $\text{O} + \text{O}$ ,  $\text{H} + \text{NO}$ ,  $\text{O} + \text{SO}$ , а также рекомбинация различных атомов галогенов.

В фотохимических процессах, обсуждаемых в этой книге, всегда участвуют возбужденные электронные состояния. В экзотермических реакциях, описываемых уравнением общего вида



в качестве их продукта образуется молекула  $\text{AB}$ , обладающая высокой степенью колебательного возбуждения во вновь образованной связи (верхний индекс « $v$ » обозначает это возбуждение). Колебательное возбуждение не соответствует кинетической температуре газа, так что, если колебание активно в ИК-диапазоне (т. е. с ним связана осцилляция диполя), хемилюминесцентное излучение может наблюдаться в красной или ближней ИК-области спектра. Реакция взаимодействия атомарного водорода с галогеном является типичной реакцией, приводящей к ИК-хемилюминесценции:



В случае  $\text{X}_2=\text{Cl}_2$  наблюдался спектр излучения, характерный для колебательно-вращательных переходов  $\Delta v=0, 1, 2$ . При давлениях, достаточно низких, чтобы избежать столкновительной релаксации, во вновь образованной молекуле  $\text{HCl}$  наблюдалось излучение до шести колебательных квантов. Колебательная энергия никак не связана с равновесным распределением, хотя тонкая структура спектра показывает, что вращательная энергия находится в тепловом равновесии при температуре, не более чем на  $100^\circ\text{C}$  превышающей температуру сосуда, в котором протекает реакция. Энергия экзотермической реакции значительно меньше энергии наблюдаемых шести колебательных квантов; однако общая энергия возбуждения соответствует энергии активации образования  $\text{HCl}$  (т. е. эквивалентна  $E_a + |\Delta H|$ ).

Колебательная хемилюминесценция в обменных реакциях постоянно вызывает большой интерес из-за возможного применения в изучении кинетики. Спектр колебательной хемилюминесценции можно сравнить с колебательными и вращательными

структурами, полученными с помощью компьютерного моделирования течения реакции на поверхности потенциальной энергии, связывающей реагенты и продукты реакции. Такое исследование дает информацию и о природе этой поверхности и детальной динамике взаимодействий в реакции (см. разд. 7.6).

В некоторых реакциях с участием четырех атомов



происходит ИК-хемилюминесценция. Примером такой реакции может служить высокоэкзотермическая реакция (335 кДж/моль)



Излучение, испускаемое молекулой OH, выходит за пределы ИК-области спектра в длинноволновую видимую область, а полосы излучения являются запрещенными «обертонами» колебательных переходов ( $\Delta v=4$  или 5). Эти обертоны излучения OH наблюдаются в свечении ночного неба, а реакция (4.40), по-видимому, является источником возбуждения OH в верхних слоях атмосферы.

В этом разделе мы видели, что соединения, возбуждаемые в химических реакциях, принимают участие в тех же процессах (излучение, тушение, внутримолекулярная передача энергии), что и соединения, возбуждаемые при поглощении света. Хотелось надеяться, что обсуждение явлений хемилюминесценции показало внутренние связи между кинетикой реакций, спектроскопией и фотохимией.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Паркер С. Фотолюминесценция растворов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972.
- Bowen E. J. (ed.) Luminescence in chemistry, Van Nostrand, Princeton, NJ, 1968.
- Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968, гл. 4.
- Bartrop J. A., Coyle J. D., Principles of photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1978, Chapters 3 and 4.
- Birks J. B., Organic molecular photophysics, Vol. 1, John Wiley, Chichester and New York, 1973.
- Birks J. B., Organic molecular photophysics, Vol. 2, John Wiley, Chichester and New York, 1975.
- Becker R. S., Theory and interpretation of fluorescence and phosphorescence, John Wiley, Chichester and New York, 1969.
- Parker C. A., Photoluminescence as an analytical technique, Chem. Br., 2, 249 (1966).
- Lim F. (ed.), Molecular luminescence, W. A. Benjamin, New York, 1969.
- Stockburger M., Fluorescence of aromatic molecular vapours. In: Organic molecular photophysics (ed. J. B. Birks), Vol. 1. John Wiley, Chichester and New York, 1973.
- Birks J. B., Photophysics of aromatic molecules — a postscript. In: Organic molecular photophysics (ed. J. B. Birks), Vol. 2, John Wiley, Chichester and New York, 1975.

*Robin M. B.*, Higher excited states of polyatomic molecules, Vols. 1, 2 and 3, Academic Press, New York, 1974, 1975, 1985.

#### Литература по специальным вопросам

##### Разд. 4.4 и 4.5

- Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972.
- Wild U. P.*, Characterization of triplet states by optical spectroscopy, *Top. Curr. Chem.*, **55**, 1 (1975).
- Pratt D. W.* Magnetic properties of triplet states. In: *Excited states* (ed. E. C. Lim), Vol. 4, Academic Press, New York, 1979.
- Lin S. H.* (ed.), *Radiationless transitions*, Academic Press, New York, 1980.
- Freed K. F.* (ed.), *Radiationless transitions in molecules*, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 74 (1978).
- Jortner J., Rice S. A., Hochstrasser R. M.*, Radiationless transitions in photochemistry, *Adv. Photochem.*, **7**, 149 (1969).
- Formosinho S. J.*, Radiationless transitions and photochemical reactivity, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1173 (1986).
- Willkinson F.*, Triplet quantum yields and singlet — triplet intersystem crossing. In: *Organic molecular photophysics* (ed. J. B. Birks), Vol. 2, John Wiley, Chichester and New York, 1975.
- Henry B. R., Siebrand W.*, Radiationless transitions. In: *Organic molecular photophysics* (ed. J. B. Birks), Vol. 1, John Wiley, Chichester and New York, 1973.
- Kozair J. C., Cowan D. O.*, Photochemical heavy atom effects, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 334 (1978).

##### Разд. 4.4 и 4.6

*Parker C. A.*, Phosphorescence and delayed fluorescence from solution, *Adv. Photochem.*, **2**, 305 (1964).

##### Разд. 4.7

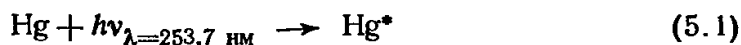
- DeLuca M., McElroy W. O.* (eds.), *Bioluminescence and chemiluminescence: Basic chemistry and analytical applications* Academic Press, New York, 1981.
- Cormier M. J., Hercules M. D., Lee J.* (eds.), *Chemiluminescence and bioluminescence*, Plenum Press, New York, 1973.
- Schuster G. B., Schmidt S. P.*, Chemiluminescence of organic compounds, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **18**, 187 (1982)
- Adam W. J.*, Biological light, *J. Chem. Educ.*, **52**, 138 (1975).
- Gill S. K.*, New developments in chemiluminescence research, *Aldrichimica Acta*, **16**, 59 (1983).
- Smith I. W. M.*, The production of excited species in simple chemical reactions. *Adv. Chem. Phys.*, **28**, 1 (1975).
- Toby S.*, Chemiluminescence in the reactions of ozone. *Chem. Rev.*, **84**, 277 (1984).
- Polanyi J. C.*, Energy distribution among reaction products and infrared chemiluminescence, *Chem. Br.*, **2**, 151 (1966).
- Thrush B. A.*, Formation of electronically excited molecules in simple gas reactions, *Chem. Br.*, **2**, 287 (1966).
- Rauhut M. M.*, Chemiluminescence from concerted peroxide decomposition reactions, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 80 (1989).
- Gunderman K.*, Recent advances in research on the chemiluminescence of organic compounds, *Top. Curr. Chem.*, **46**, 61 (1974).

## Глава 5. Перенос энергии: процессы излучения (2)

### 5.1. Межмолекулярный перенос энергии

Внутримолекулярные процессы обмена электронной, а также колебательной энергией между различными состояниями играют важную роль в фотохимическом поведении молекулы (гл. 4). Возможен также межмолекулярный процесс обмена энергией между двумя партнерами: при этом «акцептор» А, получая энергию от «донора» D, затем участвует в реакциях уже как электронно-возбужденная частица. Такие *фотосенсибилизированные* процессы, в которых происходят химические превращения частиц, не поглощавших излучение, имеют большое значение в фотобиологии; они также важны для исследования фотофизических процессов.

В 1922 г. Франк предсказал возможность передачи электронного возбуждения от атома к атому, а позднее Карио и Франк наблюдали *сенсibiliзирoванную флуоресценцию* в смеси паров ртути и таллия. На смесь резонансно воздействовали излучением с  $\lambda = 253,7$  нм, которое поглощалось атомами ртути, но не поглощалось атомами таллия. При этом наблюдалось излучение от атомов таллия. Механизм наблюдаемого явления заключается в резонансном возбуждении атомов ртути на уровень  $^3P_1$  и в последующей передаче энергии атомам таллия:



Процессы обмена энергией между двумя различными частицами не ограничиваются случаем точного соответствия разностей внутренней энергии для начального и конечного состояний обеих частиц, поскольку избыток энергии может переходить в кинетическую составляющую (или реже кинетическая энергия столкновения может компенсировать недостаток внутренней энергии). Можно выделить 10 различных типов обменных процессов, рассматривая участвующие в обмене виды энергии (электронная, колебательная, вращательная и поступательная); за исключением редких случаев точного энергетического резонанса

нанса, всегда наблюдается превращение части энергии в кинетическую. При обсуждении процессов физического тушения флуоресценции мы уже рассматривали превращение электронного возбуждения в энергию колебаний, вращения или поступательного движения. Однако теперь мы в основном уделим внимание процессам электрон-электронной передачи энергии, когда лишь *избыток* энергии передается на возбуждение других степеней свободы (возможна передача лишь избыточной энергии). В тех случаях, когда спектр поглощения акцептора перекрывается со спектром излучения донора, всегда существуют дискретные колебательные уровни А и D, для которых процесс обмена энергией изоэнергетичен и не сопровождается увеличением кинетической энергии. В процессах обмена электронной энергией между атомами всегда наблюдается переход некоторой части энергии в поступательные степени свободы.

В зависимости от условий реализуются различные механизмы передачи электронной энергии. Прежде всего это так называемый «тривиальный» излучательный механизм, который можно представить следующими процессами:



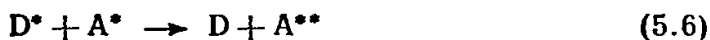
Это единственный механизм передачи энергии, действующий на больших расстояниях между частицами А и D: при этом взаимодействие следует законам распространения света. Излучательный механизм переноса энергии имеет огромное значение для нашего существования, так как именно таким путем мы получаем энергию происходящих на Солнце реакций, а идущие в высоких и низких слоях атмосферы излучательные обменные процессы приводят к установлению температурного равновесия и изменению метеорологических условий. Эффективность излучательного переноса энергии определяется перекрыванием спектров испускания частицы D и поглощения частицы А (что характерно для всех механизмов переноса энергии), а также размером и формой образца: поскольку испускание излучения возбужденной частицей D\* происходит во всех направлениях, вероятность излучательного переноса увеличивается с ростом объема образца. Очевидно, что при исследовании безызлучательного переноса энергии излучательные процессы либо должны быть исключены, либо на них должна делаться поправка.

«Короткодействующие» процессы переноса энергии за счет *обменных взаимодействий* происходят на межмолекулярных и межатомных расстояниях (далее обозначаемых  $r$ ), не сильно превышающих диаметр столкновений; интенсивность обменного взаимодействия уменьшается с расстоянием по сложному закону обратно пропорционально высоким степеням  $r$ .

«Дальнодействующие» процессы переноса энергии могут происходить в результате последовательного короткодействующего возбуждения многих частиц, так что возбуждение возникает на участках, «удаленных» от места первоначального возбуждения. Однако имеет место и прямой механизм дальнодействующих процессов переноса энергии за счет электрического, или кулоновского, взаимодействия между дипольными моментами перехода (или более высокими мультиполями). Именно мультиполи участвуют в оптическом взаимодействии с электрическим вектором излучения: стандартные оптические правила отбора применимы как к переходам  $D^* \rightarrow D$ , так и к  $A^* \rightarrow A$ , при этом диполь-дипольные (dd) взаимодействия оказываются сильнее, чем диполь-квадрольные (dq) и т. д. В случае dd-взаимодействия его интенсивность уменьшается с расстоянием по закону  $1/r^6$  и при этом становится возможным обмен энергией на относительно больших расстояниях.

На еще больших расстояниях возможны переходы в кристаллах, твердых растворах и некоторых жидкостях за счет миграции *экситона*, при этом наблюдается зависимость типа  $1/r^3$ . Понятие экситона было введено Френкелем при интерпретации некоторых спектров кристаллов; в этом случае пара электрон — дырка рассматривается как некая частица, которая может перемещаться по кристаллу в результате взаимодействий узлов решетки. Для наших целей можно принять электронно-возбужденную облучаемую частицу за экситон, блуждающий по значительному числу узлов решетки. Далее мы не будем обсуждать этот механизм.

Энергия может передаваться от одной возбужденной частицы ( $D^*$ ) к другой ( $A^*$ ), уже имеющей некоторую степень возбуждения, переводя последнюю в более высокое электронное состояние  $A^{**}$ :



Такой процесс *кумуляции энергии* протекает относительно медленно при низких концентрациях  $D^*$  и  $A^*$ , поскольку столкновения двух возбужденных частиц происходят редко. Однако в некоторых системах наблюдалось образование возбужденных частиц по типу (5.6), получившее название механизма *задержанной флуоресценции Р-типа*. Подобный механизм может приводить также к химическим реакциям, требующим большей энергии, чем один квант излучения, и такое накопление энергии оказывается необходимым для функционирования ряда фотобиологических систем.

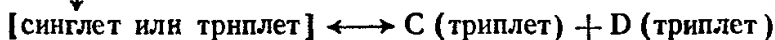
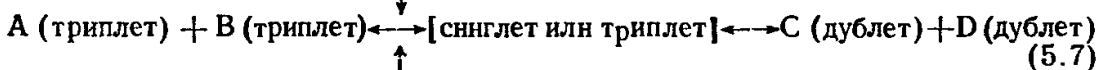
## 5.2. Короткодействующий столкновительный перенос энергии

Перенос энергии за счет обменных взаимодействий может рассматриваться как особый тип химической реакции, в которой химическая природа партнеров А и D не меняется, а возбуждение переносится от одной частицы к другой. Тогда существует переходное состояние, характеризующееся расстоянием между А и D, не сильно превышающим сумму радиусов газокинетических столкновений, и перенос энергии по обменному механизму, вероятно, имеет место лишь для таких значений  $r$ . Как и другие химические процессы, перенос энергии будет эффективным лишь в том случае, если потенциальные энергии исходных и конечных продуктов расположены на *непрерывной* поверхности, описывающей зависимость потенциальной энергии системы от нескольких межатомных расстояний: реакция, протекающая на такой поверхности, называется *адиабатической*. Другими словами, исходные и конечные вещества должны коррелировать друг с другом и с переходным состоянием. Большинство химических реакций с участием невозбужденных частиц может протекать адиабатически, но для таких процессов, как обмен энергией, когда участвует несколько электронных состояний, требование адиабатичности реакции может налагать ряд ограничений на возможные состояния частиц  $A, A^*$  и  $D, D^*$ , для которых передача возбуждения эффективна. Так, для атомов и малых молекул необходима корреляция спина, орбитального момента, четности и т. д. Однако в случае сложных молекул низкой симметрии обычно необходима лишь корреляция спина. Для проверки подобной корреляции рассчитывается вероятный суммарный спин переходного состояния сложением векторных величин индивидуальных спинов реагентов (см. разд. 2.5 о сложении квантованных векторов в одиночных атомах или молекулах). Так, для исходных веществ А и В, имеющих спины  $S_A$  и  $S_B$ , суммарный спин переходного состояния может иметь величины  $|S_A + S_B|$ ,

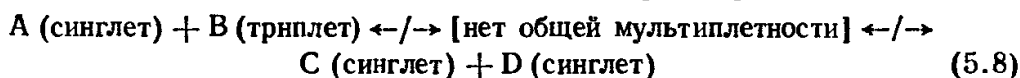
Таблица 5.1. Мультиплетность переходного состояния при известной мультиплетности двух изолированных частиц

Изолированные частицы	Переходное состояние
Синглет+синглет	Синглет
Синглет+дублет	Дублет
Синглет+триплет	Триплет
Дублет+дублет	Синглет, триплет
Дублет+триплет	Дублет, квартет
Триплет+триплет	Синглет, триплет, квинтет

$|S_A + S_B - 1|, \dots, |S_A - S_B|$ . Затем необходимо проверить, имеют ли продукты реакции X и Y по крайней мере одно такое же значение суммарного спина в переходном состоянии. В табл. 5.1 приводятся мультиплетности переходного состояния, возникающие при различных комбинациях мультиплетности двух частиц. С помощью этой таблицы можно показать, что все процессы



могут протекать адиабатически. В то же время реакция



не может идти адиабатически ни в одном направлении. Аргументы такого рода использовались Вигнером при формулировке *правил спиновой корреляции Вигнера*, т. е. триплет+триплет→триплет+триплет и т. д.

Хотя реакция протекает эффективно лишь тогда, когда она адиабатична, неадиабатические реакции также существуют<sup>1</sup>. Можно считать неадиабатической реакцией такую, в которой переход происходит между двумя пересекающимися или близко расположенными поверхностями потенциальной энергии. Этот процесс подчиняется обычным правилам отбора для безызлучательных переходов. В частности, запрещенные по спину реакции не могут протекать адиабатически, поскольку в этом случае для переходного комплекса не существует общих спиновых состояний и потенциальные поверхности переходных состояний, полученные из исходных и конечных соединений, будут иметь различную мультиплетность. Следовательно,  $\Delta S \neq 0$  для *внутримолекулярных* процессов переноса энергии, переход между поверхностями потенциальной энергии имеет низкую вероятность (см. разд. 4.5) и эффективность неадиабатического *межмолекулярного* переноса энергии мала.

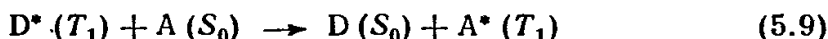
Обмен энергией в молекулах протекает эффективно в том случае, когда величина освобождающейся кинетической (поступательной) энергии невелика; тогда можно ожидать быстрый энергетический обмен между близкими к резонансу колебатель-

<sup>1</sup> Приведенное ниже обсуждение является сильно упрощенным, но вполне удовлетворительным для данного случая. Реакции, называемые в общем смысле неадиабатическими (как, например, запрещенные по спину), на самом деле могут протекать адиабатически, но с низкой эффективностью.

**Таблица 5.2.** Константы скорости обмена энергией триплетных состояний (растворители: *n*-гексан, изооктан, бензол). (Данные из книги: Turro N. J., *Modern molecular photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978, Table 9.3)

Донор	Акцептор	$\Delta E$ , см <sup>-1</sup>	Константа скорости, дм <sup>3</sup> /(моль·с)
Ацетофенон	Нафталин	—4200	1 · 10 <sup>10</sup>
Бензофенон	»	—2800	1 · 10 <sup>10</sup>
Трифенилен	»	—2100	2 · 10 <sup>9</sup>
Нафталин	Диацетил	—1700	9 · 10 <sup>9</sup>
Бромнафталин	»	—1000	3 · 10 <sup>9</sup>
Диацетил	Бромнафталин	1000	3 · 10 <sup>7</sup>
Диацетил	Нафталин	1700	2 · 10 <sup>6</sup>
Нафталин	Трифенилен	2100	<10 <sup>4</sup>
Нафталин	Бензофенон	2800	<10 <sup>4</sup>

ными уровнями. Избыток колебательной энергии будет уменьшаться быстро (по крайней мере в конденсированной фазе), и акцепторная молекула останется в основном колебательном состоянии. Поэтому *кажущаяся* разница в энергии соответствует различию электронной энергии между D\* и A\*, хотя это *не* есть истинная  $\Delta E$  процесса переноса. Некоторые аномалии зависимости  $\Delta E$  от скорости переноса могут возникать из-за различия истинной и кажущейся величин переносимой энергии  $\Delta E$ . В табл. 5.2 приводятся измеренные константы скорости нескольких триплет-триплетных процессов переноса энергии

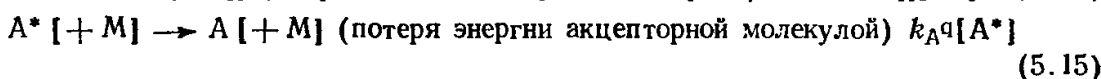
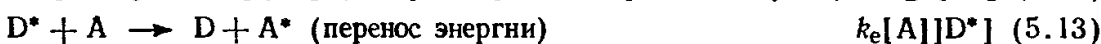
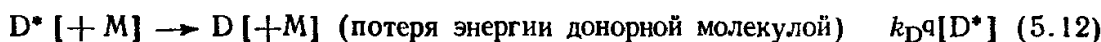
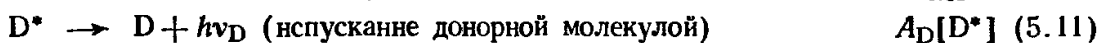


а также разница в энергии между D\*(T<sub>1</sub>, v=0) и A\*(T<sub>1</sub>, v=0). Величина  $\Delta E$  со знаком «—» соответствует экзотермическим реакциям. Как видно, для экзотермических реакций перенос энергии протекает быстро (приближается к пределу, ограничиваемому диффузией; см. с. 87—88 и 126), но в случае эндотермических реакций скорость переноса быстро падает.

Перенос энергии по механизму обменного взаимодействия эффективен в случае адиабатического процесса, в то же время наличие разрешенных оптическими правилами отбора излучательных переходов в донорных и акцепторных молекулах никак не влияет на эффективность переноса; по этому признаку можно различать обменное и дальнедействующее кулоновское взаимодействия. Например, при возбуждении триплетных состояний в результате обменного взаимодействия с триплетом бензофенона эффективность переноса энергии примерно одинакова для нафталина и 1-иоднафталина. В предыдущей главе (с. 107) было показано, что излучательный переход T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> по крайней мере в 1000 раз более вероятен в замещенной молекуле, так

что в этом случае вероятность оптического перехода в молекуле нафталина, по-видимому, не влияет на вероятность переноса энергии.

Перенос энергии и излучение возбужденной донорной молекулой являются конкурирующими процессами, а кинетический анализ сенсibilизированного испускания может дать информацию о константах скорости процесса переноса. Для сенсibilизированного излучения можно привести простую схему возбуждения (для случая непоглощающей частицы, А)



Реакции (5.12) и (5.15) включают все безызлучательные релаксационные процессы для  $D^*$  и  $A^*$  соответственно (т. е. безызлучательную внутримолекулярную релаксацию и бимолекулярное тушение). При постоянной  $[M]$  эти процессы могут быть описаны с помощью единой константы скорости реакции псевдопервого порядка  $k^q$ . Решение уравнений в приближении стационарных концентраций  $D^*$  и  $A^*$  дает следующие результаты:

$$I_D = \frac{A_D I_{\text{полл}}}{A_D + k_{D^q} + k_e [A]} \quad (5.16)$$

$$I_A = \frac{A_A k_e [A] I_{\text{полл}}}{(A_A + k_{A^q})(A_D + k_{D^q} + k_e [A])} = \frac{A_A}{A_D} \frac{k_e [A]}{A_A + k_{A^q}} I_D \quad (5.17)$$

где  $I_D$ ,  $I_A$  — интенсивности испускания донорными и акцепторными молекулами. Таким образом, если  $I_D^0$  — интенсивность испускания донорными молекулами при  $[A] = 0$ , то

$$\frac{I_D}{I_D^0} = 1 + \frac{k_e}{A_D + k_{D^q}} [A] \quad (5.18)$$

Следовательно, тушение акцепторными молекулами излучения донорными молекулами подчиняется закону Штерна — Фольмера, и величины  $k_e$  могут быть рассчитаны при известных значениях  $(A_D + k_{D^q})$ . На рис. 5.1 представлены некоторые результаты по тушению молекулами диацетила флуоресценции различных доноров. Используя известную величину  $(A_D + k_{D^q})$ , из наклона зависимости можно оценить, например, что  $k_e = 3,7 \times 10^{10}$  дм<sup>3</sup>/(моль·с) в случае толуола. Для переноса энергии с молекул толуола возможна дальнейшая проверка значения  $k_e$

при помощи уравнения (5.17) с использованием отношения интенсивностей испускания для акцептора и донора  $I_A/I_D$  и известной величины  $(A_A + k_A^q)$ . Если же молекулы А также поглощают возбуждающее излучение, то уравнение (5.17) необходимо модифицировать, тогда как уравнения (5.16) и (5.18) остаются без изменений. В табл. 5.3 приводятся константы скорости синглет-синглетного переноса энергии от различных доноров на молекулу диацетила в растворе гексана.

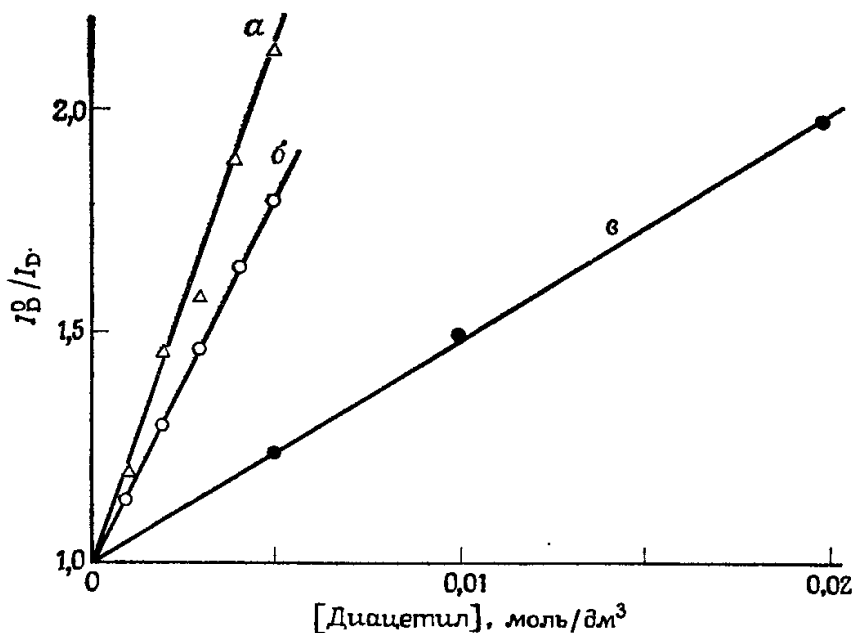


Рис. 5.1. Зависимость величины  $I_B^0/I_D$  от концентрации диацетила для тушения молекулами диацетила флуоресценции толуола (а), дифеннла (б) и ацетона (в). (Из работы: *Wilkinson F., Dubois J. T., J. Chem. Phys., 39, 377 (1963).*)

Высокие значения констант скорости и их относительная нечувствительность к природе молекулы-донора позволяют предположить, что синглет-синглетный перенос энергии контролируется процессом диффузии. Расчет константы скорости реакции, контролируемой диффузией, для частиц одинакового размера с использованием уравнения Дебая (4.8) дает для гексана при  $28^\circ\text{C}$  значение  $k_e \sim 2,4 \cdot 10^{10}$  дм<sup>3</sup>/(моль·с), которое находится в качественном согласии с данными табл. 5.3. Еще лучшее согласие может быть получено, если уравнение для диффузионной константы скорости модифицировать для случая отсутствия сил трения: тогда величина  $k_e$  для гексана при  $28^\circ\text{C}$  составляет  $3,5 \cdot 10^{10}$  дм<sup>3</sup>/(моль·с). Константы скорости для триплет-триплетного переноса энергии, приведенные в табл. 5.2, также приближаются к пределу, ограничиваемому диффузией, при отрицательном значении  $\Delta E$ .

Таблица 5.3. Константы скорости переноса энергии на молекулу диацетилла (в растворе гексана при 28 °С). (Данные из работ: Wilkinson F., Dubois J. T., J. Chem. Phys., 39, 377 (1963) и Dubois J. T., Van Hemert R. L., J. Chem. Phys., 40, 923 (1964))

Донор	$k_e$ , дм <sup>3</sup> /(моль·с)	Донор	$k_e$ , дм <sup>3</sup> /(моль·с)
Бензол	$3,3 \cdot 10^{10}$	Гексаметилбензол	$4,0 \cdot 10^{10}$
Толуол	$3,7 \cdot 10^{10}$	Этилбензол	$3,6 \cdot 10^{10}$
o-Ксилол	$3,5 \cdot 10^{10}$	n-Пропилбензол	$4,2 \cdot 10^{10}$
m-Ксилол	$3,3 \cdot 10^{10}$	n-Бутилбензол	$3,4 \cdot 10^{10}$
p-Ксилол	$3,4 \cdot 10^{10}$	Нафталин	$2,2 \cdot 10^{10}$
Пентаметилбензол	$4,5 \cdot 10^{10}$		

Триплет-триплетный перенос энергии иногда рассматривается как отличное от синглет-синглетного переноса явление. Однако, если рассматривать механизм обменного взаимодействия, тот факт, что обе частицы А и D меняют свою спиновую мультиплетность, не имеет значения, поскольку реакция адиабатическая. Наблюдаемые же отличия в фотохимических процессах возникают в результате большого радиационного времени жизни триплетных состояний. Для среды, в которой процессы тушения и безызлучательной релаксации протекают медленно (например, в жестких стеклообразных матрицах), большое реальное время жизни триплетного донора приводит к тому, что даже неэффективный процесс переноса энергии успешно конкурирует с другими релаксационными процессами. В то же время сенсibilизированная фосфоресценция наблюдается только в таких системах, где процессы безызлучательной релаксации и тушения не являются основными путями дезактивации триплетного акцептора (т. е. вновь в стеклообразных матрицах, или для таких акцепторов, как диацетил).

Поглощение возбуждающего излучения как донорной, так и акцепторной молекулами может усложнить интерпретацию сенсibilизированной флуоресценции при исследованиях синглет-синглетного переноса. В то же время триплет-триплетный обмен можно исследовать лишь в системах, где поглощает только донорная молекула. Соответствующим выбором донорных и акцепторных молекул можно создать такую ситуацию, когда триплет D расположен над триплетом А, так что возможен процесс переноса  $D^* \rightarrow A$ , а  $S_1(D)$  находится ниже, чем  $S_1(A)$ , так что можно возбудить D, не возбуждая А. Требуемый порядок расположения энергетических уровней часто можно создать, выбрав ароматические карбонильные соединения в качестве доноров, а ароматические углеводороды в качестве акцепторов. На рис. 5.2 представлены энергии триплетного и

синглетного состояний бензофенона и нафталина. Облучение с  $\lambda=366$  нм смеси бензофенона и нафталина (в жесткой стеклообразной матрице при  $-180^\circ\text{C}$ ) приводит к испусканию света молекулами нафталина, и спектр испускаемого излучения идентичен спектру фосфоресценции нафталина. Излучение с  $\lambda=366$  нм поглощается лишь бензофеноном, и излучение молекулами нафталина является *сенсibiliзированной* фосфоресценцией. Схема возбуждения такова:

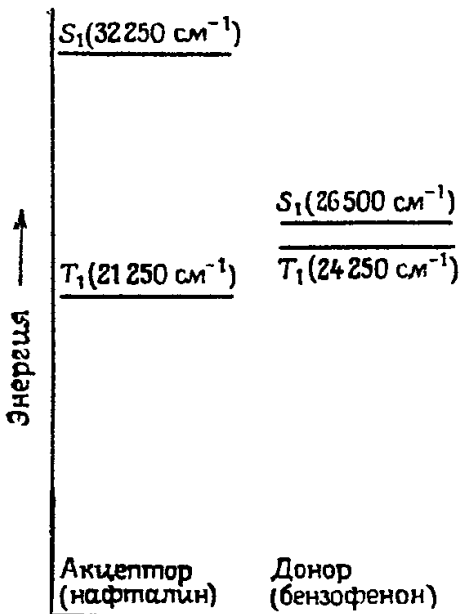
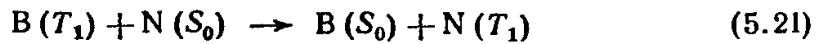
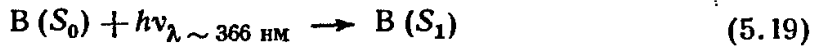


Рис. 5.2. Уровни энергии возбужденных синглетных и триплетных состояний нафталина и бензофенона.

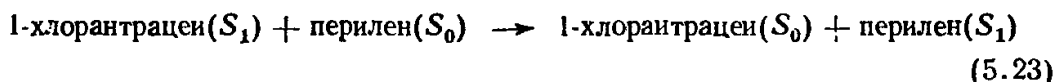
Наличие триплетного состояния нафталина в подобных стеклообразных смесях бензофенон — нафталин при облучении светом с  $\lambda=366$  нм доказано прямым наблюдением его с помощью метода ЭПР.

При обсуждении процессов переноса энергии мы чаще всего предполагали, что заселение *более высоких*, чем для молекулы-донора, энергетических уровней молекулы-акцептора (т. е. положительная величина  $\Delta E$ ) может происходить, только когда энергия активации реакции равна  $\Delta E$ . В самом деле, триплет-триплетный перенос энергии в растворе впервые был продемонстрирован на примере тушения фосфоресценции диацетила, которое наблюдалось лишь для партнеров, чей триплетный уровень расположен ниже, чем для молекулы диацетила. Предположение об участии в процессе тушения триплет-триплетного обмена энергией было доказано в последующих экспериментах прямым детектированием триплетных состояний акцепторных молекул по их спектрам поглощения. Существует, однако, несколько наиболее интересных случаев, когда энергия активации много меньше, чем этого требует эндотермичность реакции, хотя перенос энергии при этом менее эффективен. Например, скорость переноса на молекулу

*цис*-стильбена (*цис*-1,2-дифенилэтилена) триплетного возбуждения понижается несколько меньше, чем в 2 раза, при уменьшении энергии молекулы-донора от приблизительно равной энергии триплета *цис*-стильбена ( $\sim 240$  кДж/моль) до менее чем 13 кДж/моль. Эндотермическая ( $\Delta E = 13$  кДж/моль) реакция должна быть примерно в 150 раз медленнее, чем процесс, для которого энергия начального и конечного состояний равны, при таком же значении энергии активации. Оказывается, что энергия, освобождающаяся при изменении геометрии молекулы-акцептора, переходящей из основного в триплетные состояния, может добавляться к общей энергии возбуждения: временной масштаб бимолекулярной реакции вполне достаточен для осуществления соответствующих скелетных смещений молекулы. Для акцепторных молекул, имеющих сильно разнесенные полосы (0,0) в случае процессов поглощения и испускания, такое поведение наиболее вероятно, что и подтверждается экспериментально. В тех ситуациях, когда геометрические изменения не обеспечивают достаточно энергии, скорость переноса быстро падает, как только процесс становится более эндотермичным. При использовании *цис*-стильбена в качестве акцептора скорость начинает быстро уменьшаться при значениях  $\Delta E$ , больших чем примерно 20 кДж/моль, что, по-видимому, соответствует максимальному количеству энергии, выделяющемуся при геометрических изменениях.

### 5.3. Дальнодействующие кулоновские взаимодействия

Многие процессы переноса энергии протекают при расстояниях между партнерами, превышающих сумму радиусов газокинетических столкновений. Например, перенос энергии между возбужденными синглетными состояниями углеводородов происходит так же быстро, как спонтанный распад, при их концентрации в бензоле порядка  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; это соответствует расстоянию  $r$  между взаимодействующими молекулами около 5 нм, что примерно в 10 раз больше диаметра столкновений. Измеренные константы скорости передачи возбуждения в углеводородах существенно превышают ограничиваемый диффузией предел и не зависят от вязкости растворителя. Так, константа скорости процесса



составляет около  $1,5 \cdot 10^{11}$  дм<sup>3</sup>/(моль·с) при комнатной температуре в бензольном растворе или жидком парафине и в сущности имеет то же значение в стеклообразной матрице при  $-183^\circ\text{C}$ .

**Таблица 5.4.** Сравнение экспериментально определенных констант скорости обмена и критических расстояний с рассчитанными по уравнениям (5.24) и (5.25). (Данные из работы: *Wilkinson F., Adv. Photochem., 3, 241 (1964), Table III*)

Донор	Акцептор	$10^{-10} k_e$ , дм <sup>3</sup> /(моль·с)		$r_0$ , нм	
		теор.	эксп.	теор.	эксп.
Антрацен	Перилен	2,3	12	3,1	5,4
Перилен	Рубрен	2,8	13	3,8	6,5
9,10-Дихлорантрацен	Перилен	1,7	8,0	4,0	6,7
Антрацен	Рубрен	0,77	3,7	2,3	3,9
9,10-Дихлорантрацен	»	0,85	3,1	3,2	4,9

Фёрстер получил уравнение для константы скорости  $k_e$  переноса энергии по механизму диполь-дипольного *индуктивного резонанса*, или кулоновского взаимодействия. Это уравнение для простоты можно записать в приближенной форме

$$k_e \sim 1,25 \cdot 10^{-25} \frac{\Phi_D^f}{n^4 \tau_D r^6} \int_0^\infty f_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (5.24)$$

где  $r$  выражено в сантиметрах,  $\Phi_D^f$  — квантовый выход флуоресценции для *донора*,  $f_D(\bar{\nu})$  — нормализованное распределение интенсивности в спектре испускания донора (в единицах чисел квантов),  $\tau_D$  — время жизни молекулы-донора,  $\epsilon_A(\bar{\nu})$  — десятичный молярный коэффициент экстинкции *акцептора* при частоте излучения  $\bar{\nu}$ , выраженной в см<sup>-1</sup>, и  $n$  — показатель преломления растворителя.

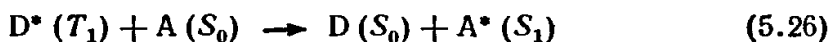
Можно определить «критическое расстояние»  $r_0$ , для которого перенос энергии и спонтанный распад равновероятны, т. е.  $k_e = 1/\tau_D$ . Тогда из уравнения (5.24) можно получить выражение для  $r_0$ :

$$r_0 \sim \left[ 1,25 \cdot 10^{-25} \frac{\Phi_D^f}{n^4} \int_0^\infty f_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \right]^{1/6} \quad (5.25)$$

В табл. 5.4 сравниваются величины  $k_e$  и  $r_0$ , полученные экспериментально и рассчитанные из (5.24) и (5.25). Видно, что имеется достаточное согласие наблюдаемых и предсказанных величин  $k_e$ ; теоретические и экспериментальные значения критического расстояния также хорошо совпадают, причем они существенно превышают радиус кинетических столкновений.

Хотя электрическое квадрупольное взаимодействие со светом на несколько порядков величины слабее, чем дипольное, вероятность диполь-квадрупольного (dq) переноса энергии (т. е. процесса, при котором переход для одного партнера является дипольно-разрешенным, а для другого — квадрупольно-разрешенным) оказывается лишь примерно в 10 раз меньше, чем для диполь-дипольного (dd) взаимодействия. Теоретическое описание dq-процессов показывает, что интенсивность взаимодействия при этом убывает как  $1/r^8$ , так что dq-взаимодействие является гораздо более короткодействующим, чем dd-процесс.

Согласно правилу отбора спина  $\Delta S=0$ , дальнедействующий кулоновский перенос энергии невозможен для любых процессов, протекающих с изменениями мультиплетности, и поэтому дальнедействующий триплет-триплетный перенос энергии должен быть исключен. Однако, поскольку спин-орбитальное взаимодействие допускает электрические дипольные оптические переходы с  $\Delta S \neq 0$  в сложных молекулах, кулоновский перенос может происходить по dd-механизму. Похоже, что этот перенос является более медленным, чем обменные процессы, в которых переходы для донора и акцептора полностью разрешены, но, так как реальное излучательное время жизни триплетных состояний также велико, дальнедействующий перенос энергии может все еще иметь значение наряду с излучением. Отсюда следует, что дальнедействующее взаимодействие, видимо, осуществляется только в системах, в которых тушение или интеркомбинационная конверсия не являются основными процессами потери триплетной энергии донора. Интересно, что процесс типа



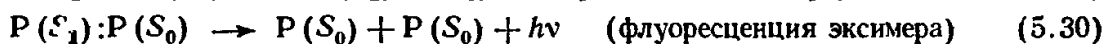
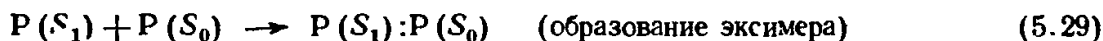
может протекать *легче*, чем триплет-триплетный перенос. Оптический переход слаб только для *одной* обменивающейся пары, но не для обеих, и, если безызлучательный распад  $D^*(T_1)$  происходит медленно, реакция (5.26) может протекать через кулоновское взаимодействие. Наоборот, реакция (5.26) не подчиняется механизму обменного взаимодействия, так как она является не адиабатической, тогда как триплет-триплетный обмен протекает адиабатически. Триплет-синглетный обмен был обнаружен по излучению *сенсibilизированной задержанной флуоресценции* в жестких стеклообразных матрицах трифениламина (донор) и хризоидина (акцептор). Экспериментальное значение  $r_0$  равно 5,5 нм, а теоретическое — 4,0 нм. Подобная флуоресценция, сенсibilизированная триплетом трифениламина, была обнаружена с помощью акцепторов типа хлорофилла и феофитина, поэтому такой перенос энергии может быть распространен в фотобиологических процессах.

### 5.4. Эксимеры и эксиплексы

Темой этой главы является влияние межмолекулярных процессов, включающих возбужденные частицы, на испускание света при обмене энергией. Другой важный тип взаимодействия — образование сравнительно долгоживущих молекулярных комплексов возбужденных частиц. Изучение эмиссии дает обширную информацию об образовании комплекса, и здесь мы будем рассматривать соответствующие концепции, хотя образование комплексов влияет и на другие фотохимические аспекты.

Многие молекулы, не взаимодействующие в основных состояниях, при возбуждении образуют довольно стабильные комплексы. Эти комплексы называются *эксимерами* или *эксиплексами*, причем термины составлены из слов «excited dimer» (возбужденный димер) или «excited complex» (возбужденный комплекс). Таким образом, эксимер получается при взаимодействии возбужденной молекулы с молекулой той же химической природы, но в основном состоянии, а эксиплекс — при взаимодействии химически различающихся частиц. Эксимеры и эксиплексы имеют простой постоянный стехиометрический состав, обычно 1 : 1.

Впервые эксимеры были открыты при изучении влияния возрастания концентрации некоторых растворов на флуоресценцию. Интенсивность нормальной флуоресценции уменьшается, в то время как в длинноволновой области появляется новая полоса, интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации. Особенно отчетливо такой характер проявляется у некоторых ароматических углеводородов типа пирена. В разбавленном растворе пирен имеет фиолетовую флуоресценцию. При высоких концентрациях вместо флуоресценции наблюдается быстросруктурное голубое излучение. Это излучает эксимер, образованный возбужденным синглетным пиреном и пиреном в основном состоянии. Если пирен обозначить как P, то схема возбуждения выглядит так:



Вследствие излучения эксимер релаксирует в пару  $P(S_0) : P(S_0)$  с той же геометрией, что у эксимера, однако, поскольку взаимодействия между молекулами в основном состоянии нет, эксимер, обладающий той же энергией, что и изолированные молекулы  $P(S_0)$ , сразу же распадается. Эксимер стабилизирован по отношению к изолированной молекуле  $P(S_1)$ , и, таким образом,

излучение эксимера лежит в более длинноволновой области, чем нормальная флуоресценция. Излучение эксимера бесструктурное, поскольку нижнее состояние перехода по существу является континуумом из-за отталкивания в основном состоянии.

Излучение эксиплекса наблюдается в растворах смешанных растворителей. Например, флуоресценция антрацена тушится диэтиланилином, при этом в более длинноволновой области возникает новое бесструктурное излучение. Это излучение является не сенсibilизированной флуоресценцией диэтиланилина, а излучением комплекса, образованного возбужденным синглетным антраценом и диэтиланилином.

Исследования с временным разрешением ясно показывают эволюцию как эксимерных, так и эксиплексных систем. Вслед за возбуждающим световым импульсом наблюдается короткоживущая (около 1 нс) эмиссия от изолированной молекулы. Однако через 10 нс начинает появляться излучение эксимера или эксиплекса, и через промежуток времени более 100 нс после импульса спектр излучения становится неразличимым со спектром излучения при непрерывном облучении. Скорость, с которой возникает излучение комплекса, близка к скорости диффузии возбужденных частиц через растворитель к своему партнеру.

Образование эксимера происходит как у ароматических, так и у неароматических молекул. Существуют также триплетные эксимеры, вызывающие фосфоресценцию. Особенно прочная связь наблюдается у эксимера пирена: по данным термодинамических измерений, прочность связи составляет около 40 кДж/моль. При образовании эксимера энтропия уменьшается на 80 Дж/(К·моль), что предполагает достаточно жесткую структуру димера: по-видимому, для ароматических углеводородов она принимает форму сэндвича с зазором между плоскостями около 0,33 нм.

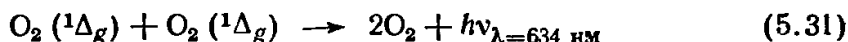
Характер связей в эксимерах и эксиплексах явно зависит от наличия электронного возбуждения. Частично комплекс стабилизируется за счет перехода электрона с заполненной орбитали, которая должна быть разрыхляющей в основном состоянии димера или комплекса, на незаполненную связывающую орбиталь возбужденной пары. Стабилизация за счет переноса заряда также важна в эксимерах и особенно в эксиплексах. Обычно возбужденные частицы в эксиплексах являются лучшими донорами и акцепторами электрона, чем те же частицы в основном состоянии (см. гл. 6). При переходе электрона на более высокий энергетический уровень возбужденная молекула становится потенциально лучшим донором, чем в основном состоянии. Однако вакантное место может занять другой электрон, что приводит к увеличению акцепторных свойств.

Таким образом, в возбужденной паре  $(MN)^*$  может возникнуть электростатическое взаимодействие между  $M^+$  и  $N^-$ ; направление перехода электрона зависит от химических особенностей взаимодействующих частиц. Эксиплексы имеют большие дипольные моменты из-за характера связывания при переносе заряда, и их спектр излучения зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. При образовании эксимеров дипольный момент не возникает, поскольку две молекулы, составляющие эксимер, одинаковы. Однако резонанс между структурами  $M^+M^-$  и  $M^-M^+$  в какой-то степени стабилизирует комплекс за счет переноса заряда.

### 5.5. Кумуляция энергии и задержанная флуоресценция

Иногда энергия может передаваться от возбужденных частиц к уже возбужденному акцептору, переводя его, таким образом, в более высоколежащее электронное состояние. Этот процесс называется кумуляцией энергии.

Мы уже рассматривали (разд. 4.7) «бимолекулярное» излучение от возбужденных молекул кислорода в состоянии  ${}^1\Delta_g$ :



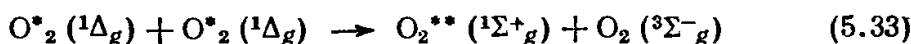
Очевидно, в данном случае излучающие частицы являются комплексом  $[O_2({}^1\Delta_g) : O_2({}^1\Delta_g)]$ , и наблюдаемый процесс связан с кумуляцией энергии. Бимолекулярное излучение наблюдалось также в газофазной кислородной системе от эксимеров  $[O_2({}^1\Delta_g) : O_2({}^1\Sigma_g^+)]$  и  $[O_2({}^1\Sigma_g^+) : O_2({}^1\Sigma_g^+)]$ . Поскольку интенсивность излучения пропорциональна концентрациям продуктов в возбужденном состоянии и, таким образом, квадрату поглощенной интенсивности, квантовый выход интенсивностей бимолекулярного излучения зависит от интенсивности поглощенного света.

Кумуляция энергии двух возбужденных молекул установлена для многих систем. Наиболее распространенным случаем является кумуляция энергии двух триплетных возбуждений с образованием возбужденного синглетного состояния, что частично объясняется достаточно длинным временем жизни возбужденных триплетов, благоприятствующим протеканию бимолекулярного процесса триплет-триплетной аннигиляции. Реакция



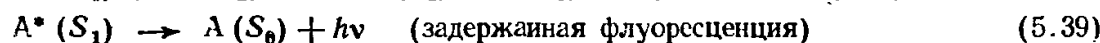
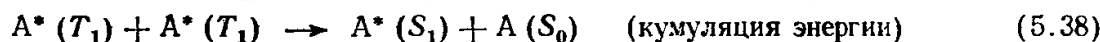
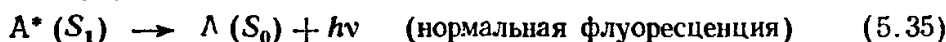
является адиабатической по отношению к спину, и для многих органических молекул первый возбужденный синглет лежит не слишком высоко по энергии и может быть образован из двух триплетов. Интересный пример неадиабатической кумуляции энергии — формирование второго синглетного состояния кисло-

рода  $O_2$  ( $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ) при бимолекулярном столкновении молекул  $O_2(^1\Delta_g)$ :



Излучение с  $\lambda=762$  нм (от запрещенной системы  $O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-)$ ) наблюдалось в эксперименте, хотя реакция (5.33) запрещена по спину; этот запрет отражается в малой константе скорости данного процесса ( $\sim 10^3$  дм<sup>3</sup>/(моль·с)).

И донор, и акцептор являются обычно молекулами одинаковой химической природы, так что реакция (5.32) обеспечивает способ образования возбужденных синглетов, когда в системе присутствуют только триплеты. Кумуляция энергии двух триплетных возбуждений, известная как «триплет-триплетное тушение» или «триплет-триплетная аннигиляция», служит одним из механизмов происхождения *задержанной флуоресценции* (см. также разд. 4.6). Например, в антрацене распад флуоресценции описывается двухкомпонентной кривой, причем одна компонента соответствует нормальному времени жизни флуоресценции, а другая — медленному, хотя спектр излучения обеих компонент идентичен. Механизм возбуждения (исключая безызлучательный распад или тушение) включает следующие процессы:

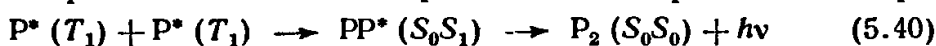


Реакции (5.35) и (5.39), конечно, идентичны и написаны дважды для того, чтобы продемонстрировать последовательность событий, приводящих к нормальной и задержанной флуоресценции.

Только что описанный тип задержанной флуоресценции не обнаруживает такой же зависимости от температуры, как термически активированная задержанная флуоресценция Е-типа (разд. 4.6), и ее можно отличить таким образом. Но более сильным отличительным признаком является зависимость сигнала флуоресценции от интенсивности поглощенного света. Эта зависимость линейна в случае задержанной флуоресценции Е-типа, но квадратична в случае процесса триплет-триплетной аннигиляции. Кроме того, задержанная флуоресценция Е-типа имеет то же самое время жизни, что и триплет-синглетная фосфоресценция в том же растворе; задержанная флуоресценция, возбуждаемая по механизму триплет-триплетной аннигиляции, должна иметь время жизни порядка половины времени жизни

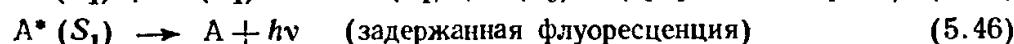
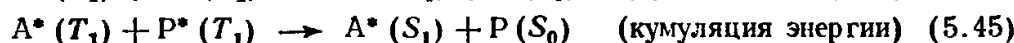
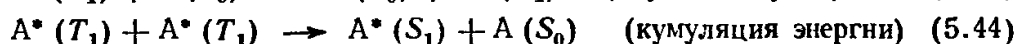
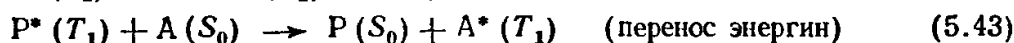
фосфоресценции вследствие квадратичной зависимости от концентраций триплетов.

Задержанная флуоресценция, вызванная триплет-триплетной аннигиляцией, называется также *задержанной флуоресценцией Р-типа*, поскольку она наблюдалась в растворах пирена. Однако задержанная флуоресценция в случае пирена имеет также другую характерную черту, а именно: задержка излучения возникает в основном с эксимера  $PP^*(S_0S_1)$ , где Р — пирен, в то время как нормальная флуоресценция при умеренных концентрациях раствора обнаруживает полосы излучения как мономера, так и эксимера. Объяснение связано с механизмом триплет-триплетной кумуляции энергии. Если синглетный эксимер является интермедиатом, то излучение будет иметь место, прежде чем установится равновесие концентраций эксимера и мономера



и *задержанная флуоресценция* не будет наблюдаться в полосе мономерного возбужденного пирена,  $P^*(S_1)$ .

*Сенсибилизированная задержанная флуоресценция* — еще один процесс, связанный с кумуляцией энергии. Например, раствор фенантрена в концентрации  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, содержащий  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> антрацена, обнаруживает довольно сильную задержанную флуоресценцию от антрацена. При этом концентрация антрацена слишком мала, чтобы реализовать прямую задержанную флуоресценцию Р-типа, и имеют место следующие процессы:



В этой системе невозможно разделить кумуляцию энергии между одинаковыми [реакция (5.44)] и различными [реакция (5.45)] частицами. Однако если в качестве акцептора выбрано соединение, энергия триплетного возбуждения которого меньше половины энергии синглетного возбуждения, триплет-триплетная аннигиляция  $A^*(T_1) + A^*(T_1)$  не сможет заселить  $A^*(S_1)$ . Если кроме того, уровень триплетного возбуждения донора достаточно высок, то триплет-триплетная аннигиляция  $D^*(T_1) + A^*(T_1)$  может образовать  $A^*(S_1)$  и при этом возможно наблюдение сенсибилизированной задержанной флуоресценции *только* за счет смешанной триплет-триплетной аннигиляции. Примером подходящей донорно-акцепторной пары является пара

антрацен — нафтацен. Разбавленные растворы такой смеси молекул обнаруживают достаточно интенсивную задержанную флуоресценцию нафтацена, хотя растворы одного нафтацена не дают задержанного излучения даже при больших концентрациях.

Процесс кумуляции энергии приводит к сосредоточению на одном продукте большей энергии возбуждения, чем было на любом из реагентов, и поэтому в принципе возможно излучение

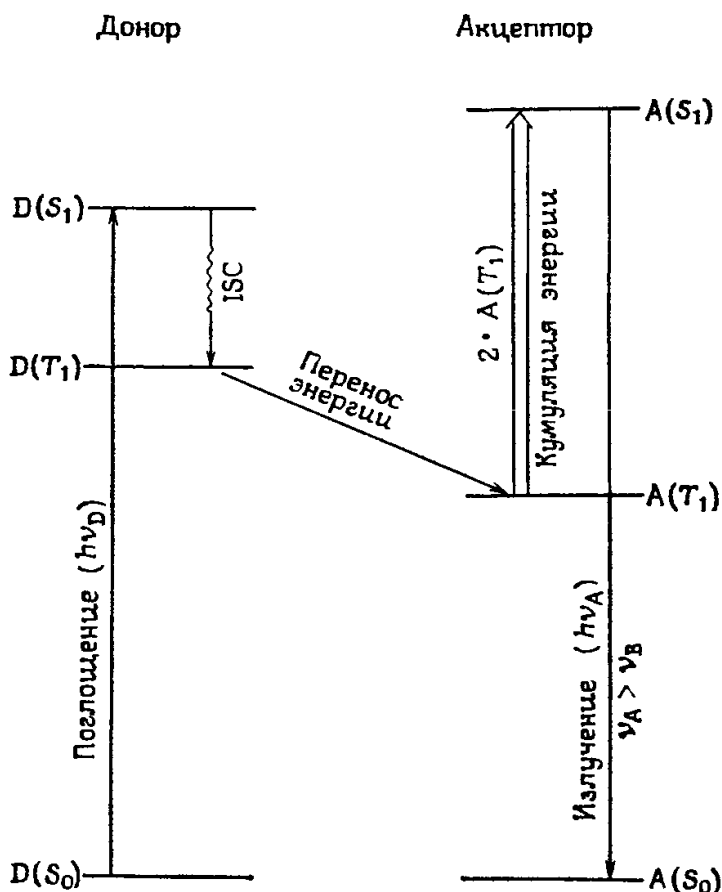


Рис. 5.3. Механизм возбуждения задержанной флуоресценции в случае, когда испускаемое излучение расположено в более коротковолновой области, чем возбуждающее. Отметим, что  $D(S_1)$  лежит ниже  $A(S_1)$ , но  $D(T_1)$  расположено над  $A(T_1)$ .

более коротких длин волн, чем возбуждающая радиация. Сенсибилизированная антистоксова задержанная флуоресценция наблюдалась с такими донорно-акцепторными парами, как фенантрен — нафталин и профлавин — антрацен. При этом требуется, чтобы нижний возбужденный синглет донора лежал ниже такового у акцептора, но триплет донора должен быть выше триплет акцептора (рис. 5.3). Энергия наблюдаемого антистоксова излучения от нафталина (21 кДж/моль) и от антрацена

(38 кДж/моль) больше энергии кванта возбуждающего излучения.

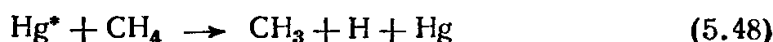
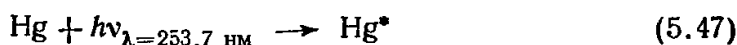
Концентрация энергии двух отдельно поглощенных квантов на одной молекулярной частице была продемонстрирована наиболее четко в экспериментах по сенсibiliзованному антистоксовому излучению, хотя этот эффект характерен для всех процессов кумуляции энергии. Объяснение этого кажущегося нарушения закона зависимости энергии кванта от частоты света (соотношения Планка), а также закона Штарка — Эйнштейна приводит к пониманию первичных процессов фотосинтеза, где именно такая концентрация энергии фотона необходима для протекания фотохимических реакций.

Энергия фотона может быть значительно увеличена за счет *двухфотонного поглощения* (следует отличать от двухступенчатого поглощения; см. разд. 3.9). Процессы многоквантового поглощения позволяют осуществлять те фотохимические реакции, которые на первый взгляд кажутся невозможными (хотя они вряд ли имеют значения для *природных* процессов). Как мы объясняли в разд. 3.9, высокая интенсивность лазерного излучения делает возможным одновременное поглощение двух фотонов, и наблюдаются процессы излучения с двухквантово-возбужденных уровней. Например, излучение паров цезия на переходе  $9^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$  ( $\lambda = 584,7$  нм) может быть возбуждено лазерным излучением с  $\lambda = 693,78$  нм, хотя при нормальных условиях цезий прозрачен для красного света этой длины волны. Однако излучение с  $\lambda = 693,78$  нм соответствует точно половине энергии, требуемой для возбуждения состояния  $9^2D_{3/2}$  цезия относительно основного состояния  $6^2S_{1/2}$  ( $28\,828$  см<sup>-1</sup>), и верхнее состояние может быть заселено при двухфотонном поглощении. Подобные же эксперименты по флуоресценции ароматических углеводородов (фенантрен, антрацен, пирен, бензпирен) были проведены при использовании лазерного излучения, не поглощаемого молекулами. Можно показать, что наблюдаемая флуоресценция не связана ни с удвоением частоты падающего излучения, ни с двухступенчатым возбуждением.

### 5.6. Фотосенсибилизированные реакции

Излучение не является единственно возможным процессом с участием электронно-возбужденного акцептора, образованного при межмолекулярном переносе энергии. Энергия возбуждения может быть израсходована в двух других важных процессах — диссоциации и химической реакции. Более подробно эти процессы рассматриваются в гл. 3 и 6, но здесь интересно обсудить существование *фотосенсибилизированных реакций* с позиции эффекта передачи энергии. Такие реакции протекают в части-

цах, не поглотивших первоначально квант излучения, и сенсibilизация часто дает возможность индуцирования фотохимических превращений в области длин волн, где реагент прозрачен. Например,  $\text{CH}_4$  полностью прозрачен при  $\lambda > 170$  нм. Однако в присутствии паров ртути облучение резонансной линией ртути при  $\lambda = 253,7$  нм приводит к диссоциации  $\text{CH}_4$ . Последовательность событий можно записать как



где за счет энергии возбужденного атома ртути происходит диссоциация метана.

При переносе энергии можно заселить те электронные состояния молекулы, которые не заселяются непосредственно при поглощении излучения, и фотосенсибилизированные процессы могут химически отличаться от несенсибилизированного фотолиза. Например, прямой фотолиз ( $\lambda < 144$  нм) метана в качестве первичных продуктов дает молекулярный водород и метилен ( $\text{CH}_2$ ), в то время как фотолиз, сенсибилизированный ртутью ( $\lambda = 253,7$  нм) в основном дает  $\text{CH}_3$  и  $\text{H}$ , как показано в уравнении (5.48).

Квантовый выход прямого фотолиза ( $\lambda = 313$  нм) этилпирувата (этил-2-оксопропаноата) в растворе бензола



составляет 0,17. Однако в присутствии бензофенона квантовый выход убыли этилпирувата равен 0,32 на той же длине волны. Видимо, триплетное состояние пирувата, которое при переходе из синглета быстро заселиться не может, возбуждается при переносе энергии от триплета бензофенона, и именно из этого состояния и происходит диссоциация. Такой перенос энергетически выгоден (энергия триплетов бензофенона и этилпирувата 289 и 272 кДж/моль соответственно). Интересно, что 2-ацетонафтон, у которого энергия триплета (247 кДж/моль) ниже, чем у пирувата, в качестве сенсибилизатора неэффективен. В системах, подобных описанной, в которых используются органические сенсибилизаторы, процесс переноса энергии предполагается адиабатическим и, следовательно, протекающим с сохранением спина. Исследование фотосенсибилизированных реакций дает ценную информацию об интеркомбинационной конверсии и химии триплетных состояний. В конце раздела мы вернемся к обсуждению этого аспекта.

Дискутируемый вопрос о сохранении спина при столкновительном переносе энергии и, следовательно, в фотосенсибилизированной реакции весьма важен из-за возможности специфичес-

кой спиновой мультиплетности в продуктах сенсibilизированных реакций. Проблема в том, что спин Рассела — Саундерса  $S$  не может быть точным квантовым числом, даже для изолированных участников реакции, поскольку имеют место излучательный и безызлучательный триплет-синглетные переходы, хотя можно предположить, что  $S$  является достаточно хорошим квантовым числом для исключения запрещенной по спину столкновительной реакции. Однако часто все же делается допущение о сохранении спина, и, так как экспериментальные результаты иногда соответствуют такому допущению, мы будем его придерживаться. В этой связи более определенно можно говорить об экспериментах, в которых из-за энергетических ограничений может заселяться только триплетное состояние (см. рис. 5.2 и обсуждение сенсibilизированной фосфоресценции).

Сенсibilизаторами могут быть многие вещества. Для исследований по триплетной сенсibilизации некоторые преимущества имеют кетоны. Карбонильные соединения обладают высокими выходами триплетных состояний при малом синглет-триплетном расщеплении (разнице в энергиях между уровнями  $S_1$  и  $T_1$ ) и сравнительно высоких энергиях триплетов, так что энергетические соотношения, подразумеваемые на рис. 5.2, могут быть легко выполнены. Для экспериментов в конденсированной фазе часто применяется бензофенон, а в газовой фазе — диацетил. Исторически в газовой фазе широко использовалась ртуть из-за ее летучести при комнатной температуре и доступности ртутных ламп, излучающих на резонансной линии  $\lambda = 253,7$  нм. В качестве фотосенсibilизаторов применяются и другие летучие металлы: например, кадмий, цинк, таллий, индий, кальций, натрий и галлий; в области вакуумного ультрафиолета полезными сенсibilизаторами являются благородные газы.

Метод исследования триплетных состояний по фотосенсibilизации предложен Хэммондом и сотр. Идея метода частично состоит в использовании скорости изомеризации возбужденного триплетного состояния в качестве меры скорости его заселения (например, индикатором может служить скорость *цис-транс*-изомеризации пента-1,3-диена, 1,2-дихлорэтилена или 2-пентена). Триплетное состояние акцептора может быть заселено при переносе энергии от триплетного донора, и если синглет акцептора лежит *выше* уровней донора (как на рис. 5.2), то единственным возбужденным состоянием акцептора, которое может быть заселено, является триплетное. Если  $D^*(T_1)$  лежит достаточно высоко над  $A^*(T_1)$ , то перенос энергии контролируется диффузией (см. разд. 5.2), и при умеренных концентрациях скорость изомеризации совпадает со скоростью заселения  $D^*(T_1)$ , поскольку скоростью межмолекулярного «запрещенного» синглет-триплетного

перехода  $D^*(S_1) \rightarrow A^*(T_1)$  можно пренебречь из-за ее сравнительной малости. Следовательно, можно вычислить скорость или выход интеркомбинационной конверсии в молекуле донора  $D^*(S_1) \leftrightarrow D^*(T_1)$ .

Этот метод можно также использовать для получения представления об относительных энергиях триплетных уровней донора и акцептора и, таким образом, определить неизвестную величину, если другая известна по спектроскопическим данным. Реакция изомеризации замедляется при уменьшении эффективности переноса, когда  $\Delta E$  для  $D^*(T_1) \rightarrow A^*(T_1)$  становится положительной. Хотя это уменьшение скорости изомеризации с изменением  $\Delta E$  может быть не экспоненциальным (см. разд. 5.2), тем не менее возможно получить информацию об относительном расположении триплетных уровней.

### 5.7. Лазеры, вынужденное излучение и инверсия заселенности

В настоящее время лазеры широко используются в науке и промышленности. Они начинают решительно проникать и в повседневную жизнь, находя применение в сканерах чековых аппаратов супермаркетов, в воспроизведении с видео- и компакт-дисков. В связи с такими замечательными свойствами лазерного излучения, как монохроматичность, высокая интенсивность, короткая длительность импульса, применение их в фотохимических исследованиях в последнее время значительно возросло. Лазерные методы, используемые в экспериментальной фотохимии, обсуждаются в гл. 7. Само действие лазера основано на фотохимических процессах, обсуждаемых в этой и предыдущих главах. Поэтому стоит закончить данную главу кратким обзором некоторых важных классов лазеров на «фотохимическом» языке.

Работа лазеров основана на получении вынужденного излучения от возбужденной системы, а не на спонтанном излучении, которое мы рассматривали до этого. Чистое вынужденное излучение наблюдается только в системах, где заселенность возбужденного состояния больше, чем основного состояния, — ситуация, называемая инверсией заселенности (см. разд. 2.3). Наша основная цель здесь — описать способы достижения инверсии, но сначала мы должны понять основные принципы действия лазера.

На рис. 5.4 показаны основные части лазерной системы. Лазерная среда, содержащая возбужденные частицы с инверсной заселенностью, имеет форму цилиндра или заполняет цилиндрическую трубку. Среда помещается в оптический резонатор, на одном конце которого обычно находится полностью отражающее «глухое» зеркало, а на другом — частично прозрачная пластинка, пропускающая некоторое количество све-

та. Лазерное излучение начинается с генерации фотона по механизму спонтанного излучения. При прохождении излучения через лазерную среду оно инициирует вынужденное излучение других фотонов и интенсивность излучения увеличивается, т. е. оно *усиливается*. Оптическая длина резонатора выбирается в соответствии с длиной волны излучения, поэтому интенсивность возрастает, по мере того как излучение отражается от зеркал туда и обратно. Эмиссия прекратится, когда опустошение возбужденных уровней за счет излучения разрушит первоначальную инверсию заселенности, и таким образом получится *импульс* (или вспышка) излучения. Принцип действия лазеров *непрерывного излучения* основан на быстрой замене возбужденных частиц, по мере того как они теряют энергию при вынужденном излучении.

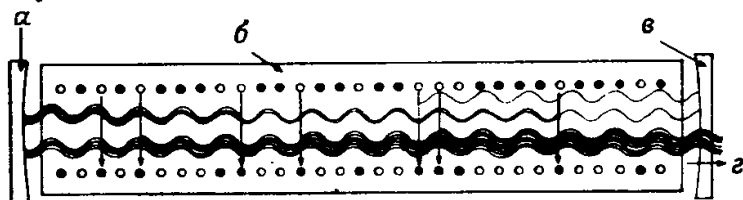


Рис. 5.4. Схема лазерной системы. Светлые кружки — верхнее состояние излучающих частиц, а темные — нижнее состояние. Интенсивность вынужденного излучения нарастает с числом проходов в резонаторе между зеркалами: *a* — полностью отражающее зеркало; *б* — материал «накачки»; *в* — частично прозрачное зеркало; *г* — поток излучения. (Схема частично воспроизводит рисунок из работы: Pimentel G. C., Sci. Am., 214(4), 32 (1966).)

Теперь мы вернемся к рассмотрению методов, благодаря которым достигается инверсия заселенности в некоторых типах лазеров, имеющих практическое значение. В этих механизмах важную роль играют процессы внутри- и межмолекулярного переноса энергии. Тепловое возбуждение не может, по определению, привести к инверсии в равновесной системе. Прямое поглощение света не может дать инверсию в простой двухуровневой системе, потому что падающее («накачивающее») излучение будет не только возбуждать нижнее состояние в верхнее, но и инициировать вынужденное излучение из верхнего состояния, вызывая уменьшение его заселенности. Однако для получения инверсии заселенности и, следовательно, лазерного действия может быть использована *трехуровневая* система. На рис. 5.5, *a* показано действие трехуровневой системы, которая в упрощенной форме демонстрирует систему работы *рубинового лазера* (рубин представляет собой кристаллический оксид алюминия, в котором часть ионов алюминия замещена ионами хрома). Оптическая накачка, обычно осуществляемая в результате вспышки импульсной лампы, возбуждает верхний уровень полосы поглощения *C*. В течение «накачивающей» вспышки безызлучательный переход заселяет уровень *B* и может быть

получена инверсия заселенности  $B$  по отношению к  $X$ . Существенной чертой процесса является то, что безызлучательный переход  $C \rightarrow B$  должен быть *быстрым*, а излучательный переход  $B \rightarrow X$  сравнительно медленным, так что заселенность  $B$  может увеличиваться при опустошении  $C$ . Для возникновения генерации лазера более половины частиц, находящихся на уровне  $X$ , должно быть возбуждено до уровня  $B$  (через  $C$ ). Несмотря на ограничения этой трехуровневой системы, также может функционировать непрерывно действующий рубиновый лазер, хотя трудно получить требующиеся очень высокие интенсивности «накачивающего» света, и может возникнуть необходимость охлаждения кристалла для отвода тепла, выделяющегося при безызлучательном переносе энергии.

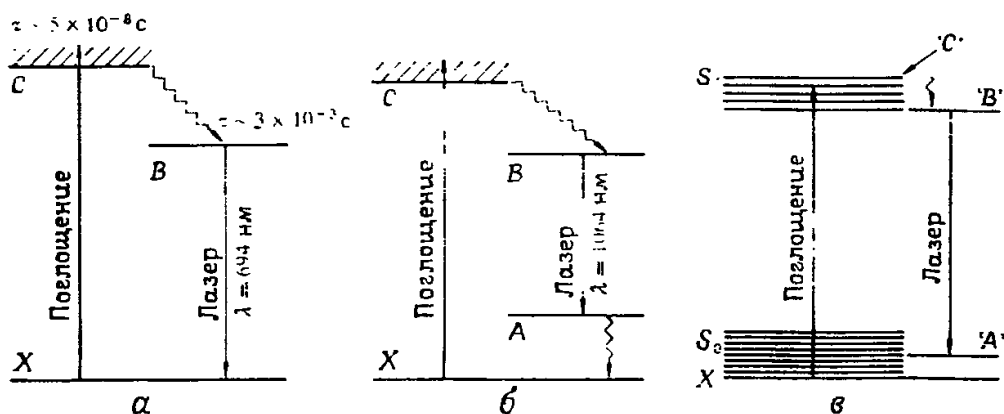


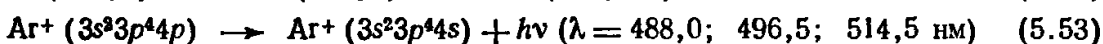
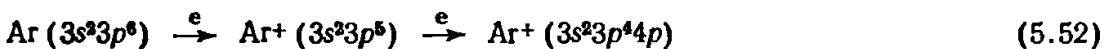
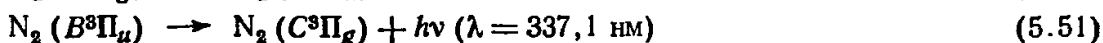
Рис. 5.5. Схемы создания инверсии заселенности в системах с оптической накачкой:  $a$  — трехуровневая (рубиновый лазер);  $b$  — четырехуровневая (Nd-лазер);  $c$  — четырехуровневая (лазер на красителе).

Четырехуровневая система (см. рис. 5.5,  $b$ ) потенциально гораздо более эффективна, чем трехуровневая. К этому типу относятся лазеры на ионах неодима, внедренных в различные матрицы, такие, как стекла или иттрий-алюминиевый гранат (*Nd-YAG-лазер*). Такие лазеры годятся для получения как высоких импульсных, так и непрерывных мощностей энергии. Отличительной особенностью схемы на рис. 5.5,  $b$  по сравнению с рис. 5.5,  $a$  является уровень  $A$ , на который попадает излучение от  $B$ . Так как вначале этот уровень не заселен, то нет необходимости большую часть частиц  $X$  возбуждать до  $C$ , чтобы концентрация частиц на уровне  $B$ ,  $[B]$ , стала больше, чем  $[A]$ , и лазер начал работать. Для непрерывного действия необходимо, чтобы состояние  $A$  быстро опустошилось (в твердых лазерах при безызлучательных переходах) с целью получения инверсии заселенности по отношению к  $B$ .

*Лазеры на органических красителях* относятся к только что описанному четырехуровневому типу. Многие красители (напри-

мер, типа родаминов или кумаринов) годятся для получения лазерного излучения при оптическом возбуждении, которое часто производится другим, «накачивающим» лазером. Хотя в такой системе напрямую участвуют только два уровня, существование колебательных подуровней в пределах электронного состояния делает эти лазеры формально четырехуровневыми системами, как показано на рис. 5.5, в. В жидкостных лазерах на красителях инверсия заселенности  $A$  по отношению к  $B$  может выполняться при столкновительном тушении  $A$ . Поглощение в широкой полосе и широкополосная флуоресценция самих красителей делают возможным создание *перестраиваемых* лазеров (см. разд. 7.2). Следует отметить, что изготавливаемые промышленностью различные красители позволяют перекрывать спектральный диапазон 200—1100 нм.

В газовых лазерах для получения инверсии заселенности обычно используется электрическое возбуждение. Молекулы и атомы при столкновениях с высокоэнергетическими электронами возбуждаются и ионизируются. При этом, ввиду того что правила оптического отбора здесь неприменимы, можно осуществить заселение «запрещенных» метастабильных состояний. Действие лазера становится возможным за счет переходов в нижние состояния. Два важных примера — это *азотный лазер*, который является импульсным, и *аргоновый ионный лазер*, работающий в основном в непрерывном режиме. Характерные процессы описываются реакциями (5.50) + (5.51) и (5.52) + (5.53):



Работа некоторых весьма важных газовых лазеров основана на механизме возбуждения в процессе межмолекулярного переноса энергии. Например, в *гелий-неоновом лазере* электрический разряд проходит через смесь, содержащую около 10% Ne в He. Столкновения с электронами от разряда вначале заселяют первые возбужденные триплетные и синглетные состояния Ne, как показано на рис. 5.6. Оптические переходы от этих состояний к основным состояниям запрещены и поэтому являются метастабильными и долгоживущими. Эти два состояния близко резонируют с двумя возбужденными состояниями Ne (обозначенными на рисунке 2S и 3S), и столкновительный обмен энергией приводит к образованию возбужденного неона в состоянии S. Имеются также низколежащие состояния P, для которых резонансное возбуждение невозможно, так что осуще-

ствляются условия для инверсии заселенности состояний  $S$  по отношению к состояниям  $P$ . Одним из лазерных переходов (а именно  $3s_2 \rightarrow 2p_4$ ) является знаменитая красная линия при  $\lambda = 632,8$  нм.

Лазер на  $CO_2$  использует близкий к резонансу перенос колебательной энергии для получения инверсии заселенности излучающих уровней. В данном случае используется смесь  $CO_2-N_2-He$ , и при электрическом разряде получается  $N_2$  ( $v_1 = 1$ ). Возбужденные молекулы азота находятся почти в резонансе с  $v_3$ -колебаниями  $CO_2$ , и происходит эффективный перенос энергии к  $CO_2$  (напомним номенклатуру молекулы

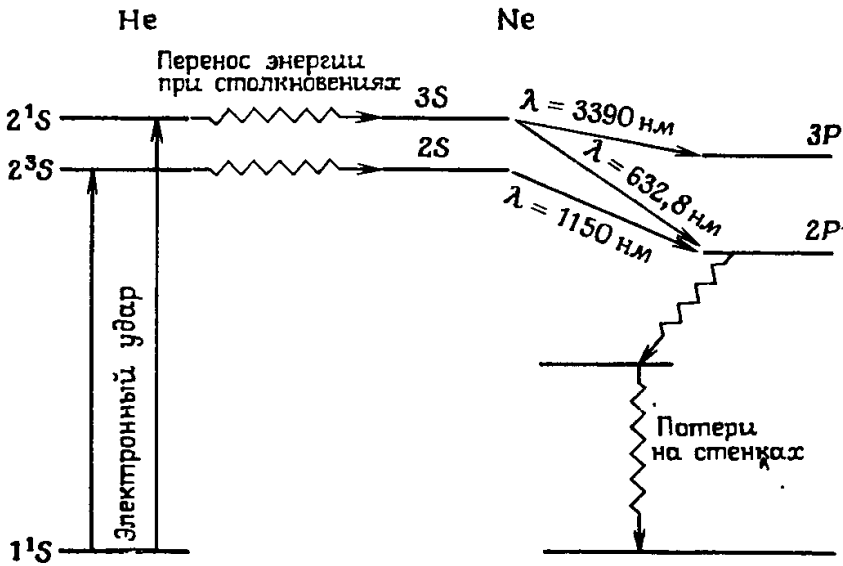
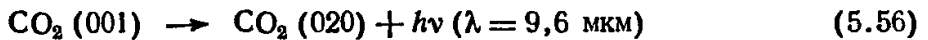
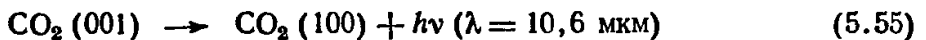
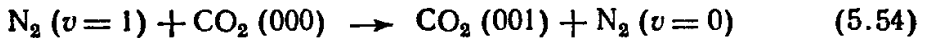


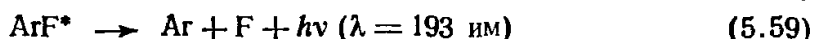
Рис. 5.6. Уровни энергии и переходы между ними для случая He—Ne-лазера.

$CO_2(v_1, v_2, v_3)$ , где  $v_1, v_2, v_3$  — колебательные квантовые числа, относящиеся к симметричному валентному, деформационному и асимметричному валентному колебаниям соответственно).



Заселенность уровня (001) молекулы  $CO_2$  становится инверсной по отношению как к (100)-, так и к (20)-уровням, и возникает генерация излучения. Гелий присутствует в смеси как для увеличения эффективности колебательного возбуждения  $N_2$ , так и для опустошения нижних уровней, образованных при излучении  $CO_2$ , обеспечивая таким образом высокие мощности и непрерывность действия.

Рассмотрение эксимеров и эксиплексов в разд. 5.4 указывает и другой путь получения инверсии заселенности. Поскольку время жизни основного состояния образующей комплекс пары не превышает одного периода колебания, его заселенность пренебрежимо мала. Образование возбужденного комплекса неизбежно обеспечит бóльшую заселенность, чем гипотетического основного состояния, и действие лазера становится возможным. *Эксимерные лазеры* работают по тому же принципу, хотя для некоторых наиболее важных примеров, основанных на системах благородный газ — галоген, точнее подходило бы название «эксиплексные». Аргон, криптон и ксенон образуют эксиплексы с атомами F и Cl (так же как Xe с Br). Можно получить лазерное излучение в вакуумной УФ-области, с наиболее короткой длиной волны  $\lambda = 175$  нм для ArCl. Первоначальное возбуждение происходит в форме электрического разряда, и последовательность реакций можно записать как



Хемилюминесцентные системы могут также вынужденно излучать, если удастся получить инверсию заселенности возбужденных состояний. Было продемонстрировано несколько *химических лазеров*, работа которых основана на возбуждении за счет химической реакции. Например, поскольку при реакции между атомарным водородом и Cl<sub>2</sub> образуется колебательно-возбужденный HCl, были созданы лазеры, использующие эту систему. Одной из причин повышенного интереса к химическим лазерам является громадное количество энергии (порядка нескольких килоджоулей на моль), высвобождающееся в быстрых химических реакциях.

## ЛИТЕРАТУРА

- Паркер С. Фотолюминесценция растворов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972.  
 Turro N. J., Modern molecular photochemistry, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978, Chapter 9.  
 Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968, гл. 4.  
 Barltrop J. A., Coyle J. D., Principles of photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1978, Chapter 4.  
 Bowen E. J. (ed.), Luminescence in chemistry, Van Nostrand, Princeton, NJ, 1968.  
 Wilkinson F., Electronic energy transfer between organic molecules in solution. Adv. Photochem., 3, 241 (1964).  
 Krause L., Sensitized fluorescence and quenching, Adv. Chem. Phys., 28, 267 (1975).

## Литература по специальным вопросам

## Разд. 5.4.

- Kuzmin M. K., Soboleva I. V.*, Exciplexes in photoreaction kinetics, *Prog. React. Kinet.*, **14**, 157 (1986).
- Gordon M., Ware W. R.* (eds.). The exciplex, Academic Press, New York, 1975.
- Stevens B.*, Photoassociation in aromatic systems. *Adv. Photochem.* **8**, 161 (1971).
- Klopper W.*, Intramolecular excimers. In: Organic molecular photophysics (ed. J. B. Birks), Vol. 1, John Wiley, Chichester and New York, 1973.
- Beens H., Weller A.*, Excited molecular pi-complexes in solution. In: Organic molecular photophysics (ed. J. B. Birks), Vol. 2, John Wiley, Chichester and New York, 1975.
- Lim E. C.*, Molecular triplet excimers, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 8 (1987).
- Yakhot V., Cohen M. D., Ludmer Z.*, What's new in excimers, *Adv. Photochem.*, **11**, 489 (1979).

## Разд. 5.6

- Gunning H. E., Strausz O. P.*, Isotope effects and the mechanism of energy transfer in mercury photosensitization. *Adv. Photochem.*, **1**, 209, (1963).
- Kavarnos G. J., Turro N. J.*, Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples, *Chem. Rev.*, **86**, 401 (1986).
- Engel P. S., Monroe B. M.*, Complications in photosensitized reactions. *Adv. Photochem.*, **8**, 245 (1971).

## Разд. 5.7

- Svelto O.*, Principles of lasers (translated by D. C. Hanna), Plenum Press, New York, 1982.
- Siegman A. E.*, Lasers, Oxford University Press, Oxford, 1986.
- Fleming G.*, Lasers. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts). Open University Press, Milton Keynes, 1982.
- Phillips R.*, Sources and applications of ultraviolet radiation, Academic Press, New York, 1983, Chapter 12.
- Рабек Я.* Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. В 2-х томах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1985, гл. 16 (т. 2).
- Pimentel G. C.*, Chemical lasers, *Sci. Am.*, **214**(4), 32 (1966).
- Lin M. C., Umstead M. E., Djeu N.*, Chemical lasers, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 557 (1983).
- Burdett J. K., Poliakoff M.*, Tunable lasers. *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 293 (1974).
- Snavely B. J.*, Organic dye lasers. In: Organic molecular photophysics (ed. J. B. Birks), Vol. 1. John Wiley, Chichester and New York, 1973.

## Глава 6. Реакции возбужденных частиц

### 6.1. Введение

Химия возбужденных частиц может значительно отличаться от химии частиц, находящихся в основном состоянии. Как мы уже указывали в гл. 1, эти различия могут происходить как в результате избытка энергии, присущего возбужденным частицам, так и за счет частичной перестройки их электронных оболочек. Оба этих фактора отчетливо проявляются в процессах внутри- и межмолекулярного переноса энергии, которые обсуждались в последних двух главах. Очевидной предпосылкой для переноса энергии является ее избыток, а ограничения, накладываемые на состояния, между которыми происходит перенос энергии, зависят от строения электронных оболочек молекул в различных состояниях. В настоящей главе мы рассмотрим процессы, включающие возбужденные частицы, которые приводят к *химической* реакции (т. е. в которой реагенты и продукты различаются не по возбужденным состояниям, а по химической природе). Эти химические процессы могут быть как внутри-, так и межмолекулярными, подобно физическим процессам переноса энергии. Первый класс реакций включает внутримолекулярное восстановление, присоединение и различные типы изомеризации; к межмолекулярным реакциям возбужденных частиц относятся реакции присоединения невозбужденных молекул абсорбированного вещества или (в случае растворов) растворителя. Фотохимические реакции могут быть наилучшим способом синтеза множества важных, интересных или полезных соединений; некоторые примеры приведены в разд. 8.10. Мы опишем здесь ряд принципов, лежащих в основе реакционной способности возбужденных частиц, и представим небольшую подборку реакций, иллюстрирующих наиболее важные типы известных процессов.

### 6.2. Реакционность возбужденных частиц

В этом разделе мы рассмотрим три фактора, которые могут вносить вклад в проявление реакционной способности возбужденных частиц: 1) собственную реакционную способность за

счет специфического распределения электронов, 2) эффект энергии возбуждения и 3) время жизни возбужденного состояния.

Можно ожидать, что атомы и молекулы обладают различной реакционной способностью в зависимости от способа расположения электронов в соответствующих орбиталях, и, действительно, различия в реакционной способности разных состояний часто можно продемонстрировать экспериментально. Например, вслед за поглощением кванта света большинство ароматических карбонильных соединений испытывает быстрый интеркомбинационный переход в нижнее триплетное возбужденное состояние. В «нормальных» соединениях, таких, как бензофенон, это триплетное состояние представляет собой состояние ( $n, \pi^*$ ), хотя для некоторых 4-замещенных кетонов (например, 4-аминобензофенона), по данным спектров флуоресценции и ЭПР, можно предположить, что нижнее триплетное состояние есть состояние ( $\pi, \pi^*$ ) или состояние с переносом заряда. Реакции «нормальных» и «аномальных» соединений совершенно различны. Бензофенон в триплетном состоянии отрывает водород от подходящего растворителя, а также присоединяется к двойным связям. 4-Аминобензофенон в триплетном состоянии ни в одной реакции эффективно не участвует. Конечно, неудивительно, что активирование несвязанного электрона, локализованного главным образом на кислородном атоме карбонила, приводит к образованию частиц с другой реакционной способностью, нежели в случае активирования  $\pi$ -электрона группы  $C=O$ .

Электронное возбуждение может изменить внутреннюю реакционную способность частиц за счет механизма, связанного с волновым (т. е. не классическим) поведением электронов. Более подробно этот аспект исследуется в следующем разделе. Однако имеется несколько основных соображений, объясняющих различия в поведении возбужденных и невозбужденных состояний. Это факторы, включающие изменения в 1) геометрии, 2) дипольном моменте, 3) способности к отдаче и присоединению электрона и 4) соответствующих кислотно-основных свойствах.

Возбуждение может менять как размеры, так и форму молекул. Для определенной реакции изменение стерических факторов приводит к увеличению или уменьшению реакционной способности. Движение электронов по связывающим, несвязывающим и разрыхляющим орбиталям влияет на молекулярные размеры, а природа связывания — на форму молекул. Например, в то время как основное состояние алкена, такого, как этилен, плоское, в равновесной структуре возбужденного состояния ( $\pi, \pi^*$ ) две группы  $CH_2$  лежат перпендикулярно плоскости. Активирование электрона сопровождается распариванием  $p$ -орбитали, так что между углеродными атомами остается только

$\sigma$ -связь. В этой перпендикулярной геометрии два электрона в  $2p$ -орбиталях атомов углерода испытывают минимум электростатического отталкивания. Длина связи C—C составляет 0,134 нм в основном состоянии, 0,144 нм в состоянии  $S_1$  и 0,158 нм в состоянии  $T_1$ . Для сравнения отметим, что в этане длина связи C—C равна 0,154 нм.

Электронное возбуждение влияет на дипольные моменты не только путем изменений в геометрии молекулярного скелета, но и через перераспределение самих электронов. Определяя это распределение, дипольные моменты таким образом предполагают возможное химическое поведение возбужденных состояний. Изменения в дипольном моменте при возбуждении можно установить по влиянию полярных растворителей на спектры поглощения и флуоресценции и по воздействию приложенных электрических полей на деполяризацию флуоресценции, возбужденной поляризованным светом. Все эти изменения могут происходить как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения величины дипольных моментов. Например, в формальдегиде (метаноле) дипольный момент уменьшается от 2,3 дебая в основном состоянии до 1,6 дебая в состоянии ( $n, \pi^*$ ), тогда как для бензофенона эти значения составляют 2,9 и 1,2 дебая в основном и возбужденном состояниях соответственно. Уменьшение дипольных моментов определяется уменьшением поляризации связи C=O в возбужденной молекуле. В то же время дипольный момент ароматической молекулы, такой, как 4-нитроанилин, при возбуждении увеличивается от 6 до 14 дебая. Это происходит в значительной мере благодаря процессам переноса заряда в возбужденном состоянии: можно ожидать, что полностью биполярная структура 4-нитроанилина, с полностью отрицательными зарядами на каждом кислороде и полностью положительными зарядами на каждом азоте, должна иметь дипольный момент около 25 дебая.

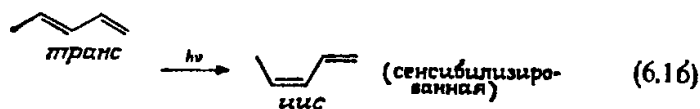
Значительное увеличение дипольного момента при возбуждении 4-нитроанилина обусловлено, в частности, тем, что в молекуле имеются как электронодонорная, так и электроноакцепторная группы, связанные в сопряженную систему. Возбужденные частицы обычно являются как лучшими донорами, так и лучшими акцепторами, чем частицы в основном состоянии. Возбуждение большинства молекул происходит при переходе (спаренного) электрона с нижней на более высокую орбиталь. Такой активированный электрон легче удаляется (ионизируется), чем из частицы, находящейся в основном состоянии. В то же время активированный электрон покидает нижнюю вакансию, которую может занять другой электрон. Возбужденная молекула может как отдать свой возбужденный электрон, так и принять электрон на вакантное место. Другими словами, при воз-

буждении энергия ионизации молекулы должна понижаться, а сродство к электрону увеличиваться. Таким образом, можно полагать, что восстановительные свойства возбужденных частиц весьма отличаются от таковых в отсутствие возбуждения. Действительно, полный переход электрона от возбужденной молекулы или к ней весьма обычен, и множество фотохимических реакций включает анион-радикалы или катион-радикалы (см., в частности, обсуждение фотосинтеза в разд. 8.3).

Вследствие изменения донорно-акцепторных свойств можно ожидать, что электронное возбуждение должно также влиять и на кислотно-основные свойства. Экспериментальные исследования зависимости спектров флуоресценции от рН показывают, что молекулы в состоянии  $S_1$  могут быть либо более сильными, либо более слабыми кислотами, чем в основном состоянии  $S_0$ . Например, для фенолов значение  $pK_a$  для  $S_1$  может быть на 6 единиц меньше, чем для  $S_0$  (т. е.  $S_1$  в  $10^6$  раз кислее), в то время как для ароматических карбоновых кислот в возбужденном состоянии значения  $pK_a$  могут быть до 8 единиц выше (т. е.  $S_1$  в  $10^8$  раз более основно, чем  $S_0$ ). В возбужденных фенолах обмен протона происходит так быстро, что кислотно-основное равновесие колеблется между возбужденным фенолом  $HA^*$  и  $H^+$  плюс сопряженное основание  $A^{-*}$ . Различия в эмиссионных максимумах на спектрах флуоресценции  $HA$  и  $A^-$  можно использовать для оценки разности свободных энергий  $S_1$ -состояния  $HA$  и  $S_1$ -состояния  $A^-$  и, следовательно, ожидаемых значений  $pK_a$  возбужденных состояний. Результаты хорошо соответствуют прямым определениям  $pK_a$ , основанным на измерениях интенсивности как функции рН. В вычислениях использовался термодинамический цикл, известный как *цикл Фёрстера — Веллера*. Значительное увеличение кислотности возбужденного фенола объясняется переходом электрона от кислорода гидроксила к ароматическому ядру, что приводит к увеличению положительного заряда на кислороде. Значения  $pK_a$  триплетных состояний сравнимы со значениями  $pK_a$  основных синглетных состояний. Очевидно, что сильно заряженные структуры, в которых на ядро переходят два электрона, исключаются, поскольку из-за корреляции спинов электроны находятся в триплете. Это объяснение лежит в области волновой механики, но оно подчеркивает различия в реакционной способности триплетных и синглетных состояний: синглетное состояние ведет себя здесь как цвиттерийон, а триплетное более похоже на бирадикал.

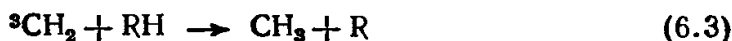
Возбужденные синглетное и триплетное состояния органических соединений могут реагировать различными путями (хотя для наблюдения за поведением синглетных частиц необходимо, чтобы химическая реакция протекала быстрее, чем интеркомбинационная конверсия между  $S_1$  и  $T_1$ ). Например, прямая фото-

изомеризация *транс*-пента-1,3-диена дает продукты, отличные от сенсibilизированного процесса

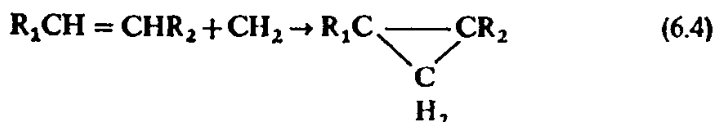


Первый процесс включает перегруппировку возбужденного синглетного реагента, а второй процесс — триплет. Аналогичный пример будет рассмотрен в разд. 6.4 [см. реакции (6.10a) и (6.10б)].

Другой способ влияния мультиплетности на реакционную способность частиц демонстрируется на примере трехатомной молекулы метилена,  $\text{CH}_2$ . Исследования по импульсному фотолизу указывают на то, что основное состояние метилена является *триплетным*, хотя имеется первый возбужденный синглет, лежащий незначительно выше основного состояния (энергия возбуждения 30 кДж/моль). При фотолизе  $\text{CH}_2\text{N}_2$  или  $\text{CH}_2\text{CO}$  преимущественно образуется метилен в синглетном состоянии с небольшой примесью триплетного метилена. Интеркомбинационная конверсия от синглета к триплету индуцируется инертными газами. Химическая реакционная способность триплетных и синглетных частиц совершенно различна. Синглетное состояние реагирует с  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  на три порядка быстрее, чем триплетное. Синглетный  $\text{CH}_2$  внедряется в связь C—H алканов, в то время как триплетный  $\text{CH}_2$  отрывает атомы H:

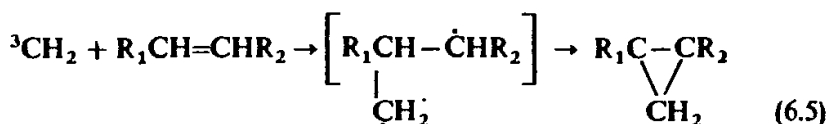


Метилен присоединяется к замещенным этенам с образованием циклопропанов:



Синглетный  $\text{CH}_2$  образует продукт, в основном сохраняющий геометрическую конфигурацию реагента. Например, в реакции  ${}^1\text{CH}_2$  с *цис*-бут-2-еном образуется предпочтительно *цис*-1,2-диметилциклопропан. Непохоже, чтобы такое стереохимическое поведение определялось  ${}^3\text{CH}_2$ . Одно из объяснений разницы в стереохимии состоит в том, что синглетные частицы присоединяются к двойной связи в единственном *согласованном акте*,

в то время как триплет сначала образует бирадикал, замыкающийся затем в кольцо:



Вращение вокруг одинарной связи С—С в промежуточном продукте приводит к потере специфичности.

Теперь рассмотрим влияние энергии, приобретенной за счет энергии возбужденных частиц, на реакционную способность. Эндотермические реакции требуют подвода тепла к системе, если процесс протекает спонтанно; при изоляции от внешнего источника тепла система будет охлаждаться и реакция станет прогрессивно замедляться. Даже если возможно подводить энергию к реагирующим частицам, энергия активации реакции должна быть выше, чем теплота реакции. Поэтому можно ожидать, что высокоэндотермические реакции при комнатной температуре будут протекать крайне медленно. Избыток энергии, присущий возбужденному реагенту, может либо дать вклад в кинетическую энергию, необходимую для преодоления активационного барьера, либо участвовать в реакции, протекающей по другой потенциальной поверхности, для которой высота барьера между реагентами и продуктами ниже, чем для энергии активации основного состояния.

Даже экзотермические реакции могут иметь значительные энергии активации, так что следует ожидать, что богатые энергией частицы увеличат реакционную способность в таких процессах. В ряде случаев, в которых измерялись скорости реакций как основного, так и возбужденного состояний, богатые энергией частицы оказались более реакционноспособными. Например, при разложении озона атомарным кислородом



реакция с возбужденным  $\text{O}(^1D)$  может протекать на четыре порядка быстрее (экзотермический процесс, 582 кДж/моль), чем с невозбужденным  $\text{O}(^3P)$  (экзотермический процесс, 389 кДж/моль,  $E_a \sim 23$  кДж/моль). Так как скорость реакции с реагентом  $\text{O}(^1D)$  приближается к газокинетической скорости столкновений, то становится очевидно, что избыток энергии 192 кДж/моль в  $\text{O}(^1D)$  перекрывает активационный барьер в 123 кДж/моль.

В большинстве органических молекул основное состояние является синглетным, а триплеты обладают избытком энергии. Поэтому распространено мнение, что в реакциях возбужденных состояний всегда участвуют триплеты органических молекул из-за их высокой реакционной способности. Этот взгляд, однако,

необоснован. Хотя иногда может существовать определенная зависимость пути реакции от мультиплетности, как в случае приведенных выше примеров, во многих случаях в одних и тех же реакциях участвуют как синглеты, так и триплеты. Более того, возбужденный синглет *может* быть более реакционноспособен, чем триплет. Поэтому, возможно, точнее будет сказать, что во многих фотохимических реакциях органических частиц триплет не превышает по реакционной способности синглет, но его вклад в общий выход реакции значительнее. Даже если реакционная способность триплета меньше, чем синглетного состояния, он в гораздо большей степени, чем синглет, способен к излучательной, безызлучательной и столкновительной дезактивации, поскольку у триплета больше возможности вступить в химическую реакцию. Другими словами, константа скорости реакции *по отношению* к таковой для процессов диссипации энергии может быть выше для  $T_1$ , чем для  $S_1$ , даже если абсолютная константа скорости реакции для триплета ниже. Кинетические аргументы могут быть использованы для доказательства участия в реакции триплетного состояния. Например, рассмотрим фотовосстановление бензофенона в присутствии подходящего донора водорода, RH:



(Эта реакция фотовосстановления будет описана в разд. 6.6.) В случае такого донора водорода, как  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ , в концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> квантовый выход разложения бензофенона ( $\Phi_{\text{В}}$ ) близок к единице. Один этот факт исключает возможность рассмотрения возбужденного синглета бензофенона в качестве участника реакции. Константа скорости отрыва атома водорода синглетом должна быть менее  $10^8$  дм<sup>3</sup>/(моль  $\times$  с), поскольку физическое тушение  $S_1$  протекает по крайней мере в 100 раз быстрее и контролируется диффузией ( $k_q \gg 10^{10}$  дм<sup>3</sup>/(моль  $\cdot$  с)). Константа скорости интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  около  $10^{10}$  с<sup>-1</sup>, так что конкуренция между отрывом водорода и интеркомбинационной конверсией (ISC) накладывает ограничение на  $\Phi_{\text{В}}$  порядка  $(10^8 \times 0,1/10^{10}) = 10^{-3}$  при  $[\text{RH}] = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> для реакции  $S_1$ . В то же время процессы диссипации энергии для  $T_1$  протекают гораздо медленнее, чем для  $S_1$  (например, константа скорости ISC  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  для бензофенона около  $10^5$  с<sup>-1</sup>), и реакция эффективно конкурирует с другими процессами. Дальнейшее утверждение, что триплет является наиболее важной активной частицей, основано на сравнении данных по скорости, полученных именно для триплета, с полученными из рассмотрения кинетических зависимостей  $\Phi_{\text{В}}$  в реакции фотовосстановления для «неизвестного» состояния. Триплет бензофенона был идентифицирован в экспери-

ментах по импульсному фотолизу, причем каждая константа скорости реакции тушения, ISC и отрыва атома H оказалась фактически идентичной значениям, установленным для возбужденного бензофенона по измерениям фв. Таким образом, возбужденный бензофенон с большой вероятностью находится в триплетном состоянии.

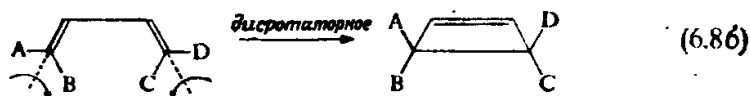
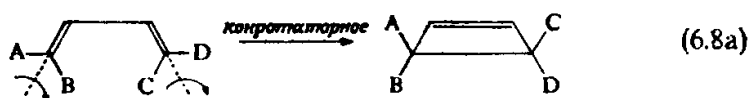
### 6.3. Правила корреляции и сохранение симметрии

В этом разделе мы рассмотрим причины реакционной способности электронно-возбужденных состояний, связанные с особенностями распределения электронов в возбужденных частицах. Как мы уже видели в разд. 5.2, столкновительная передача энергии может быть эффективной только в адиабатических процессах, протекающих по непрерывной потенциальной поверхности, которая связывает реагенты с продуктами. Говорят, что в этом случае реагенты и продукты коррелируют. Наиболее важны правила корреляции электронного спина. Так как квантовое число  $S$  является достаточным для описания систем, то общий электронный спин сохраняется. Такое утверждение не согласуется с представлениями о том, что триплетное состояние сенсibilизатора, подобного бензофенону, возбуждает триплет акцептора, хотя энергетика системы также может определять преимущественное образование триплета по сравнению с синглетом (см. разд. 5.6). Аналогичные доводы применимы к сохранению спина в таких реакциях, как присоединение, отщепление или обмен, в которых происходят химические изменения. По этому правилу нельзя сказать, *будет ли* протекать реакция, а только можно сказать, не запрещена ли она законами квантовой механики. Адиабатической реакции могут препятствовать другие факторы, такие, как высокая энергия активации или чрезмерные геометрические искажения. При дальнейшем изложении материала в этом разделе всегда будут иметься в виду правила, *разрешающие* реакцию, но не *определяющие* ее вероятность.

Для адиабатической реакции может потребоваться сохранение других квантовых чисел в зависимости от того, сохраняют ли они какое-либо значение при переходе от реагентов через переходное состояние к продуктам. Например, для обеспечения адиабатической корреляции реагентов и продуктов в линейном обмене атома с двухатомной молекулой ( $A+B-C \rightarrow A-B+C$ ) необходимо сохранение как орбитального момента электрона, так и спина. В более общем случае, когда молекулярная симметрия ниже, можно определить только все элементы (или даже некоторые) симметрии электронных состояний реагентов, проходящих через переходное состояние к продуктам. Эти принципы хорошо применимы к реакциям атомов и малых мо-

лекул, но не в случае теоретико-групповых методов. Подобные принципы применимы также к некоторым очень важным классам реакций органических соединений. Здесь мы попытаемся представить качественную картину того, как сохранение симметрии влияет на конечный результат этих процессов.

В последние десятилетия исследования *перициклических* реакций оказались весьма плодотворными для понимания механизмов реакций органических соединений. Эти реакции примечательны тем, что они протекают *согласованно* и через *циклическое* переходное состояние. Три основных класса перициклических реакций — это *электроциклические* реакции, включающие замыкание кольца в сопряженную  $\pi$ -систему либо его размыкание; *сигматропные* реакции, в которых  $\sigma$ -связь мигрирует по отношению к  $\pi$ -каркасу, и *циклоприсоединение* и обратная ему реакция. В частности, для предсказания стереохимических последствий и типа энергетически осуществимого циклического переходного состояния Р. Б. Вудворд и Р. Гоффман использовали концепцию орбитальной симметрии. Известные правила Вудворда — Гоффмана обобщают эти идеи и широко используют корреляционные диаграммы. Другие формально-ограниченные (но теоретически обоснованные) приближения по выбору правил для перициклических реакций включают использование *граничных орбиталей* и концепцию *ароматического переходного состояния*, связанную с идеей циклических полиенов Хюккеля и Мёбиуса (форма Мёбиуса имеет нечетное число поворотов, благодаря чему топология  $\pi$ -системы та же, что и у ленты Мёбиуса). В этой книге не ставится задача описания теории согласованных реакций во всех деталях. Заинтересованный читатель может руководствоваться библиографией по этому вопросу. Мы хотим только показать, как эти приближения применяются к возбужденным реагирующим частицам. К счастью, различные приближения почти всегда приводят к одним и тем же результатам (как в термических, так и в фотохимических реакциях). Каждое приближение вносит свой собственный вклад в понимание процессов конкретного типа. Мы используем корреляционные диаграммы, так как это приближение совпадает с нашим представлением о сохранении спинового (или орбитального) момента. Рассмотрим, например, электроциклизацию замещенного бута-1,3-диена в циклобутен:



Можно считать, что замыкание кольца произошло за счет образования  $\sigma$ -связи при перекрывании  $p$ -орбиталей углерода-1 и углерода-4 бутадиена. Поэтому нужно рассмотреть два типа геометрических изменений: *конротаторное*, как в реакции (6.8a), и *дисротаторное*, как в реакции (6.8б). Предполагается, что наличие заместителей А, В, С, D не искажает в заметной степени симметрию электронных орбиталей по сравнению с незамещенным бута-1,3-диеном. Однако вращения, приводящие к переходному состоянию и затем к продуктам реакции, должны понизить симметрию системы, и элемент симметрии перестает зависеть от вида вращения — конротаторного или дисротаторного. Характерные элементы симметрии бута-1,3-диена показаны в верхней части рис. 6.1, а в нижней части демонстри-

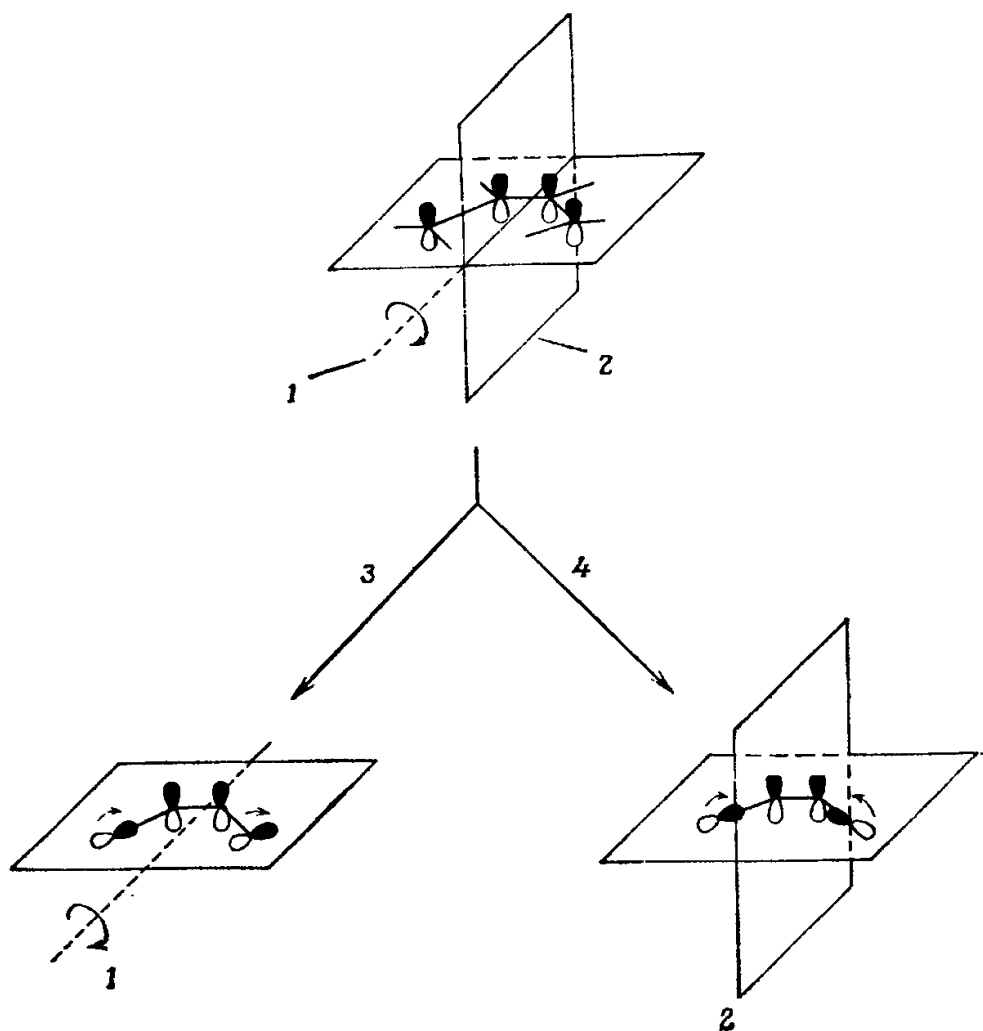


Рис. 6.1. Симметрия бутадиена и индивидуальных  $p$ -орбиталей при конротаторном и дисротаторном замыкании кольца: 1 — оси двумерного вращения; 2 — плоскость зеркального отражения; 3 — конротаторное; 4 — дисротаторное.

руется момент развития переходного состояния. Для конротаторной циклизации теряется вертикальная плоскость зеркального отражения, в то время как для дисротаторной циклизации исчезают оси вращательной симметрии.

Для того чтобы понять, какой вид замыкания кольца — конротаторный или дисротаторный — «разрешен» в термической или фотохимической реакции, мы должны построить *основную корреляционную диаграмму*; она показывает, какое из электронных состояний реагента с каким продуктом коррелирует. Пер-

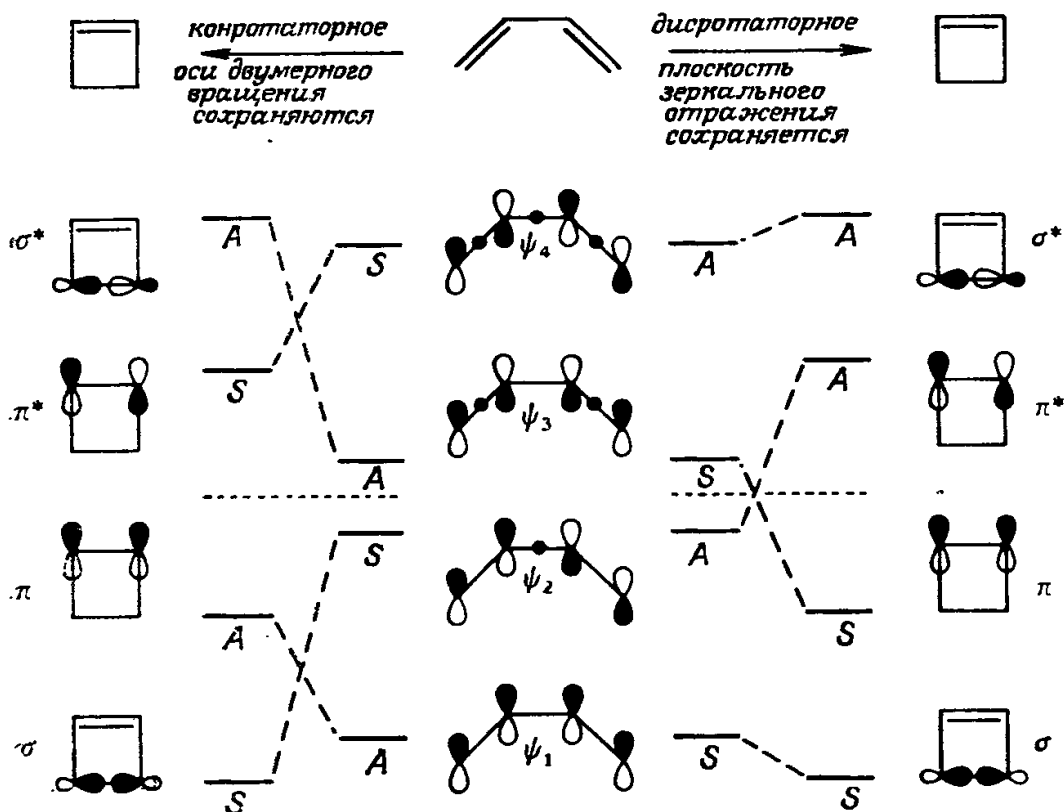


Рис. 6.2. Корреляционные диаграммы орбиталей для реакции бутадиен→циклобутен при двух типах замыкания кольца. Точки на структурной формуле бутадиена обозначают узлы волновой функции; последовательное увеличение числа узлов (0, 1, 2, 3) показывает упорядочение энергии  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ .

вая стадия в построении диаграммы заключается в нахождении корреляций для отдельных орбиталей. В бутадиене важными орбиталями являются  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  и  $\psi_4$ , а в циклобутене —  $\sigma, \pi, \pi^*$  и  $\sigma^*$  в восходящем порядке. На рис. 6.2 эти орбитали показаны схематически: положительные части волновых функций затушеваны. Уровни помечены как «S» или «A» соответственно тому, симметричны они или антисимметричны по отношению к остающемуся элементу симметрии в случае конротаторной (оси вращения второго порядка) или дисротаторной (плоскость

зеркального отражения) циклизации. Следующая стадия состоит в согласовании («корреляции») состояний сходной симметрии по восходящему порядку энергии, как показано на диаграмме штриховой линией. Как видно из рисунка, основное состояние бутадиена  $\psi_1^2\psi_2^2$  коррелирует с основным состоянием циклобутена ( $\sigma^2\pi^2$ ) при конротаторном, но не дисротаторном замыкании. Поэтому можно сделать вывод, что *термическая* реакция разрешена для конротаторной циклизации, но запрещена для дисротаторной.

Продолжим исследование основной корреляционной диаграммы. Сначала рассмотрим дисротаторный случай. Орбитальная диаграмма (см. рис. 6.2) показывает, что основное

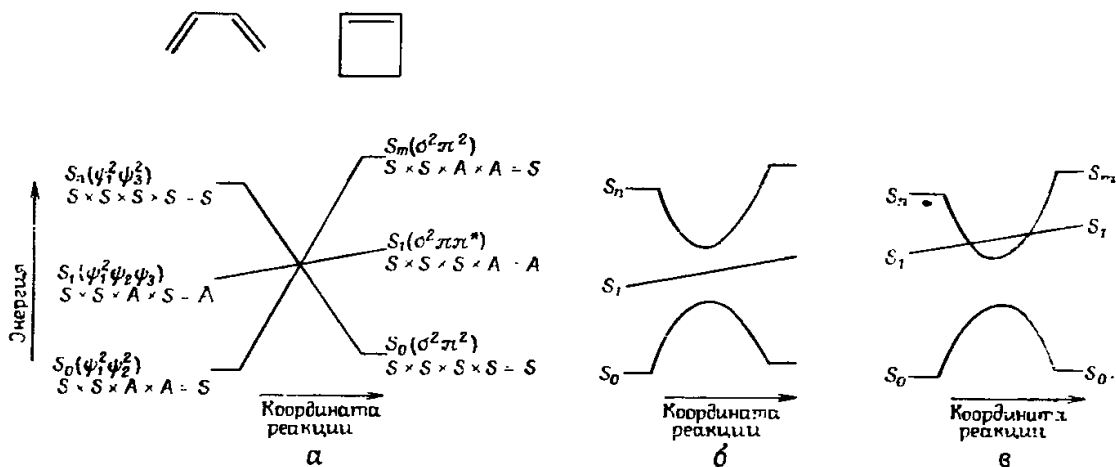


Рис. 6.3. Корреляционные диаграммы для дисротаторной реакции бутадиен → циклобутен: а — в пренебрежении правилами, запрещающими пересечение состояний подобной симметрии; б — без пересечений; в — более реалистичный случай, исходящий из близости энергетических уровней состояний  $S_1$  и  $S_2$ .

состояние  $S_0$  бутадиена ( $\psi_1^2\psi_2^2$ ) коррелирует с возбужденным синглетом  $S_m$  циклобутена ( $\sigma^2\pi^*2$ ). Подобным образом основное состояние циклобутена ( $\sigma^2\pi^2$ ) коррелирует с высоковозбужденным состоянием  $S_n$  бутадиена ( $\psi_1^2\psi_3^2$ ). Наконец, первый возбужденный синглет  $S_1$  в бутадиене ( $\psi_1^2\psi_2\psi_3$ ) коррелирует с  $S_1$  в циклобутене ( $\sigma^2\pi\pi^*$ ). Эти выводы иллюстрируются рис. 6.3, а. В этом нулевом приближении еще раз подчеркивается, что основное состояние реагента не коррелирует с основным состоянием продукта и реакция не может протекать адиабатически. Построение аналогичной основной корреляционной диаграммы для конротаторной электроциклизации непосредственно показывает, что  $S_0$  реагента коррелирует с  $S_0$  продукта и поэтому реакция может протекать адиабатически прямо из основного состояния реагента.

Дальнейшая обработка диаграмм ставит вопрос, должны ли мы позволять линиям, соединяющим состояния подобной симметрии, пересекаться и нарушать «правило непересечения». Симметрии состояний определяются мультиплетностью вне симметрий ( $A$  или  $S$ ) отдельных осуществляющих связь электронов, причем  $S \times S = S$ ,  $S \times A = A$ ,  $A \times A = S$ , как видно из рис. 6.3, *а*. Две линии « $S$ » должны пересекаться, так что рис. 6.3, *а* должен перейти в рис. 6.3, *б*. Эта основная корреляционная диаграмма представляет энергию как функцию координаты реакции (направленную от реагентов к продуктам). Очевидно, что имеется достаточно высокий энергетический барьер реакции по кривой  $S_0$  (поверхность). Таким образом, это приближение первого порядка показывает, что, хотя реакция может протекать адиабатически по непрерывной поверхности, из-за энергетического барьера вероятность ее очень мала. Поэтому правомерно считать процесс не адиабатическим (терминология относится к нулевому приближению; см. также примечание на с. 123).

Как видно из рис. 6.3, *а* или *б*,  $S_1$  в бутadiене коррелирует с  $S_1$  в циклобутене в дисротаторном случае, что является первым указанием на возможность дисротаторной циклизации в фотохимически инициированной реакции. Экспериментально показано, что фотохимическая дисротаторная циклизация действительно происходит. Однако возбужденный реагент не проходит над возбужденным продуктом, поскольку  $S_1$  в циклобутене лежит по энергии более чем на 200 кДж/моль выше  $S_1$  в бутadiене. Далее, рис. 6.3, *в* представляет более реалистическую картину этой системы, где кривая  $S_n$  пересекает кривую  $S_1$ . Происходят два безызлучательных перехода: сначала от  $S_1$  к  $S_n$ , а затем от  $S_n$  к  $S_0$ . Единственный дефицит энергии возникает здесь между исходным  $S_1$  и точкой пересечения на  $S_n$ ; это слишком мало для серьезного кинетического построения. Заметим, что в некоторых других реакциях возбужденное состояние реагента коррелирует с основным состоянием продукта, и реакция может протекать направленно.

Множество экспериментальных работ показывает, что стереохимия перициклических реакций может быть противоположной, в зависимости от того, реагирует ли основное или возбужденное состояние реагента. Например, термическая циклодимеризация замещенных этенов протекает преимущественно как *цис-транс*-присоединение, в то время как фотоциклодимеризация дает в основном продукты *цис-цис*-присоединения. Рассмотрение причин противоположного поведения термических и фотохимических реакций может быть проведено на языке корреляционных диаграмм. В результате корреляции основных состояний реагента и продукта с высшими возбужденными состояниями реакция из основного состояния запрещается

из-за энергетического барьера. В высшем состоянии той же симметрии должен существовать энергетический минимум, как видно из сопоставления рис. 6.3, б и а. Высокая плотность высших состояний означает, что корреляционные диаграммы обычно напоминают рис. 6.3, в.

#### 6.4. Внутримолекулярные процессы: изомеризация и перегруппировка

Разнообразные реакции изомеризации и перегруппировок могут быть инициированы фотохимически. В гл. 5 несколько раз уже упоминалось использование *цис-транс*-изомеризации как индикатора триплетного канала передачи энергии. По факту существования такой изомеризации можно оценить энергию триплетных уровней и определить выход интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  в донорных молекулах (с. 140). Возможность перераспределения энергии в подходящих акцепторах (например, *цис*-стильбене) также упоминалась (с. 129) в связи с энергиями активации некоторых эндотермических процессов передачи энергии. Более полное исследование этих предметов дается в обзоре Вагнера и Хэммонда (см. список литературы); здесь же мы будем обсуждать сами процессы *цис-транс*-изомеризации, а не пытаться объяснить фотохимический механизм с помощью «химического» метода. Мы также кратко рассмотрим примеры структурной и валентной изомеризации, вызванной поглощением света.

Нижние возбужденные синглетные и триплетные состояния этена и его производных являются ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) по характеру: электрон переходит с высшей заполненной связывающей  $\pi$ -орбитали на нижнюю разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь. Возможны как синглетное, так и триплетное ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) состояния; состояние высокой мультиплетности является более низким по энергии. Можно показать, как упоминалось в разд. 6.2, что состояние ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) наиболее стабильно, когда молекула, выходя из плоской конфигурации основного состояния, поворачивается вокруг двойной связи на  $90^\circ$ . При этой перпендикулярной конфигурации перекрывание  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбиталей является минимальным, и оба состояния  $S_1$  и  $T_1$  имеют наименьшие энергии при повороте на  $90^\circ$ . Очевидно, что, если алкен возбуждается в состояние ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ), он будет стремиться занять перпендикулярную конфигурацию. Последующая релаксация электронной энергии до основного состояния приводит к тому, что молекула снова становится плоской, причем образуются как *цис*-, так и *транс*-изомеры. Перпендикулярная конфигурация возбужденного состояния геометрически одна и та же независимо от того, произошла ли она от *цис*- или *транс*-изомера молекулы в основ-

ном состоянии. Повышенная стабильность перпендикулярной конфигурации иногда приводит к тому, что разность энергии между состояниями  $S_0$  и  $T_1$ , полученная из спектров поглощения, не совпадает с энергией для  $T_1$ , вычисленной по скоростям передачи энергии (с. 129). Фосфоресценция алкенов из триплетов не наблюдается, что, возможно, также является результатом релаксации триплета в перпендикулярную форму; геометрии возбужденного и основного состояний настолько различны, что ограничения Франка — Кондона запрещают эмиссию до нижних колебательных уровней основного состояния.

Поскольку геометрическая фотоизомеризация может происходить как из *цис*- в *транс*-, так и из *транс*- в *цис*-конфигурацию, при продолжительном облучении любого из изомеров устанавливается фотостационарное состояние. Если квантовые выходы каждого из этих разнонаправленных процессов подобны, то концентрации *цис* и *транс*-изомеров в стационарном состоянии определяются главным образом коэффициентом экстинкции каждого изомера на данной длине волны. Для многих простых алкенов *транс*-изомер обладает большим коэффициентом экстинкции в более длинноволновой области, так что если используется длинноволновый свет, то в фотостационарном состоянии будет преобладать *цис*-изомер.

Можно ожидать, что фотостационарные концентрации при *сенсibilизированной* изомеризации зависят исключительно от скорости конверсии обычного триплета в два изомера основного состояния. Это справедливо для сенсibilизаторов, у которых энергия триплета выше, чем у алкена. Например, при сенсibilизированной геометрической изомеризации стильбена ( $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ ) образуется смесь, содержащая примерно равные количества *цис*- и *транс*-изомеров, поскольку энергия триплета сенсibilизатора выше энергий триплетов как *цис*-изомеров (239 кДж/моль), так и *транс*-изомеров (205 кДж/моль). Точный состав смеси эквивалентен соотношению для распада простого ортогонального триплетного состояния до основных состояний изомеров. Сенсibilизаторы, у которых триплетная энергия находится между энергиями триплетов *цис*- и *транс*-стильбенов, дают селективную изомеризацию *транс*-стильбена, а отношение *цис/транс* в фотостационарной смеси достигает 15 для триплетных энергий сенсibilизатора около 210 кДж/моль. Ниже этой энергии ни линейные *цис*-, ни линейные *транс*-триплеты не могут заселяться. Однако, поскольку энергии все еще достаточно для возбуждения ортогонального триплета, изомеризация протекает, хотя доля *цис*-изомера в стационарном состоянии быстро уменьшается. В этой промежуточной области энергий сопряженные диены, такие, как пента-1,3-диен, ведут себя противоположным образом по отношению

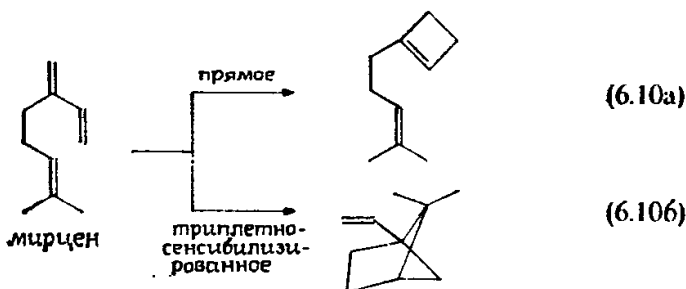
к стильбенам, так что отношение *цис/транс* падает ниже единицы. Частично это объясняется тем, что в пентадиене энергия вертикального *цис*-триплетта (239 кДж/моль), ниже, чем энергия *транс*-триплетта (247 кДж/моль), хотя имеются и другие факторы.

Фотохимические валентная и структурная изомеризации хорошо известны. Электроциклические реакции замыкания кольца диенов и триенов, рассмотренные в разд. 6.3, типичны для валентных изомеризаций [например, реакция (6.8)]. Для таких электроциклических процессов требуется *цис*-конформация. Альтернативная циклизация дает бициклобутан:

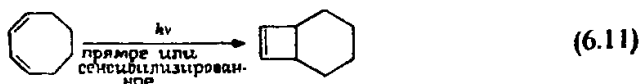


Возможно, что замыкание кольца в несогласованном процессе включает бирадикал, поскольку этот продукт образуется также в триплетной сенсibilизированной реакции. В случаях когда замещенный диен вынужден принимать *s-транс*-конформацию, бициклобутан может быть даже основным продуктом циклизации.

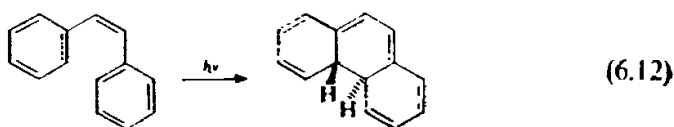
Реакции полиенов зачастую различны для синглетных и триплетных возбужденных состояний. Триплетно-сенсibilизированная реакция обычно приводит к циклической димеризации (разд. 6.7), в то время как прямая реакция — к внутримолекулярной циклизации. Например, совершенно различные продукты наблюдаются при прямом и сенсibilизированном облучении мирцена:



Поскольку продукты реакции (6.10б), возможно, образуются через триплет триена, можно сделать вывод, что продукты прямого фотолиза получаются через синглет. Примером молекулы, которая образует *одни и те же* продукты при прямом и сенсibilизированном фотолизе, может служить циклический диен — циклоокта-1,3-диен:



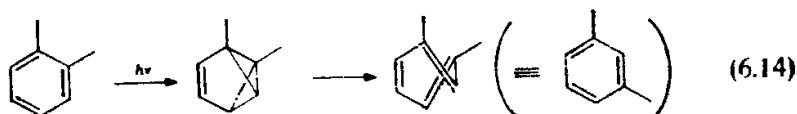
Ароматические соединения часто циклизуются с образованием полициклических, скорее всего, неароматических продуктов, как в случае фотоциклизации *цис*-стильбена до дигидрофенантрена:



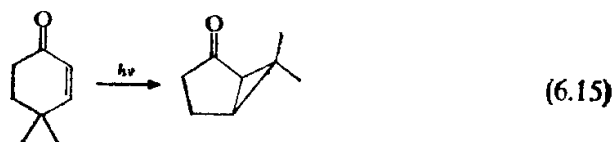
Этот процесс сопровождается прямой *цис-транс*-изомеризацией. Валентная изомеризация самого бензола дает высокоактивные частицы бензвалена (а при коротких длинах волн также бициклогексадиена и фульвена):



Бензвалени в качестве промежуточного продукта образуется в замечательном процессе фотопереноса скелетных атомов углерода в замещенных диенах. 1,2-Диметилбензол (*о*-ксилол) сначала переходит в 1,3-изомер, а затем в 1,4-изомер в результате переноса соседних атомов углерода в кольце:

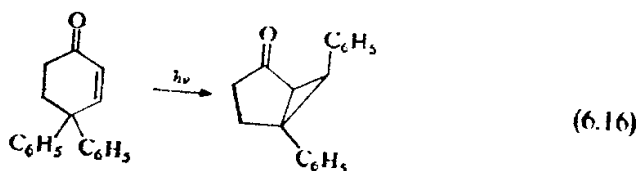


Циклические сопряженные еноны и диеноны также испытывают структурную фотоизомеризацию с перегруппировкой кольца. Диалкилциклогексеноны изомеризуются с миграцией связи между углеродом-4 и углеродом-5:

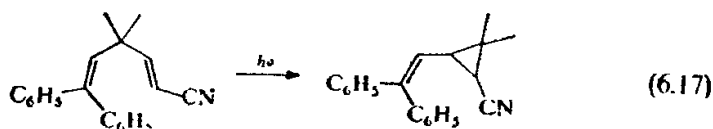


Реакция протекает через триплетное состояние ( $\pi, \pi^*$ ). Очевидно, что изомеризация является согласованной и стереоспецифической реакцией, что, как указывалось ранее, для триплетного состояния необычно. Циклические диеноны изомеризуются подобным же образом, причем важную роль должна играть вторая двойная связь в кольце, поскольку в случае более простых енонов получены более высокие квантовые выходы. Например, для 4,4-дифенилциклогекса-2,5-диенона квантовый выход приближается к единице. Возбужденным состоянием здесь является триплет

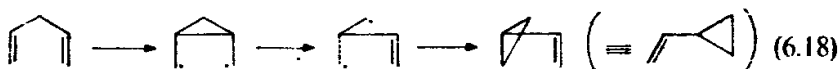
( $\pi, \pi^*$ ). Диарилциклогексеноны изомеризуются иначе, с миграцией заместителей при углероде-4:



Реакция (6.16) напоминает другую важную фотоизомеризацию, известную как перегруппировка ди- $\pi$ -метана, в которой 1,4-диены и 3-фенилалкены образуют винилциклопропаны:

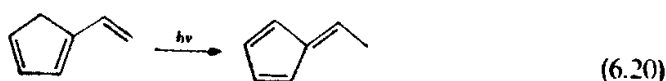
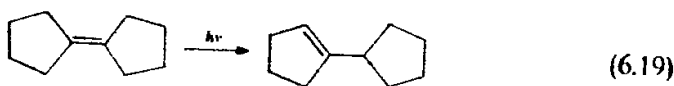


Механизм заключается в 1,2-смещении с закрытием кольца



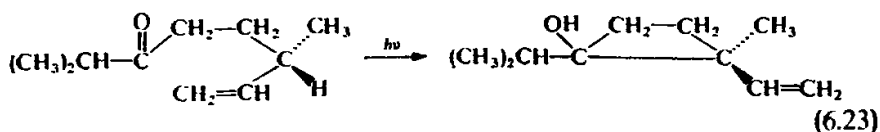
хотя промежуточные бирадикалы не были непосредственно обнаружены. Обычно реакция инициируется через возбужденный синглет, однако непохоже, что она протекает в согласованном процессе, несмотря на наблюдаемую стереоспецифичность.

В заключение в этом обзоре процессов фотоизомеризации мы должны представить пример фотохимического сигматропного сдвига. В разд. 6.3 указывалось, что сигматропный сдвиг является согласованной перициклической реакцией, в которой  $\sigma$ -связь мигрирует по отношению к системе  $\pi$ -электронов с последующим включением в систему двойной и одинарной связей. Согласно правилам орбитальной симметрии Вудворда — Гоффмана, фотохимические супрасдвиги должны включать  $4n$  электронов, где  $n$  — целое число (антарасдвиги включают  $4n+2$  электрона). В результате в большинстве обычно наблюдаемых супрасдвигов атомы переходят из первоначального положения к третьему или седьмому атому углерода системы; соответственно затрагиваются четвертый и восьмой атомы. Примеры этих, так называемых фотохимических сигматропных (1,3)- и (1,7)-сдвигов приведены ниже:





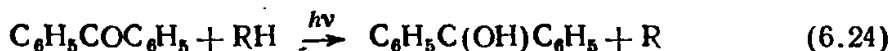
В некоторых случаях фотохимическое образование циклобутанола протекает стереоспецифично, например



Для сохранения конфигурации требуется настолько быстрое замыкание кольца, чтобы не происходило вращение вокруг связи С—С (хотя и синглетные реакции могут также протекать в согласованных процессах). Другие бирадикалы, кроме 1,4-бидикалов, не подвергаются реакции распада, так что фотоциклизация становится относительно более важной в системах, где отрыв Н не может происходить через шестичленное переходное состояние, например, когда в  $\gamma$ -положении карбонильного соединения отсутствует атом водорода. Там, где могут происходить и распад, и циклизация, их относительное соотношение зависит от таких экспериментальных параметров, как температура и давление. Высокие выходы продукта циклизации также можно получить при помощи упорядоченной молекулярной среды (например, в мицеллах). Похоже, что для эффективного распада необходимо, чтобы электронные орбитали бирадикала и разрывающейся связи были параллельны.

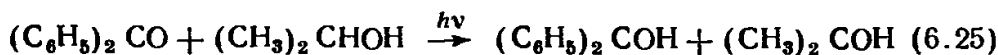
### 6.6. Межмолекулярные процессы: отрыв водорода

Для возбужденных состояний ( $n, \pi^*$ ), особенно в случае ароматических карбонильных соединений, характерны не только внутримолекулярные реакции восстановления, описанные в предыдущем разделе, но и межмолекулярные процессы отрыва водорода. В разд. 6.2 упоминалось фотовосстановление бензофенона в присутствии подходящего донора водорода:

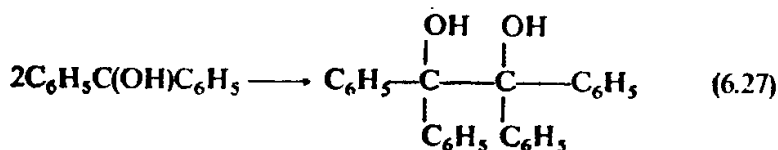


В растворителе — хорошем доноре водорода, таком, как этанол, квантовый выход убыли бензофенона близок к единице, хотя в растворителях с высокой энергией активации отрыва Н квантовый выход может быть гораздо меньше. Для субстратов с низким потенциалом ионизации, таких, как амины или ненасыщенные углеводороды, основным процессом может быть передача заряда или отрыв электрона с образованием кетильного анион-радикала. В подходящих условиях наблюдаемый квантовый выход убыли бензофенона в растворах пропан-2-ола равен приблизительно *двум*. Образующиеся из растворителя радикалы способны сами по себе восстанавливать молекулу бен-

зофенона до кетильного радикала, так что каждому поглощенному кванту света соответствует убыль двух молекул бензофенона:



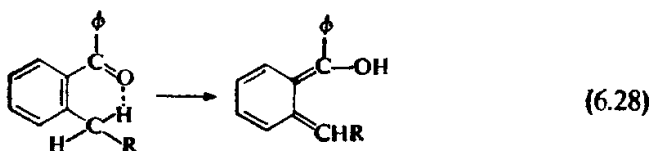
Образующиеся кетильные радикалы могут участвовать во вторичных реакциях, включающих димеризацию с образованием пинакола:



либо дальнейший отрыв водорода (в щелочном растворе) с образованием бензгидрола  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ . Фотопинаколизация была открыта в начале столетия, когда было обнаружено, что при действии солнечного света на раствор бензофенона образуется бензпинакол с хорошим выходом.

Наличие кетильных радикалов и кетильных анион-радикалов в процессе фотовосстановления кетонов подтверждается прямой оптической и ЭПР-спектроскопией. Реакции отрыва водорода и электрона идут как из синглетных, так и из триплетных ( $n, \pi^*$ ) состояний кетонов: обычно в фотовосстановлении более важен триплет, хотя из-за энергетики отрыва для некоторых субстратов синглет может оказаться более активным.

Эффективность фотовосстановления зависит не только от природы растворителя, но и от структуры кетона. Замещение арилкетонов в положении 2 делает вероятным внутримолекулярный отрыв водорода, о чем говорилось в предыдущем разделе. Если возможно шестичленное циклическое переходное состояние, то вместо фотопинаколизации происходит образование ненасыщенного соединения:

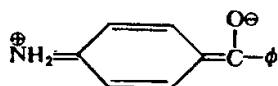


В снижении эффективности межмолекулярного отрыва водорода стерическое препятствие не является главным фактором, поскольку, когда заместитель в положении 2 не имеет подвижных атомов водорода (т. е. когда шестичленное кольцо не может образоваться), пинаколы получают довольно легко.

**Таблица 6.1.** Константы скорости восстановления триплетов кетона.  
(Данные из книги: *Turro N. J., Modern molecular photochemistry,*  
*Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978, Table 10.2, p. 378*)

Кетон	Донор	$k_T$ , дм <sup>3</sup> /(моль·с)
Бензофенон	Пропан-2-ол	$1 \cdot 10^6$
4-CF <sub>3</sub> -Бензофенон	»	$2 \cdot 10^6$
4-CH <sub>3</sub> -Бензофенон	»	$1 \cdot 10^5$
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Бензофенон	»	$1 \cdot 10^4$
4,4'-Бис(диметиламино)бензофенон	Циклогексан	$< 2 \cdot 10^3$

Похоже, что замещение в положении 4 бензофенона влияет на эффективность фотовосстановления, изменяя характер возбужденного состояния. В табл. 6.1 представлены константы скорости восстановления триплетов бензофенона и некоторых его производных. Мы уже говорили о спектроскопии этих «аномальных» кетонов. Для арилкетонов конфигурации ( $n, \pi^*$ ) и ( $\pi, \pi^*$ ) гораздо ближе по энергии, чем для алкилкетонов и в случае некоторых замещенных производных низшим возбужденным состоянием может быть ( $\pi, \pi^*$ ). Например, время жизни фосфоресценции 4-фенилбензофенона почти в 50 раз больше, чем «нормального» бензофенона, если полагать, что нижний триплет является состоянием ( $\pi, \pi^*$ ). Это заключение подтверждается как структурой эмиссионных спектров, так и исследованиями ЭПР. В состоянии ( $\pi, \pi^*$ ) возбужденный карбонильный кислород не столь электронодефицитен, как в состоянии ( $n, \pi^*$ ), а энергия возбуждения частично делокализована по  $\pi$ -системе, так что энергии активации не перекрываются. Вследствие этого состояние ( $\pi, \pi^*$ ) гораздо менее реакционноспособно, чем состояние ( $n, \pi^*$ ), поэтому фотовосстановление 4-фенилкетона будет неэффективным. У 4-метилкетона триплетное состояние, возможно, является смешанным, и скорость его восстановления лежит между таковыми для бензофенона и 4-фенилбензофенона. Если заместителями являются электронодонорные группы, как в аминобензофеноне, то нижними триплетами становятся состояния с переносом заряда

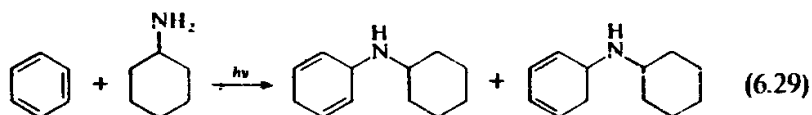


во всяком случае, в стабилизирующем растворе пропан-2-ола. Эти состояния даже менее реакционноспособны, чем состояния ( $\pi, \pi^*$ ). В неполярном растворе из-за недостатка сольватации обычное состояние ( $n, \pi^*$ ) играет роль нижнего триплета, и

фотовосстановление протекает с относительно высокими квантовыми выходами (например, для 4-гидроксифенона 0,9 в циклогексане и 0,02 в пропан-2-оле).

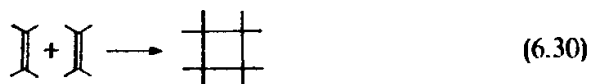
### 6.7. Межмолекулярные процессы: реакции присоединения

Известно большое число разнообразных реакций фотоприсоединения, причем могут протекать реакции как гомо- так и гетероприсоединения. Алкены могут вступать в реакции фотохимического электрофильного присоединения, например, с водой, спиртами и карбоновыми кислотами. Также известны реакции фотохимического присоединения при возбуждении ароматических соединений, как в реакции с амином:

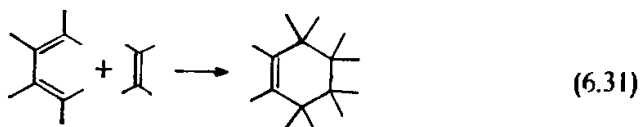


Многие реакции фотоприсоединения дают циклические продукты. Рассмотрим вкратце некоторые важные примеры таких циклоприсоединений.

В реакции циклоприсоединения образуются две  $\sigma$ -связи, давая новое кольцо. Обычные типы циклоприсоединения включают (2+2)-присоединение двух алкенов с образованием циклобутана:

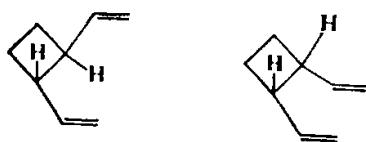


и (4+2)-присоединение сопряженного диена и алкена с образованием циклогексена:



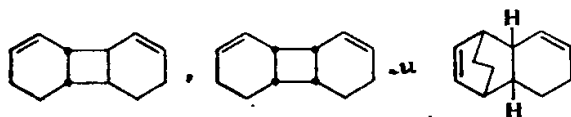
Согласованные фотохимические (2+2)-циклоприсоединения разрешаются правилами орбитальной симметрии, если они протекают по типу супра—супра. Примером такого согласованного циклоприсоединения является димеризация чистого бут-2-ена. Облучение чистого *цис*- или *транс*-изомера дает пару изомеров 1,2,3,4-тетраметилциклобутана с соответствующей стереохимией. Однако чаще реакции циклоприсоединения алкенов являются не согласованными, а двухступенчатыми бирадикальными реакциями. Мы уже рассматривали в реакции (6.10б), как триплет сенсibilизатора может инициировать димеризацию.

Диены с открытой цепью, такие, как бута-1,3-диен, образуют производные циклобутана



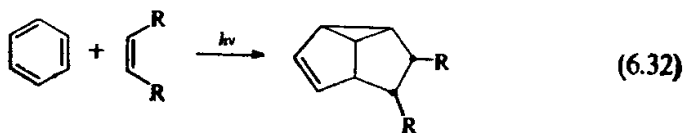
и, кроме того, 4-винилциклогексен. При высокой триплетной энергии сенсibilизатора (например, в ацетофеноне  $E_T \sim 310$  кДж/моль) основными продуктами являются циклобутановые производные, но в реакциях с сенсibilизаторами, у которых энергия ниже 251 кДж/моль, циклобутановые производные распадаются до винилциклогексена. Энергия перехода  $S_0 \rightarrow T_1$  для *s-транс*-ротамера бутадиена около 251 кДж/моль, а для *s-цис*-бутадиена, вероятно, меньше (возможно, около 226 кДж/моль; ниже этой величины никакие продукты димеризации с кетонами-сенсibilизаторами не образуются). Поэтому различные выходы димеров могут быть вызваны существованием стабильных стереоизомерных триплетных состояний диенов с открытой цепью.

В случае циклических сопряженных диенов с жесткой *s-цис*-конфигурацией относительные выходы изомерных продуктов не зависят от природы сенсibilизатора. Например, в реакции димеризации циклогекса-1,3-диена изомеры



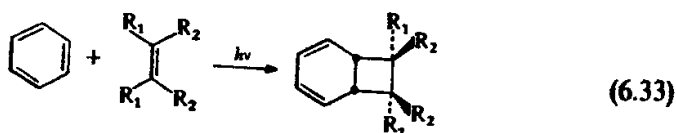
образуются с относительными выходами порядка 60, 19 и 21%, причем триплетная энергия сенсibilизаторов лежит между 222 и 289 кДж/моль.

Бензол и его производные вступают в реакцию циклоприсоединения в положении 1,2, 1,3 или 1,4. С простыми алкенами основным направлением реакции является 1,3-присоединение:



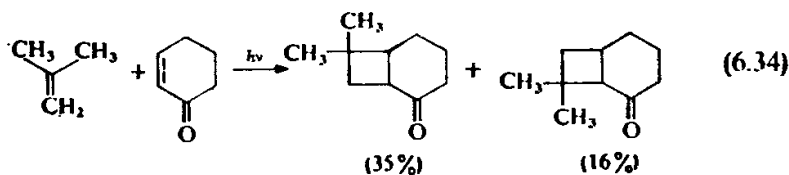
Эта реакция затруднена, если двойные связи имеют только алкильные заместители. Присоединение происходит из синглетных возбужденных состояний бензола и является стереоспецифичным. Если электронодонорные и электроноакцепторные свойства алкена и ароматических частиц значительно различаются, то преобладает 1,2-присоединение. Таким образом,

в случае алкенов, богатых электронами (например, 1,1'-диметоксиэтен), либо электронодефицитных (например, акрилонитрил) присоединение происходит преимущественно в положение 1,2 с образованием первичных аддуктов типа бицикло[4.2.0]-окта-2,4-диена. Следующее уравнение иллюстрирует схему 1,2-присоединения:



Если процесс протекает согласованно, что необходимо для стереоспецифичности, то ограничения по орбитальной симметрии должны быть смягчены, поскольку эта реакция является запрещенной для возбужденного синглета бензола и основного состояния алкена. Одно допущение состоит в том, что присоединение происходит в эксиплексе. 1,4-Присоединение встречается гораздо реже, но и оно стереоспецифично и, возможно, также происходит через эксиплексное взаимодействие.

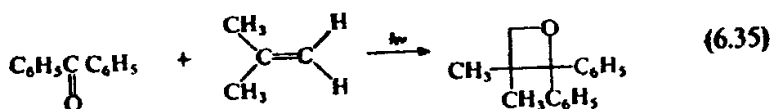
В результате фотоприсоединения алкенов к ненасыщенной связи в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонах образуются циклобутановые производные. Например, циклобутановые производные являются основными продуктами облучения циклогекс-2-енона в присутствии 2-метилпропена:



Реакционноспособное состояние в большинстве случаев является триплетным, что объясняет большую легкость фотоциклического присоединения циклических енонов по сравнению с их ациклическими аналогами. Снижение подвижности циклических соединений ингибирует интеркомбинационную конверсию до основного состояния, которое быстро дезактивирует колебательные триплетные состояния ациклических енонов. Эти реакции нестереоспецифичны. Однако некоторые ориентации в продуктах предпочтительны, возможно, из-за геометрии эксиплекса, который образуется в первой стадии взаимодействия возбужденного состояния енона и основного состояния алкена.

Возбужденные альдегиды и кетоны могут участвовать в реакциях присоединения самой возбужденной карбонильной группы к подходящим алкенам. Продуктом является оксетан. На-

пример, при облучении бензофенона в присутствии 2-метилпропена образуется оксетан со сравнительно высоким выходом:



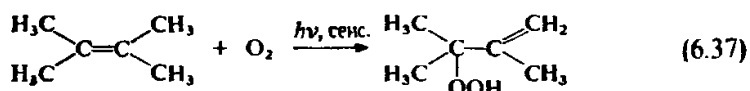
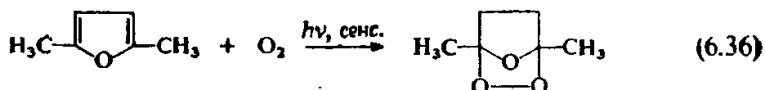
Очевидно, триплетное состояние ( $n, \pi^*$ ) карбонильного соединения атакует основное состояние алкена с образованием 1,4-бирадикала, который затем циклизуется. Предпочтительная ориентация присоединения определяется стабильностью возможного бирадикала, например, как в реакции (6.35), где другой изомер оксетана (с соседней с кислородом группой  $\text{CH}_3$ ) составляет меньше 10% продукта. «Аномальные» кетоны, которые неактивны в реакции фотовосстановления (см. разд. 6.6), также неактивны и в оксетановой реакции. Далее, если триплетная энергия алкена ниже, чем у карбонильного соединения, происходит перенос энергии от карбонильной группы, что исключает образование оксетана. Алкилкетоны могут образовывать оксетаны через первое возбужденное синглетное состояние ( $n, \pi^*$ ).

Фотохимические реакции присоединения кислорода важны во многих фотосенсибилизированных процессах окисления ненасыщенных соединений. Биологические аспекты фотосенсибилизированного окисления известны с 1900 г., когда было открыто, что присутствие кислорода и сенсибилизирующих красителей могут вызывать гибель микроорганизмов. Патологические эффекты фотоокисления компонентов клетки включают повреждение клетки, мутагенез или онкогенез и летальный исход. Последние исследования фотосенсибилизированного окисления позволили лучше понять механизмы химических процессов, а полученные результаты находят теперь применение в области биологии. Логично закончить настоящую главу описанием этих очень важных реакций фотоокисления.

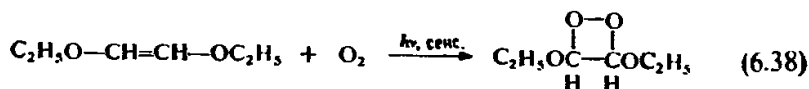
Почти все реакции фотосенсибилизированного окисления протекают через триплетное состояние сенсибилизатора, возможно, из-за гораздо большего времени его жизни по сравнению с синглетом. Первой стадией реакции триплетного сенсибилизатора может быть его взаимодействие либо с субстратом, либо с кислородом. Эффективность реакции триплетов многих красителей с кислородом столь велика, что она преобладает даже при самых низких концентрациях кислорода. Будет ли присутствие кислорода только ингибировать реакцию с субстратом или продукты первоначальной реакции с  $\text{O}_2$  будут участвовать в дальнейших реакциях, зависит от природы субстрата. Вещества, которые мы рассматривали как способные к окислению реагенты (алкены, диены, диеноидные гетероциклы и полицик-

лические ароматические соединения), подвергаются очень эффективному сенсibilизированному окислению. Начальными продуктами окисления часто являются пероксиды и гидропероксиды, которые затем могут последовательно участвовать во вторичных стадиях окисления.

В качестве типичного примера мы можем рассмотреть продукты облучения диметилфурана и тетраметилэтена в присутствии кислорода и триплетного сенсibilизатора; в первом случае образуется эндопероксид (в действительности озонид), а в случае окисления алкена — гидропероксид:

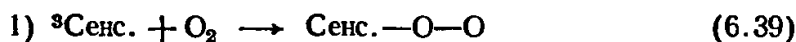


Алкены с электронно-насыщенной двойной связью и те, у которых отсутствует аллильный водород, вступают в (2+2)-циклоприсоединение с образованием диоксетана:



Диоксетаны могут быть весьма стабильными, хотя они подвергаются хемилюминесцентному (см. разд. 4.7) термическому разложению с образованием двух карбонильных фрагментов, один из которых находится в электронно-возбужденном состоянии.

Кинетические исследования исходят из количественного образования некоторых промежуточных соединений триплетного сенсibilизатора при концентрациях кислорода выше  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Сами интермедиаты количественно поглощаются хорошими акцепторами, хотя со многими соединениями, например со спиртами, они не реагируют. Имеются две интерпретации этих фактов: интермедиатом являются 1) комплекс кислорода с сенсibilизатором и 2) электронно-возбужденный кислород, образованный при переносе энергии от сенсibilизатора к кислороду. Возможно, обе интерпретации допускают образование аддукта («эксиплекса») между возбужденными сенсibilизатором и кислородом, хотя стабильный эксиплекс получается только по первому механизму:



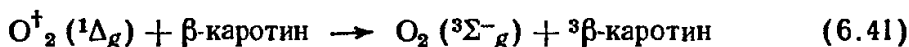
где  $\text{}^3\text{Сенси.}$  — триплетное состояние сенсibilизатора.

Многие реакции сенсibilизированного фотоокисления включают процесс переноса энергии. Чтобы реакция (6.40) протекала с сохранением спина, необходимо, чтобы  $O_2^{\dagger}$  был в синглетном состоянии, поскольку основным состоянием кислорода является триплетное. Действительно, низколежащее возбужденное состояние кислорода — это синглетное состояние ( $^1\Delta_g$ ) с энергией возбуждения 92 кДж/моль, так что он может быть легко возбужден при передаче энергии от триплетных состояний многих красителей.

Прямое изучение реакций  $O_2(^1\Delta_g)$  показывает, что он является промежуточным соединением в сенсibilизированном фотоокислении. Возбужденные частицы синглетного кислорода могут быть получены различными путями: например, в реакции гипохлорита натрия с пероксидом водорода (см. разд. 4.7) или при воздействии микроволнового разряда на молекулы кислорода в газовой фазе. Со множеством акцепторов, дающих несколько продуктов окисления, в реакции с  $O_2(^1\Delta_g)$  и при фотоокислении получаются одни и те же продукты, не различающиеся по стереоспецифичности. Если при фотоокислении в переходном состоянии образуется объемный комплекс сенсibilизатора с  $O_2$ , то можно ожидать совершенно разные стереоселективность и распределение продуктов. Далее, как для  $O_2(^1\Delta_g)$ , так и для интермедиата при фотоокислении отношения констант скоростей распада и реакции с акцептором идентичны. Также было четко показано, что  $O_2(^1\Delta_g)$  может получаться в реакции (6.40); при облучении смесей кислорода с подходящими триплетными донорами (например, бензальдегидом) наблюдается полоса эмиссии при 1270 нм, относящаяся к переходу  $O_2(^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ . Это является дополнительным доказательством существования  $O_2(^1\Delta_g)$  в качестве промежуточного продукта в сенсibilизированном фотоокислении.

Выяснение механизма сенсibilизированного фотоокисления дает возможность сделать несколько полезных выводов по отношению к фотобиологии. Например, рассмотрим защитное действие каротиноидов в биологических системах. Очевидно, каротиноиды защищают фотосинтезирующие организмы от летального действия их собственного хлорофилла (см. с. 231), который является превосходным сенсibilизатором фотоокисления. Было показано, что  $\beta$ -каротин — крайне эффективный ингибитор синглетного кислорода и может также ингибировать фотоокисление. Например,  $\beta$ -каротин в концентрации  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ингибирует 95% окисления 2-метил-2-пентена ( $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>) сенсibilизатором метиленовым синим; в условиях эксперимента ( $[O_2] = 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>)  $\beta$ -каротин фактически не ингибирует триплет метиленового синего, поэтому ингибирование происходит за счет  $O_2(^1\Delta_g)$ . Не очевидно, что каро-

тин поглощается в реакции, поскольку предполагается, что тушение  $O_2(^1\Delta_g)$  может происходить при возбуждении триплета каротина в результате переноса энергии:



Отсюда следует интересный вывод, что каротиноиды несут двойную функцию в фотосинтезирующих организмах: во-первых, они удаляют «токсичный» синглетный кислород и, во-вторых, могут сохранять энергию, полученную  $O_2$  от хлорофилла, которая иначе будет потеряна.

## ЛИТЕРАТУРА

- Coyle J. D.*, Introduction to organic photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1986.
- Turro N. J.*, Modern molecular photochemistry Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978, Chapters 10—14. (Имеется перевод издания 1965 г.: *Turro N.* Молекулярная фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967.)
- Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968, гл. 5.
- Барлтроп Дж., Койл Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1978, гл. 6—11.
- Horspool W. M.*, Aspects of organic photochemistry, Academic Press, New York, 1976.
- Cowan D. O., Drisko R. L.*, Elements of organic photochemistry, Plenum Press, New York, 1976.
- Horspool W. M.* (ed.), Synthetic organic photochemistry, Plenum Press, New York, 1984.
- Padwa A.* (ed.), Organic photochemistry, Vols. 4—9, Marcel Dekker, New York, 1979—1987.

### Литература по специальным вопросам

#### Разд. 6.2

- Julliard M., Chanon M.*, Redox properties of photoexcited states, Chem. Br., 18, 558 (1982).
- Wagner P. J.*, Conformational flexibility and photochemistry, Acc. Chem. Res., 16, 461 (1983).
- Wagner P. J., Hammond G. S.*, Reactions and properties of organic molecules in their triplet states, Adv. Photochem., 5, 21 (1967).
- Wagner P. J.*, Chemistry of excited triplet organic carbonyl compound, Top. Curr. Chem., 66, 1 (1976).

#### Разд. 6.3

- Вудворд Р., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1971.
- Zimmerman H. E.*, The Möbius — Hückel concept in organic chemistry. Application to organic molecules and reactions, Acc. Chem. Res., 4, 272 (1971).
- Gilchrist T. L., Storr R. C.*, Organic Reactions and orbital symmetry, Cambridge University Press, Cambridge, 1979. (Имеется перевод издания 1972 г.: *Джилкрист Т., Сторр Р.* Органические реакции и орбитальная симметрия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.)

- Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях. Пер. с англ. — М.: Мир, 1979.
- Barltrop J. A., Coyle J. D.*, Principles of photochemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1978, Chapter 6.

## Разд. 6.4

- De Mayo P.* (ed.), Rearrangements in ground and excited states, Vol. 3, Academic Press, New York, 1980.
- Mallory F. B., Mallory C. W.*, Organic reactions, Vol. 30, John Wiley, Chichester and New York, 1984.
- Schuster D. J.*, Mechanisms of the photochemical transformations of cross-conjugated cyclohexadienones, Acc. Chem. Res., 11, 65 (1978).
- Phillips D., Lemaire J., Burton C. S., Noyes W. A., Jr.* Isomerization as a route for radiationless transitions, Adv. Photochem., 5, 329 (1968).
- Chapman O. L.*, Photochemical rearrangements of organic molecules, Adv. Photochem., 1, 323 (1963).

## Разд. 6.5

- Turro N. J., Dalton J. C., Davies K., Farrington G., Hautala R., Morton D., Niemczyk M., Schore N.*, Molecular photochemistry of alkanones, Acc. Chem. Res., 5, 92 (1972).
- Wagner P. J.*, Type II photoelimination and photocyclization of ketones, Acc. Chem. Res., 4, 168 (1971).

## Разд. 6.6

- Scaiano J. C.*, Intermolecular photoreductions of ketones, J. Photochem., 2, 81 (1973).

## Разд. 6.7

- Eaton P. E.*, Photochemical reactions of simple alicyclic enones, Acc. Chem. Res., 1, 50 (1968).
- Arnold D. R.*, The photocycloaddition of a carbonyl compounds to unsaturated systems: the synthesis of oxetanes, Adv. Photochem., 6, 301 (1968).
- McCullough J. J.*, Photoadditions of aromatic compounds. Chem. Rev., 87, 811 (1987).
- Foote C. S.*, Photosensitized oxygenations and the role of singlet oxygen, Acc. Chem. Res., 1, 104 (1968).
- Frimer A. A.* (ed.). Singlet oxygen, Vols 1—4, CRC Publishing. Boca Raton, FL, 1985.

# Глава 7. Методы, используемые в фотохимии

## 7.1. Введение

Для правильного понимания основ фотохимии необходимо некоторое ознакомление с методами, используемыми в фотохимических исследованиях. Данная глава содержит краткое описание наиболее употребительных методик. Однако детальное обсуждение вопросов, связанных с аппаратурой, сознательно исключено. Более подробная информация на эту тему может быть найдена в специальных работах (см. список литературы).

Фотохимические процессы могут вызывать химические изменения веществ. Природа получаемых продуктов, а также скорости их образования могут быть определены обычными химическими методами, рассматривать их здесь нет необходимости. Большой интерес представляют экспериментальные методы, связанные с использованием световых измерений. Определения интенсивностей поглощаемого (а иногда испускаемого) света существенны для нахождения квантовых выходов, которые в свою очередь необходимы для оценки эффективности первичных фотохимических процессов. Квантовые выходы могут быть определены с помощью «классических» методов, т. е. при освещении постоянным светом. Кинетическое поведение реакционных систем в условиях постоянного освещения обычно согласуется с предположением о наличии стационарных концентраций промежуточных соединений реакций. Дополнительные кинетические данные (например, константы скорости отдельных стадий) можно получить в экспериментах, проводимых в нестационарных условиях. Это уже было продемонстрировано на примерах фотолиза (см. конец разд. 1.8) и флуоресценции (см. разд. 4.3). Фотохимические процессы идеально подходят для изучения в нестационарных условиях потому, что освещение можно включить и выключить очень быстро с помощью импульсной лампы или механического затвора. Часто нельзя аналогичным образом начать и остановить термические реакции (хотя ударные волны могут использоваться для быстрого нагревания в газовых системах). Эта глава начинается с обсуждения источников света, применяемых в фотохими-

ческих экспериментах; затем дается краткое описание классических фотохимических методик. Далее приводится описание способов идентификации и исследования промежуточных соединений в фотохимических процессах и показано, как эксперименты с временным разрешением позволяют получать подробную кинетическую информацию. В конце кратко сообщается о применении методов фотохимии с высоким временным разрешением для выяснения деталей динамики фотохимических взаимодействий.

## 7.2. Источники света

В идеальном фотохимическом эксперименте должен использоваться монохроматический свет, так как природа многих первичных процессов и их квантовые выходы могут зависеть от длины волны света. Кроме того, применение монохроматического излучения упрощает измерения абсолютных интенсивностей света. Но большинство источников света, исключая лазеры, дают излучение в некотором спектральном диапазоне, и для выделения света с узкой полосой длин волн требуются специальные приборы. Для этой цели хорошо подходят решеточные и призмные монохроматоры, хотя для некоторых экспериментов интенсивности получаемого света могут оказаться недостаточными. В более простых случаях применяют один или несколько цветных фильтров. Ими могут быть жидкие растворы или стекла, которые содержат соединения, обладающие сильным поглощением света с нежелательными длинами волн. Большое значение для фотохимии имеют интерференционные светофильтры, основанные на явлениях интерференции в тонких пленках (родственных цветовым эффектам в мыльных пузырях), которые могут быть изготовлены с любыми нужными характеристиками пропускания.

### 7.2.1. Лампы с нитью накала

Лампа с вольфрамовой нитью накала дает излучение с непрерывным спектром, приближенно соответствующим спектру испускания черного тела. Стандартные лампы часто подходят в качестве источника света в видимом диапазоне, но для получения значительных интенсивностей в УФ-области требуются предельно большие температуры нити накала. Для обеспечения работы лампы без перегорания нити при этих высоких температурах внутрь колбы лампы вводят небольшое количество иода. Такие кварцевые (имеющие кварцевую колбу<sup>1</sup>) га-

<sup>1</sup> Обычное оконное стекло толщиной 1 мм пропускает около 50% падающего света с длиной волны  $\lambda \sim 320$  нм, а кварцевая пластинка такой же

логенные лампы являются удобным источником света с непрерывным спектром в УФ-области вплоть до  $\lambda \sim 200$  нм.

### 7.2.2. Газоразрядные лампы

Хотя лампы с нитью накала находят ряд применений, когда нужно излучение с непрерывным спектром, значительно более высокие интенсивности почти монохроматического излучения получаются фильтрацией света ламп, испускающих большую часть энергии в небольшом наборе узких полос или линий. Для этой цели можно использовать несколько типов газоразрядных ламп, наполненных инертными газами или парами летучих элементов (обычно металлов), дающих подходящие атомные линии испускания. При низком давлении почти вся излучаемая энергия может концентрироваться в «резонансных» линиях (соответствующих переходам из первого возбужденного состояния в основное). При этом достаточно монохроматичный свет может быть получен без применения фильтров. Типичными примерами являются лампы низкого давления с ксеноновым наполнением ( $\lambda = 147,0$  нм) или ртутным наполнением ( $\lambda = 184,9$  нм,  $253,7$  нм, ср. со с. 42). Во втором случае обычно присутствует небольшое количество инертного газа, который почти не дает вклада в испускаемое излучение. При повышенных давлениях и высокой рабочей температуре под действием разрядов через пары металлов в излучении ламп появляется большое число линий, уширенных давлением. Излучение собственно резонансной линии часто при этом поглощается более холодными парами металла вблизи стенок лампы. Ртутные разрядные лампы очень широко применяются в фотохимических экспериментах. В табл. 7.1 показаны относительные интенсивности основных линий для стандартных ламп низкого давления (интенсивность линии при  $\lambda = 253,7$  нм принята за

---

толщины пропускает 50% света с  $\lambda \sim 175$  нм (несколько варьирует в зависимости от чистоты кварца). Очевидно, что все оптические компоненты (лампы, окна, линзы, кюветы и т. п.) должны изготавливаться из материалов, прозрачных на длинах волн света, интересующих исследователя. Перечислим для ряда веществ ориентировочные длины волн, на которых через образцы толщиной 5 мм проходит 50% падающего света: оконное стекло — 350 нм, пирекс — 330 нм, кристаллический кварц — 185 нм, сверхчистый кварц — 165 нм,  $\text{CaF}_2$  — 135 нм,  $\text{LiF}$  — 107 нм. Более тонкие образцы пропускают существенно более короткие длины волн. Свет с длиной волны меньше примерно 200 нм поглощается кислородом, поэтому при исследовании систем в диапазоне длин волн чуть короче 200 нм необходимо заменять воздух на азот. Для еще более коротких длин волн обычно используются оптические системы с откачкой (отсюда термин «вакуумный ультрафиолет» для спектрального диапазона  $\lambda < 200$  нм).

Таблица 7.1. Относительные интенсивности линий ртутных газоразрядных ламп. (Из книги: *Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия.* Пер. с англ. — М.: Мир, 1968, табл. 7.2)

$\lambda$ , нм	Относительная интенсивность (энергетические единицы)	
	лампы низкого давления	лампы среднего давления
579,0 (желтая)	10,1	76,5
546,1 (зеленая)	0,88	93,0
435,8 (голубая)	1,00	77,5
404,7 (фиолетовая)	0,39	42,2
365,0 (УФ)	0,54	100,0
334,1	0,03	9,3
313,0	0,60	49,9
303,0	0,06	23,9
296,7	0,20	16,6
289,4	0,04	6,0
265,3	0,05	15,3
253,7	100	—

100%) и среднего давления (относительно линии при  $\lambda = 365,0$  нм).

Разрядные лампы могут быть сконструированы для импульсного режима работы. Типичным примером таких устройств являются ксеноновые импульсные лампы, сходные с применяемыми в фотографии. Они находят ряд фотохимических применений, особенно в импульсном фотолизе (см. разд. 7.5) и в качестве оптической накачки лазеров (см. следующий раздел и разд. 5.7). Обычно ксеноновая импульсная лампа состоит из кварцевой трубки, наполненной ксеноном под давлением в несколько сотен миллиметров ртутного столба. В нее вмонтированы два основных электрода, подсоединенные к накапливающему электрическую энергию разрядному конденсатору. Ионизация ксенона инициируется подачей высоковольтного импульса от триггерной схемы на третий электрод, вызывающий развитие разряда по всей трубке. Часть электрической энергии преобразуется в свет, спектральное распределение которого приблизительно соответствует непрерывному излучению черного тела при температуре 7000—8000 К. Поэтому получается достаточно высокая интенсивность излучения в УФ-области вплоть до границы пропускания кварцевой трубки лампы. Длительность импульсов обычно бывает порядка нескольких микросекунд и зависит от состава и давления газового наполнителя, а также от параметров электрической схемы. Могут быть получены и более короткие импульсы, но, как правило, существует компромисс между рассеиваемой энергией и длительностью вспышки.

**Таблица 7.2.** Характеристики важных типов лазеров (буквы Q или M после значения длительности импульса обозначают соответственно «режим модуляции добротности» или «режим синхронизации мод», см. текст)

Лазер	Длина волны	Характерная мощность (пиковая)	Непрерывный или импульсный режим	Способ возбуждения
He—Ne	633 нм	100 мВт	Непрерывный	Электрический
N <sub>2</sub>	337 нм	1 МВт	10 нс	»
Ag-ион	458—514 нм	15 Вт	Непрерывный	»
CO <sub>2</sub>	10,6 мкм	200 Вт 20 МВт	» 50 нс + 1—3 мкс (хвост)	»
Эксимерный (KrF)	248 нм	20 МВт	15 нс	»
Рубиновый	694 нм	1 мВт 500 кВт 150 МВт	Непрерывный 1 мс 20 нс (Q)	Оптический
Nd—YAG	1,06 мкм	20 Вт 10 МВт	Непрерывный 10 нс (Q)	»
Nd-стекло	1,06 мкм	200 МВт	50 нс (Q)	»
Краситель	200— 1100 нм	1 Вт 1 МВт 1000 МВт	Непрерывный 10 нс 5 нс (M)	Оптический (лазер)

### 7.2.3. Лазеры

Принципы действия лазера описаны в разд. 5.7. Там упомянуто несколько способов, которыми достигаются инверсные заселенности в важных типах лазеров. Некоторые лазеры работают в непрерывном режиме, другие — в импульсном, часть — в обоих режимах. Данные о ряде рассматриваемых лазеров сведены в табл. 7.2.

Одной из важных особенностей импульсных лазеров является большая пиковая мощность (см. табл. 7.2). Она в большей степени отражает короткую продолжительность импульса, чем общую достижимую энергию. Например, пиковая мощность 1 МВт у лазера на красителе с длительностью импульса 10 нс соответствует лишь энергии 10 мДж. Для разумной частоты повторения импульсов порядка 5 Гц *средняя* мощность будет менее 1 Вт. Тем не менее пиковые интенсивности (т. е. число фотонов в пересчете на единицу площади в единицу времени) действительно очень высоки.

Для увеличения мощности и уменьшения длительности импульса в лазерных источниках используются две специальные методики. Прежде всего это *модуляция добротности*. В нормальных условиях вынужденное испускание начинается в тот

момент, когда достигается достаточно большая инверсная заселенность низшего возбужденного состояния молекул активной среды. Поскольку испускание быстро сбрасывает заселенность ниже необходимого для генерации порога, на выходе лазера получается последовательность импульсов, отражающая колебания заселенности выше-ниже порогового значения. У лазера с модуляцией добротности в резонаторе создаются условия, предотвращающие нарастание плотности излучения (например, сдвигом одного из отражающих зеркал или вводом поглощающей среды) до тех пор, пока инверсная заселенность не достигнет существенно большего пикового уровня, чем обычно. Когда затем добротность резонатора восстанавливается, вся накопленная в среде с инверсной заселенностью энергия может высвободиться в виде «гигантского импульса» очень короткой длительности порядка нескольких наносекунд. Импульсы еще меньшей длительности могут быть получены с помощью второй методики — *синхронизации мод*. Излучение в резонаторе лазера образует стоячие волны. Спектральная ширина атомных или молекулярных переходов в лазерной среде обычно существенно больше ширины характерных колебаний резонатора. Поэтому в резонаторе могут установиться наборы продольных и поперечных мод, каждый из которых соответствует целому числу длин волн излучения, кратному длине оптического пути. В многомодовом лазере со свободной генерацией временная зависимость выходного излучения лазера носит нерегулярный характер из-за того, что различные моды имеют случайные фазы и амплитуды. Если заставить лазерные моды осциллировать с одинаковыми амплитудами и/или с синхронизованными фазами, то на выходе лазера получится ряд импульсов, длительность пиков которого лежит в пикосекундном временном диапазоне. Усовершенствуя эту методику, удастся добиться длительности импульсов в несколько *фемтосекунд* ( $10^{-15}$ ).

Важным свойством лазерного излучения является высокая монохроматичность, получающаяся вследствие многократного прохождения пучка света через резонатор лазера. В случае лазера с синхронизацией мод спектральная ширина может стремиться к предельному значению ширины, определяемому соотношением неопределенности (ср. со с. 51), вследствие конечной длительности импульса. Наибольшая монохроматичность излучения (порядка 1 к  $10^{12}$ ) обычно достигается у непрерывных лазеров. В некоторых лазерных средах может быть несколько переходов, как, например, в аргоновом ионном лазере, или действующий переход может давать широкую полосу флуоресценции, как в лазере на красителях. В этих случаях можно добиться селекции по длинам волн, заменяя пол-

ностью отражающее зеркало лазера на призму или решетку так, чтобы лучи нежелательных длин волн не совершали многократных проходов через лазерную среду. Для лазера на красителях эта модификация означает возможность выделения выбранной узкой полосы излучения, т. е. получается *лазер на красителях с перестройкой длины волны излучения*.

Благодаря высокой мощности лазерного излучения возникают возможности использования *нелинейных* эффектов родственных многоквантовым процессам, обсуждавшимся в разд. 3.9. На этом базируется методика *удвоения частоты* излучения одиночного лазера и *смещения частот* излучения двух лазеров в определенных кристаллических диэлектрических материалах. Нелинейные процессы в газах позволяют генерировать когерентное излучение в спектральном диапазоне, частично перекрывающем область вакуумного ультрафиолета (до длин волн около 100 нм).

Для фотохимиков важны следующие спектральные свойства лазерного излучения:

1. Высокая монохроматичность. Позволяет высокую избирательность возбуждения тонкоструктурных спектральных компонентов перехода.

2. Импульсы очень короткой длительности. Позволяют получать высокое временное разрешение при фотохимических экспериментах.

3. Высокая пиковая мощность вследствие короткой длительности импульсов.

4. Высокая пиковая мощность пучка («интенсивность») вследствие малого поперечного сечения пучка.

Два последних свойства дают возможность проведения экспериментов, требующих высокой интенсивности или потока, типа экспериментов с участием запрещенных переходов, многоквантовых процессов, явлений насыщения поглощения, нелинейных эффектов и т. д.

5. Высокая направленность пучка. Одна из возможностей использования высокой направленности связана с экспериментами по многопроходному поглощению, в которых пучок может сотни раз проходить через поглощающий образец.

6. Пространственная когерентность пучка. Пространственно-когерентные пучки используются в спектроскопических экспериментах, в которых выясняются детали электронных состояний, участвующих в фотохимическом изменении.

#### 7.2.4. Синхротронное излучение

По крайней мере для фотохимии в газовой фазе важна область вакуумного ультрафиолета. Дело в том, что может происходить много процессов, требующих большой энергии, вклю-

чая процессы с участием высших возбужденных состояний и фотоионизацию. Выбор источников света для этой области беден. В частности, это обусловлено очень низкой выходной мощностью (при доступных температурах) непрерывных источников света со спектральным распределением, напоминающим распределение излучения черного тела. Существуют газоразрядные источники низкого давления, но они дают отдельные, обычно атомные, спектральные линии. Исключением является *синхротронное излучение*. Электроны ускоряются по круговым орбитам до скорости, приближающейся к скорости света. По законам электромагнетизма при этом должно испускаться излучение. Синхротронное излучение представляет собой бесструктурный континуум, простирающийся от рентгеновской области до инфракрасной. Пучок излучения хорошо коллимирован; он может пропускаться через монохроматор для получения излучения большой интенсивности в узкой спектральной полосе. Излучение генерируется также в виде импульсов с длительностью до 100 пс, что позволяет проводить эксперименты с временным разрешением.

### 7.3. Классические методики

#### 7.3.1. Фотолиз и фотохимическая реакция

В этом разделе мы рассмотрим сущность экспериментов, разработанных для наблюдения за общим ходом, скоростью и квантовым выходом фотолиза или другого фотохимического изменения.

Пучок излучения от лампы с устройством для выделения длины волны направляется на фотохимически активную реакционную смесь. В случае количественных измерений реакционная смесь обычно находится в кювете с двумя параллельными плоскими окнами, расположенными перпендикулярно падающему пучку света. Если сам пучок близок к параллельному, то свет поглощается равномерно по всему объему образца. Непоглощенный свет выходит через заднее окно кюветы. В стандартной экспериментальной установке прошедшее кювету излучение попадает на детектор, измеряющий его интенсивность (см. ниже). На рис. 7.1 показано одно общепринятое расположение элементов оптической схемы установки для фотохимических экспериментов в ближней УФ-области. Обратите внимание: элементы расположены так, что световой пучок почти параллелен (возможно слегка расходится) и поэтому почти полностью, но все же не совсем, освещает переднюю стенку реакционной кюветы.

Теперь перейдем к вопросу измерения интенсивности поглощаемого света. В принципе необходимо знать интенсивность света, падающего на переднюю поверхность поглощающего вещества, а также долю поглощенного света. Доля поглощенного света может быть фактически прямо рассчитана по измеряемой концентрации и известному коэффициенту молярной экстинкции поглотителя с помощью закона Ламберта — Бера (разд. 2.4). Другая возможность заключается в использовании детектора, пригодного для измерений интенсивности света (см. рис. 7.1 и последующий абзац), для определения *относительных* интенсивностей прошедшего через кювету света в отсутст-

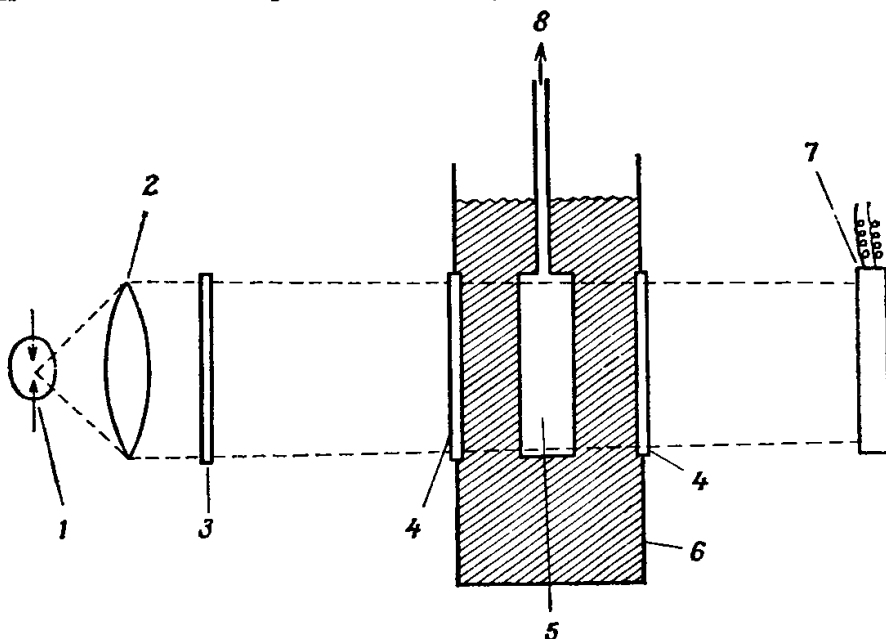
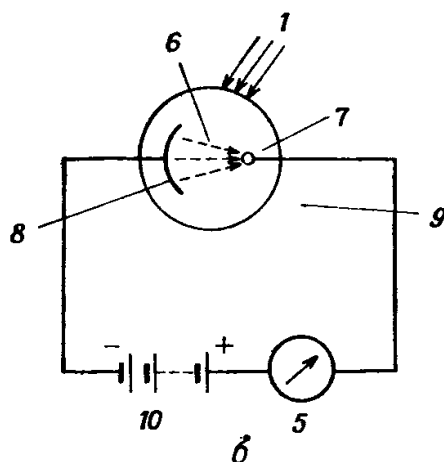
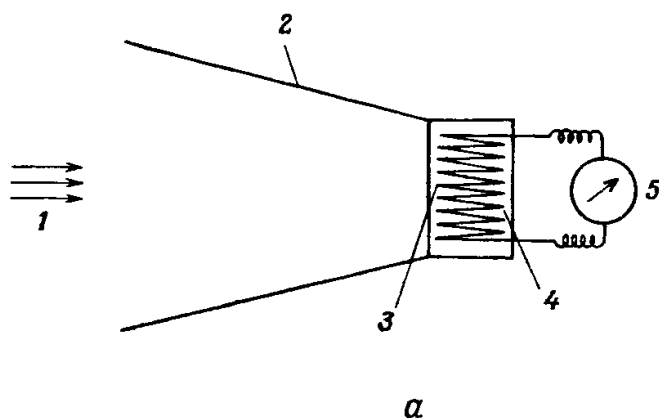


Рис. 7.1. Одна из стандартных установок для «классических» фотохимических экспериментов с использованием ближнего УФ-излучения: 1 — источник света, 2 — кварцевая линза, 3 — светофильтр, 4 — кварцевое окно, 5 — кварцевая реакционная кювета, 6 — термостатированный держатель кюветы, 7 — детектор излучения, 8 — система обмена газа.

вие поглотителя и с поглощающим веществом заданной концентрации. Тогда может быть прямо определена доля поглощенного света.

Энергия света может рассеиваться в тепло. Если свет падает на зачерненную поверхность, то температура поверхности будет возрастать. Обычно рост температуры измеряют с помощью *термостолбика*, который представляет собой набор последовательно соединенных термопар с зачерненными передними спаями (рис. 7.2, а). Разность температур между освещенными передними спаями и находящимися в темноте задними спаями вызывает генерацию ЭДС измеряемой величины. Термостол-

бик можно откалибровать относительно черного тела с известной температурой, поскольку суммарный выход энергии от такого источника хорошо известен. Другой способ заключается в помещении маленького нагревательного элемента в зачерненной области термостолбика. К нагревателю подводится электрическая энергия такой величины, чтобы ЭДС на выходе тер-



**Рис. 7.2.** Детекторы излучения (а — термостолбик, б — фотоэлемент): 1 — излучение, 2 — зачерненный собирающий конус, 3 — зачерненные передние спай, 4 — неосвещаемые задние спай, 5 — гальванометр, 6 — фотоэлектроны, 7 — анод, 8 — фотокатод, 9 — откачанная прозрачная колба, 10 — электрическая батарея.

мостолбика была такой же величины, как при его освещении. При этом электрическая энергия нагревателя дает прямой способ измерения энергии падающего света. В обоих случаях энергия излучения, используемого в фотохимическом эксперименте, может быть представлена в виде числа квантов в секунду с помощью соотношения Планка ( $E = h\nu$ ). Вторичные стандарты типа калибровочных ламп с угольной нитью накала,

абсолютные выходы которых определены в независимых экспериментах, часто больше подходят для использования, чем прямая калибровка по термостолбику. Необходимо определить, какая часть излучения черного тела или вызывающего фотолиз пучка света реально попадает на термостолбик. С помощью системы линз в фотохимическом эксперименте добиваются того, чтобы световой пучок сходился и полностью попадал на термостолбик. Необходимо также введение поправок на потери типа потерь на отражение на задних окнах кюветы и ее термостатированного держателя.

Термостолбики очень чувствительны к малым флуктуациям окружающей температуры и к сквознякам. Поэтому в фотохимических экспериментах проще использовать *фотоэлементы*. Схема фотоэлемента показана на рис. 7.2, б. Он состоит из фотокатода и коллектора, заключенных в откачанную колбу. При освещении катода, изготовленного из подходящего материала, из него вылетают электроны. Если коллектор имеет положительный заряд относительно катода (т. е. является анодом), то во внешней электрической цепи потечет ток. Условия работы можно выбрать таким образом, чтобы этот ток был пропорционален интенсивности света, попадающего на фотокатод. Однако квантовый выход эмиссии фотоэлектронов из катода зависит от длины волны света и может быть неизвестен. Поэтому необходимо калибровать фотоэлемент по термостолбику или по вторичному стандарту. Основными преимуществами фотоэлемента являются, во-первых, большая, чем у термостолбика, чувствительность и, во-вторых, слабая чувствительность фотокатода к длинноволновому излучению, исключающая неприятные малые температурные флуктуации. Для измерений интенсивности света в УФ-области можно выбрать такой материал фотокатода (например, чистый натрий), что фотоэлемент не будет детектировать видимый свет и отпадет необходимость его тщательного экранирования от освещения лаборатории.

Альтернативным подходом к определению световых интенсивностей является измерение скорости фотохимической реакции, *для которой квантовый выход точно известен*. Химические системы такого типа называются *химическими актинометрами*. Разумеется, квантовый выход самого актинометра должен быть определен посредством абсолютных (т. е. с применением термостолбика) измерений интенсивностей света. Химические актинометры предпочтительны вследствие независимости их показаний от длины волны света и экспериментальных параметров. Одним из наиболее употребительных составов для этой цели является раствор  $K_3Fe(C_2O_4)_3$ , известный в этой области как ферриоксалат калия. Окисление ферриоксалата в кислом растворе приводит к восстановлению  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  и одновре-

менному окислению иона  $C_2O_4^{2-}$  (см. разд. 3.8). Обычно количество образующегося  $Fe^{2+}$  определяют спектрофотометрически после образования комплекса красного цвета с добавляемым *o*-фенантролином. Поскольку в исходном растворе ион  $Fe^{2+}$  отсутствует, а оптическое поглощение красного комплекса велико, легко обнаружить образование этого иона в количестве порядка  $10^{-8}$  моль/л. Квантовый выход образования  $Fe^{2+}$  фактически постоянен в диапазоне длин волн 254—579 нм и практически не зависит от температуры, состава раствора и интенсивности света.

Широко используемым газовым актинометром является пропанон. Для спектральной области 250—300 нм, температур выше  $125^\circ C$  и давлений ниже 50 мм рт. ст. квантовый выход образования CO равен единице. Однако жидкостной ферриоксалатный актинометр обычно более пригоден для измерений интенсивностей света.

### 7.3.2. Исследования испускания света

Количественное изучение люминесценции требует использования специальных методик, часть из которых описана в этом разделе. Интенсивности флуоресценции, фосфоресценции и хемилюминесценции обычно существенно ниже, чем у световых потоков, применяемых для фотолиза или возбуждения. Поэтому фотографическая регистрация спектров люминесценции может дать данные об интенсивности, усредненные по периоду времени экспозиции, а также о спектральном распределении излучения. Однако обычно при количественных исследованиях используются фотоэлектрические методы регистрации из-за их лучшей чувствительности и скорости отклика. Можно изготовить фотоэлементы типа описанных в предыдущем разделе для регистрации излучения вплоть до длины волны света порядка 1300 нм, подбирая подходящий катод (Ag—O—Cs). Коротковолновая граница регистраций определяется в большей степени пропусканием окон фотоэлемента, чем свойствами катода. Стандартный способ расширения области регистрации в УФ-область состоит в покрытии передней стенки фотоприемника флуоресцирующим материалом, преобразующим УФ-излучение в видимое, которое и регистрируется фотоприемником через стеклянное окно. Слабый ток фотоприемника можно усилить с помощью стандартных электронных устройств, этим путем удастся регистрировать слабые свечения. Усиление неизбежно приводит к появлению некоторого уровня шума, поэтому слабое свечение лучше регистрируется *фотоумножителями*. Фотоумножитель фактически является фотоэлементом с внутренним усилением, который почти лишен шума. Рис. 7.3 по-

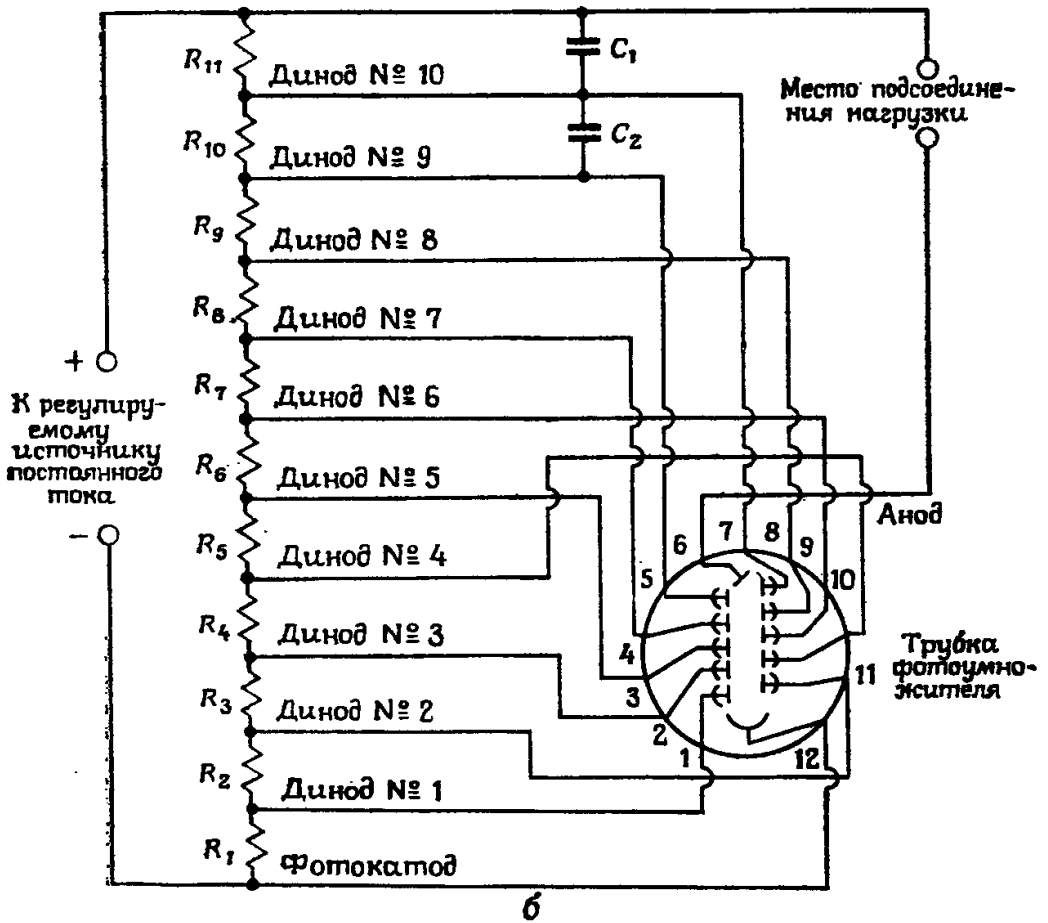
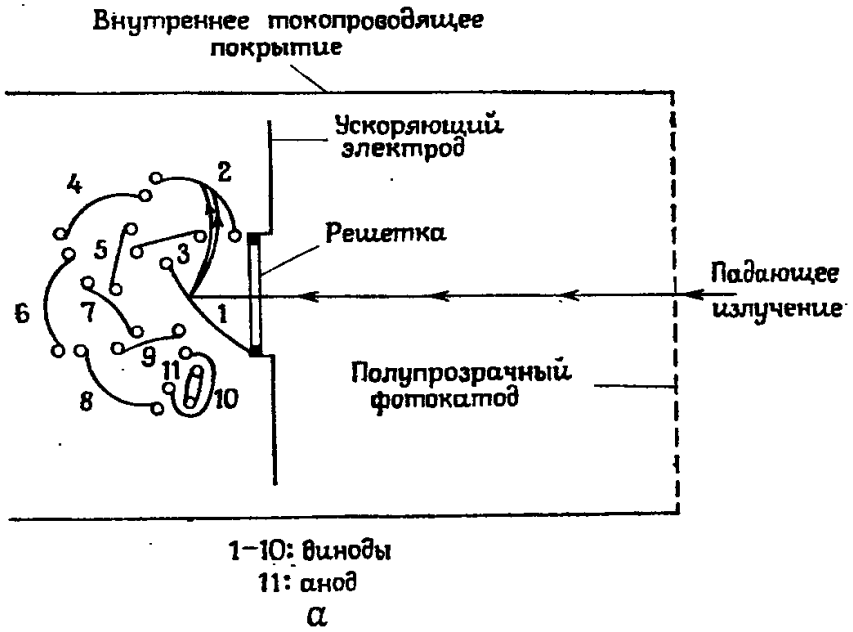


Рис. 7.3. Фотоумножитель: *a* — конструкция одного типа фотоумножителя, *b* — внешняя электрическая схема.

казывает конструкцию фотоумножителя и применяемую внешнюю электрическую схему. Вылетевший из катода фотоэлектрон ускоряется электрическим полем в направлении первого *динода*; кинетическая энергия удара фотоэлектрона по диноду оказывается достаточной для выбивания из поверхности материала многих вторичных электронов. Каждый из вторичных электронов ускоряется по пути ко второму диноду и выбивает из него вторичные электроны и т. д. В современных фотоумножителях легко достигается усиление тока (т. е. числа электронов в секунду) до  $10^6$ — $10^7$ . Таким образом, в принципе только электроны, вылетающие из катода под действием света, могут инициировать выброс вторичных электронов из динодов, и усиливающая ток динодная цепь не вносит шума. Разумеется, существует небольшое число электронов, вылетающих из материала катода (и в меньшей степени из динодов) вследствие тепловых причин. Охлаждение фотоумножителя (например, в жидком азоте) понижает слабый температурно-зависимый «темновой ток». Охлаждаемые фотоумножители используются для регистрации предельно низких интенсивностей света.

Спектроскопические свойства люминесцентного излучения можно исследовать с помощью спектрального инструмента (например, монохроматора) в сочетании с фотоумножителем в качестве детектора света. Для определения истинного спектра испускания необходимо знать кривую спектральной чувствительности фотоумножителя. Спектральная чувствительность фотоумножителей обсуждается ниже в связи с абсолютной калибровкой. *Спектры возбуждения* флуоресценции или фосфоресценции получаются путем регистрации интенсивности испускания (предпочтительно в узком интервале длин волн) в зависимости от длины волны возбуждающего света. Истинный спектр возбуждения получается лишь в том случае, если интенсивность возбуждающего света постоянна для всех длин волн. Если же интенсивность не постоянна, то должна проводиться соответствующая коррекция полученного спектра возбуждения.

Флуоресценция и фосфоресценция почти всегда регистрируются под прямым углом к направлению возбуждающего света. Определенные неудобства может вызвать рассеянный свет от возбуждающего пучка, особенно если люминесценция слабая. Присутствие пыли или поликристаллических твердых частиц часто мешает изучению люминесценции в области вблизи длины волны возбуждающего света. Отражение возбуждающего света стенками кюветы практически можно исключить, используя соответствующую конструкцию кюветы: на рис. 7.4 показано использование «рэлеевских рогов» в флуоресцентной кювете. Если при возбуждении исследуемой системы испускаются флуоресценция и фосфоресценция, то могут быть затруднения

при определении вклада каждого из процессов в суммарное излучение в условиях измерений на постоянном свете. Основная методика для разделения этих двух явлений была разработана Беккерелем в 1859 г. В ранних моделях установок использовались механические устройства типа вращающихся цилиндров с прорезями, которые позволяли поочередно либо освещать образец возбуждающим светом, либо регистрировать его излучение. Тем самым можно было определить, остается ли люминесценция после того, как возбуждающий световой поток перекрывается. Методика является простым примером ме-

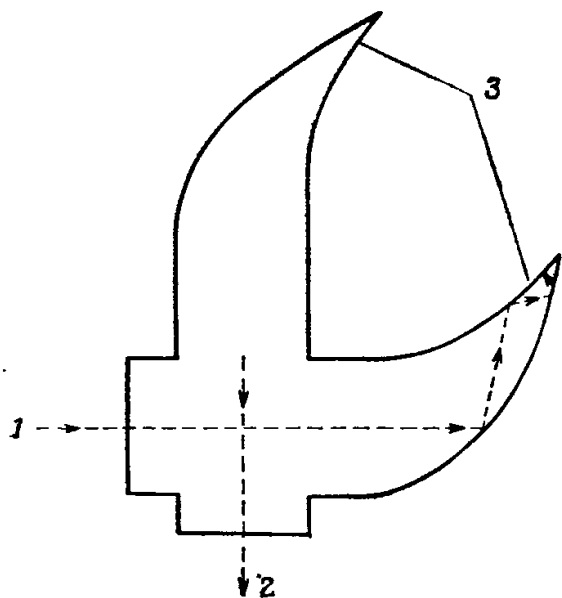


Рис. 7.4. Кювета для флуоресцентных исследований. Показаны многократные отражения падающего пучка в зачерненный «рэлеевский рог»: 1 — падающее излучение, 2 — испускаемый пучок, 3 — зачерненные «рэлеевские рога».

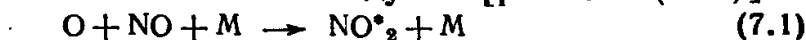
тода с высоким временным разрешением (временное разрешение зависит от скорости вращения цилиндра и составляет примерно 1 мс). В современной технике также используется анализ интенсивности с временным разрешением этого типа (см. разд. 7.5).

Абсолютные значения квантовых выходов флуоресценции или фосфоресценции можно рассчитывать по данным измерений в одних и тех же произвольных единицах интенсивности поглощаемого и испускаемого света. Должны быть сделаны поправки на различия в пространственном и спектральном распределении возбуждающего света и испускаемого излучения, необходимо также знать кривую спектральной чувствительности фотоприемника. Направленный возбуждающий пучок можно рассеять для сравнения с изотропным испускаемым излучением с помощью матовой поверхности или, лучше, с помощью белкового раствора, рассеивающую силу которого можно рассчитать. Процедура коррекции спектрального распределения испускаемого излучения может быть упрощена. Для этого испускаемое излучение образца и рассеянный возбуждающий свет надо последовательно направить на подходящее флуоресцирующее вещество, которое преобразует все падающее излучение в свой собственный спектр флуоресценции с постоянным

*квантовым выходом*. Такой прибор называется «счетчиком квантов». Очевидно, необходимо, чтобы его квантовый выход флуоресценции не зависел от длины волны возбуждающего света и испускаемого излучения образца, однако *нет необходимости* знать абсолютное значение квантового выхода флуоресцирующего материала счетчика. Часто используемым материалом является раствор родамина В. При использовании счетчика квантов устраняются проблемы, связанные со спектральной чувствительностью фотоприемника и спектральными распределениями возбуждающего и испускаемого света, так как на фотоприемник всегда попадает один и тот же спектр флуоресценции материала счетчика независимо от длины волны возбуждения. Следует отметить, что кривая относительной спектральной чувствительности фотоприемника может быть определена сопоставлением сигналов для ряда длин волн рассеянного монохроматического возбуждающего пучка и для излучения флуоресценции счетчика квантов при возбуждении его этим же светом с теми же длинами волн.

Возможна прямая оценка квантовых выходов процессов испускания путем измерения *абсолютных* интенсивностей испускаемого и поглощаемого света, хотя низкая интенсивность многих процессов испускания затрудняет такие измерения. Абсолютные интенсивности могут определяться с помощью первичного стандарта (термостолбика) или предварительно прокалиброванного фотоумножителя. Благодаря высокой чувствительности для абсолютных измерений интенсивности испускания также может использоваться химический актинометр на основе ферриоксалата калия.

Абсолютный квантовый выход процесса люминесценции может быть, конечно, определен сравнением интенсивностей испускаемого света образца и стандарта, чей абсолютный квантовый выход уже точно известен. Хотя этот метод ставит вопрос о том, как был исходно определен квантовый выход для вещества-стандарта, он на практике является наиболее быстрым и удобным. Было предложено несколько стандартов. Полезным веществом является натриевая соль 1-нафтиламин-4-сульфо кислоты. Ее разбавленные и обескислороженные растворы в глицерине дают квантовый выход (определенный одним из «абсолютных» методов), близкий к единице. Аналогичная методика находит распространение в измерениях абсолютных интенсивностей хемилюминесценции в газовой фазе. Спектральное распределение и абсолютная эффективность испускания хемилюминесценции «послесвечения воздуха» [реакция (4.35)]



известны из экспериментов с актинометром на основе ферриоксалата калия. Не представляет особого труда измерить интен-

сивность послесвечения воздуха, получающегося в результате реакции между O и NO в известных концентрациях, и сравнить ее с интенсивностью при любой длине волны процесса, чья интенсивность должна быть определена. Поскольку геометрические условия идентичны для «известной» и «неизвестной» хемилюминесценции, нет необходимости оценивать долю общего количества испускаемого света, которая достигает фотоприемника.

#### **7.4. Идентификация и количественное определение промежуточных продуктов фотохимических реакций**

Одним из основных факторов, повлиявшим на углубление нашего понимания фотохимии, было развитие в течение нескольких последних десятилетий методов обнаружения и идентификации промежуточных продуктов фотохимических реакций. К ним относятся атомы, радикалы и ионы как первичные продукты фотолиза, возбужденные состояния этих первичных продуктов, возбужденные состояния, возникающие в первоначально поглощающем свет материале, включая триплетные, которые участвуют затем в флуоресценции, фосфоресценции и безызлучательных переходах (внутренняя конверсия и интеркомбинационная конверсия). Именно возможность изучения этих активных интермедиатов на коротких временных шкалах привела к появлению утонченных экспериментов с временным разрешением, которые рассматриваются в следующем разделе. Эксперименты с временным разрешением позволяют зондировать фотохимическую систему в заданный момент времени вскоре после поглощения кванта света, когда интересные промежуточные продукты еще сохраняются. В этом разделе дается краткий обзор наиболее важных методик, пригодных для изучения промежуточных продуктов, с целью ввести читателей в круг обсуждаемых исследований с временным разрешением. Здесь не место для обсуждения теоретических основ спектроскопии; будет лишь сделана попытка указать методики, которые могут быть с пользой применены. Одна из тем, которая многократно возникает, — это вопрос о том, как лазеры упростили более старые способы спектроскопических измерений и сделали возможными совершенно новые способы исследований.

Оптическая спектроскопия, особенно в видимой и ультрафиолетовой областях, часто представляется наиболее чувствительным способом обнаружения промежуточного состояния и наиболее прямым методом его идентификации. В частности, в случае соединений с разрешаемой тонкой структурой спектра выявление деталей спектра позволяет описать химическую

природу, структуру и электронное состояние промежуточного продукта. Для *абсорбционной спектроскопии* можно использовать источник белого света в сочетании со спектрографом для получения фотографически зарегистрированного обзорного спектра поглощающих соединений в реакционной системе. В других случаях для сканирования спектрального диапазона может применяться монохроматор с фотоэлектрическим приемником. Многие исследуемые короткоживущие интермедиаты обладают достаточно большим оптическим поглощением из-за наличия разрешенного электронного дипольного перехода на более высокий уровень энергии. В этом случае, например, триплетные возбужденные состояния могут наблюдаться по их триплет-триплетному поглощению. В общем случае индивидуальные полосы поглощения имеют тем большую амплитуду, чем они уже. Вследствие этого эффекта атомы имеют разрешенные линии поглощения с особенно большими амплитудами. При количественных измерениях поглощения обычно выбирается длина волны, при которой наблюдается сильная полоса поглощения и на нее не накладываются полосы поглощения других соединений. В экспериментах по оптическому поглощению в качестве источника света можно применять лазеры. Очень эффективны в *лазерных абсорбционных* исследованиях перестраиваемые лазеры на красителях, особенно для веществ с узкими полосами поглощения (таких, как атомы и малые радикалы), поскольку лазерное излучение отличается высокой монохроматичностью и узкой спектральной полосой. Повышения поглощения можно достигнуть, заставив световой пучок многократно пересекать образец с помощью соответствующего расположения зеркал в *многопроходовом абсорбционном* эксперименте. Вновь для этой цели превосходно подходят лазеры благодаря малой расходимости лазерного пучка. В ряде случаев можно создать источник света, который спектрально адекватен абсорбционным свойствам именно исследуемых соединений. Например, можно сконструировать электрические разрядные лампы, содержащие подходящие газы и испускающие резонансные спектральные линии (при переходе из первого возбужденного состояния в основное) многих атомов и простых свободных радикалов. Очевидно, что резонансные спектральные линии точно соответствуют длинам волн поглощения этих же веществ, соответствующим переходу из основного электронного состояния. Если эти атомы или простые радикалы присутствуют в реакционной смеси, то будет наблюдаться *резонансное поглощение*. Если спектральные ширины полосы испускания источника и полосы поглощения объекта исследования совпадают, то чувствительность абсорбционных измерений может быть высокой при различающейся избирательности, так

как маловероятно, что другие, химически неродственные, соединения случайно будут иметь сопоставимо сильное поглощение на точно известной длине волны света, испускаемого лампой.

Для изучения возбужденных образцов может быть использовано *оптическое излучение*, поскольку оптический переход в нижнее электронное состояние может происходить с достаточной интенсивностью. Поэтому флуоресценция или хемилюминесценция возбужденных соединений хорошо подходят для такого рода исследований, хотя более слабое излучение фосфоресценции ограничивает его применимость для изучения триплетных состояний органических молекул, особенно в экспериментах с временным разрешением.

Флуоресцентные измерения обладают рядом преимуществ в сравнении с абсорбционными. В частности, оптическое поглощение промежуточного яруда, содержащегося в низкой концентрации, вызывает незначительное изменение относительно большой интенсивности зондирующего пучка. «Шум», получающийся вследствие случайных флуктуаций интенсивности света, а также из-за статистической природы пучка фотонов, ограничивает чувствительность, достижимую в абсорбционном эксперименте. В люминесцентном эксперименте, напротив, нет излучения кроме того, которое испускается возбужденными соединениями. Статистические ограничения продолжают лимитировать точность, с которой могут измеряться концентрации, но достижимая на практике предельная чувствительность люминесцентного эксперимента обычно значительно выше, чем абсорбционного. По этой причине люминесценция часто используется для изучения веществ, первоначально находящихся в основном состоянии, путем специального оптического возбуждения их в более высокое люминесцентное состояние. В отдельных случаях описанные ранее линейчатые газоразрядные лампы могут использоваться для возбуждения *резонансной флуоресценции* атомов (например, H, O, Cl) и радикалов (например, OH). Поскольку флуоресценция изотропна, ее можно регистрировать под углом к направлению возбуждающего пучка. С большим успехом в качестве источника возбуждения можно использовать перестраиваемые лазеры. Лазеры обеспечивают существенно большую гибкость эксперимента, чем газоразрядные лампы. В частности, с их помощью можно возбуждать значительно большее число разнообразных молекулярных частиц (например, OH, NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O). Более высокая мощность возбуждающего излучения от лазеров обеспечивает высокую чувствительность. *Индукцированная лазером флуоресценция* (ИЛФ) стала наиболее ценной методикой изучения промежуточных продуктов реакций в газовой фазе. При этом по-

лучается чувствительность порядка  $10^6$  молекул в  $1 \text{ см}^3$  (менее  $2 \cdot 10^{-15}$  моль/ $\text{дм}^3$ ).

Лазеры могут также использоваться для возбуждения в исследованиях комбинационного рассеяния света. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) нашла ряд приложений в исследовании промежуточных продуктов фотохимических реакций. Высокая интенсивность и монохроматичность лазерного излучения обеспечивает методу КР чувствительность, которая недоступна с традиционными световыми источниками. Кроме того, появляется возможность изучения промежуточных соединений с временным разрешением. С перестраиваемыми лазерами становится возможной *резонансная лазерная спектроскопия* (РЛС). Когда длина волны излучения, возбуждающего комбинационное рассеяние, подходит к сильной полосе поглощения исследуемого образца, интенсивность КР увеличивается на шесть порядков по сравнению с обычным, нерезонансным возбуждением. Одним особенно важным вариантом лазерной спектроскопии КР является *когерентная антистоксова спектроскопия комбинационного рассеяния* (КАСКР), которая зависит от нелинейных свойств системы в присутствии интенсивного излучения и включает смешение нескольких волн. Высокая чувствительность получается вследствие того, что регистрация проводится скорее по люминесцентной, чем по абсорбционной методике. Паразитное рассеяние возбуждающего света ограничивает чувствительность традиционных исследований КР, но в экспериментах по КАСКР вблизи длины волны испускаемого излучения нет возбуждающего излучения, поэтому рассеянное возбуждающее лазерное излучение может быть отфильтровано.

Можно сделать некоторые замечания о сравнительных характеристиках абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, а также спектроскопии КР. Хотя люминесцентные исследования обычно более чувствительны, чем абсорбционные, они ограничены кругом веществ, которые имеют возбужденное состояние, достаточно долгоживущее для спонтанного испускания с  $A$ -фактором не более  $10^8 \text{ с}^{-1}$  и способное эффективно конкурировать с диссоциацией или другими безызлучательными процессами релаксации, которые экспериментатор не волен контролировать (но см. разд. 7.6). Более того, время жизни люминесценции накладывает ограничение на самую длинную временную шкалу в экспериментах с временным разрешением (около  $10^{-8}$  с). Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом при поглощении или комбинационном рассеянии происходит примерно в течение одного периода волны, или около  $10^{-15}$  с в УФ-области. Поэтому промежуточные соединения реакции могут исследоваться с фемтосекундным временным

разрешением, что превосходит предел почти всех современных экспериментов с временным разрешением.

Методы *фотоионизации* довольно слабо использовались для идентификации промежуточных продуктов, однако с появлением лазеров в ионизационных измерениях их диапазон существенно расширился. Основная идея заключается в том, что пучком фотонов с одинаковой энергией можно ионизовать промежуточный продукт реакции (например,  $\text{CH}_3$ ), не вызывая ионизации и фрагментации вещества-предшественника (например,  $\text{CH}_4$ ), или ионизовать молекулы вещества в высоком возбужденном состоянии, не затрагивая молекулы в более низких состояниях. При этом достигается высокая чувствительность, так как ионы образуются лишь тогда, когда есть промежуточный продукт, для идентификации ионов по массе можно использовать масс-спектрометры. Многоквантовая ионизация и резонансно-усиленная многоквантовая ионизация (см. разд. 3.9) обеспечивают ионизацию различных веществ без использования источников вакуумного УФ-излучения. Под действием лазерного излучения высокой интенсивности можно получить очень высокие квантовые выходы ионизации.

Довольно широкое применение в фотохимии при исследовании промежуточных продуктов нашли методы магнитного резонанса. Для исследований как дублетных радикалов, так и молекул в триплетном возбужденном состоянии используется собственно метод *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР). Хотя в газовой фазе молекулы с орбитальным моментом (например,  $\text{O}_2^1\Delta_g$ ) также дают парамагнитный резонанс, основной областью применения этого метода являются исследования в жидкой фазе. Один из недостатков собственно метода ЭПР заключается в ограниченном временном разрешении (около 1 мкс), преимущественно обусловленном параметрами микроволнового резонатора. Метод *спинового эха* позволяет достигать временного разрешения примерно 50 нс. Однако наилучшее временное разрешение порядка нескольких наносекунд дает метод *оптически детектируемого магнитного резонанса* (ОДМР). Этот метод относится к большой группе методов *двойного резонанса*. Переход в микроволновой области распознается не по поглощению, непосредственно измеряемому в микроволновом диапазоне, а по некоторому эффекту, например изменению поглощения или флуоресценции в видимой области вследствие изменений взаимодействия при перераспределении заселенностей спиновых состояний. Мы уже ссылались (см. разд. 3.7) на метод химической поляризации ядер и метод химически индуцированной динамической поляризации электронного спина при изучении поведения радикальных пар. В первом методе используется поляризация рекомбинирующих мо

лекул продуктов, а во втором — следят за влиянием аномальных поляризаций самих радикалов, чтобы сделать выводы об их кинетическом поведении. Эксперименты по ОДМР дополняют эти исследования радикальных пар, давая информацию о диссоциации и ближайших последующих процессах в случае систем в конденсированной среде. *Лазерный магнитный резонанс* — это метод для изучения процессов в газовой фазе. Он имеет ряд общих черт с другими описанными выше методами магнитного резонанса, поскольку опирается на зеемановское расщепление уровней в магнитном поле. Однако этот метод изучает не переходы между зеемановскими уровнями; скорее изменение величины зеемановского расщепления в зависимости от величины приложенного магнитного поля используется для «подстройки» активного оптического поглощения атомов и радикалов в ИК-области в резонанс с лазерным излучением фиксированной частоты. С помощью лазерного магнитного резонанса исследовали такие частицы, как  $\text{OH}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

### 7.5. Фотохимические исследования с временным разрешением

Наиболее типичным методом проведения экспериментов с временным разрешением в фотохимии является метод *импульсного фотолиза*. Этот метод первоначально разработали Норриш и Портер в 50-е годы нашего века с целью идентификации промежуточных продуктов реакции в фотохимических системах. Стационарные концентрации промежуточных продуктов — атомов, радикалов или возбужденных соединений, — имеющиеся в стационарных условиях, обычно слишком малы для того, чтобы зарегистрировать их по спектрам поглощения. Однако при использовании импульсного источника света предельно высокой интенсивности удается получить концентрации короткоживущих промежуточных соединений, достаточные для спектроскопического наблюдения. Более того, по спектру оптического поглощения можно следить за изменением концентрации промежуточного соединения в зависимости от времени и получать кинетические данные, например времена жизни радикалов. Это направление спектроскопии с высоким временным разрешением часто называется *кинетической спектроскопией*. (Кинетическая спектроскопия может также использоваться для непрерывной регистрации концентраций подходящих реагентов и конечных продуктов в зависимости от временного интервала после световой вспышки.) С помощью информации, полученной в экспериментах по импульсному фотолизу и касающейся природы и химической активности промежуточных продуктов, были окон-

чительно установлены механизмы многих фотохимических реакций.

На рис. 7.5 показана одна из ранних конструкций установки для импульсного фотолиза. Параллельно кварцевой кювете, содержащей реакционную смесь, помещается заполненная инертным газом импульсная лампа типа описанных в разд. 7.2. Лампа и кювета окружены общим отражающим экраном. Лампа соединяется с батареей заряженных конденсаторов и индуцируется разряд. Небольшая часть света вспышки направляется на фотодатчик, соединенный с блоком электронной линии задержки. Через некоторый промежуток времени этот блок вызывает срабатывание второй «спектроскопической» импульсной лампы малой мощности, свет от которой проходит вдоль оси

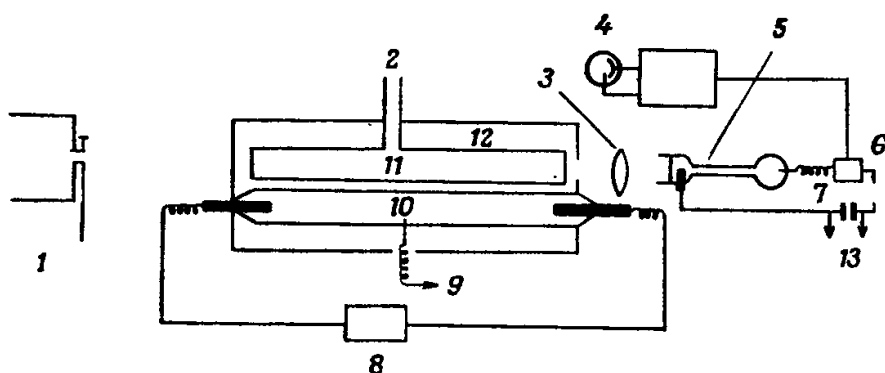


Рис. 7.5. Схема установки импульсного фотолиза: 1 — входная щель спектрографа, 2 — к вакуумной системе, 3 — кварцевые линзы, 4 — фотоэлемент, 5 — спектроскопическая лампа, 6 — тиратрон, 7 — конденсатор (2 мкФ), 8 — конденсаторы и зарядное устройство, 9 — к устройству поджига, 10 — фотолитическая импульсная лампа, 11 — реакционная кювета, 12 — отражатель, 13 — зарядное устройство. (Из книги: *Wayne R. P.*, In: *Comprehensive chemical kinetics* (eds. C. N. Bamford and C. F. H. Tipper), Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1969, Fig. 3, p. 284.)

кюветы с образцом и попадает на входную щель спектрографа. Так получается фотографическая запись спектра оптического поглощения содержимого реакционной кюветы в заданный момент времени (определяемый электронной линией задержки) после световой вспышки, индуцирующей фотолиз. Затем реакционная кювета заново заполняется свежей реакционной смесью, и эксперимент повторяется для другого значения временной задержки. Этим способом получают серии спектров, соответствующих различным временным задержкам. Такая экспериментальная методика известна как процедура «возбуждение — зондирование».

Импульсная спектроскопия в только что описанном виде наиболее пригодна для качественного исследования образова-

ния и исчезновения промежуточных продуктов реакции, хотя может использоваться и для количественных кинетических измерений, если проводить микроденситометрию фотографической пластинки. Для кинетических экспериментов больше подходит модификация метода, известная под названием *импульсной спектрофотометрии*. В случае импульсной спектрофотометрии вместо второй слабой импульсной лампы используется комбинация из непрерывного источника света (например, лампы накаливания с иодным циклом) и монохроматора, установленного на длину волны поглощения образца. Интенсивность прошедшего света регистрируется как функция времени скоростным фотоумножителем, а выходной сигнал либо отображается на осциллографе, развертка которого запускается вызывающей фотолит световой вспышкой, либо, что более обычно в современной практике, запоминается непосредственно электронным регистратором переходных процессов. На рис. 7.6 показана фотография кинетической кривой оптического поглощения в подобном эксперименте. Разумеется, лазерные источники света могут с успехом заменить комбинацию лампы — монохроматор.

Времена жизни люминесценции можно изучать аналогично тому, как это делается в абсорбционной импульсной спектрофотометрии, за исключением ненужного зондирующего источника света. Очевидным дальнейшим вариантом является использование резонансной флуоресценции для определения концентраций промежуточных продуктов, возникающих под действием фотолитической вспышки.

Мощная фотолитическая газоразрядная лампа низкого давления дает световой импульс с длительностью не менее 1 мкс. Свертка временных профилей возбуждающего светового импульса и наведенного оптического поглощения (или флуоресценции) образца позволяет несколько улучшить временное

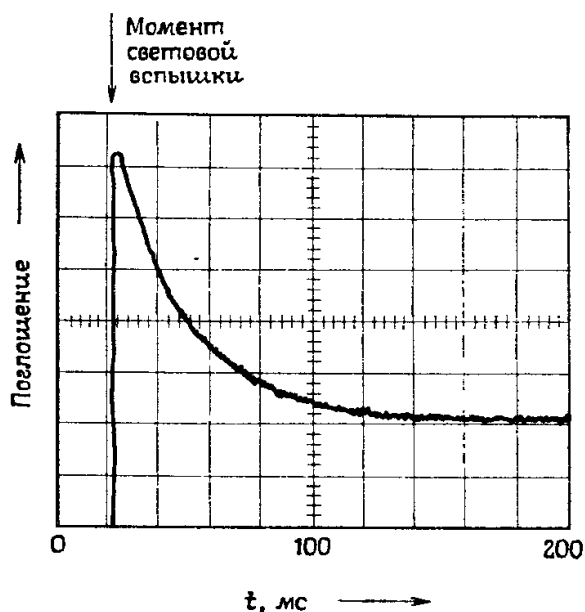


Рис. 7.6. Короткоживущее поглощение триплетного состояния аитрацена в полимерном стекле. Фотография следа луча на экране осциллографа, полученная в эксперименте по импульсному фотолитизу — кинетической спектрометрии. (С разрешения Hi-Tech Scientific Ltd, Salisbury.)

разрешение экспериментов. Однако для перехода в наносекундный временной диапазон необходимо модифицировать элементы установки. При изучении быстрой люминесценции (флуоресценции) можно использовать видоизмененную разрядную лампу, наполненную воздухом или азотом, которая при правильно разработанной электрической схеме дает световой импульс существенно меньшей длительности. Однако для этих ламп характерны очень низкие интенсивности вспышек. Поэтому необходимы многократные повторения измерений (от десятков тысяч до миллионов раз) для получения данных с требуемой точностью. Выходной сигнал фотоумножителя подается на запоминающий или стробоскопический осциллограф или, чаще, на электронный цифровой регистратор. Частота повторения измерений может превышать 10 000 раз в секунду, если она не слишком затруднительна с точки зрения реализации эксперимента. Альтернативный способ регистрации данных люминесцентных экспериментов — это методика *одnofотонной корреляции*, условием которой является регистрация фотоумножителем не более одного кванта света люминесценции на одну возбуждающую световую вспышку. В момент времени возбуждающей световой вспышки запускается электронный счетчик времени. Когда через некоторый промежуток времени на регистрирующий фотоумножитель попадает квант флуоресценции, счетчик останавливается. Затем данные об измеренном интервале времени передаются в ЭВМ. После многократного повторения измерительного цикла ЭВМ строит график зависимости числа квантов света флуоресценции для разных интервалов времени после возбуждающей вспышки. Если измерение повторялось достаточное число раз, то график представляет зависимость интенсивности флуоресценции от времени, содержащую информацию для кинетического анализа.

В экспериментах по наносекундному *фотолизу* обычно в качестве первичного источника света применяются импульсные лазеры, так как разрядные лампы с короткой длительностью импульса дают слишком слабое излучение. В импульсной спектроскопии источник зондирующего излучения также должен быть быстрым. В одной из методик в качестве зондирующего источника света применяется флуоресцирующее вещество, возбуждаемое вторым лазером, который запускается с подходящей временной задержкой. Флуоресценция может иметь достаточно широкий спектр с точки зрения спектроскопии (в отличие от излучения лазера), а ее временной профиль определяется временем жизни. Для наносекундной импульсной спектrophотометрии подходящим источником зондирующего света может быть обычный импульсный разряд с длительностью импульса в сотни микросекунд. При этом в течение пе-

риода времени регистрации абсорбционных изменений интенсивность зондирующего света остается достаточно высокой.

Эксперименты на пикосекундной временной шкале и более короткой требуют других подходов. Световая вспышка, вызывающая возбуждение или фотолиз молекул исследуемого вещества, генерируется лазером с пассивной синхронизацией мод, оснащенный системой выделения одиночного импульса из цуга. Хотя пикосекундная импульсная спектроскопия опирается на методику двух вспышек — возбуждающей и зондирующей, — импульс зондирующего света обычно получается за счет преобразования части света возбуждающей вспышки, а необходимая короткая временная задержка легко достигается благодаря конечной скорости света. Зондирующий световой пучок направляется по варьируемому более длинному оптическому пути. Для абсорбционных экспериментов спектр этого излучения может быть уширен (например,  $\text{CCl}_4$  преобразует малую часть излучения лазера на неодимовом стекле с длиной волны 1060 нм в излучение в широком спектральном диапазоне). Для других диагностических методик, например КАСКР, это излучение может быть преобразовано в излучение другой частоты. Существует также ряд специализированных методик для изучения испускания света в пикосекундном диапазоне. Одна из них связана с электронным вариантом *стрик-камеры*. Для регистрации временной зависимости интенсивности сфокусированного пучка или светового пятна в механическом варианте стрик-камеры используется быстро движущаяся фотопленка. В электронном варианте изображение вначале попадает на фотокатод специального фотоумножителя типа передающей телевизионной трубки. Под действием линейно изменяющегося напряжения, прилагаемого к пластинам внутри трубки, образующиеся фотоэлектроны отклоняются тем сильнее, чем позже они вылетели из фотокатода. Для регистрации мест попадания отклоненных электронов может использоваться фосфоресцирующий экран с относительно длинным послесвечением, изображение на котором фотографируется или преобразуется с помощью электроники для последующего анализа. Этот метод носит название *электронно-оптической хроноскопии*. В альтернативном методе для изучения флуоресценции с пикосекундным временным разрешением используется затвор, основанный на эффекте Керра (вращение плоскости поляризации света в электрическом поле), индуцируемом «открывающим» лазерным импульсом. В еще одном методе (*флуоресцентная корреляционная спектроскопия*) часть света возбуждающего импульса проходит через оптическую линю задержки и смешивается с испускаемой флуоресценцией в нелинейном кристалле (см. конец разд. 7.2.3), давая на выходе

из этого кристалла коротковолновое излучение, которое детектируется быстрым фотоумножителем. Интенсивность излучения на выходе из кристалла зависит от интенсивностей как флуоресценции, так и пучка света, «открывающего» кристалл. Изменение интенсивности в зависимости от задержки «открывающего» импульса прямо пропорционально изменению интенсивности флуоресценции от времени.

Эксперименты на миллисекундной и микросекундной временных шкалах дают информацию о скоростях бимолекулярных реакций фотолитических фрагментов и возбужденных состояниях, а также о фосфоресценции (испускании света при переходе из триплетного возбужденного состояния). В наносекундных экспериментах можно исследовать флуоресценцию, испускаемую при переходе из нижнего синглетного возбужденного состояния, а также интеркомбинационную конверсию. Измерения с пикосекундным разрешением дают кинетические данные о геминальной рекомбинации, обмене энергией, колебательной релаксации и более медленных процессах внутренней конверсии и изомеризации. Начинают появляться сообщения об исследованиях в фемтосекундном диапазоне. Следует помнить, что за одну фемтосекунду свет проходит расстояние лишь в 300 нм или порядка одной длины волны! Эксперименты на этой временной шкале касаются процесса поглощения света и самых ранних стадий превращения энергии, вызывающего химические и физические изменения вещества.

### **7.6. Фотохимия с высоким временным разрешением**

Большая часть этой книги посвящена электронно-возбужденным состояниям соединений, заселенным выше их равновесных тепловых значений непосредственно при поглощении света или в результате последующих процессов. Значительный интерес представляет начальное распределение энергии по электронным, колебательным и вращательным модам, а также энергии поступательного движения сразу после такого фотохимического акта, как фотодиссоциация. В этом контексте «начальный» означает, что вслед за событием не происходит существенного перераспределения энергии, и информация о распределении энергии между различными модами может быть использована для выводов о динамике события. В ходе химической реакции молекулярная система плавно переходит от исходных реагентов к конечным продуктам через промежуточные продукты. В области динамики реакций рассматривается, как физические законы динамики определяют убыль исходных реагентов и появление продуктов реакции. В некотором смысле динамика реакций является основой всех химических превращений, и лучшее понимание динамики служит залогом лучшего

понимания самого превращения. *Кинетика переходов между состояниями* дает некоторые экспериментальные данные для теоретических подходов к динамике реакций, будучи направленной на изучение скоростей процессов с участием реагентов, имеющих определенные внутренние квантовые состояния, определенные скорости и начальные координаты, из которых образуются продукты со столь же хорошо определенными квантовыми состояниями, скоростями, угловыми распределениями и моментами. Как правило, в химии имеют дело не со строго определенными квантовыми состояниями соединений, а скорее с некоторыми приближениями к температурно-равновесным статистическим распределениям. Тем не менее эти статистические распределения построены для конкретных состояний, так что совокупность процессов перехода между состояниями определяет всю реакцию. В настоящее время появились методики, позволяющие изучение фотохимии переходов между состояниями с «высоким разрешением». Завершая главу, посвященную экспериментальным методам, кратко опишем некоторые разработки в этой области, которые будут питать теоретическую физическую фотохимию в ближайшие десятилетия.

Особенно многообещающей для изучения частью динамики реакций является *динамика фотодиссоциации*. Это связано с тем, что взаимодействие между квантом света и молекулой можно рассматривать как «полустолкновение», в котором начальные характеристики кванта определены как нельзя лучше. Теоретические модели процесса диссоциации можно проверять по результатам экспериментов, в которых измеряются начальные распределения энергии и момента. Моделирование показывает, что существует сильная чувствительность к квантовым состояниям поглощающей молекулы. Поэтому для наиболее полных экспериментальных проверок потребуются определенные квантовые состояния реагентов и идентификация состояний продуктов. Регистрируемыми параметрами, наиболее чувствительными к динамике диссоциации, по-видимому, являются распределение энергии вращения, угловые распределения и ориентации фрагментов. Для выяснения этих параметров было принято много тонких исследований.

Для подготовки реагентов с выбранными квантовыми состояниями может потребоваться применение методики *молекулярных пучков*, которая здесь непосредственно не рассматривается. И наоборот, можно так провести термические или фотохимические реакции, что их продукты преимущественно будут иметь определенные состояния. В случае многоатомных соединений вращательные и даже колебательные уровни в реагентах могут быть так переполнены при температурах окружающей среды, что селективное возбуждение отдельных уровней оказы-

вается невозможным. Для этих случаев разработана одна очень полезная методика, в которой используется *сверхзвуковое расширение* образца в пучке или струе. Расширение приводит к преобразованию случайных значений энергии поступательного движения молекул в энергию направленного вперед движения. При этом перенос энергии может уменьшить эффективную температуру до нескольких градусов Кельвина, так что лишь самые низкие уровни колебательных и вращательных состояний останутся заполненными. В результате спектр оптического поглощения заметно упрощается, и можно избирательно возбуждать светом отдельные линии.

Исследование начального энергетического распределения по крайней мере требует, чтобы межмолекулярные столкновения не приводили к перераспределению энергии между модами. Для этого необходимы очень низкие давления газа, и работы обсуждаемого типа, как правило, ограничиваются газофазными системами. Еще лучший путь исключения столкновений молекул дают свободные от столкновений молекулярные пучки. Одной из важных методик, использующих молекулярные пучки, является *времяпролетная спектроскопия фотофрагментов*. Определение времени, которое требуется фрагментам фотодиссоциации, чтобы достигнуть детектора, помещенного на удаленном конце пролетной трубки, позволяет установить скорость поступательного движения и, следовательно, энергию фрагментов. Тогда разность между энергией кванта света и энергией диссоциации молекулы показывает распределение энергии фрагментов между поступательным движением и внутренними модами. В ряде случаев для определенного фрагмента появляется несколько пиков, обычно представляющих различные образующиеся колебательные уровни, а иногда указывающих, что образовалось более одного электронно-возбужденного состояния. Ширины отдельных пиков дают меру вращательного распределения фрагментов. Методику можно развить, если обеспечить передвижение детекторной части относительно входящего молекулярного пучка с целью получения важной информации об угловом распределении для процесса фрагментации. Подробные данные о вращательном распределении фрагментов обычно могут быть получены только с помощью спектроскопии высокого временного разрушения. Оптическое поглощение, фотоионизация и КАСКР, как описано в разд. 7.4, нашли применение в этом контексте.

Хотя межмолекулярный обмен энергией может быть сведен к минимуму путем исключения столкновений, это не распространяется на внутримолекулярный обмен энергией в пределах одной молекулы. В таких обстоятельствах единственный путь получения начальных энергетических распределений — это зон-

дирование диссоциирующей системы через достаточно малые интервалы времени после поглощения кванта света, чтобы исключить обмен энергией. Именно для достижения этой цели и для понимания самих процессов обмена столь важны описанные в предыдущем разделе эксперименты с очень высоким временным разрешением.

Экспериментальное изучение подвижности ядер при фотодиссоциации представляет трудную, но очень престижную цель потому, что изменения структуры молекул происходят на межъядерных расстояниях порядка десятых долей нанометра на временных интервалах в фемтосекундном диапазоне. Интересный подход к этой проблеме связан с применением спектроскопических эффектов, обусловленных движением ядер, в качестве индикатора зависимости от времени. В сущности требование высокого временного разрешения трансформируется в необходимость измерения амплитуд сигналов в зависимости от частоты. Как конкретный пример рассмотрим молекулу  $O_3$ . При поглощении фотона эта молекула преддиссоциирует в течение примерно одного колебания. Она определенно не может рассматриваться как флуоресцирующая молекула (см. разд. 3.3 и 4.3). Однако очень малая часть молекул испускает излучение (около 1 на  $10^6$ ), и при интенсивном лазерном возбуждении и чувствительной системе регистрации спектр испускания *может быть* записан. Интересное свойство этой флуоресценции заключается в необычно длинных последовательностях колебательных полос. При распаде молекулы она проходит через все возможные молекулярные конфигурации так, что франк-кондоновские вероятности переходов на соответствующие этим конфигурациям уровни оказываются большими (см. разд. 2.7). С точки зрения динамики диссоциации более важно то, что интенсивности наблюдаемых линий в опосредованном виде представляют подвижность молекул в *возбужденном* состоянии и тем самым несут информацию о процессе диссоциации. Диссоциация  $O_3$  под действием УФ-излучения — очевидный пример того, как качественное понимание динамики может быть получено простым способом. Полосы деформационных колебаний не видны в спектре испускания, что прямо предполагает, что деформационные колебания не участвуют на ранних стадиях реакции. Более того, наблюдаются только переходы с участием *четных* уровней антисимметричных валентных колебаний. Этот результат интерпретируется в рамках симметрии процесса диссоциации.

Описанные в нескольких последних разделах эксперименты имели целью обеспечить наиболее подробное и фундаментальное описание фотофизических и фотохимических взаимодействий. Для многих химиков более важными вопросами, касающи-

мися фотохимии, являются вопросы о роли фотохимии в природе, о том, какие новые химические соединения могут быть получены с ее помощью, и о том, в каких процессах она может быть использована. Все эти вопросы рассматриваются в следующей главе.

### ЛИТЕРАТУРА

- Рабек Я.* Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. В 2-х томах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1985.
- Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968, гл. 7.
- Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972, гл. 3.
- Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., Jr.*, Atmospheric chemistry, Part 3, Experimental kinetic, mechanistic and spectroscopic techniques, John Wiley, Chichester and New York, 1986.
- Окабе Х.* Фотохимия малых молекул. Пер. с англ. — М.: Мир, 1982, гл. 3.

#### Литература по специальным вопросам

##### Разд. 7.2

- Phillips R.*, Sources and applications of ultraviolet radiation Academic Press, New York, 1983.
- Andrews D. L.*, Lasers in chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- West M. A.* (ed.). Laser in chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- Hochstrasser R. M., Johnson C. K.*, Lasers in biology, Laser focus, 21, 100 (1985).
- Виник Г.*, Синхротронное излучение, В мире науки, 1988, № 1, с. 32.
- Kunz C.*, Synchrotron radiation: techniques and applications, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- Dutuit O., Tabche-Fouhaile A., Nenner I., Frohlich H., Guyon P. M.*, Photodissociation processes of water vapor below and above the ionization potential, J. Chem. Phys., 83, 584 (1985). (В этой статье описывается использование синхротронного излучения для фотохимического исследования.)

##### Разд. 7.4 и 7.5

- Уэйн Р.* — В кн.: Возбужденные частицы в химической кинетике. Пер. с англ./Под ред. К. Бамфорда, К. Типпера. — М.: Мир, 1973.
- Norrish R. G. W., Thrush B. A.*, Flash photolysis and kinetic spectroscopy, Q. Rev. Chem. Soc., 10, 149 (1956).
- Kevan L., Schwartz R. N.* (eds.), Time domain electron spin resonance John Wiley, Chichester and New York, 1979.
- Weissman S. I.*, Recent developments in electron paramagnetic resonance: transient methods, Ann. Rev. Phys. Chem., 33, 301 (1982).
- Symons M. C. R., McLauchlan K. A.*, From trapped radicals to transients, Faraday Discuss. Chem. Soc., 78, 7 (1984).
- Closs G. L., Müller R. J., Redwine O. R.*, Time-resolved CIDNP: applications to radical and biradical chemistry, Acc. Chem. Res., 18, 196 (1985).
- El-Sayed M. A.*, Phosphorescence-microwave multiple resonance spectroscopy. Adv. Photochem., 9, 311 (1974).
- Molin Y. N., Anisimov O. A., Melekhov V. I., Smirnov S. N.*, Optically detected electron spin resonance studies of electrons and holes involved in geminate recombination in non-polar solutions, Faraday Discuss. Chem. Soc., 78, 289 (1984).

- Davies P. B.*, Laser magnetic resonance spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2599 (1981).
- Atkinson G. H.*, Time-resolved Raman spectroscopy. *Adv. Infrared Raman Spectrosc.*, **9**, 1 (1982).
- Terner J., El-Sayed M. A.*, Time-resolved resonance Raman spectroscopy of photobiological and photochemical transients, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 331 (1985).
- Fleming G. R.*, Chemical applications of ultrafast spectroscopy, Oxford University Press, Oxford, 1986.
- Hilinski E. F., Rentzepis P. M.*, Chemical applications of picosecond spectroscopy, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 224 (1983).
- Simon J. D., Peters K. S.*, Picosecond studies of organic photoreactions, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 277 (1984).
- Hopkins J. B., Rentzepis P. M.*, Advances in picosecond spectroscopy, *Chem. Br.*, **22**, 236 (1986).
- Fleming G. R.*, Subpicosecond spectroscopy, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **38**, 253 (1987).
- Peters K.*, Picosecond organic photochemistry, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **38**, 253 (1987).
- Grischkowsky D. R.* (ed.). Femtosecond optical interactions, *J. Opt. Soc. Am.*, **B2**, 582 (1985).

## Разд. 7.6

- Leone S. R.*, State-resolved molecular reaction dynamics, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 109 (1984).
- Simons J. P.*, Photodissociations: a critical survey, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1287 (1984).
- Reisler H., Wittig C.*, Photoinitiated unimolecular reactions, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **37**, 307 (1986).
- Shapiro M., Bersohn R.*, Theories of the dynamics of photodissociation, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 409 (1982).
- Leone S. L.*, Photofragment dynamics, *Adv. Chem. Phys.*, **50**, 255 (1982).
- Smalley R. E.*, Dynamics of electronically excited states, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 129 (1983).
- Jackson W. M., Okabe H.*, Photodissociation dynamics of small molecules, *Adv. Photochem.*, **13**, 1 (1986).
- Green C. H., Zare R. N.*, Photofragment alignment and orientation, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 119 (1982).
- Levy D. H.*, Laser spectroscopy of cold gas-phase molecules, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **31**, 97 (1980).
- Zewail A. H.*, Picosecond-jet spectroscopy and photochemistry, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **75**, 315 (1983).
- Leone S. R.*, Infrared fluorescence: a versatile probe of state-selected chemical dynamics, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 88 (1983).
- Bernstein R. B.*, Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques, Oxford University Press, Oxford, 1982.
- Lee Y. T., Shen Y. R.*, Studies with crossed laser and molecular beams, *Phys. Today*, **33**, 52 (1980).
- Lee E. K. C.*, Laser photochemistry of selected vibronic and rotational states, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 319 (1977).
- Imre D., Kinsey J. L., Sinha A., Krenos J.*, Chemical dynamics studies by emission spectroscopy of dissociating molecules, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3956 (1984).
- Foth H. J., Polanyi J. C., Telle H. H.*, Emission from molecules and reaction intermediates in the process of falling apart, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5027 (1982).

## Глава 8. Фотохимия в действии

### 8.1. Прикладная фотохимия

Преыдущие главы книги касались фундаментальных процессов фотохимии. В этой последней главе мы рассмотрим некоторые из путей воздействия фотохимии на нашу жизнь. Как известно, природные фотохимические явления влияли на эволюцию жизни и продолжают оказывать влияние на ее нынешнее существование на Земле. Применения фотохимии, простирающиеся от фотографии до фототерапии, имеют очень важное значение. Здесь приводится ограниченное число примеров из области прикладной фотохимии, но они демонстрируют разнообразие применений.

### 8.2. Фотохимия атмосферы

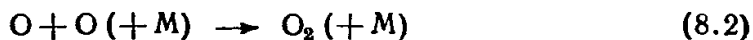
#### 8.2.1. Происхождение и эволюция атмосферы

Фотохимические реакции сыграли определяющую роль в эволюции атмосферы и жизни на Земле. Наше понимание первичных фотохимических процессов позволяет представить правдоподобную картину истории атмосферного развития. «Исследование» палеоатмосферы Земли («ископаемой атмосферы») в свою очередь предполагает решение ряда загадок геологии Земли. Виды живых организмов, которые оказались жизнеспособными во все времена в прошлом, и их взаимоотношения с окружающей средой непосредственно зависели от состава атмосферы соответствующего периода. И наоборот, процессы с участием живых организмов оказывали существенное влияние на состав атмосферы. Это взаимовлияние атмосферы и биологической эволюции, позволяющее изучать палеоатмосферу Земли и сравнивать с современным состоянием атмосфер других планет, особенно важно. В этом разделе излагается один из возможных взглядов на развитие атмосферы Земли.

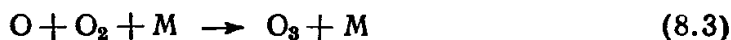
Большое число данных свидетельствует о том, что Земля изначально не имела атмосферы. Например, распространенность благородных газов в современной атмосфере находится в пределах  $10^{-10}$ — $10^{-6}$  от их распространенности в космосе.

Было показано, что количества газов, выделившихся в результате вулканической активности и медленного распада твердых радиоактивных элементов, достаточно хорошо соответствуют их концентрациям в атмосфере. Однако *кислород не выделяется из вулканических выбросов*, а первичная атмосфера должна содержать  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  в качестве основных составляющих в смеси со следами газов с восстанавливающими свойствами, таких, как  $H_2$  и  $CO$ .

В отсутствие жизни основным источником  $O_2$  должен быть фотолит воды под действием коротковолнового УФ-излучения:



Образование  $O_2$  по этому механизму ограничивается эффектом «экранирования» от уже образовавшегося  $O_2$ . Молекулярный кислород имеет тенденцию распределяться в атмосфере над парами  $H_2O$  и поглощать излучение, ответственное за фотодиссоциацию воды (примерно для длин волн  $\lambda < 195$  нм). Основываясь на этом аргументе, можно провести количественный расчет и показать, что верхний предел концентрации кислорода в первичной атмосфере был меньше (возможно, значительно меньше) величины  $10^{-3}$  от современного атмосферного уровня (САУ). Поглощение УФ-излучения  $CO_2$  должно увеличивать экранирующий эффект и еще более уменьшать предельную концентрацию  $O_2$ . Геологические данные согласуются с предположением о  $[O_2] < 10^{-3}$  САУ. Неполиное окисление древних осадочных пород предполагает протекание процессов осаждения в восстановительных атмосферных условиях. Возникшие оксиды могли образоваться при окислении относительно малыми количествами озона, формирующегося вблизи поверхности Земли в ходе трехкомпонентного процесса:



(Современное распределение озона в атмосфере обсуждается ниже в этом разделе.)

Каким образом атмосфера Земли достигла более чем 20% содержания кислорода, в то время как в атмосферах ближайших соседей, Венеры и Марса, его концентрации менее 0,1%? Земля обладает атмосферой, которая в течение сотен миллионов лет как бы игнорировала законы физики и химии. Малые окисляемые составляющие атмосферы, такие, как метан, аммиак, водород, монооксид углерода и оксид трехвалентного азота, сохранились в присутствии больших концентраций кислорода. Термодинамические рассуждения указывают на неизбеж-

ность практически полного окисления этих компонентов. Особенности атмосферы Земли являются следствием существования на ней жизни. Биологические процессы, действуя совместно с физическими и химическими процессами, определили состав нашей атмосферы. И наоборот, наша уникальная атмосфера, по-видимому, необходима для поддержания жизни в известной нам множественности форм. Неожиданный для нашей атмосферы кислород почти полностью является результатом биологической активности. Биологическая природа не только создает атмосферный окислитель, но и непрерывно производит в незначительных количествах окисляемые газовые «топлива». Биологические процессы вызывают нарушение термодинамического равновесия в атмосфере и, в сущности, уменьшают ее энтропию. Для этого уменьшения энтропии необходима энергия, которая практически полностью поставляется излучением Солнца через биосферу.

Единственный известный процесс, который мог вызвать увеличение концентрации кислорода от  $10^{-3}$  до 1 САУ, — это фотосинтез. Фотосинтез является предметом рассмотрения разд. 8.3; сейчас необходимо лишь отметить, что процесс включает потребление диоксида углерода и воды с сопутствующим *выделением кислорода*. Весь современный атмосферный  $O_2$  прошел через процесс фотосинтеза за время в несколько сотен лет. Этот временной интервал предельно короток по геологическим стандартам, а фотосинтез несомненно является эффективным источником  $O_2$ . Накопление кислорода в атмосфере зависит от скорости производства  $O_2$  (в основном благодаря фотосинтезу) в количествах, превышающих скорость потерь (в результате окисления, дыхания и т. д.). На первых этапах возрастания концентрации  $O_2$  от уровня  $\sim 10^{-3}$  САУ фотосинтез (при современной производительности) должен был протекать на поверхности, составляющей несколько процентов от поверхности континентов, прежде чем появился положительный баланс вклада в атмосферный кислород.

Предбиологические концентрации кислорода в атмосфере важны в двух аспектах. Органические молекулы подвержены термо- и фотоокислению и не имеют тенденции к накоплению в больших концентрациях в окислительных атмосферных условиях. Поэтому низкие предбиологические концентрации кислорода представляются важными для накопления органических предшественников жизни. Живые организмы смогли выработать механизмы, которые защищают от окислительного разложения; но они продолжают оставаться фотохимически чувствительными к коротковолновому УФ-излучению. Такие характерные для живых клеток макромолекулы, как белки и нуклеиновые кислоты, разрушаются под действием УФ-излучения с дли-

ной волны меньше  $\sim 290$  нм. В нашей атмосфере сам кислород способен отфильтровывать солнечное излучение с длинами волн меньше  $\sim 230$  нм. Для диапазона длин волн между 230 и 290 нм необходимо представить другой защитный механизм. К счастью, в нашей атмосфере существует подходящий поглотитель, что позволяет организмам жить на суше в условиях большей или меньшей открытости отфильтрованным лучам Солнца. Этим поглотителем является озон,  $O_3$ , образующийся фотохимическим путем из  $O_2$  (см. разд. 8.2.2). Количество озона в атмосфере и его распределение по высоте зависят от концентрации предшественника — кислорода и поэтому существенно изменяются в ходе эволюции атмосферы. Концентрации озона контролируются также скоростями процессов убыли этих молекул. Убыль регулируется каталитическими циклами с участием других следовых газов атмосферы, таких, как оксиды азота, которые сами, по крайней мере частично, имеют биологическое происхождение (см. с. 219). Мы уже отмечали, что появление кислорода в атмосфере Земли обусловлено в основном биологическими источниками. Теперь мы видим, что озон, необходимый в качестве фильтра для защиты жизни, присутствует в концентрации, определяемой не только генерируемым в ходе биологических процессов кислородом, но и возникающими в ходе биологических процессов следовыми газами, играющими роль в его деструкции. Такие наблюдения привели Ловлока к идее *Геи* (в древнегреческой мифологии — богиня земли), согласно которой климат, состав поверхности и атмосферы Земли поддерживаются на оптимальном уровне самой биосферой.

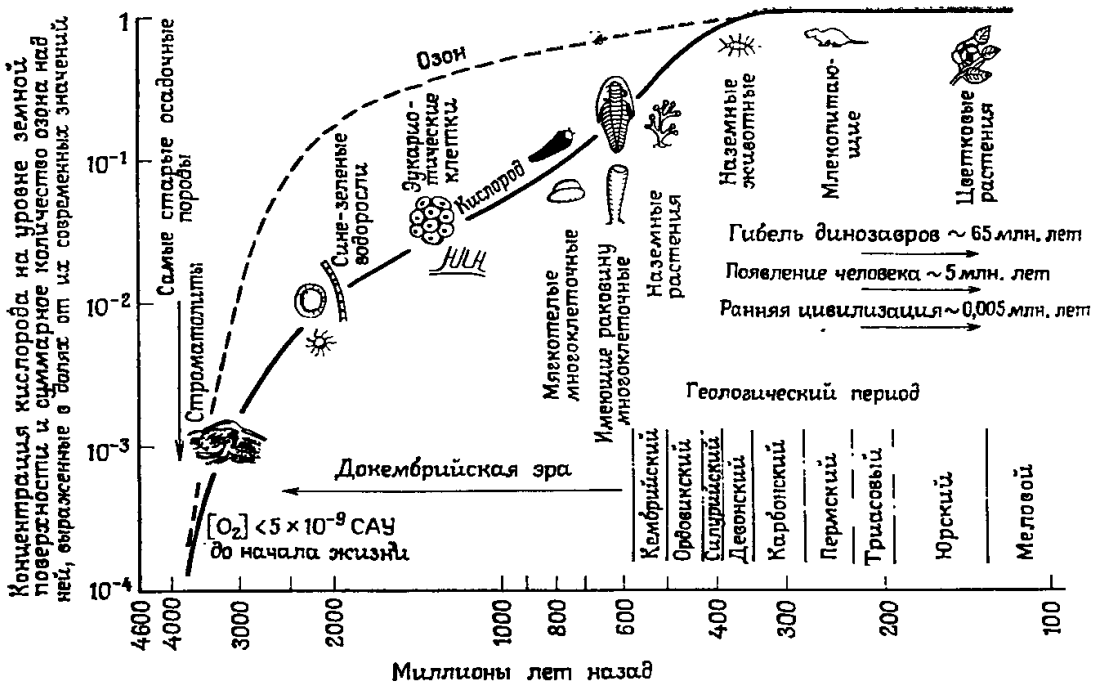
Жизнь на Земле существует *по крайней мере* столько же, сколько и самые ранние осадочные породы, ископаемые микроорганизмы в которых свидетельствуют об обильной жизни 3,5 млрд. лет назад ( $3,5 \cdot 10^9$  лет). Первоначальный вклад кислорода в атмосферу давали утерявшие ядро бактериальные клетки. Клетки животных, растений и грибов имеют ядро, но нуждаются в кислороде в относительно больших количествах. Произошла революция, когда кислород стал более доступным в атмосфере и появились ядерные клетки, а затем животная и растительная жизнь. Дыхание и широкомасштабный фотосинтез стали важными процессами на этой стадии, вероятно, когда концентрация кислорода составила примерно  $10^{-2}$  САУ в некоторый момент времени между 2,0 и 0,57 млрд. лет назад, захватывая начало кембрийского периода (0,57 млрд. лет назад). С началом кембрийского периода сложность форм жизни, как известно, стала быстро возрастать, и были заложены основы всех современных ветвей организмов. Развитые, уже не микроскопические, формы жизни были найдены на берегу (на

мели) в силурийский период (420 млн. лет назад), и в раннем девонском периоде на 30 млн. лет позже появились большие леса. Вскоре после этого на сушу вступили позвоночные амфибии.

Согласно одной интерпретации, первоначально принадлежащей Беркнеру и Маршаллу, выделение  $O_2$  и как следствие защитное действие  $O_3$  контролировали миграцию жизни на сушу. При низкой концентрации  $O_2$  в атмосфере жидкая вода на глубине порядка 10 м будет отфильтровывать большую часть повреждающего УФ-излучения, но позволяя фотосинтетически активному видимому свету достигнуть живых организмов. На этой стадии жизнь в океанах кажется маловероятной, поскольку организмы будут выноситься слишком близко к поверхности при механических перемещениях, и, наверное, ограничивалась безопасными стоячими прудами и озерами. Когда количество  $O_2$  и  $O_3$  еще более возросло, зона УФ-летальности должна была сократиться до тонкого слоя на поверхности океана так, что жизнь смогла распространиться на просторы океанов, значительно повысив фотосинтетическую активность. Когда содержание кислорода начало возрастать в атмосфере, стремясь к современному уровню, концентрация  $O_3$  стала достаточно большой, чтобы обеспечить защиту живых организмов на земной поверхности без участия слоя жидкой воды. Существование жизни на суше стало возможным, по-видимому, начиная с  $[O_2] > 10^{-1}$  САУ.

Основной вопрос, касающийся интерпретации Беркнера и Маршалла, следующий: имели ли эволюционные события причинно-следственную связь с атмосферными изменениями, которые несомненно происходили? Если да, то мог ли действовать некий механизм обратной связи типа постулированного для Геи (см. выше), так как эволюция атмосферы шла опосредованно через биосферу. Характерная проблема, встречающаяся во взаимосвязанной биологической и атмосферной эволюции, иллюстрируется формированием раковин многоклеточных организмов. Поскольку раковины относительно непроницаемы для кислорода, организмы с раковиной нуждаются в растворенном кислороде, который должен быть в равновесии с концентрацией больше  $10^{-1}$  САУ в атмосфере. Поэтому критический уровень  $O_3$  для биологической защиты был превзойден, когда организмы появились во множестве в кембрийском периоде (570 млн. лет назад). Однако жизнь, по-видимому, недостаточно твердо удерживалась на суше в течение последующих 170 млн. лет (до конца силурийского периода). Таким образом, существует возможность, что озоновый экран мог уже сформироваться перед силурийским периодом и что он не был непосредственно связан с распространением жизни на сушу. Реше-

ние этого вопроса потребует дальнейшей информации. Прежде всего необходимо знать историю накопления  $O_2$  и  $O_3$  в атмосфере. Лабораторные исследования фотохимической кинетики позволили вычислять уровни  $O_3$  по уровням  $O_2$ , принятым



**Рис. 8.1.** Эволюция кислорода, озона и жизни на Земле. До появления жизни концентрации кислорода на поверхности, по-видимому, не превышали  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  от современного уровня. Повышение концентрации кислорода до современного уровня преимущественно обусловлено фотосинтезом. Для древних организмов высокие уровни кислорода могли быть токсичными, но эукариотическим (ядерным) клеткам для дыхания требовался кислород по крайней мере на уровне нескольких процентов от современной концентрации. Мягкотелые многоклеточные организмы могли выживать при сходных уровнях кислорода, но формирование у них защитных панцирей приводило к уменьшению площади поглощающей кислород поверхности; это должно означать, что концентрация кислорода достигла одной десятой современного значения около 570 млн. лет назад. Примерно такие рассуждения использованы при построении кривой роста концентрации кислорода. Концентрации озона могут быть получены на основе фотохимической модели. Жизнь не могла утвердиться на суше до тех пор, пока не накопилось достаточно озона для защиты от УФ-излучения Солнца. (Из книги: Wayne R. P., Chemistry of atmospheres, Oxford University Press, Oxford, 1985.)

для ранних стадий эволюции атмосферы на основании геологических данных. На рис. 8.1 суммированы результаты таких расчетов и события эволюции жизни, отложенные вдоль кривой изменения концентрации кислорода от времени.

## 8.2.2. Стратосфера

Из простых термодинамических соображений следует, что температура атмосферы уменьшается с увеличением высоты. В атмосфере Земли температура падает примерно на 6,5 К на каждый километр подъема вверх в течение первых 15—20 км от поверхности. Выше температура начинает возрастать. Это изменение тенденции называется *температурной инверсией* и в основном обусловлено фотодиссоциацией озона под действием Солнца и последующими экзотермическими фотохимическими реакциями, которые мы кратко обсудим. В нижней области атмосферы более холодный

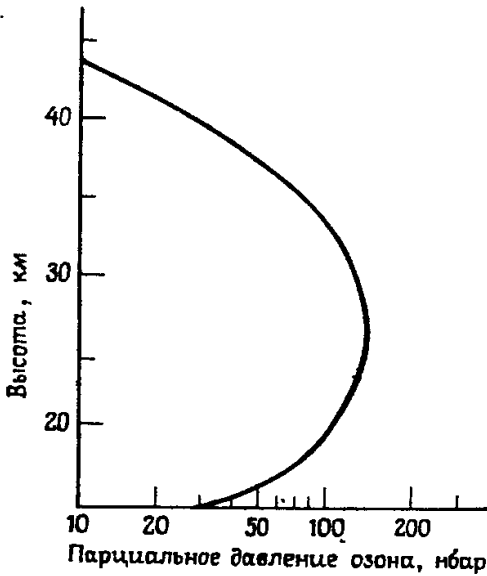


Рис. 8.2. Изменение концентрации озона в атмосфере с ростом высоты (по данным измерений приборами, поднимаемыми на аэростатах). (Из книги: Hudson R. (ed.), *The stratosphere 1981*, World Meteorological Organization, Geneva, 1981.)

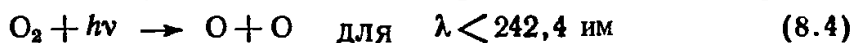
атмосферного озона против коротковолнового солнечного УФ-излучения. К тому же основным источником энергии для многих реакций, протекающих в атмосфере, служит процесс поглощения солнечного света озоном. Поэтому значительный интерес представляют измерения и интерпретация современных концентраций и распределение озона в атмосфере по высоте. Прямые измерения концентрационного профиля озона по высоте стали возможными в экспериментах с использованием ракет, высотных зондов и спутников. Эти измерения можно сопоставлять с предсказаниями гипотетических схем реакций, основан-

более теплым, что приводит к быстрому перемешиванию слоев по вертикали. Эта область называется *тропосферой* (от греческого слова, обозначающего «вращение»). Во второй области более теплый воздух лежит поверх более холодного, что влечет большую стабильность их распределения по вертикали. Эта область носит название *стратосфера* (от латинского слова «слоистый»). Тропосфера и стратосфера разделяются *тропопаузой*. Следующей темой нашего обзора будет озон в современной стратосфере.

Наше выживание сейчас в не меньшей степени, чем эволюция жизни в прошлом, зависит от защитного действия

ных на данных лабораторных кинетических измерений. На рис. 8.2 показаны результаты типичных измерений концентрации озона в атмосфере с помощью высотных зондов. Концентрация достигает максимального значения на высоте около 27 км. Максимум концентрации озона имеет вид достаточно широкого пика (заметим, что по оси абсцисс отложена логарифмическая шкала). Поэтому часто говорят об озоновом «слое» в стратосфере, середина которого располагается на высоте 25—30 км.

Основные процессы, обосновывающие существование озонового слоя, были описаны Чэпменом еще в 1930 г. Следующие важнейшие реакции протекают только при наличии кислорода:

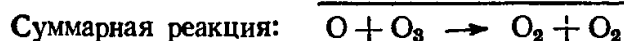
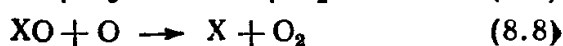
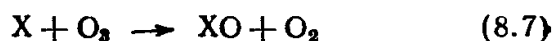


Поскольку реакции (8.5) и (8.3) приводят к взаимопревращению атомарного кислорода и озона, они относятся к семейству «непарного кислорода» (т. е. нечетное число атомов кислорода). В реакции (8.4) образуются два непарных кислорода, а в реакции (8.6) два непарных кислорода исчезают, в то время как в реакциях (8.5) и (8.3) концентрации непарного кислорода остаются неизменными, хотя происходит изменение отношения концентраций  $\text{O}$  и  $\text{O}_3$ . После захода Солнца концентрации атомарного кислорода на высотах ниже примерно 40 км быстро уменьшаются из-за прекращения действия его источников, описываемых реакциями (8.4) и (8.5), а процессы его исчезновения, подчиняющиеся реакциям (8.3) и (8.6), остаются. Поэтому ночью озон не образуется и не разрушается, а суточные изменения концентрации  $\text{O}_3$  малы на этих высотах. Выше в атмосфере суточные изменения более выражены, так как в дневное время фотолиз  $\text{O}_3$  протекает быстрее, чем преобразование  $\text{O}$  назад в  $\text{O}_3$ , из-за более низкого давления. Заметим, что скорость реакции (8.3) пропорциональна *квадрату* величины давления.

Простая схема из четырех реакций предсказывает существование озонового слоя в атмосфере. На больших высотах имеется много коротковолнового УФ-излучения, способного вызывать диссоциацию молекулярного кислорода, но относительно мало самого  $\text{O}_2$ . Ниже в атмосфере очень много  $\text{O}_2$ , но отсутствует коротковолновое излучение, которое к этим высотам уже отфильтровывается благодаря поглощению  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  на больших высотах. Энергия УФ-излучения Солнца, поглощаемого  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  практически полностью, высвобождается в виде тепла, частично посредством экзотермических химических реакций (8.3) и

(8.6). Это как раз то тепло, которое дает вклад в стратосферную температурную инверсию.

Точные расчеты озонового профиля с использованием определенных в лабораторных условиях параметров скоростей дают теоретический профиль, совпадающий с измеренным. Однако все рассчитанные абсолютные концентрации оказываются выше в 4—5 раз, чем истинные атмосферные концентрации. Эта проблема возникает из-за того, что процесс потерь, описываемый реакцией (8.6), имеет энергию активации 18,4 кДж/моль и при температурах, характерных для стратосферы ( $\sim 220$ —270 К), происходит слишком медленно, чтобы уравновешивать образование озона на уровне истинной концентрации. Сейчас достоверно установлено, что реакция (8.6) может катализироваться следовыми компонентами атмосферы. Эта идея суммируется в виде схемы реакций:



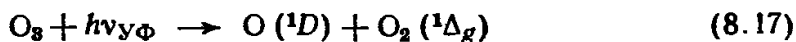
Химически активный компонент X регенерирует на второй стадии так, что его количество не изменяется в результате участия в процессе удаления непарного кислорода. На роль катализатора «X» в атмосфере был предложен ряд соединений. Наиболее важными для природной стратосферы являются  $X = H$  и  $OH$ ,  $X = NO$  и  $X = Cl$ ; в этих случаях говорят, что каталитические циклы включают  $HO_x$ ,  $NO_x$  и  $Cl_x$ . Типичные пары реакций выглядят следующим образом:



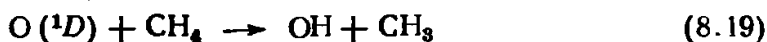
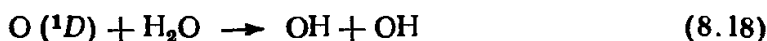
Были идентифицированы и другие каталитические циклы, которые приводят к разрушению непарного кислорода. Все циклы имеют более низкие энергии активации отдельных стадий, чем энергия активации прямой реакции  $O + O_3$ . Действительно ли каталитические реакции будут *быстрее* прямой реакции при температурах стратосферы, зависит от относительных концентраций  $XO$  и  $O_3$ . В большей части стратосферы на высотах примерно до 45 км в процессах уменьшения количества непарного

кислорода преобладает  $\text{NO}_x$ -цикл. Цикл  $\text{ClO}_x$  также становится быстрее прямой реакции на высотах более 30 км, а выше 50 км наиболее важный механизм потерь связан с  $\text{HO}_x$ -циклом.

Все три каталитических семейства,  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  и  $\text{Cl}_x$ , по-видимому, представлены в «природной» атмосфере, не загрязненной вследствие человеческой деятельности. Предшественники катализаторов возникают на поверхности Земли (дополняемые в случае  $\text{NO}_x$  прямым преобразованием  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  в атмосфере на больших высотах). Эти предшественники должны переноситься через тропосферу в стратосферу. Среди наиболее важных предшественников находятся  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , которые в стратосфере превращаются в каталитические радикалы. Фотолиз озона ультрафиолетовым излучением приводит к образованию электронно-возбужденных фрагментов:



а возбужденный атом кислорода может реагировать с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  или  $\text{N}_2\text{O}$  в рамках реакций, которые термодинамически не предпочтительны для атомарного кислорода в основном состоянии (ср. со с. 153):



$\text{CH}_3\text{Cl}$  может подвергаться прямому фотолизу:



обеспечивая вход в  $\text{Cl}_x$ -цикл (другое начало обусловлено реакцией с  $\text{OH}$ ).

Стратосфера отличается высокой сухостью, вероятно, потому, что вода из тропосферы должна пройти через «холодную ловушку» в тропопаузе. Поэтому  $\text{CH}_4$  составляет более одной трети общей концентрации  $[\text{H}_2\text{O}] + [\text{CH}_4]$  в нижней стратосфере. В силу этого реакция (8.19) является важным источником  $\text{OH}$ , особенно потому, что окисление радикала  $\text{CH}_3$  (до  $\text{CO}$ ) также дает еще два или три непарных кислорода. И  $\text{N}_2\text{O}$ , и  $\text{CH}_4$  — результат биологической активности (преимущественно микробиологической) на поверхности Земли. Основной вклад в  $\text{CH}_3\text{Cl}$  также дает биологический источник, на этот раз локализованный в океане, хотя дополнительными источниками являются сгорание растительности и некоторые вулканические извержения.

Количественные модели атмосферы с учетом упомянутых химических реакций хорошо предсказывают профиль концентрации озона по высоте, особенно если они позволяют горизонтальный и вертикальный перенос химических соединений. До-

полнительная проверка теории может быть получена измерениями концентраций промежуточных продуктов реакций, являющихся переносчиками каталитической цепи. Рис. 8.3 показывает пример такой проверки. Концентрации атомарного кислорода и озона измерялись в одном и том же полете высотного зонда. Кроме того, на рисунке сопоставляются экспериментальные значения  $[O]/[O_3]$  со значениями, предсказываемыми количественной моделью. Совпадение очень хорошее, особенно если учитывать трудности, связанные с получением экспериментальных данных.

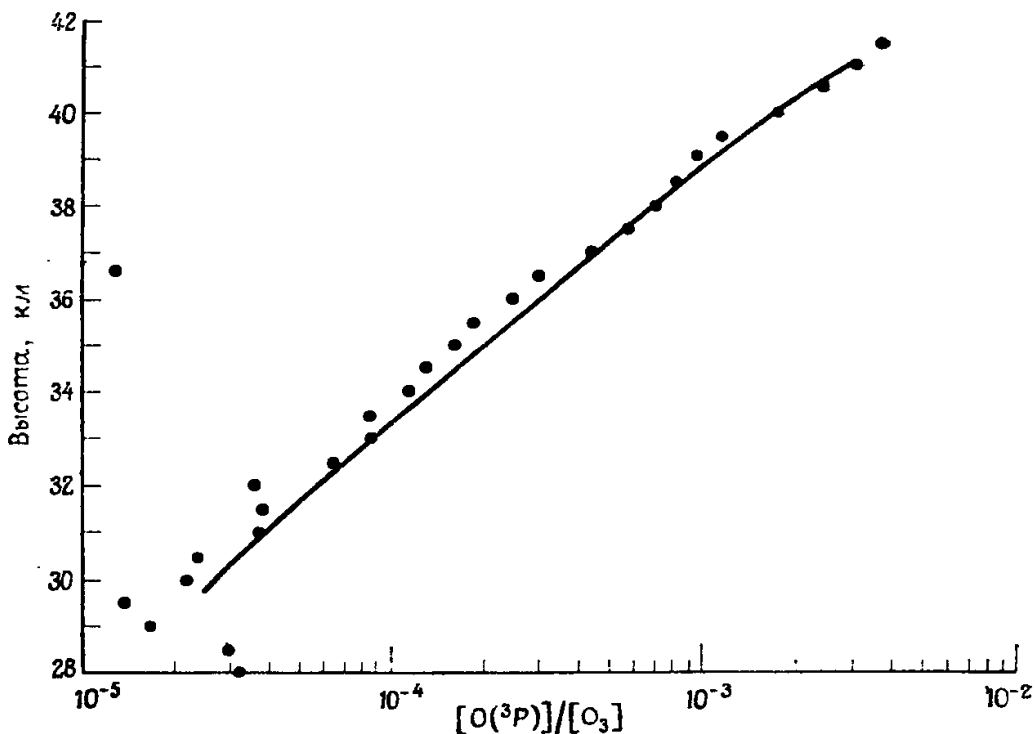
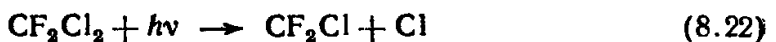


Рис. 8.3. Отношение концентраций атомарного кислорода и озона: (●) экспериментальные точки, получены 2 декабря 1977 г.,  $\theta=50^\circ$ ,  $\lambda=32^\circ$  N, Палестайн, шт. Техас; (—) расчетная кривая,  $\theta=52^\circ$ ,  $\lambda=30^\circ$  N. (Источник указан в подписи к рис. 8.2.)

Возросшее понимание роли следовых газов в определении атмосферных концентраций озона привело также к осознанию того, что человек может неумышленно изменить концентрации озона, высвобождая каталитически активные материалы. Из-за высокой вертикальной стабильности в результате температурной инверсии внесенные в стратосферу загрязнители могут существовать там порядка нескольких лет, прежде чем будут физически удалены путем переноса. Поэтому они могут накапливаться до уровней глобального разрушения, уменьшая озон в стратосфере с биологическими последствиями на поверхности

Земли, например возрастанием опасности рака кожи. Первое беспокойство в начале 70-х годов было связано со сверхзвуковым стратосферным пассажирским самолетом типа «Конкорд». Такой самолет способен выбрасывать  $\text{NO}_x$ , образующийся из  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  при высоких температурах в реактивных двигателях, прямо в атмосферу. Современные количественные модели показывают, что уменьшение озона из-за полетов сверхзвуковых стратосферных самолетов пренебрежимо мало, это частично обусловлено малочисленностью флота таких самолетов, а частично тем, что они летают низко в атмосфере, где  $\text{NO}_x$ -цикл относительно слабо влияет на концентрацию озона. Другой причиной увеличения стратосферного  $\text{NO}_x$  может быть увеличение количества  $\text{N}_2\text{O}$  в биосфере вследствие интенсивного применения удобрений. Если возмущения за счет сверхзвуковых стратосферных самолетов могут рассматриваться как дискретные, то использование удобрений в сельском хозяйстве с ростом населения может оказаться существенным фактором. Согласно оценкам, удвоение концентрации  $\text{N}_2\text{O}$  должно привести к глобальному уменьшению количества озона на 9—16%, хотя столь большое увеличение концентрации  $\text{N}_2\text{O}$  маловероятно в ближайшем будущем. Более насущной проблемой, по-видимому, является выброс фторхлоруглеводородов типа дихлордифторметана  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (CFC-12) и трихлорфторметана  $\text{CFCl}_3$  (CFC-11). Фторхлоруглеводороды химически исключительно инертны. Они имеют важное значение как аэрозольное ракетное топливо, хладагенты, наполнители в производстве пенопластиков и растворители. Все применения фторхлоруглеводородов в конце концов приводят к их выделению в атмосферу. Представляется, что содержание фторхлоруглеводородов в тропосфере равно, в пределах экспериментальной ошибки, их общему промышленно произведенному количеству. Это подтверждает их тропосферную инертность и указывает на характерные времена существования вплоть до сотен лет. Существует лишь один способ снижения содержания фторхлоруглеводородов — их перенос вверх в стратосферу. В стратосферу проникает достаточно коротковолновое УФ-излучение, которое способно вызвать фотолиз фторхлоруглеводородов. Этот процесс сопровождается выделением атомарного хлора:



Возникающие атомы хлора дают вклад в разрушение озона в рамках  $\text{ClO}_x$ -цикла [реакции (8.15) и (8.16)]. В настоящее время хлор, обязанный своим происхождением последствиям человеческой деятельности, преобладает по сравнению с вкладом природного  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Многие модели предсказывают существенные потери озона из-за выделения фторхлоруглеводородов.

Характерной особенностью большинства предсказаний является утверждение, что потери озона будут возрастать в течение одного или более десятилетий, даже если высвобождение фторхлоруглеводородов сейчас сокращается, а для полного восстановления концентраций озона может потребоваться до 100 лет. Уже есть (1987 г.) свидетельства, что глобальные уровни озона уменьшаются несколько быстрее, чем ожидалось. В последние годы в Антарктике было обнаружено новое явление — «озоновая дыра»: ежегодное резкое падение уровня озона в октябре. Величина уменьшения уровня озона каждый год, по-видимому, растет. Высказана важная гипотеза, что «дыра» может быть связана с возрастанием количества фторхлоруглеводородов в атмосфере.

### 8.2.3. Тропосфера

Около 90% общей массы атмосферы содержится в тропосфере. Большая часть следовых газов также находится здесь. Поверхность Земли является основным источником следовых газов, хотя часть  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  может возникать в результате гроз. Гидроксильные радикалы преобладают в химии тропосферы так же, как атомы кислорода и озона — в химии стратосферы. Свободнорадикальные цепные реакции, инициированные  $\text{OH}$ , окисляют  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , другие углеводороды, а также  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, реакции представляют низкотемпературную систему сгорания. Свободнорадикальные цепные процессы запускаются фотохимически, хотя стратосферный озон ограничивает солнечное излучение на поверхности Земли областью длин волн более 280 нм. На этих длинах волн наиболее важными фотохимически активными соединениями являются  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{HCHO}$ . Все три соединения могут в конце концов давать  $\text{OH}$  (или  $\text{HO}_2$ ) и тем самым инициировать окислительные цепи. Однако критической стадией служит фотолиз озона, поскольку другие фотолитические процессы обязаны ему либо происхождением, либо тем, что в его присутствии они протекают более эффективно. Хотя только 10% атмосферного озона находится в тропосфере, все случаи *первичного* инициирования окислительных цепей в естественной атмосфере зависят от этого озона. Часть озона переносится в тропосферу из стратосферного озонового слоя, но в самой тропосфере также существует механизм генерации озона. Если присутствует  $\text{NO}_2$ , то фотолиз  $\text{NO}_2$  (при  $\lambda \leq \leq 400$  нм)

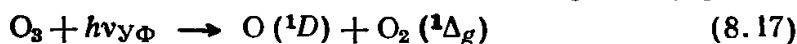


является источником атомарного кислорода, который может образовывать озон в реакции

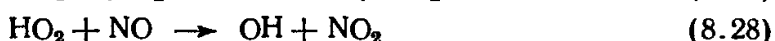
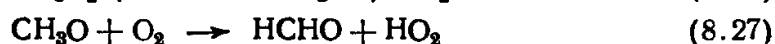
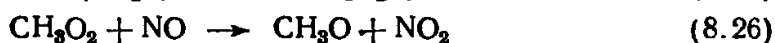
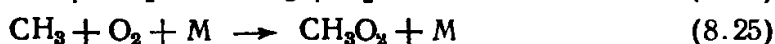
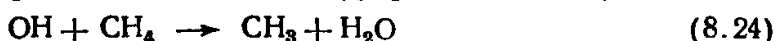


Как мы увидим, NO может самоокисляться обратно до NO<sub>2</sub>, так что образование O<sub>3</sub> стехиометрически не ограничивается изначально имеющимися молекулами NO<sub>2</sub>.

Можно достигнуть начального понимания тропосферной фотохимии, рассматривая метан в качестве единственного углеводорода и принимая в качестве исходной точки искусственную ситуацию, когда окисленный CH<sub>4</sub> полностью отсутствует. Тогда фотолиз озона (при  $\lambda \leq 310$  нм) должен дать гидроксильные радикалы в ходе реакций, уже описанных для стратосферы:

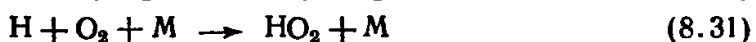
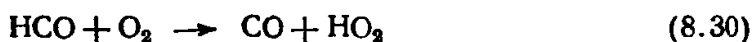


Атака OH на CH<sub>4</sub> дает метильные радикалы, а последовательность получающихся стадий окисления, которые мы проследим, приводит к образованию HCHO (формальдегида):



Эта схема демонстрирует два очень важных свойства. Во-первых, обе реакции (8.26) и (8.28) обеспечивают путь окисления NO обратно до NO<sub>2</sub> и тем самым пополнение тропосферного озона за счет реакций (8.23) и (8.3). Во-вторых, написанные реакции образуют цикл, в котором происходит регенерация переносчика цепи радикала OH.

Альдегидный продукт реакции (8.27) может сам подвергаться фотолизу в тропосфере. Основной путь фотолиза под действием света с длиной волны  $\lambda \leq 338$  нм приводит к образованию двух радикальных фрагментов, которые включаются в последующие реакции:



Наконец, мы можем наблюдать за окислением еще через одну стадию. Моноксид углерода реагирует с OH:



При этом конечным продуктом является CO<sub>2</sub>. Атом водорода повторно вступает в окислительную цепь через реакции (8.31) и (8.28). В незагрязненной атмосфере приблизительно 70% общего количества OH реагирует с CO, а 30% — с метаном.

Очевидно, что для высших углеводов существуют стадии, аналогичные окислительным стадиям, которые мы записали для метана, но во всех случаях реакции зависят от переключения между перокси ( $RO_2$ )- и окси ( $RO$ )-радикалами во взаимодействии с  $NO$ . Оксиды азота находятся в центре схемы окисления потому, что оба они влияют на переключение и являются в конечном счете источником озона и тем самым радикалов  $OH$ . Один из природных источников  $NO_x$  связан с микробиологическими процессами в почве, которые продуцируют как  $NO$ , так и  $N_2O$ . Окисление биогенного  $NH_3$ , инициируемое радикалами  $OH$ , может быть другим важным источником  $NO_x$ . Грозовые разряды, по-видимому, дают менее 10% общего количества  $NO_x$ .

В результате человеческой деятельности в тропосферу попадает много типов загрязнителей. Химия загрязненных атмосфер городов по необходимости включает фотохимические процессы. Но в данном разделе мы описываем вид загрязнения, обязанного своим происхождением преимущественно фотохимии — фотохимическому «смогу», обычно обнаруживаемому в Лос-Анджелесе.

Лос-Анджелес особенно страдает от фотохимического смога по целому ряду причин. Как мы дальше увидим, выхлопные газы автомобилей являются одним из основных источников загрязнения воздуха. В Лос-Анджелесе самая большая в мире плотность автомобильного движения и большое число солнечных дней в году: Эти обстоятельства благоприятствуют образованию смога. Кроме того, метеорологические условия окружающей высокими горами и морем впадины, в которой расположен город, приводят к застаиванию воздушных масс и накоплению загрязнителей.

Характерными загрязнителями являются озон и диоксид азота в сочетании с множеством органических соединений. Концентрации  $O_3$  и  $NO_2$  столь велики, что озон легко чувствуется по запаху, а большое скопление частиц вызывает появление бурой дымки в воздухе. Известно, что загрязнение приводит к таким последствиям, как деструкция материалов, например резины, подавление растительности, уменьшение видимости и возрастание количества респираторных заболеваний. Наиболее очевидным, сразу проявляющимся следствием фотохимического смога является раздражение глаз, вызываемое такими соединениями, как формальдегид, акролеин и пероксиацетилнитрат (ПАН).

На рис. 8.4 показаны суточные изменения концентраций ряда загрязнителей в Лос-Анджелесе в течение дня со смогом. Присутствующий ночью оксид азота  $NO$  окисляется *после рас-*

света до  $\text{NO}_2$ . Озон появляется лишь после окисления большей части  $\text{NO}$ . Как известно, малые количества  $\text{NO}$  вместе с углеводородами выделяются с автомобильными выхлопными газами. Лабораторные исследования эффекта УФ-облучения смеси этих газов с воздухом в специальных климатических камерах («смоговых камерах») позволили получить зависимости концентраций загрязнителей от времени (рис. 8.5), качественно совпадающие с аналогичными зависимостями для загрязняющих веществ в городском воздухе (рис. 8.4). В обоих случаях наличие УФ-излучения необходимо для окисления  $\text{NO}$  и углеводородов.

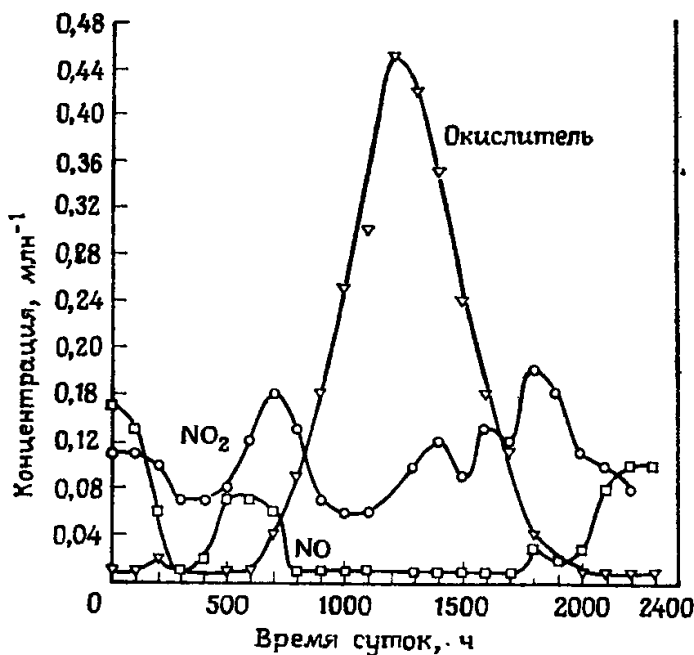


Рис. 8.4. Изменения концентраций окислителя (преимущественно озона) и оксидов азота в течение дня со смогом в Южной Калифорнии. (Из работы: *Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., Jr, Adv. Environ. Sci. Technol., 7, 75 (1977).*)

### Процесс третьего порядка



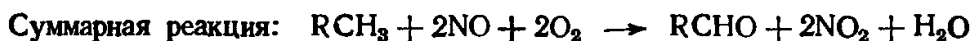
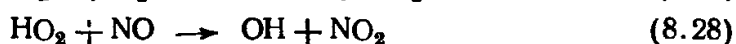
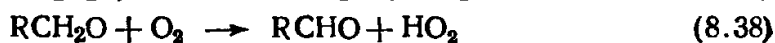
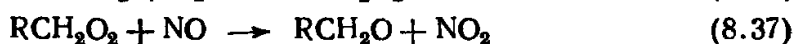
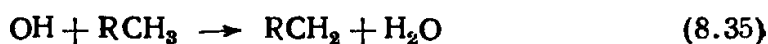
должен быть столь медленным при имеющихся низких концентрациях  $\text{NO}$ , что его вряд ли стоит считать ответственным за образование значительных количеств  $\text{NO}_2$ . Поэтому единственной неорганической химической реакцией, которая может приводить к достаточно быстрому окислению  $\text{NO}$ , будет



Отсутствие  $\text{O}_3$  до тех пор, пока весь оксид азота не будет окислен (рис. 8.4 и 8.5), согласуется с тем, что реакция (8.34)

играет первостепенную роль по крайней мере в процессе исчезновения  $O_3$ . Однако, как было описано выше, единственный тропосферный источник  $O_3$  начинает действовать с фотолиза  $NO_2$ , так что одни неорганические процессы не могут отвечать за окисление  $NO$  до  $NO_2$ . Действительно, эксперименты в смоговых камерах ясно показали, что  $NO_2$  не образуется, если из облучаемой газовой смеси удаляется углеводородная составляющая.

Окисление как  $NO$ , так и углеводородов представляет собой фактически усложненную форму химических реакций, уже описанных для естественной тропосферы. Поэтому для алкана  $RCH_3$  последовательность реакций может быть записана в виде

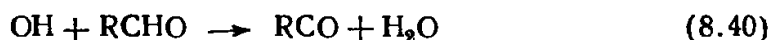


(третья частица,  $M$ , была опущена в реакции присоединения (8.36), поскольку при близком к атмосферному давлении для более длинных радикалов, чем  $CH_3$ , реакции имеют второй порядок). Хотя механизм представлен через атаку  $OH$  на алкан, алкены реагируют с  $OH$  даже быстрее, чем алканы.

Запись суммарных изменений в результате окисления подчеркивает превращение  $NO$  в  $NO_2$ , но все же ничего не говорит о природе радикалов. Озонно-водяной фотохимический источник, описанный для природной атмосферы [реакция (8.17) и последующая реакция (8.18)], в случае загрязненной атмосферы может быть дополнен фотолизом азотистой кислоты:



и формальдегида [реакция (8.29)]. Эксперименты в смоговой камере подтверждают идею о важности альдегидов. Добавка формальдегида к смесям углеводород —  $NO_x$  — воздух вызывает существенно более быстрое превращение  $NO$  в  $NO_2$ , а озон появляется раньше и в более высоких концентрациях. Атака  $OH$  на альдегиды приводит к образованию радикалов  $RCO$ :



которые сами могут образовывать радикалы  $R$  и кислоты  $RCOOH$ . Деструкция от  $RCH_2$  до  $R$  сопровождается разложением альдегидов и кислот до  $HCHO$  и  $HCOOH$ , как это и об-

наружено в фотохимическом смоге. Радикалы RCO интересны также тем, что они могут присоединяться к O<sub>2</sub> в реакции, аналогичной реакции (8.36),



и давать пероксиацильные радикалы, а затем при дальнейшем присоединении NO<sub>2</sub>

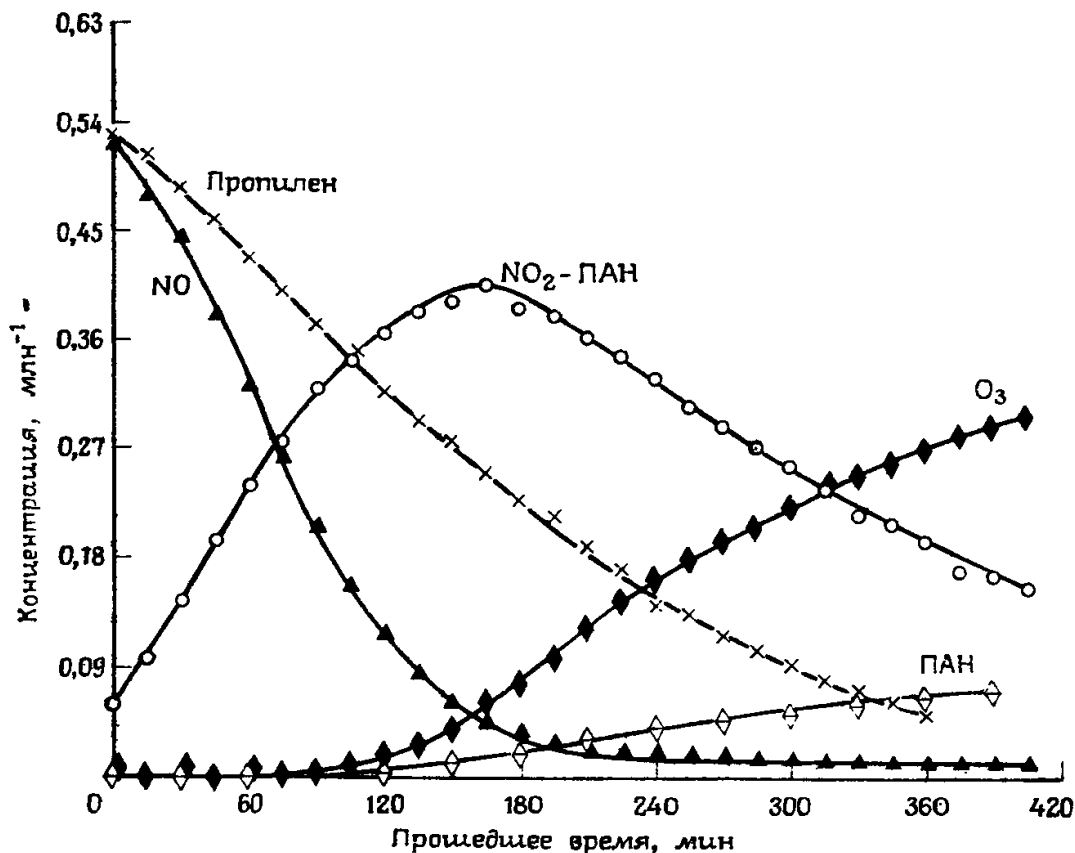
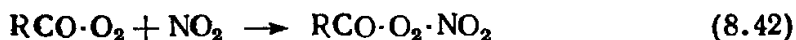


Рис. 8.5. Временные профили концентраций основных первичных и вторичных загрязнителей в ходе облучения пропилена (0,53 млн<sup>-1</sup>) и NO<sub>x</sub> (0,59 млн<sup>-1</sup>) в очищенном воздухе при давлении 1 атм в откачиваемой смоговой камере. (Источник указан в подписи к рис. 8.4.)

образовывать пероксиацилнитраты. Пероксиацетилнитрат (ПАН), CH<sub>3</sub>CO·O<sub>2</sub>·NO<sub>2</sub>, является важным компонентом смога, вызывая раздражающее действие на дыхательную систему и глаза, а также отличаясь высокой токсичностью для растений.

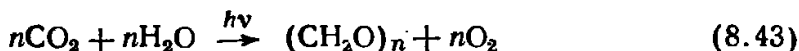
Аэрозоли в виде частиц были найдены во многих видах загрязненного воздуха, наиболее явно, разумеется, в загрязнении, ассоциируемом со сжиганием угля (например, в Лондоне перед принятием закона о чистоте воздуха), но также и в фотохими-

ческом смоге. Присутствие взвешенных частиц в воздухе приводит к серьезному уменьшению видимости. Хотя происхождение частиц в фотохимическом смоге не ясно, оно, по-видимому, связано с окислительной полимеризацией углеводов (возможно, ароматических). Лабораторные исследования показали, что аэрозоли могут образовываться путем облучения автомобильных выхлопных газов. Аэрозоли, образующиеся как естественное загрязнение воздуха, обнаружены во многих частях света, но особенно на юго-западе США. Фотохимически индуцируемое загрязнение атмосферы частицами дает вклад в туман или дымку над районами с высокой плотностью деревьев, таких, как сосны или цитрусовые. Терпены могут окисляться озоном с образованием частиц<sup>1</sup>. По-видимому, атмосферные аэрозоли образуются этим путем в реакциях с участием терпенов, выделяемых этими деревьями.

### 8.3. Фотосинтез

Фотосинтез — вероятно, наиболее важный из большого числа интересных фотохимических процессов, известных в биологии. От него зависела эволюция атмосферы Земли; животные, поедая растения, также черпают энергию Солнца, запасенную фотосинтезом. Согласно оценке, общая масса органического вещества, созданного зелеными растениями в течение биологической истории Земли, составляет 1% массы планеты. Каждый год в процессе фотосинтеза запасается энергия, эквивалентная десятикратному годовому ее потреблению человечеством. В этом разделе мы обсудим фотосинтез зеленых растений, хотя существуют также другие фотосинтезирующие организмы (например, некоторые бактерии), у которых процессы фотосинтеза могут несколько отличаться.

С точки зрения органического синтеза общая схема процесса состоит в образовании углеводов при восстановлении диоксида углерода:

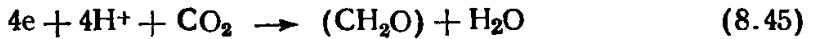
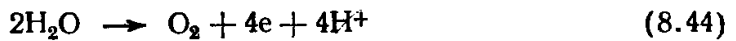


Сущностью процесса является использование фотохимической энергии для расщепления воды и тем самым для восстановления  $\text{CO}_2$ . В реакции выделяется молекулярный кислород, хотя он появляется на более ранней стадии последовательности реакций, чем стадия восстановления  $\text{CO}_2$ . Собственно фотохими-

<sup>1</sup> Образование частиц этим способом можно наглядно продемонстрировать в лабораторных условиях, если сжать кусочек кожуры апельсина вблизи склянки с озонированным кислородом — в склянке появится голубоватое облачко.

ческие процессы, по-видимому, создают соединения с высоким химическим потенциалом, которые способны «питать энергией» последовательность химических реакций от  $\text{CO}_2$  до углеводов в виде цикла.

Реакция (8.43) термодинамически маловероятна в темноте ( $\Delta H^\circ = 470$  кДж,  $\Delta G^\circ = 500$  кДж на моль участвующего в реакции  $\text{CO}_2$ ). Образование одной молекулы кислорода требует переноса четырех электронов, и четыре электрона необходимы для восстановления одной молекулы  $\text{CO}_2$  до углевода:



При  $n=1$  реакция (8.43) является суммой реакций (8.44) и (8.45). Видно, что, если каждый поглощенный фотон вызывает перенос одного электрона, необходимо перенести минимум четыре фотона на каждую прореагировавшую молекулу  $\text{CO}_2$ . Экспериментальные измерения квантового выхода показывают, что реально необходимо *восемь* фотонов, а это предполагает использование двух фотонов на каждый перенесенный электрон и тем самым указывает на двухстадийный процесс с относительно долгоживущими интермедиатами между стадиями. Другое доказательство, которое будет представлено в кратком виде, согласуется с таким предположением.

Калвин разъяснил механизм цикла карбоновых кислот. За это исследование он получил Нобелевскую премию. Нас не интересуют детали этого цикла, но, с нашей точки зрения, важно, что энергия (и восстановительная способность) поступает с особыми соединениями — аденозинтрифосфатом (АТФ) и никотинамидадениндинуклеотидфосфатом (НАДФ) в восстановленной форме (НАДФН). На рис. 8.6 показаны химические формулы АТФ и НАДФ.

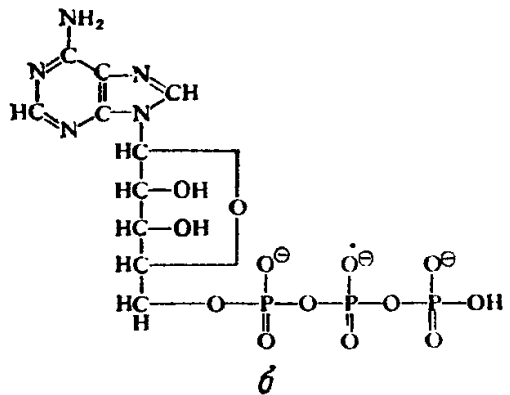
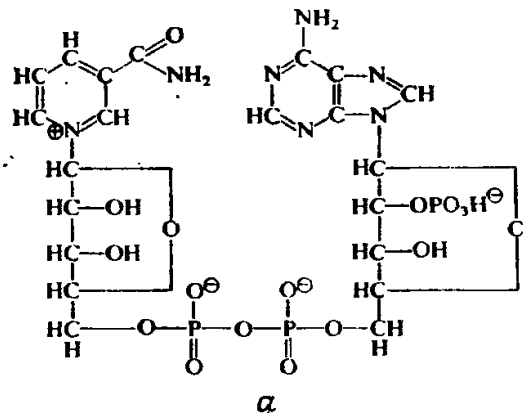
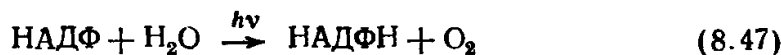
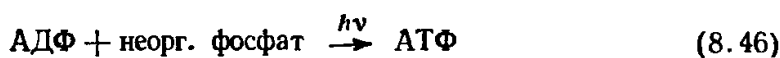


Рис. 8.6. Формулы никотинамидадениндинуклеотидфосфата, НАДФ (а) и аденозинтрифосфата, АТФ (б).

Синтетический цикл карбоновых кислот может действительно запускаться с помощью АТФ и НАДФН в присутствии всех необходимых ферментов и субстратов, но в отсутствие света. Поэтому первичный и вторичный фотохимические акты, по-видимому, в конце концов приводят к образованию АТФ и НАДФН путем фотофосфорилирования аденозиндифосфата (АДФ) и восстановлению НАДФ. Эти процессы мы можем представить следующими уравнениями без соблюдения стехиометрии:



Хорошо известно, что АТФ как «богатый энергией» фосфат используется во многих биохимических процессах. Запасание химической энергии следует из возможности гидролиза АТФ до АДФ и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (около 25 кДж/моль). Поскольку реакция (8.46) может происходить независимо от восстановления  $\text{CO}_2$  в анаэробных условиях, представляется возможным первоначальное развитие организмов в направлении использования ими света для запасания энергии, а не для синтеза новых органических соединений. Возникновение собственно фотосинтеза было, таким образом, более поздним эволюционным этапом.

Запасание и использование солнечного излучения зависит от наличия в растениях хлорофилла. На рис. 8.7 показана структурная формула наиболее широко распространенного хлорофилла *a*. Резонанс сопряженной системы приводит к оптическому поглощению в видимой области спектра на длинах волн, соответствующих максимальной солнечной интенсивности на уровне моря. В то же время свойственная порфириновой структуре стабильность гарантирует, что поглощение излучения будет сопровождаться процессами переноса энергии или излучения, а не диссоциацией хлорофилла. Хлорофилл является особо эффективным сенсбилизатором благодаря способности поглощать энергию света и передавать ее от одной молекулы к другой до тех пор, пока не появятся условия, подходящие для сенсбилизуемой реакции. В органических растворах выход флуоресценции составляет примерно 0,3 (хотя в естественных условиях он значительно меньше), что является дополнительным свидетельством стабильности молекулы.

Спектр поглощения хлорофилла *a* в органических растворителях имеет два основных и два второстепенных пика. Один из основных пиков располагается в голубой и ближней УФ-областях спектра, а другой — в красной. У фотосинтезирующих организмов помимо хлорофилла *a* обычно содержатся один или

более вспомогательных пигментов, функция которых заключается в поглощении света с длинами волн между пиками поглощения хлорофилла *a*. Наиболее важными вспомогательными пигментами у высших растений служат хлорофилл *b* (такая же молекула, как у хлорофилла *a*, но с замещением метильной группы в положении 3 на —СНО) и каротиноиды. Вспомогательные пигменты, по-видимому, всегда передают энергию возбуждения хлорофиллу *a*. В смесях хлорофилла *a* с вспомогательными пигментами регистрируется только красная флуоресценция ( $\lambda_{\text{max}} \sim 680$  нм) хлорофилла *a*, несмотря на то, что падающий свет поглощается вспомогательными пигментами. Эта же красная флуоресценция также наблюдается при освещении хлорофилла *a* в области его основной коротковолновой полосы поглощения. Поэтому максимально возможное количество энергии при возбуждении молекул чистого хлорофилла не превышает 180 кДж/моль, но фотофосфорилирование [реакция (8.46)] энергетически возможно. Однако для восстановления НАДФ до НАДФН (т. е. перенос электрона от  $\text{H}_2\text{O}$  к НАДФ) требуется энергия около 230 кДж/моль. Поэтому необходимо постулировать некий процесс, идущий с повышением энергии, который может охватывать несколько возбужденных хлорофилльных молекул (см. конец разд. 5.5). Реально для восстановления 1 моля  $\text{CO}_2$  до углевода требуется около 470 кДж. Учитывая потребность иметь 8 квантов для полного протекания процесса, суммарная эффективность будет не более 33%. В силу этого у фотосинтезирующих растений должен функционировать достаточно специфичный и эффективный механизм, включающий повышение энергии.

В живых высших растениях хлорофилл всегда находится в составе липопротеиновых мембран, организованных в виде высокоупорядоченных структур, известных под названием хлоропластов. Молекулярная организация хлоропластов, по-видимому, является важным моментом естественного фотосинтези-

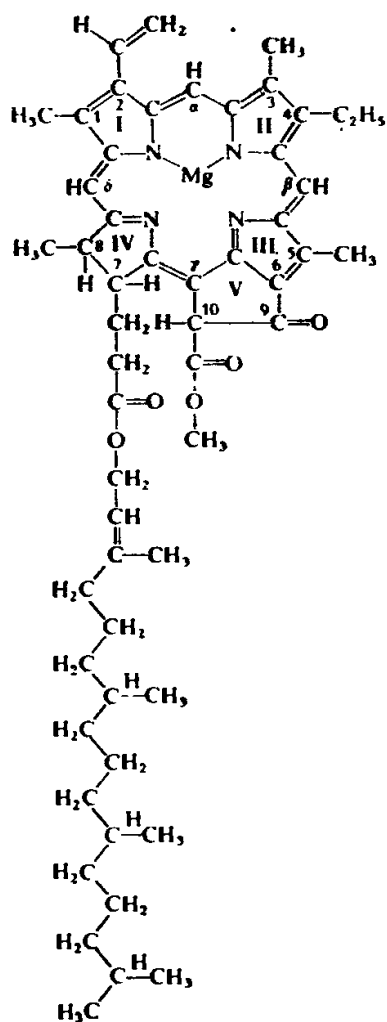


Рис. 8.7. Формула хлорофилла *a*; у хлорофилла *b* метильная группа в положении 3 замещена на СНО.

ческого процесса. Хлоропласт функционирует как устройство для улавливания света и для преобразования световой энергии в химическую. В хлоропласте найден ряд соединений, отличных от хлорофилла. В их число входят вспомогательные пигменты и каротиноиды, которые могут действовать как вспомогательные пигменты и защищать хлорофилл от окислительной деструкции (ср. со с. 175). Присутствуют также хиноны (например, пластохинон,  $\alpha$ -токоферол, витамин К) и белки, известные как цитохромы. Ниже мы увидим, что хиноны и цитохромы играют в фотосинтезе не менее важную роль, чем вспомогательные пигменты и каротиноиды.

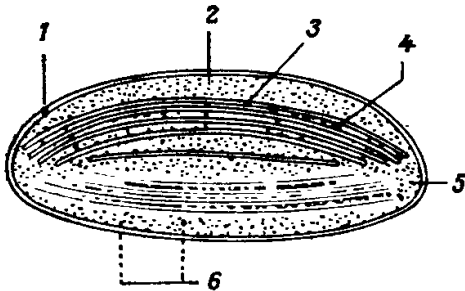


Рис. 8.8. Хлоропласт, содержащий граны. Известны и другие структуры фотосинтетического аппарата, но для высших растений хлоропласты — одна из важнейших структур: 1 — мембрана; 2 — перистрома; 3 — ламеллы стромы; 4 — содержащие пигмент ламеллы граны; 5 — вещество матрикса; 6 — граны. (Из книги: *Thomas J. B., Primary photoprocesses in biology, North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 128, Fig. 40.*)

Мембранные системы в хлоропласте состоят из ряда уплощенных мешков, которые наслаиваются друг на друга в виде стопок, образуя так называемую «грану» (рис. 8.8). Электроны могут направленно переноситься с одной стороны мембраны на другую так, что кислород выделяется внутри, а процесс восстановления происходит снаружи. Число молекул хлорофилла в каждом хлоропласте прямо зависит от величины поверхности мембран и составляет приблизительно  $10^9$  хлорофилльных молекул на хлоропласт. По-видимому, молекулы пигментов (преимущественно хлорофилла) должны распределяться в виде монослоев по поверхности мембран, создавая максимальную площадь поверхности пигмента для поглощения света и переноса энергии к особым участкам мембраны. Эксперименты с импульсным освещением показали, что скорость выделения кислорода у растений возрастает с ростом интенсивности света до определенного предела, соответствующего возбуждению одной из каждых 300 молекул пигмента. Однако этот результат не означает, что другие пигментные молекулы всегда неактивны, потому что квантовые выходы, измеренные при низких интенсивностях света, требуют, чтобы фактически каждое поглощение света давало вклад в выделение кислорода. Скорее некоторое множество молекул пигментов может передавать энергию на один реакционный центр, при этом поглощение кванта света может осуществляться одной-единственной моле-

кулой этого множества. При низких интенсивностях света скорость реакции определяется числом возбуждаемых множеств пигментных молекул, а при несколько большей интенсивности по одному кванту света поглощают все множества, и поэтому дальнейшее увеличение интенсивности не может привести к увеличению скорости процесса. Перенос энергии посредством кулоновского дальнегодействующего механизма (см. разд. 5.3) перераспределяет возбуждение между первичным поглотителем и другими пигментными молекулами и в конце концов передает на реакционный центр. Этим элегантным путем доступный свет эффективно собирается с молекул всех компонентов соответствующей фотосистемы. Весь комплекс этих пигментных молекул функционирует как *светособирающая антенна*.

Для эффективного протекания процесса фотосинтеза необходимо возбуждение более чем одного фотосинтетически активного пигмента. Этот результат предполагает возможность участия двух главных процессов в реакции преобразования энергии при фотосинтезе. Квантовый выход фотосинтеза падает при длинах волн света больше, чем длина волны максимума поглощения в красной области (эффект Эмерсона, или «красное падение»), хотя поглощение в этой области (675—720 нм) продолжает приводить к заселению уровня  $S_1^{v=0}$  хлорофилла *a*. Однако если к возбуждающему световому пучку добавляется более коротковолновый свет ( $\lambda < 670$  нм), то квантовый выход фотосинтеза существенно возрастает. Низкие квантовые выходы фотосинтеза, получаемые при длинноволновом освещении, могут быть подняты до «нормальных» значений одновременным освещением коротковолновым светом.

Как видно из рис. 8.9, максимум длинноволнового спектра поглощения хлорофилла в хлоропластах сдвинут в красную область по сравнению с максимумом хлорофилла в растворе. Этот эффект частично может быть объяснен комплексообразованием молекул хлорофилла с белками. При более детальном изучении спектров поглощения хлоропластов удается различить по крайней мере две спектральные формы хлорофилла, которые, возможно, обусловлены комплексообразованием хлорофилла *a* с различными белками или мономерами и димерами хлорофилла. Эти две спектральные формы хлорофилла приписывают пигментным системам I и II, или фотосистемам I и II (ФС I и ФС II), фотохимические реакционные центры которых имеют характерные полосы поглощения с максимумами при 700 и 680 нм соответственно (обозначаются как  $P_{700}$  и  $P_{680}$ ). Возможно, более коротковолновый спектр поглощения ФС II по сравнению со спектром ФС I связан с наличием вспомогательных пигментов (например, хлорофилла *b* у зеленых растений). Однако флуоресцентные исследования показывают, что энергия

возбуждения не обнаруживается на вспомогательных пигментах, что свидетельствует о быстром переносе ее от этих пигментов на хлорофилл *a*.

На рис. 8.10 приведена предложенная Хиллом и Бендаллом схема образования АТФ и НАДФН. Этот рисунок скорее демонстрирует энергетику процессов в форме окислительно-восстановительных потенциалов, чем механизм фосфорилирования АДФ и восстановления НАДФ. Верхняя часть шкалы соответствует отрицательным потенциалам (сильно восстанавливающие пары), а нижняя — положительным потенциалам (сильно окисляющие пары). Электрон спонтанно переносится от восстанавливающей части одной пары к окисляющей части ниже распо-

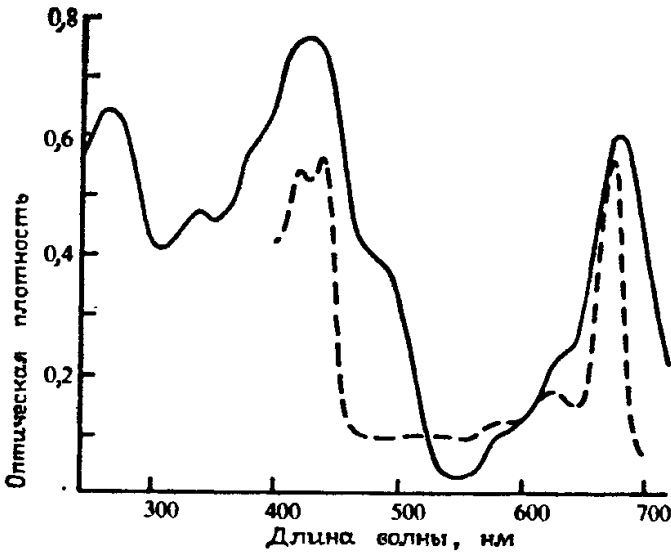


Рис. 8.9. Спектр поглощения *in situ* хлоропластов *Euglena gracilis* (получен с помощью микроспектрофотометрии) и спектр поглощения очищенного хлорофилла *a* в ацетоне (— — —). (Из книги: Wolken J. J., Light and life processes, Van Nostrand Reinhold, New York, 1986, Chapter 8.)

ложенной пары. В общих чертах схема фотосинтеза растений состоит из двух параллельных реакций окисления и восстановления, причем электроны переносятся против градиента потенциала при поглощении света. Поглощение света ФС II приводит к возникновению сильного окислителя и в конце концов к образованию молекулярного кислорода и слабого восстановителя. Фотопроект в ФС I приводит к генерации сильного восстановителя и сопутствующего слабого окислителя. Слабый восстановитель из ФС II и слабый окислитель из ФС I сопрягаются посредством «мостика» из химических соединений, включающих пластохинон и цитохромы. НАДФН получается в конце цепи реакций, следующих за образованием сильного восстановителя, а АТФ генерируется в области «мостика».

Исходя из известных окислительно-восстановительных потенциалов можно идентифицировать ряд окислителей и восстановителей. Часть подходящих соединений указана на рис. 8.10. Точная природа соединений X, Q и Z не известна, хотя имеются весомые доказательства того, что Z должен содержать ион магния в некоторой форме. В ходе первичного процесса осуществляется образование  $O_2$  из воды путем окисления гидроксильных ионов. Первичным акцептором электронов служит пластохинон, который действует через «мостик» как донор восстановительной системы ФС II. Стартовым соединением другой

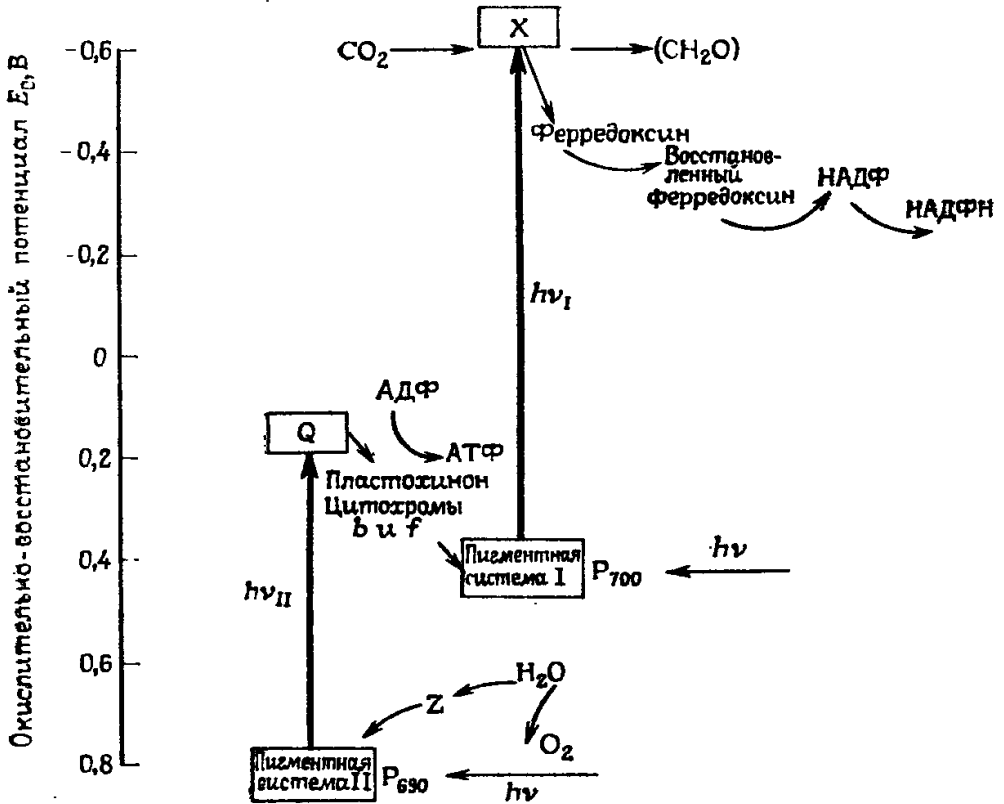


Рис. 8.10. Z-схема фотосинтеза: две фотосинтетические пигментные системы (I и II) и соединяющий их «мостик».

системы, по-видимому, является цитохром f. Недавние доказательства указывают на то, что продуцируемым сильным восстановителем может быть восстановленная форма ферредоксина (найденного в цитоплазме железосодержащего белка, который в этой системе обладает относительно большим отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом, равным  $-0,43$  В).

В настоящее время функция хлорофилла в фотосинтезе ясна: под действием света он может вызывать электронный перенос и осуществлять окислительно-восстановительные изме-

иения. Особое значение в фотосинтезе имеют два кинетических процесса — перенос энергии электронного возбуждения и перенос электронов, протекающие в пигмент-белковых комплексах. Собственно фотохимические процессы с участием электронно-возбужденных состояний заканчиваются в течение примерно первой наносекунды после поглощения кванта света. В настоящее время в экспериментах с временным разрешением можно исследовать интересные процессы на очень коротких временных интервалах. Получаемая спектроскопическая информация достаточно сложна для интерпретации, и поэтому следующий этап исследований фотосинтеза будет зависеть от выделения пигмент-белковых комплексов из хлоропластов. Удалось получить кристаллы, содержащие отдельные части фотосинтетического аппарата, что необходимо для последующего рентгеноструктурного анализа. Это вселяет надежду на получение детального описания первичного процесса в сложном молекулярном агрегате, которое позволит нам лучше понять один из наиболее важных фотохимических процессов.

#### 8.4. Зрение

У трех крупных групп животных (членистоногие, моллюски и позвоночные) возникли хорошо сформированные глаза, хотя анатомия и путь эволюционного развития зрения у них совершенно различны. Поэтому удивительна почти полная идентичность фотохимии зрительного процесса у всех трех групп животных. В каждом случае зрение связано с фотохимическим превращением пигмента, родственного витамину А (ретинолу)<sup>2</sup> (рис. 8.11). Мы в основном будем рассматривать фотохимию именно этого типа, хотя необходимо обсудить и фоторецепторные структуры глаза, поскольку они на нее влияют.

В целом анатомия глаза позвоночных, в частности система хрусталика и сетчатки, достаточно хорошо известна, чтобы описывать ее здесь. Рецепторы сетчатки содержат «палочки» и «колбочки». Первые отличаются большей чувствительностью и работают при низких интенсивностях света, в то время как вторые менее чувствительны, но обладают цветовой селективностью. С помощью электронной микроскопии структура палочек и колбочек была продемонстрирована для ряда видов животных. На рис. 8.12 приводится схематическое изображение внешних сегментов палочки и колбочки глаза американского

<sup>2</sup> Существуют два витамина А, обозначаемые как А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub>. Витамин А<sub>2</sub> имеет двойную связь между атомами углерода кольца, находящимися в положениях 3 и 4 (см. рис. 8.11). В этом разделе под витамином А подразумевается витамин А<sub>1</sub>; витамин А<sub>2</sub> может играть важную роль в зрительных процессах некоторых рыб.

протей *Necturus*. Многочисленные мембранные диски образованы направленными внутрь складками плазматических мембран. Эти мембранные диски содержат зрительные пигменты. Наблюдения на внешних сегментах палочки лягушки показали, что освещение превращает прямые цилиндры в сморщенные структуры с большим числом поперечных перетяжек, как будто мембранные диски разделились. Эффект согласуется со светоиндуцированным структурным изменением зрительного пигмента.

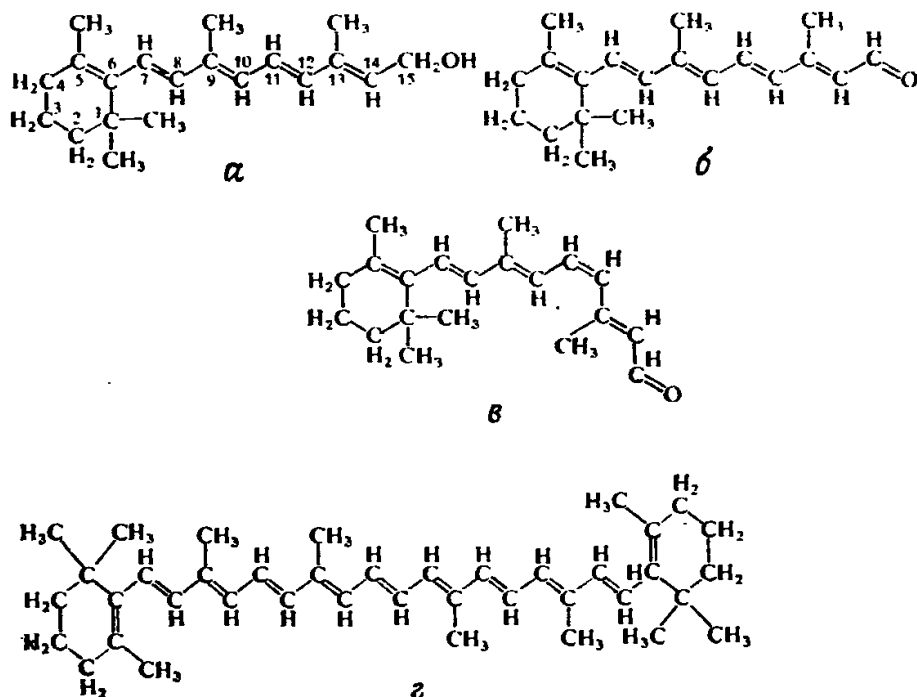


Рис. 8.11. Формулы ретинола (а), all-транс-ретиноля (б), 11-цис-ретиноля (в) и β-каротина (г).

В 1876 г. Бёльль открыл, что розовый цвет сетчатки лягушки блекнет на ярком свете. Это выцветание так называемого «зрительного пурпура» ясно демонстрирует наличие фотохимической реакции в зрении. Последующие исследования показали обратимость выцветания, если сетчатка находится *in situ*. В растворах зрительного родопсина, экстрагированного из сетчатки, начальное фотовыцветание сохраняется, но становится необратимым. В настоящее время признано, что выцветание — слишком медленный процесс, чтобы отвечать за сенсорный зрительный отклик. Оно является конечным результатом последовательности реакций, принимающих участие в нервном возбуждении. Теперь мы обратимся к рассмотрению природы зрительного пигмента и его фотохимии.

Путем химических исследований экстрактов сетчатки было показано, что зрительные пигменты представляют собой соединения, у которых хромофор каротиноидной природы прикреплен к белку. Типичный пигмент родопсин (зрительный пурпур) содержит 11-*цис*-ретиналь в качестве каротиноидного хромофора и белок опсин. Рис. 8.11 показывает родство между ретиналем, ретинолом (витамином А) и  $\beta$ -каротином. Животные синтезируют ретинол из каротиноидов растительного происхождения, а ретиналь получается в сетчатке при ферментативном окислении ретинола. Опсин является окрашенным белком, найденным исключительно в палочках (*фотопсин* обнаружен в колбочках; при связывании с ретиналем образует *иодопсин*). Опси-

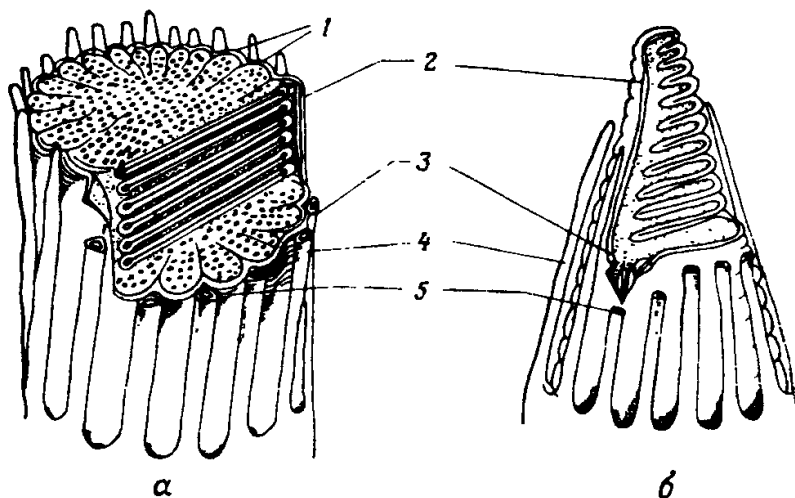
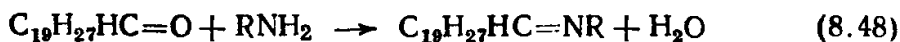


Рис. 8.12. Схематический рисунок внешних сегментов палочки (а) и колбочки (б) глаза протей *Necturus*: 1 — ламеллярные частицы; 2 — плазматическая мембрана внешнего сегмента; 3 — фибриллы ресничек; 4 — дендриты; 5 — плазматическая мембрана дендритов. (Из работы: Wald C., Brown P. K., Gibbons I. R., J. Opt. Soc. Am., 53, 20 (1963).)

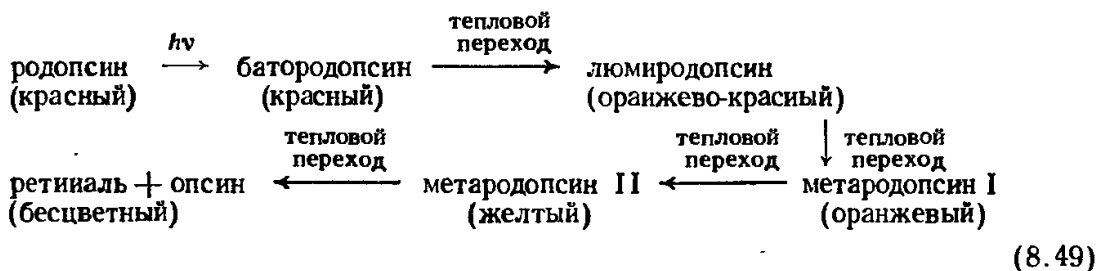
ны — это белки с молекулярной массой около 40 000. Родопсин (бычий или овечий) имеет 348 аминокислотных остатков, сгруппированных в виде семи преимущественно гидрофобных сегментов, которые проходят от одной до другой стороны фоторецепторной мембраны. Связь между белковым скелетом и ретиналем формируется при конденсации альдегида с  $\epsilon$ -группой лизинового остатка вблизи конца белковой цепи (на 296 месте в цепи или эквивалентном) с образованием шиффова основания:



которое, вероятно, протонировано. Фотофизиологические свойства родопсина зависят от комплексообразования между хромофором и белком. Во-первых, оптическое поглощение в крас-

ной области спектра ( $\lambda_{\max} \sim 500$  нм для родопсина и  $\sim 562$  нм для иодопсина) обусловлено смещенным в длинноволновую область переходом в 11-*цис*-ретинале (в этаноле  $\lambda_{\max} \sim 378$  нм). Во-вторых, наблюдаемые при освещении родопсина изменения цвета (включая выцветание, см. ниже) не регистрируются на изолированном ретинале. В-третьих, каротиноиды едва ли инициируют стимулирующие реакции нерва.

Освещение родопсина приводит к серии конформационных изменений, которые отражают появление и исчезновение различных интермедиатов различного цвета. Процессы можно описать последовательностью



На первой стадии образование батородопсина происходит за времена порядка десятков пикосекунд, а каждая последующая в  $10^2$ — $10^3$  раз медленнее предыдущей. Согласно современным представлениям, изменения обусловлены стерической невозможностью для прямого *all-транс*-ретиналя поместиться на поверхности опсина. Лишь изогнутый 11-*цис*-ретиналь «вписывается» в белок. Поглощение кванта света приводит к фотоизомеризации и тем самым к напряженным структурам, а в конце концов — к расщеплению химической связи между белком и хромофором. Переход к батородопсину влечет за собой изомеризацию ретиналя с образованием почти *all-транс*-формы, но такой, которая еще не релаксировала к самой низкоэнергетической геометрии. Более сильно релаксировавший *all-транс*-изомер появляется на стадии люмиродопсина. На каждой стадии белковый скелет перегруппировывается; заметно выраженные изменения, связанные одной или более углубленными внутрь карбоксильными группами, становятся видимыми в метародопсине I. Образование метародопсина II сопровождается депротонированием шиффова основания, а также существенными изменениями липидной структуры. Именно метародопсин II запускает следующий набор биохимических стадий, которые мы коротко рассмотрим. Изменения оптического поглощения, по-видимому, согласуются с представленной картиной. Понижение энергии возбужденного состояния вследствие взаимодействия ретиналя с опсином приводит к длинноволновому сдвигу соответствующей полосы поглощения, причем чем сильнее взаимодействие, тем сильнее сдвиг. Когда последовательно образуют-

ся все более напряженные структуры люмиродопсина и метародопсинов, сдвиг спектра становится все меньше и максимум поглощения перемещается в коротковолновую область. В случае батородопсина, который поглощает при чуть больших длинах волн, чем родопсин, его уровень основного электронного состояния может быть расположен несколько выше по энергии, чем у исходного родопсина, из-за напряженной пространственной конфигурации молекулы. Цикл завершается медленной тепловой изомеризацией *all-транс*-ретинала в *11-цис*-изомер, который спонтанно соединяется с опсином. В случае необходимости дополнительное количество ретинала образуется из витамина А.

Вовлеченные в процесс *цис-транс*-изомеризации электронные состояния не установлены достаточно определенно. Хотя при импульсном фотолизе *all-транс*-ретинала наблюдали короткоживущий спектр, согласующийся со спектрами триплетных состояний, доказательств образования триплетных состояний при изомеризации родопсина нет. Возможно, уровни  $^3(n, \pi^*)$  лежат над уровнем возбужденного состояния (вероятно, состояния  $\pi, \pi^*$ ) в протонированном шиффовом основании, но ниже, чем в свободном альдегиде, так что триплетные состояния образуются лишь в свободном ретинале. Представляется вероятным, что в фотовозбужденном ретинальном хромофоре родопсина происходит перенос положительного заряда от шиффога основания к сопряженной  $\pi$ -системе ретинала.

Цветное зрение ассоциируется скорее с колбочками, чем с палочками. Как мы уже отмечали, максимум поглощения родопсина незначительно смещен в длинноволновую область по сравнению с максимумом поглощения родопсина палочек. Чувствительность колбочек меньше, чем палочек. Спектральная чувствительность глаза, как и ожидалось, сдвигается в сторону больших длин волн при переходе от тусклого к яркому свету. Позвоночные воспринимают цвет посредством системы цветного зрения, опирающейся на три основных цвета. Должны участвовать три различных пигмента колбочек, поглощающие в синей, зеленой и красной областях спектра. Хотя микроспектроскопия показывает наличие ряда пигментов, выделить их не удается. Вероятно, пигменты очень сходны с родопсином палочек. Один подход к изучению структуры белков связан с исследованием кодирующих их ДНК и определенном таким способом их аминокислотных последовательностей. Заряженные аминокислоты, расположенные вблизи  $\pi$ -системы ретинала, изменяют энергии основного и возбужденного электронных состояний, а установленные структуры пигментов колбочек не противоречат модели, согласно которой спектр поглощения ретинала испытывает спектральные сдвиги при взаимодействии хромофора с соседними заряженными аминокислотами. Каждая кол-

бочка обладает лишь одним пигментом и поэтому имеет определенный спектральный отклик. Сигналы от колбочек должны использоваться по отдельности или попарно, чтобы позволить головному мозгу интерпретировать цветное изображение.

Теперь мы обратимся к краткому рассмотрению того, как описанные фотохимические изменения превращаются в электрический импульс, который стимулирует мозг. Существуют доказательства, что одиночный квант света может вызвать раздражение палочки сетчатки. Однако поглощение одного кванта еще не создает эффекта зрения. Для этого требуется попадание нескольких квантов (согласно разумной оценке, от двух до шести квантов) в одну и ту же палочку в течение относительно короткого временного промежутка. Но даже в этом случае процесс весьма эффективен, а энергия конечной реакции существенно превосходит энергию, поглощенную зрительным пигментом. Поглощение света инициирует цепь реакций, черпающих энергию из метаболизма. Тем самым зрительное возбуждение является результатом «усиления» светового сигнала, попадающего в сетчатку. Фоторецептор служит биологическим эквивалентом фотоумножителя, который преобразует кванты света в электрический сигнал с большим усилением и низким шумом (см. гл. 7). И фоторецептор, и фотоумножитель достигают большого коэффициента усиления с помощью каскада стадий усиления. Зрительные пигменты представляют собой интегральные мембранные белки, которые находятся в плазме и мембранах дисков внешнего сегмента фоторецептора. Фотоизомеризация ретиналя вызывает серию конформационных изменений в связанном с ним белке и тем самым образует или раскрывает ферментативный активный центр. Следует каскад ферментативных реакций, которые в конце концов дают нервный импульс. Электрический ответ начинается с кратковременной гиперполяризации, вызванной закрытием нескольких сотен натриевых каналов в плазматической мембране. Таким способом молекулы-посредники (мессенджеры) передают информацию от диска рецептора к мембране плазмы. Вероятным кандидатом на роль мессенджера является богатый энергией циклический фосфат цГМФ (гуанозин-3',5'-цикломонофосфат), возможно, в сочетании с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Было показано, что катионная проводимость плазматических мембран палочек и колбочек прямо контролируется цГМФ. Таким образом светоиндуцированные структурные изменения диска активируют механизм преобразования, который сам генерирует потенциал, распространяющийся по плазматической мембране. В настоящее время детали механизмов преобразования и усиления продолжают исследоваться. Была предложена схема, основной упор в которой делается на центральную роль фосфодиэстеразы в процессе контроля за кон-

центрацией цГМФ. Согласно этой схеме, метародопсин II способен взаимодействовать с белком, трансдуцином, и вызывать быстрый обмен связанного с трансдуцином ГДФ на ГТФ (ГДФ и ГТФ — это аналоги АДФ и АТФ, обсуждавшихся в предыдущем разделе). Каждая фотоактивированная молекула родопсина может активировать несколько сотен молекул трансдуцина. Возможно, это и есть первая стадия процесса усиления сигнала. Комплекс ГТФ-трансдуцин является активатором фосфодиэстеразы, которая контролирует концентрации цГМФ и тем самым электрическую активность. Одна активированная молекула фосфодиэстеразы способна гидролизовать приблизительно 1000 молекул цГМФ в секунду, создавая вторую стадию процесса усиления сигнала.

Зрительные изображения можно регистрировать фотохимическими методами. Наше изучение способов использования фотохимии для этих целей начнется в следующем разделе с обсуждения формирования изображений.

### 8.5. Фотоизображение

Получение более или менее постоянной записи света и тени с помощью фотографии представляет наиболее хорошо известный из прикладных фотохимических процессов. Фотография относится к одному из методов получения *фотоизображения*, в котором для записи и копирования изобразительной информации используются кванты света. Помимо фотографии другие широко распространенные приложения фотоизображения включают копирование деловых бумаг (ксерокопию) и изготовление различных видов печатных форм. Если рисующий свет изменяет свойства (например, растворимость) материала, используемого для защиты некоторой подложки, то последующей обработкой можно перенести изображение на первоначально защищенную шаблоном поверхность. Такие материалы называются *фоторезистами*. Они чрезвычайно важны в производстве печатных форм, интегральных схем и печатных плат для электронной промышленности, в изготовлении мелких компонентов типа сеток электрических бритв, пластин затворов фотоаппаратов и многих других изделий. В настоящее время большое внимание привлечено к получению изображения с целью создания полностью оптических запоминающих устройств, отличающихся от магнитных тем, что запись и считывание информации осуществляются электромагнитным излучением видимой части спектра. Хорошо развиваются сейчас приложения оптического считывания к видео- и аудиотехнологиям («компакт-диски»), а также в области оптического считывания — записи в запоминающих устройствах для компьютеров.

Процесс получения фотоизображения может быть разбит на три стадии — захват, перенос и считывание. Эти стадии иллюстрируются рис. 8.13 для типичной системы получения изображения. Там же указано несколько конечных продуктов. Процессом захвата в данном примере служит фотополимеризация. Описание этой важной технологии откладывается до разд. 8.8.1. В общем случае захват изображения представляет фотохимиче-

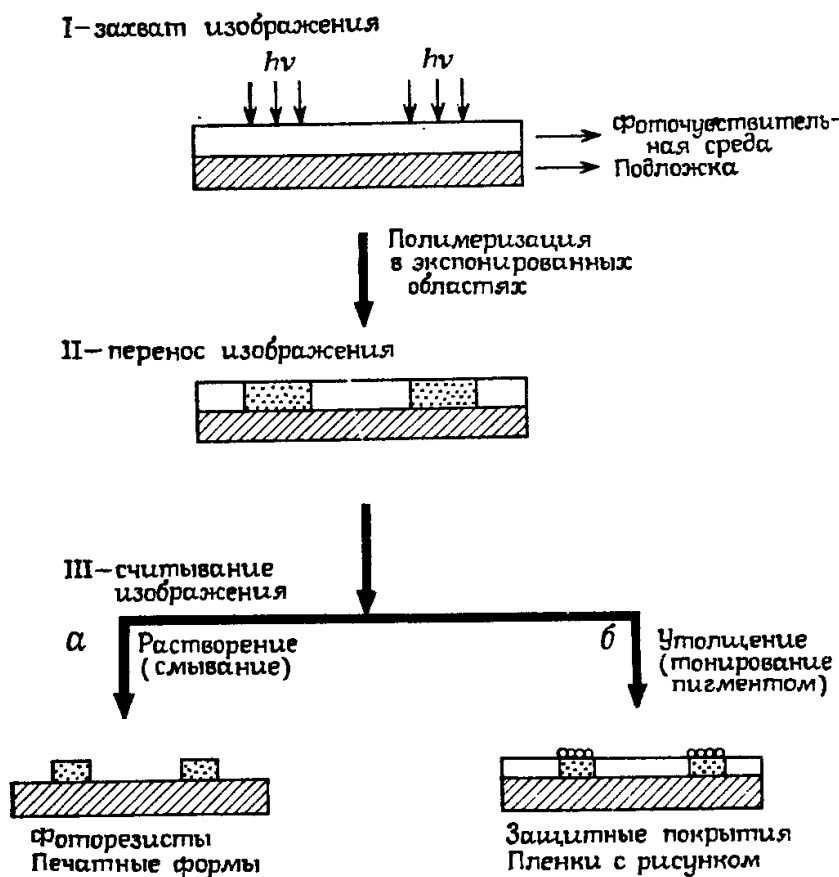


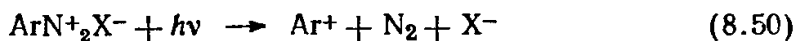
Рис. 8.13. Основные этапы получения фотоизображения. (Из работы: Eaton D. C., Dye sensitized polymerization, Adv. Photochem., 13, 427 (1986).)

скую стадию, а перенос изображения соответствует последующим термическим реакциям. Считывание изображения требует проявления перенесенного изображения и перевода его в такую форму, которая физически отличает его от неэкспонированного фона. Эта стадия может включать изменение таких оптических свойств, как прозрачность, рассеяние, показатель преломления; увеличение или уменьшение растворимости; изменение смачиваемости, липкости, адгезии и т. д. Для иллюстрации громадного числа существующих приложений должно быть достаточно нескольких примеров разработки конечного продукта. Оптичес-

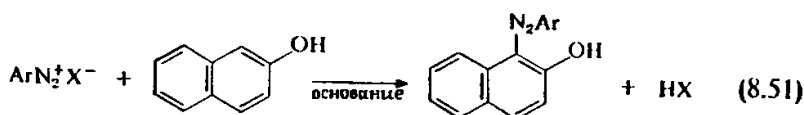
кие изменения образуют основу обычной фотографии; изменения растворимости могут быть использованы для создания объемных рельефных шаблонов для печатных плат или трехмерных топографических карт; изменения смачиваемости используются для производства литографических печатных форм, а повышенная липкость может использоваться для захвата пигментов при получении окрашенных тонированных изображений в полиграфии.

Наиболее широко распространенная форма фотографического процесса (как для черно-белой, так и для цветной фотографии) основана на использовании галогенида серебра в качестве фоточувствительного материала. Принципы такого процесса будут объяснены в следующем разделе. Однако в качестве введения к последующим нескольким разделам мы рассмотрим несколько «нетрадиционных» систем, чтобы проиллюстрировать некоторые общие свойства, изложенные в последнем абзаце. Побуждения к использованию систем без галогенидов серебра связаны с нехваткой и высокой стоимостью соединений серебра, непрерывно увеличивающейся потребностью в сухом процессе и желаемостью прямого и быстрого доступа к записанной информации. Кроме того, фотография на основе галогенидов серебра зависит от образования серебряных частиц, поэтому конечное разрушение ограничивается величиной размера зерен. Некоторые нетрадиционные системы дают изображение, изменяя отдельные молекулы так, что потенциальное разрушение оказывается существенно выше, хотя это достигается обычно за счет значительно сниженной чувствительности к свету.

Все последующие примеры основаны на фоторазложении арилдиазониевых солей,  $\text{ArN}_2^+\text{X}^-$ . Ультрафиолетовое излучение вызывает фоторазложение этих солей из возбужденных синглетных состояний:



Применяя спектральную фотосенсибилизацию с помощью красителей (см. разд. 8.6), можно обеспечить разложение под действием видимого света. В процессе *диазонового* типа диазониевая соль присутствует в покрытии на какой-либо подложке (обычно на бумаге). В тех частях материала, которые экспонируются светом, соль разлагается. Если затем чувствительный материал «проявляется» фенольным или аминным проявителем, то может образовываться азокраситель по реакции



только в тех зонах, которые не были экспонированы. Таким образом получается позитивное изображение, цвет которого зависит от выбора проявителя.

Другая система получения изображения, основанная на физическом процессе проявления, связана с выделением азота в реакции (8.50). Диазониевая соль растворяется в термопластическом слое, который нагревается после световой экспозиции. Захваченный в объеме слоя азот под действием тепла расширяется и образует в размягченном пластике маленькие пузырьки размером около 1 мкм. Получающиеся «частицы» эффективно рассеивают свет, так что экспонированные области выглядят непрозрачными в проходящем свете. Следовательно, этот *везикулярный* процесс дает негативное изображение.

На диазониевых солях основаны и некоторые процессы, дающие *рельефное* изображение. Например, фоторазложение соли, содержащейся в растворимом полимере, может быть проведено для уменьшения растворимости экспонированных областей. Последующая обработка растворителем приводит к растворению преимущественно неэкспонированных областей и оставляет негативное рельефное изображение, которое обычно может быть использовано при печати.

Установив принципы образования изображения, мы обратимся теперь к некоторым дальнейшим важным практическим реализациям этого процесса, начиная с фотографии на основе галогенидов серебра.

## 8.6. Фотография

В фотографии на основе галогенидов серебра суспензия микрористаллических зерен галогенида серебра в желатине наносится на подходящую подложку (пленку, стеклянную пластинку, бумагу и т. п.), образуя светочувствительную «эмульсию». Освещение в течение некоторого времени вызывает потемнение эмульсии (*эффект отпечатка*) — результат появления металлического серебра, как это ясно показывают порошковые рентгенограммы. Существенно более короткие экспозиции вызывают так называемое *скрытое изображение* в зернах галогенида серебра. Скрытое изображение может быть переведено в видимое отложением серебра с помощью «проявителя», представляющего собой подходящий восстанавливающий состав. С термодинамической точки зрения все проявители фактически являются восстановителями по отношению к галогенидам серебра, а наличие скрытого изображения, по-видимому, приводит к увеличению скорости восстановления металлического серебра, а не к изменению предельной восстановительной способности эмульсии. Продолжительное проявление неэкспонированной эмуль-

сии в конце концов приводит к потемнению («вуаль»). Поэтому выявление различий между освещенными и неосвещенными участками зависит от разницы скоростей восстановления серебра в этих двух областях<sup>3</sup>.

Несколько экспериментов дало прямые доказательства, что скрытое изображение представляет собой металлическое серебро в галогенидных зернах, но во много раз меньших концентрациях, чем в отпечатанном виде. С помощью методики, способной регистрировать изменения оптической плотности порядка  $10^{-6}$ , можно обнаружить оптическое поглощение за счет появления серебра в областях скрытого изображения даже на пороге предельно малых экспозиций. Существует также заметное сходство влияния окружающих факторов (например, электрических полей или кристаллических дефектов; см. ниже) на локализацию отпечатавшихся серебряных частиц и центров проявления. Поэтому наше обсуждение первичных фотохимических процессов будет касаться преимущественно образования серебра в результате экспонирования и последующего проявления. При этом предполагается, что процессы образования скрытого изображения фотохимически идентичны упомянутым процессам, но дают во много раз меньшее количество металлического серебра. Однако есть и различия. Важным свойством процесса образования скрытого изображения является падение чувствительности эмульсии при очень низких интенсивностях света (нарушение закона обратной пропорциональности чувствительности и экспозиции), которое свидетельствует о существовании многоквантового процесса. Доказано, что обычно одиночный атом серебра в галогенидной решетке нестабилен, его время жизни составляет лишь несколько секунд. Для получения стабильной системы требуются по крайней мере два атома, если только нет заранее введенного стабилизирующего центра.

Наличие атомов металлического серебра в скрытом изображении, по-видимому, понижает энергию активации реакции восстановления при проявлении и тем самым увеличивает скорость реакции. Процесс проявления, начавшийся в одной точке на зерне, протекает с тем большей скоростью, чем больше серебра образовалось, пока не охватит все зерно. Эта автокаталитическая активность серебра хорошо доказана: нанесение путем испарения тонкого слоя металлического серебра (около  $10^{15}$  атомов на  $1 \text{ см}^2$ ) на поверхность галогенида серебра делает поверхность способной к проявлению.

---

<sup>3</sup> В обычной практике проявленное изображение, передаваемое сочетанием экспонированных на свету и неэкспонированных областей, сохраняется постоянно путем его «фиксирования»: неэкспонированные (и соответственно неизменные) зерна галогенида серебра растворяются в растворе тиосульфата натрия сразу после проявления.

Галогениды серебра обладают эффектом фотопроводимости. Считается, что освещение галогенида серебра перебрасывает фотоэлектроны из валентной зоны в зону проводимости галогенида (см. разд. 8.9.2). Механизм образования свободного серебра в этом случае включает миграцию фотоэлектронов и внедренных ионов серебра в избранные точки на зерне, а затем появление свободных атомов серебра в результате соединения ионов и электронов. Образовавшиеся таким образом свободные атомы серебра действуют как эффективные ловушки возникающих впоследствии фотоэлектронов, и новые ионы серебра превращаются в нейтральные атомы *вблизи того места*, где появился первый атом. Поэтому крупницы серебра растут в отдельных исходных точках. Остающиеся после отрыва электронов положительно заряженные «дырки» могут обладать некоторой подвижностью и диффундировать к поверхности галогенидосеребряных зерен, выделяя свободный галоген. На рис. 8.14 показан механизм образования изображения, базирующийся на представлениях Гёрни и Мотта. Альтернативная схема, предложенная Митчеллом, предполагает первоначальный захват электрона ионом  $Ag^+$  с последующей адсорбцией  $Ag^+$  на растущей крупнице серебра для захвата возникающих позже электронов. В обоих случаях основные процессы аналогичны. Стадии до образования крупницы из двух атомов обратимы, что согласуется с экспериментальным фактом стабильности скрытого изображения лишь при формировании агрегатов из более чем двух атомов (см. выше).

Гипотетический механизм Гёрни — Мотта (или Митчелла) экспериментально хорошо подтвержден. Фотопроводимость галогенидов серебра, которые *предварительно освещались до почернения*, оказывается меньше, чем у неэкспонированных. Это указывает на эффективный захват электронов частицами коллоидного серебра (или физическими дефектами, вносимыми в решетку при образовании частиц). Участие заряженных частиц в формировании изображения показано в эксперименте, в котором кристалл хлорида серебра помещался между двумя электродами и освещался через полупрозрачное токопроводящее окно в одном электроде. Образец облучался в области максимума спектра поглощения. В отсутствие приложенного электрического поля место формирования изображения ограничивалось областью вблизи поверхности кристалла. Однако в случае приложения сильного электрического поля<sup>4</sup> и при освещении через отрицательный электрод фотоэлектроны смеща-

<sup>4</sup> В реальном эксперименте для предотвращения значительного электролиза хлорида серебра на образец подавались световые вспышки и импульсы электрического поля.

лись внутрь кристалла; туда же смещалась область почернения. Это указывает на выделение фотолитического серебра в местах захвата фотоэлектронов. Затем аналогичные эффекты были обнаружены в микрокристаллах эмульсии бромида серебра под действием слабо поглощаемого света. Электронно-мик-

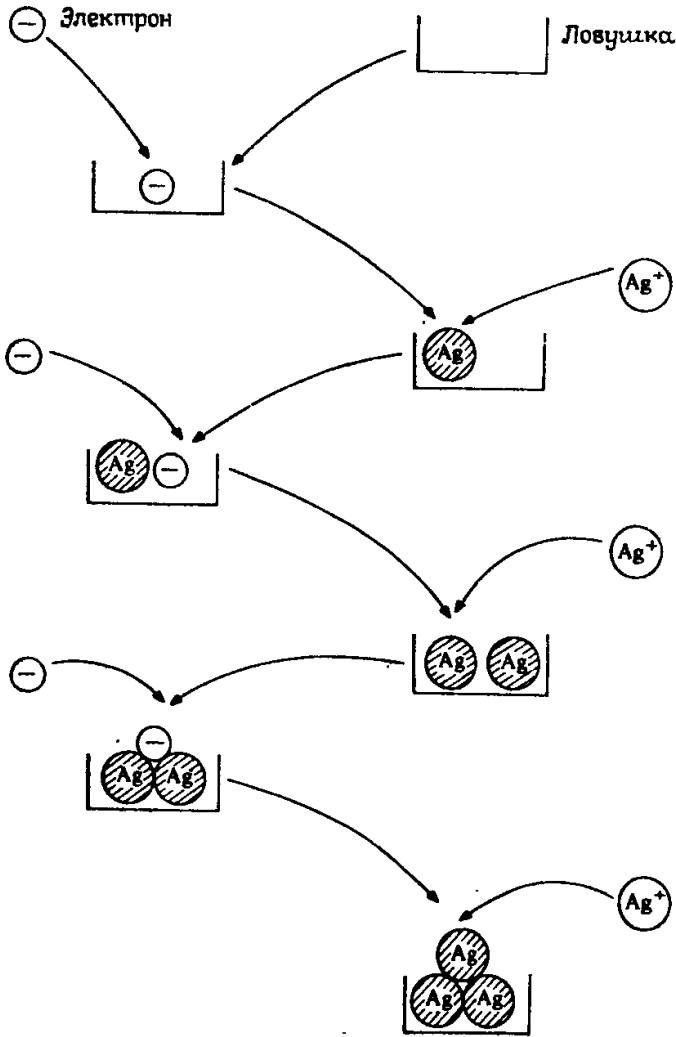


Рис. 8.14. Схема формирования серебряного изображения, основанная на концентрационном принципе Гёрни—Мотта. В альтернативной схеме Митчелла первой стадией является захват электрона ионом  $Ag^+$ ; образующийся нейтральный атом Ag адсорбирует второй ион  $Ag^+$  и т. д.

роскопическое изучение показало, что в отсутствие приложенного поля крупинцы серебра выделяются равномерно по всему микрокристаллу. Если же налагалось электрическое поле, то почти все крупинцы серебра концентрировались вблизи положительно заряженной стороны зерна. Более того, высокая концентрация атомарного брома отмечалась на отрицательно заря-

женной стороне зерна, демонстрируя дрейф «дырок» по зерну и подтверждая механизм фотовыделения галогена.

Для фотохимического изменения необходимо удаление галогена. До тех пор пока дырки будут диффундировать к поверхности частицы и выделять галоген, они рекомбинируют с электронами, и никакого свободного серебра не образуется. Исследование распределения серебра в облученных кристаллах галогенида серебра показало, что оно концентрируется в приповерхностном слое толщиной не более нескольких микрон. Далее, квантовый выход фоторазрушения в крупных кристаллах бромида серебра мал при экспозиции слабо поглощаемым светом (например,  $\phi \sim 0,02$  при  $\lambda = 436$  нм), но возрастает почти до единицы в коротковолновой области спектра, когда весь свет поглощается около поверхности. Было показано, что под действием слабо поглощаемого света весь выделяющийся бром происходит из поверхностного слоя толщиной порядка 0,3 мкм, причем квантовый выход в этой поверхностной области достаточно высок.

Реальный кристалл или зерно галогенида серебра может иметь химические примеси и физические дефекты. В случае эмульсий в фотохимических процессах может участвовать также желатин.

Роль химических примесей ясно показана в экспериментах на галогенидах серебра с замещающими ионами меди. Квантовый выход образования серебра был близок к единице даже в центре кристалла, а число атомов серебра, образующихся при насыщающем освещении, равно числу исходно имевшихся ионов меди. Спектры ЭПР показывают образование ионов меди одновременно с образованием атомов серебра. Примесные ионы меди, по-видимому, действуют как ловушки для дырок в объеме кристалла. Эта интерпретация подтверждается данными импульсного фотолиза. Фотоиндуцированное почернение наблюдали как в чистых кристаллах галогенидов серебра, так и в кристаллах с примесью меди, причем с одинаковым нарастанием. Но почернение в чистых кристаллах исчезало за несколько миллисекунд, а в кристаллах галогенидов серебра с примесью оно было устойчивым.

Протяженные дефекты кристаллов выполняют две функции при формировании фотографического изображения. Во-первых, они создают заряженные центры, которые действуют как ловушки электронов и дырок. Во-вторых, они образуют узлы, из которых легко генерируются внедренные ионы серебра. Вероятно, основные точки выделения серебра в объеме зерна галогенида находятся на внутренних дефектах — ступеньках на краю линий дислокации, границах зерен, сдвоенных плоскостях (хотя на поверхности, которая сама может рассматриваться

как дефект, нет недостатка в ловушках электронов, и дополнительные дефекты не нужны). Время жизни фотоэлектронов увеличивается примерно с 1 до 10 мкс путем отжига физических дефектов. И снова появление плоскостей скольжения в результате механической деформации приводит к преимущественному почернению деформированных участков. Микроскопическое изучение отпечатанного серебра показывает эффективное «обрамление» серебром дислокаций и мозаичных границ, особенно после проявления скрытого изображения.

Давно известно, что желатины, содержащие лабильную серу или восстановительные группы, увеличивают чувствительность фотоэмульсий. В современной промышленной технологии в инертные желатины добавляются сенсibilизаторы. Характер действия химических сенсibilизаторов до сих пор не установлен, хотя кажется очевидным образование сульфида серебра в содержащих серу эмульсиях. Сульфид может действовать в узлах формирования изображения, либо обеспечивая большую глубину электронных ловушек, либо увеличивая стабильность на ранних стадиях формирования изображения. Сульфид серебра может также понижать рекомбинацию электронов и дырок и удалять бром, так как он может захватывать дырки и бром.

Спектральную сенсibilизацию эмульсий галогенидов серебра можно достичь с помощью адсорбции подходящих красителей на зерна галогенидов. Такая сенсibilизация важна потому, что позволяет формирование изображения под действием излучения с большими длинами волн, чем эффективные для несенсibilизированных эмульсий (выше сине-зеленой границы, которая в случае эмульсии на основе иодида серебра находится примерно при 490 нм). Кроме того, она дает превосходный пример реакции, сенсibilизируемой переносом энергии или электронов. Действительно, спектральная сенсibilизация фотоэмульсий, по-видимому, была первым осознанным случаем фотосенсibilизации (1873 г.).

Возможно, наиболее важным классом сенсibilизирующих красителей являются цианиновые красители, содержащие гетеро- или ароматические циклы, соединенные полиметиновой цепью  $=\text{CH}(\text{—CH}=\text{CH})_n$ ,  $\pi$ -электроны которых принимают участие в спектральных переходах, ведущих к сенсibilизации. Для этих красителей характерна сильная адсорбция на зернах галогенидов серебра. Выход флуоресценции адсорбированных красителей значительно ниже, чем в их растворах. Выход флуоресценции также мал. Уменьшение флуоресценции, по-видимому, не является следствием роста скорости перехода  $\text{ISC } S_1 \rightsquigarrow T_1$ , усиленного эффектом тяжелого атома (ср. со с. 107). Скорее результаты предполагают тушение флуоресценции за

счет переноса возбуждения с уровня  $S_1$  красителя на галогенид серебра. Близкое соответствие между спектрами поглощения красителей и спектральной чувствительностью сенсibilизированных эмульсий ясно указывает на то, что перенос возбуждения также отвечает за сенсibilизацию фотографического процесса.

Когда краситель поглощает свет, в кристалле галогенида серебра, по-видимому, появляются электроны проводимости точно так же, как при поглощении света самим галогенидом.

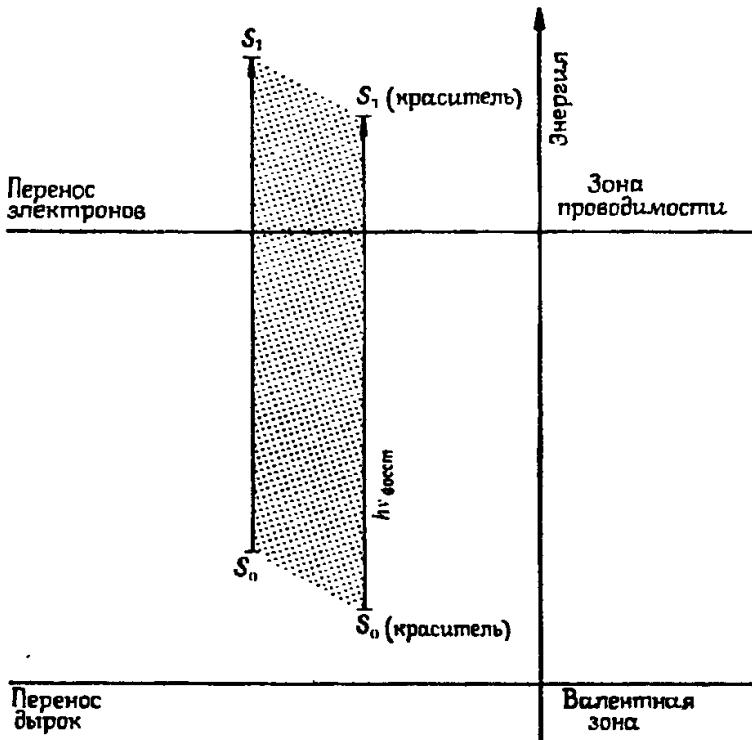


Рис. 8.15. Схематическое представление основного и первого возбужденного синглетных уровней одного класса красителей, применяемых для сенсibilизации. Энергетические уровни красителя показаны относительно верха валентной зоны и дна зоны проводимости галогенида серебра.

серебра. Фотопроводимость тонких окрашенных кристаллов галогенида серебра наблюдается на длинах волн поглощения красителя, где неокрашенные кристаллы не реагируют. Сенсibilизация могла бы быть следствием переноса от красителя к галогениду либо электрона, либо энергии возбуждения. Высокая эффективность сенсibilизации большинством красителей указывает на процесс переноса электрона в качестве доминирующего механизма по крайней мере для эффективных в этом отношении красителей. На рис. 8.15 этот процесс показан схематически. Длинноволновая граница несенсibilизированного

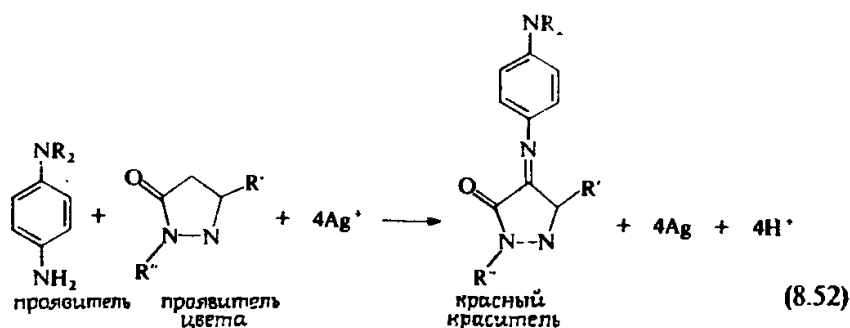
процесса (около 490 нм, что эквивалентно 247 кДж/моль), вероятно, соответствует минимальному энергетическому зазору между валентной зоной и зоной проводимости. Однако сенсibilизированное красителем формирование изображения может быть получено на длинах волн до 1300 нм (101 кДж/моль), на которых для возбуждения электрона в галогениде энергии недостаточно. Богатые энергией поверхностные узлы и возмущения, вносимые близлежащими ионами галогенида серебра, играют важную роль, поскольку они определяют относительную энергию положения уровня  $S_0$  красителя над верхним краем валентной зоны галогенида серебра. Показанный на рисунке энергетический диапазон отражает статистическое распределение. На энергетические уровни красителя налагается ограничение, так как уровень  $S_1$  должен лежать чуть выше дна зоны проводимости или достаточно близко к зоне, чтобы перенос электрона мог происходить за счет тепловой энергии.

Хотя для сенсibilизации формирования скрытого изображения регенерация молекул красителя не обязательна, фактически она наблюдается при получении проявленного изображения, и любой предлагаемый механизм сенсibilизации должен объяснять регенерацию красителя. Образующаяся на молекуле красителя «дырка» должна быть нейтрализована. Перенос электрона из валентной зоны упорядоченной решетки должен требовать энергии активации, *по крайней мере* равной величине зазора между верхом валентной зоны и уровнем  $S_0$  красителя. Этот процесс был бы невозможен при комнатной температуре для красителей, обеспечивающих длинноволновую сенсibilизацию. Поэтому весьма вероятно, что процесс регенерации включает поступление электрона от богатой энергией поверхностной оболочки галогенид-иона.

Температурная зависимость процесса переноса возбуждения может быть измерена путем экспонирования эмульсии при пониженной температуре и последующего проявления в нормальных условиях. При понижении температуры наблюдается падение чувствительности, которое должно быть приписано уменьшению эффективности переноса электронов. Теория переноса электронов Маркуса — Левича во многих случаях удовлетворительно предсказывает наблюдаемые изменения чувствительности в зависимости от температуры.

Другое использование красителей в галогенидосеребряной фотографии связано с получением цветных изображений. Для этого используются значительно большие количества красителя, чем для сенсibilизации, и краситель участвует в формировании конечного изображения. Для получения полного диапазона видимых цветов применяется трехцветный процесс. Используются три эмульсионных слоя, каждый из которых сенсibilизи-

зирован на разную спектральную область (синюю, зеленую и красную) и обладает, если нужно, встроенными фильтрующими красителями. Экспонирование цветного объекта приводит к формированию на каждом слое различных скрытых (в серебре) изображений. Хотя проявление включает восстановление серебра как и в черно-белой фотографии, в цветной фотографии происходит представляющее интерес последующее окисление проявителя. Окисленный проявитель реагирует с «проявителем цвета», часто вводимым прямо в состав эмульсионного слоя, для получения рисующего красителя. Типичная система включает производное бензол-1,4-диамина в качестве проявителя, а образование красного изображения становится ясным из реакции



Отметим, что, поскольку формирование серебряного изображения есть негативный процесс (темные области получаются при световом экспонировании), необходимо также подготовить «негативные» или дополнительные цвета, которые появятся после проявления. Красное изображение получается согласно реакции (8.52) в результате экспонирования зеленым светом. Аналогично цианиновый голубой краситель получается под действием красного света, а желтый — под действием синего. Затем второй негативный цветной процесс (печать на бумаге) дает позитивное воспроизведение исходного объекта с правильной цветопередачей.

### 8.7. Фотохромизм

Галогенидосеребряная фотография создает фактически постоянный оптический эффект с помощью необратимого фотохимического процесса. Получение обратимого фотоиндуцированного цветного изменения носит название *фотохромизма*. В фотохромных системах освещение резко изменяет спектр поглощения, но, когда источник освещения убирается, система возвращается к своему исходному состоянию. В некоторых случаях обращение может получаться под действием света другой длины волны. Видимый эффект часто сводится к появлению цвета

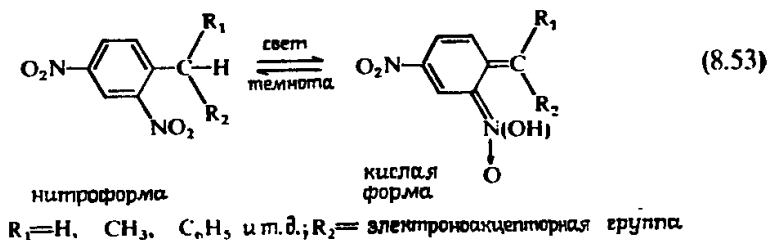
у первоначально бесцветного материала, хотя также известны изменения цвета (например, от красного к зеленому).

Предложен ряд применений фотохромных материалов, часть из которых внедрена в коммерческую практику. Хорошо известны фотохромные солнечные очки и очки с затемненными стеклами. Для иллюминаторов в авиации используются пластиковые стекла, содержащие фотохромный краситель, который темнеет на ярком солнечном свете, но при менее интенсивном освещении становится прозрачнее. Возможны различные типы запоминающих устройств, включая хранение изображения подобно фотографии. Можно достигнуть очень высокого разрешения, а немедленное появление изображения после экспозиции, не требующее дальнейшей обработки, является потенциально большим преимуществом по сравнению с другими процессами. Менее серьезное применение фотохромизм находит в производстве игрушечных кукол, которые могут «загорать». При этом применяется фотохромный краситель, дающий коричневатую окраску при солнечном освещении.

Основная сложность при использовании материалов, содержащих фотохромные добавки, — быстрая «усталость», проявляющаяся большинством известных фотохромных веществ. Многие описанные фотохромные системы в действительности способны совершить обратимые переходы лишь ограниченное число раз. Основанный на изомеризации фотохромизм (см. ниже) наиболее перспективен с точки зрения усталостных характеристик, поскольку в альтернативных системах, которые основаны на расщеплении химических связей, крайне малая потеря обратимости вскоре приводит к химическому разрушению за счет побочных реакций.

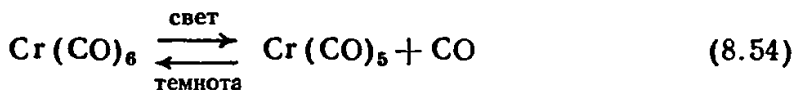
Основными механизмами, ответственными за фотохромное поведение, являются изомеризация, диссоциация и перенос заряда или окислительно-восстановительные реакции. Известно много сотен определенных фотохромных веществ, но для иллюстрации появления фотохромизма будет достаточно нескольких примеров.

Фотохромная изомеризация характерна для многих ароматических нитросоединений. Считается, что процесс включает фотоизомеризацию из бесцветной нитроформы в окрашенную кислотную форму:



(Кислая форма должна подвергаться некоторой диссоциации, поскольку является сильной кислотой.)

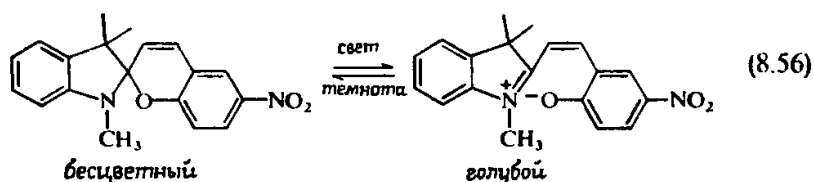
Облучение гексакарбонила хрома в пластмассовой матрице (~0,1% Cr(CO)<sub>6</sub>) вызывает появление глубокого желтого цвета в результате фотодиссоциации гексакарбонила. Выделяющийся внутри пластмассы СО никуда не может уйти, поэтому примерно за 4 ч при комнатной температуре происходит рекомбинация:



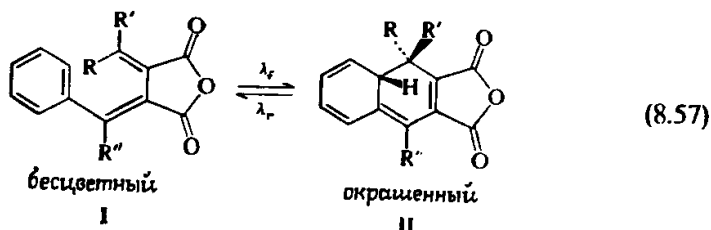
Известны органические и неорганические фотохромные системы с переносом заряда или окислительно-восстановительными превращениями. Типичная обратимая фотохимическая окислительно-восстановительная реакция происходит в смеси иодида ртути и иодида серебра:



Гетеролитическое расщепление связи отвечает за фотохромизм большого числа производных спиропирана:



Ряд производных класса соединений, известных как фулгиды, имеет особенно интересный тип фотохромизма. Прямая фотохромная реакция, которая индуцируется светом с длиной волны  $\lambda_f$ , может быть обращена светом с другой длиной волны  $\lambda_r$ , как это показано ниже:



Подбирая подходящие заместители, форму I можно сделать нечувствительной к  $\lambda_r$ , форму II — нечувствительной к  $\lambda_f$ , а также сделать обе формы термически стабильными. В этом случае создается оптическая информационная запоминающая

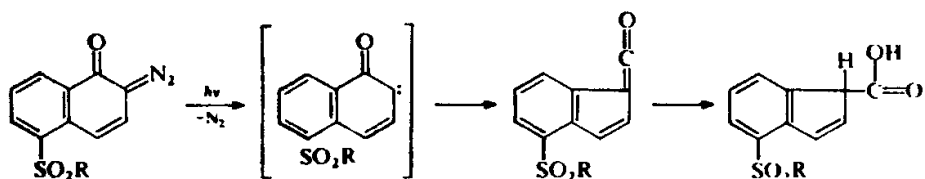
система, позволяющая изменять хранимые данные, так как свет одной длины волны может использоваться для записи информации, а свет другой длины волны — для стирания ее. Такая система будет оптическим аналогом магнитных лент и дисков, широко используемых в настоящее время. Но ее преимуществом будет чрезвычайно возрастающая плотность хранения данных и скорость доступа при считывании.

## 8.8. Фотохимия полимеров

### 8.8.1. Фотополимеризация: проявление изображения

Большое число применений фоторезистов кратко описано в разд. 8.5. Одно из важнейших приложений они находят в производстве электронных интегральных схем, где резисты используются для обозначения участков нанесения покрытия на кремниевой подложке, на которых в последующем образуются сопротивления, конденсаторы, диоды и транзисторы готовой схемы, а также металлические проводники, соединяющие между собой элементы, изолирующие и пассивирующие слои. В процессе производства сложной схемы может быть несколько десятков стадий переноса изображения, травления, легирования или других операций. Каждая стадия должна выполняться в пространстве с точностью не хуже сотен нанометров. Для получения необходимой точности используются фотографические методы, хотя УФ-излучение может быть дополнено более коротковолновыми рентгеновскими лучами, пучками электронов или ионов в случае необходимости размещения большого числа компонентов в малом пространстве. Применяемые в настоящее время фоторезисты в основном построены на полимерных системах. Те, которые используются в полупроводниковой промышленности, представляют собой улучшенные варианты фоторезистов для приготовления фотопластинок. В этом разделе будут описаны три типичные системы фоторезистов.

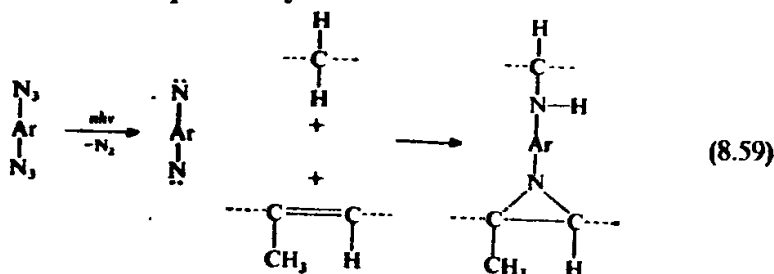
Резисты, у которых при обработке удаляются области, подвергнутые световому воздействию, известны как *позитивно работающие*, потому что у них остаются области под защитным покрытием, ослабляющим действие света. Позитивный фоторезист должен состоять из образующей пленку фенолоформальдегидной смолы, смешанной с нафтохинон-диазидным соединением, являющимся фоточувствительным компонентом. Отщепление азота, сопровождаемое перегруппировкой кольца и реакцией со следовыми количествами воды, присутствующей в атмосфере или самой пленке, приводит к образованию инденкарбонной кислоты:



(8.58)

Сама смола обладает слабокислыми свойствами и растворима в щелочных растворах, но сенсибилизатор исходно нерастворим в воде и защищает пленку. Однако инденкарбоновая кислота, образующаяся при облучении, будет растворяться в щелочном проявителе, поэтому вся освещенная пленка будет растворена, а нерастворенной останется пленка на неэкспонированных участках. Два важных *негативно работающих* фоторезиста зависят от *фотополимеризации*, а не от изменения растворимости полимера, как описано в последнем абзаце. Фотополимеризацию можно классифицировать в зависимости от того, требует ли каждое увеличение относительной молекулярной массы своей собственной фотохимической стадии активации или большое число стадий термической полимеризации происходит после поглощения кванта света.

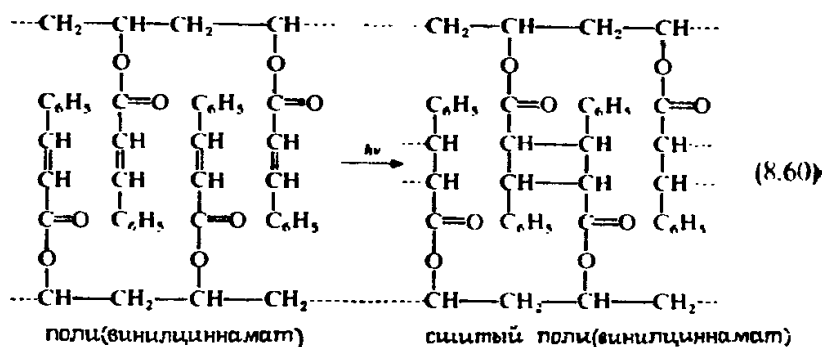
*Фотоиницированная полимеризация* попадает во вторую категорию и будет обсуждена в разд. 8.8.2. *Фотосшивки* попадают в первую категорию и включают образование сшивок между существовавшими ранее полимерными цепями. Поскольку сшитые полимеры обычно нерастворимы в любых растворителях, фотосшивки, очевидно, должны создавать основу для фоторезистивной системы. При этом после обработки растворителем материал пленки будет оставаться на освещенных участках, т. е. резист будет работать *негативно*. В одном широко распространенном *негативном фоторезисте* используется полиизопрен, который может быть природным или синтетическим каучуком. Предварительно контролируемая циклизация полимера улучшает его способность образовывать пленки, но он продолжает сохранять метиленовые группы и некоторую ненасыщенность. Ароматический диазид, т. е. 2,6-ди-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон, смешан с полимером в качестве фотосенсибилизатора. При облучении сенсибилизатор дает нитрен, который может реагировать с полимером двумя способами:



(8.59)

и образовывать шивки между молекулами полимера.

Другая важная фотосшиваемая система включает фотоциклоприсоединение дополнительных групп эфира коричной кислоты, встроенных в полимерную цепь. Например, при освещении полимера винилового эфира коричной кислоты циннамоиловые группы реагируют с образованием сшитой структуры:



которая нерастворима в растворителях. Димеризация может происходить или из синглетного, или из триплетного возбужденных состояний хромофора эфира коричной кислоты. Димеризуется лишь *транс*-изомер эфира, но *цис*-изомер превращается в *транс*-изомер в процессе реакции фотоизомеризации. Хотя сами эфиры коричной кислоты поглощают излучение на длинах волн меньше примерно 320 нм, триплетные сенсibilizаторы, такие, как 4,4'-бис(диметиламино)бензофенон (кетон Михлера), могут увеличивать чувствительность к ближнему ультрафиолетовому и видимому свету в несколько сотен раз.

Фотоиницированная полимеризация применяется также в процессах переноса изображения, которые включают радикальную полимеризацию образцов с винильными или аллильными функциональными группами (системы, содержащие тиольные группы и двойные связи) или катионную полимеризацию эпоксидов. Поскольку эти типы полимеризации сходны с процессами, происходящими в случае ультрафиолетового отверждения красок и покрытий, химия будет описана в следующем разделе.

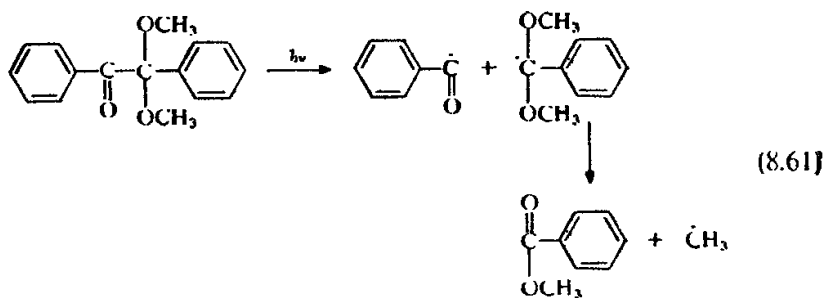
### 8.8.2. Фотополимеризация: отверждение

Фотоиницирование полимеризации не нашло широкого применения в валовом производстве термопластичных линейных полимеров вследствие доступности подходящих низкотемпературных термоинициаторов. Основные практические приложения фотополимеризации связаны с полимеризацией *in situ* относительно тонких пленочных материалов. Помимо различных применений в переносе изображения фотополимеризация пленок

крайне важна в ряде приложений, начиная с сушения декоративных и защитных покрытий на различных подложках и кончая быстрым и легко контролируемым отверждением смол в стоматологическом протезировании. Для обозначения процессов высыхания и упрочнения обычно применяется термин *отверждение*. Фотохимический способ отверждения дает существенные преимущества по сравнению с другими методами. Например, во многих общепринятых методиках нанесения покрытий используются большие количества растворителей, которые не играют какой-либо роли в образовании конечного термпокрытия и предназначены лишь для уменьшения вязкости первичного материала и облегчения операций по нанесению покрытия. При этом происходят потери свежих материалов и энергии, существует опасность загрязнения окружающей среды и возгорания. Термическая сушка растворителя или инициирование отверждения полимерного материала требуют нагрева всего материала подложки. В случае нанесения нескольких слоев материала или красок разных цветов при отделке может понадобиться несколько циклов нагревания — охлаждения, причем большая часть тепла тратится на нагревание обладающей высокой теплоемкостью подложки, а не покрытия. Помимо потерь энергии тратится много времени на качественное высыхание или отверждение каждого слоя покрытия. Фотоиницирование отверждения, напротив, воздействует прямо на покрытие без участия подложки. При высоких интенсивностях излучения отверждение может завершаться за доли секунды, и большое число операций по нанесению покрытий может успешно выполняться на непрерывной технологической линии.

В фотоиницируемых операциях отверждения почти всегда используется полимеризация, не сопровождающаяся выделением низкомолекулярных побочных продуктов. Большинство приложений фотоиницируемой полимеризации основано на механизме генерации свободных радикалов; при этом в качестве мономеров обычно выступают эфиры акриловой кислоты ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ). Акриловые группы имеются в смолах, обычно применяемых для нанесения покрытий (эпоксиды, уретаны и полиэфиры). Полифункциональные растворители, получающиеся в результате реакции полиолов с акриловой кислотой, ускоряют отверждение и увеличивают число сшивок в покрытии. Коммерчески оправданными фотоинициаторами обычно служат ароматические карбонильные соединения, спектр поглощения которых хорошо согласуется со спектром испускаемого света доступных источников УФ-излучения. Замещенные ацетофеноны подвергаются  $\alpha$ -расщеплению (реакция Норриша типа I; см. разд. 3.6) с выделением иницирующих радикалов.

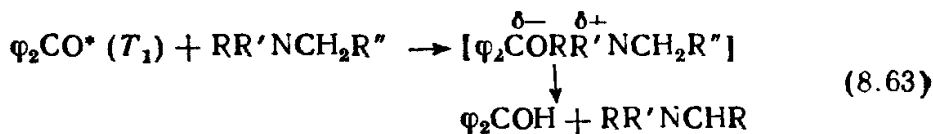
Среди этих соединений широко используются эфиры бензоина. Улучшение характеристики достигается замещением водорода в  $\alpha$ -положении алкоксигруппой, как в  $\alpha, \alpha$ -диметоксифенилацетофеноне, фотолиз которого протекает согласно схеме



Умозрительно полученные из бензофенона инициаторы действуют согласно бимолекулярной реакционной схеме, по которой радикалы образуются отщеплением водорода от подходящего донора. Триpletное возбужденное состояние кетонов с высокой эффективностью образуется из первого синглетного возбужденного состояния, возникающего при поглощении света. Отщепление водорода происходит от молекулы в триpletном возбужденном состоянии; эффективность этого процесса в некоторой степени зависит от типа триpletного состояния —  $\pi, \pi^*$  или  $n, \pi^*$ . Доноры водорода с активным водородным атомом, связанным с серой, например в тиолах, особенно активны и дают радикал RS (тиил):



Поскольку тиловый радикал беден электронами, он является хорошим инициатором для богатых электронами мономеров типа виниловых эфиров (лучше чем для бедных электронами акрилатов). Эти реакции лежат в основе процесса с участием тиольных групп и двойных связей. Для фотоиницирования широко используются системы кетон — амин. Кетон в триpletном возбужденном состоянии и амин образуют эксиплекс (вероятно, комплекс с переносом заряда), который распадается на радикалы при переносе протона:

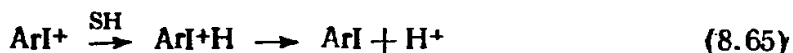


Четвертичные аминогруппы в кетоне Михлера, 4,4'-бис(диметиламино)бензофеноне, особенно активны, но в силу потенциальной канцерогенности он во многих случаях заменяется на этил-4-диметиламинобензоат. Амины улучшают инициаторные свойства кетонов, например тиоксанта и его производных,

которые имеют желаемые высокие коэффициенты оптического поглощения, но одновременно проявляют низкую активность отрыва водорода из-за ( $\pi, \pi^*$ )-природы низших триплетных возбужденных состояний.

Существуют неизбежные проблемы, связанные с радикальной полимеризацией поверхностных покрытий. Кислород ингибирует радикальную полимеризацию, эффект усиливается высоким отношением поверхность/объем в тонких пленках. Кислород может также тушить возбужденные триплетные состояния молекул инициаторов (хотя инициаторы и аминной, и тиоловой природы создают некоторую защиту). Далее, полимеризация двойных связей включает физическое сокращение, которое может изменять сцепление с подложкой. Анионная полимеризация еще более чувствительна к ингибированию кислородом, чем радикальная полимеризация, и не подходит для применения в поверхностных покрытиях. Значительно более многообещающей является катионная полимеризация. Если другие нуклеофильные соединения, отличающиеся от мономера, могут быть устранены, то возникает ситуация, когда полимеризация продолжается длительное время после прекращения облучения, пока в принципе все функциональные группы не будут исчерпаны. Катионная полимеризация не ограничивается олефиновыми мономерами, а может также проходить с напряженными циклическими системами типа циклоалифатических и других эпоксидов. При раскрытии колец происходит незначительное сжатие, а с некоторыми мономерами возможно даже слабое расширение. Кислород, по-видимому, не ингибирует катионную полимеризацию, хотя очень серьезной проблемой является легкость, с которой развитие реакции может быть прервано следами нуклеофильной примеси.

Фотоиницирование катионной полимеризации может быть достигнуто путем образования комплекса с использованием смеси ароматических diazonиевых солей и анионов, отличающихся от нуклеофильных, вроде  $PF_6^-$ . При фотолизе diazonиевые соли выделяют  $N_2$  и поэтому имеют тенденцию замещаться ароматическими солями иодония и сульфония. Один из предложенных механизмов иницирования может быть проиллюстрирован для такой соли диарилиодония, как дифенилиодонийгексафторфосфат,  $(C_6H_5)_2I^+PF_6^-$ :



где SH обозначает мономер или молекулу растворителя. За иницирование почти наверняка первоначально отвечает брэнс-

тедовская кислота, но некоторые детали остаются спорными. Хотя доступные иодониевые соли сами не обладают сильным поглощением в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, чувствительность в этих диапазонах может быть получена с помощью фотосенсибилизаторов, действие которых основано на механизме переноса электронов.

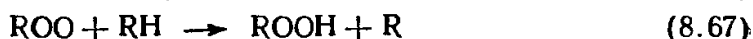
В то время как потенциальная привлекательность катионной фотополимеризации очевидна, различные коммерческие и технологические препятствия ограничивают широкую реализацию метода. Дальнейшие разработки, по-видимому, должны сделать катионную полимеризацию конкурентоспособной по сравнению со свободнорадикальным отверждением.

### 8.8.3. Фотодеструкция и фотостабилизация

Наше краткое изучение фотохимии полимеров заканчивается двумя темами, касающимися долговечности полимеров вне помещений. Большинство органических полимеров претерпевает химическое изменение, или *фотодеструкцию*, под действием видимого или УФ-излучения, особенно в присутствии атмосферного кислорода. В результате механические свойства полимера в объеме ухудшаются. Для некоторых приложений долговечность является важным параметром, например в строительстве или автомобилестроении. Поэтому желательно продлить полезную продолжительность жизни материала с помощью *фотостабилизации*. В то же время существуют также экологические проблемы, связанные с устойчивостью пластиков, применяемых в сельском хозяйстве, и пластиковых упаковочных материалов после их использования. Следовательно, полимеры могут быть намеренно сделаны светочувствительными. Использование *фотодеструктирующих пластмасс* позволяет сделать предметы типа пластмассовых кружек очень недолговечными — под действием света они рассыпаются в тонкий порошок и развеваются.

Большинство полимеров слабо поглощает свет с длиной волны более 285 нм, поэтому чувствительность к фотодеструкции углеводородных полимеров типа полиэтилена или полипропилена кажется на первый взгляд удивительной. Примеси типа гидропероксидов образуются в процессе технологических операций при высокой температуре, в ходе которых сырой материал превращается в готовый продукт. По-видимому, именно эти примеси приводят к фотодеструкции, возможно, совместно с остатками катализатора полимеризационного процесса. Фотоллиз гидропероксидов, слабо поглощающих до  $\lambda = 350$  нм, приводит к образованию карбоильных соединений, поглощающих намного сильнее. Присутствие кислорода представляется важ-

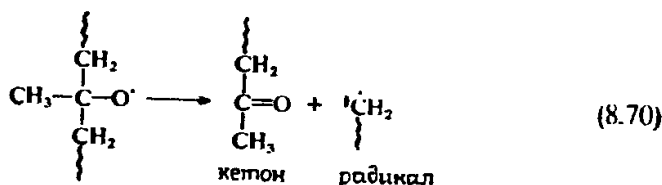
ным для фотодеструкции многих углеводородных полимеров, так что процесс деструкции является *фотоокислением*. Низкотемпературное окисление углеводородов может протекать по механизму радикальной цепной реакции, известной как *самоокисление*. Важные стадии развития цепи могут быть представлены процессами



распространяемыми радикалом R, в которых углеводород RH окисляется до гидропероксида ROOH. При деструкции полимеров цепь инициируется радикалами R, образуемыми фотолитически из гидропероксидов, остающихся в результате процесса производства:



а последующее самоокисление приводит к каталитическому образованию новых фотохимически (и термически) лабильных гидропероксидов. Тип реакции, приводящей к разрыву полимерных цепей, может быть пояснен одним из нескольких возможных путей реакции радикалов RO, возникающих в рамках процесса (8.68), с полипропиленом в качестве углеводородного полимера:



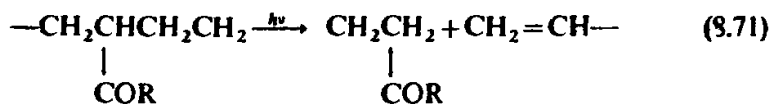
Полимерная цепь разрывается с соответствующим уменьшением относительной молекулярной массы и изменением механических свойств. Кроме того, один из продуктов является свободным радикалом, который может прямо действовать как R в последующих циклах окисления, а другой — карбонильным соединением, которое легко фотолизируется, давая дополнительные радикалы. Ненасыщенные полимеры легко окисляются, возможно, из-за стабилизации промежуточных радикалов. Природный каучук (полиизопрен) обычно сильно загрязнен пероксидами из-за множественных двойных связей и поэтому особенно восприимчив к фотодеструкции.

Хотя фотодеструкция, несомненно, сложнее представленной упрощенной версии, тем не менее ясно, что нормальная деструкция является светонидуцированным процессом самоокисления. Поэтому фотостабилизация полимеров должна иметь целью

уменьшение скоростей иницирования или развития цепей или, возможно, увеличение скорости их обрыва. Восстановление остаточных примесей в полимере может уменьшать скорость иницирования, а защита от кислорода может уменьшать скорость развития, но оба метода часто не практичны.

Альтернативный путь уменьшения скорости иницирования связан с предотвращением поглощения света. Часто используются сильно поглощающие материалы типа сажи, которые ограничивают фотодеструкцию поверхностью полимера. Аналогично используются отражающие свет вещества типа белых оксидов цинка и титана. Во всех случаях включение гранулированных материалов может неблагоприятно влиять на механические свойства полимера. Они же могут иницировать нежелательные фотохимические процессы, а также ограничивают выбор окраски конечного продукта. Другой подход заключается во введении растворимого экрана, который сильно поглощает в фотохимически активных областях УФ-излучения, но не придает нежелательной видимой окраски. Для предотвращения участия относительно долгоживущих триплетных состояний карбонильных соединений на вторичных стадиях фотоиницирования могут применяться тушители. Один очень полезный класс стабилизаторов образуют *орто*-гидроксibenзофеионы, которые действуют как экранирующие и как тушащие соединения. Кроме того, гидроксibenзофеионы, по-видимому, способны реагировать химически с гидропероксидами, предотвращая ускорение самоокисления. Хорошо известные акцепторы фенольного, гидрохинонового и тиолового типов могут замедлять фотодеструкцию, влияя на стадиях роста цепи.

Преднамеренное введение фотоактивных групп в полимер может помочь сделать его легко фотоокисляемым и тем самым придать желаемые с точки зрения охраны окружающей среды свойства. Например, сополимеризация кетонов с углеводородами дает светочувствительные полимеры. Фотодеструкция, по-видимому, идет без фотоокисления с участием радикалов, а скорее в результате разрыва полимерной цепи в ходе реакции Норриша типа II:



В идеале предназначенная для сельскохозяйственных целей или упаковки пленка должна подвергаться быстрому контролируемому разрушению, иницируемому УФ-облучением. В этом контексте потенциально интересными фотодеструктирующими соединениями являются дитиокарбаматы трехвалентного железа. При высоких концентрациях они действуют как стабилиза-

торы, а при низких концентрациях, когда они почти исчерпаны, высвобожденный ион железа способствует фотоокислению. Смеси дитиокарбаматов никеля и железа используются в коммерческих изделиях для обеспечения точного контроля индукционного периода и скорости окисления и деструкции полимера в последующем периоде.

## 8.9. Запасание солнечной энергии

### 8.9.1. Фотохимическое запасание энергии

Исходным источником всех ископаемых горючих, используемых человеком, является солнечная энергия. В результате фотосинтеза в год связывается около  $2 \cdot 10^{14}$  кг углерода, или примерно в 10 раз больше современной потребности в энергии. Тем не менее сами растения — не наилучшие источники энергии, за исключением, возможно, древесины. Разложение и превращение растительной массы в течение геологических периодов времени привели к образованию запасов газа, нефти и угля. Связанное с различными нефтяными кризисами последних десятилетий осознание того, что земные запасы этих видов горючего не бесконечны, стимулировало фотохимиков к изучению путей искусственного использования солнечного излучения. Можно отметить ряд направлений исследований, включающих 1) запасание энергии для последующего выделения в виде тепла, света или электроэнергии, 2) немедленное производство электрической энергии и 3) фотохимическое или фотоэлектрохимическое образование продуктов, которые в противном случае требуют расходования энергии из других источников (например, производство  $\text{Cl}_2$  из ионов  $\text{Cl}$ ). В этом разделе мы опишем в общих чертах принципы, лежащие в основе некоторых чисто фотохимических методов, рассматриваемых с прицелом на преобразование солнечной энергии, и отложим обсуждение электрохимических методов до следующего раздела. Такое разбиение является довольно искусственным, поскольку, как станет ясно, продукты и химические реакции в обоих случаях часто оказываются весьма близкими.

Всем способам фотохимического преобразования солнечной энергии свойственны определенные общие черты и их удобно рассмотреть здесь в общем виде. Все «фотохимические» процессы обычно включают образование электронно-возбужденных состояний. Поэтому естественно стремление использовать эти возбужденные состояния для получения продуктов (включая электроны и ионы), обладающих повышенной энергией по сравнению с реагентами. С термодинамической точки зрения, если энергия будет ниже требуемого для образования продук-

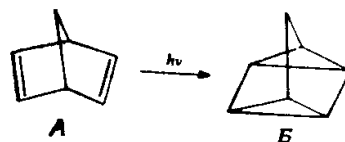
тов энергетического порога, она будет «потеряна», так как по крайней мере в конденсированной среде не востребуемая избыточная энергия в поглощающей среде диссипирует в тепло. Однако вопрос об избыточной энергии имеет и другую сторону. Всякий раз как высокоэнергетические продукты образуются за счет процесса, протекающего с увеличением энергии, они оказываются термодинамически нестабильными по отношению к реагентам. Продукты можно собрать, только если существуют кинетические ограничения на обратную реакцию. Два таких ограничения очевидны. В случае первого ограничения обратная (экзотермическая) реакция должна иметь заметный активационный барьер, что предполагает наличие барьера и у прямой реакции, превышающего ее эндотермичность. Во втором случае продукты должны достаточно быстро удаляться друг от друга, чтобы исключить их встречу до того, как они будут использованы. Эта ситуация вновь подразумевает подвод большей энергии, чем величина термодинамического порога. Чисто гомогенные системы имеют серьезный недостаток в этом отношении, так как вновь образующиеся продукты должны захватываться внутри клетки, образуемой растворителем. В гетерогенных системах (или микрогетерогенных системах типа мицелл) появляется возможность удержания продуктов реакции достаточно далеко друг от друга для предотвращения обратной реакции. Однако мы начнем рассмотрение фотохимии гомогенных растворов, которая поможет ориентироваться в более сложных случаях.

Другим критическим фактором преобразования солнечной энергии является необходимость соответствия спектра поглощения спектру солнечного излучения, падающего на поверхность Земли. Пределы оптимального порога поглощения лежат в диапазоне 700—1100 нм с теоретически ограниченными термодинамическими эффективностями около 30% для однофотонных процессов. Стоит отметить, что, хотя порог на 700 нм близок к порогу поглощения зеленых растений, средняя эффективность природного фотосинтеза примерно на два порядка меньше по величине, чем термодинамический предел.

Очевидно, что любой практически пригодный метод фотохимического преобразования энергии должен либо использовать дешевые и имеющиеся в изобилии неочищенные вещества для производства, например, хранимых видов горючего, либо быть способным к циклической работе с регенерацией энергонесущего материала. Мы обсудим примеры каждой из этих возможностей.

В одном из предложенных способов запасаания энергии используется фотоизомеризация органических молекул из низкоэнергетической в высокоэнергетическую структуру. Хорошо ис-

следованной системой является фотоизомеризация норборнадиена (А) в квадрициклаи (Б);



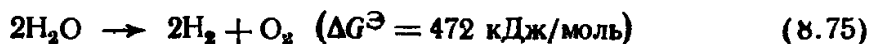
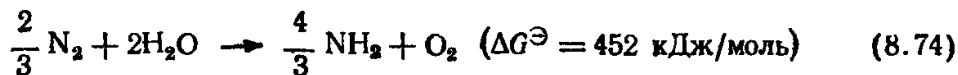
(8.72)

Величина энтальпии изомеризации из А в Б составляет примерно 110 кДж/моль, но активационный барьер значительно выше. Для обратной реакции также существует барьер, и Б кинетически совершенно стабильна и не возвращается в А. Поэтому по желанию можно высвободить энергию в ходе катализируемой обратной реакции. Определенный недостаток системы заключается в том, что норборнадиен поглощает лишь в УФ-области на меньших длинах волн, чем длины воли солнечного излучения. Отметим, что для замещенных норборнадиенов в сочетании с подходящими триплетными фотосенсибилизаторами активную область можно сдвинуть в видимый диапазон длин волн. Существуют и другие приемлемые изомеризационные системы, включая индиговые красители, непосредственно поглощающие свет видимых длин воли. Однако все эти органические фотореакции страдают от недостатка, связанного с наличием побочных реакций в прямом и катализируемом направлениях, которые в конечном счете приводят к истощению реагентов. Практическая разработка изомеризационного способа запасаения солнечной энергии, по-видимому, невозможна из-за высокой стоимости сложных органических соединений, которые могут выполнить лишь ограниченное число циклов.

Среди возможных расходуемых необработанных веществ наиболее дешевыми и распространенными следует назвать воду, диоксид углерода и азот. Возможные реакции включают собственно «естественный» фотосинтетический процесс



и две аналогичные реакции

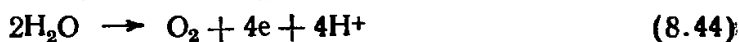
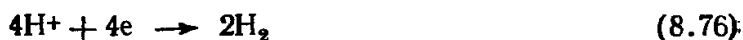


где изменение свободной энергии  $\Delta G^\ominus$  показывает количество энергии в продуктах, которая может использоваться для совершения полезной работы. Можно рассмотреть превращение углеводов в спирт для последующего применения в качестве жидкого топлива, основываясь на современной практике ис-

пользования природных углеводов. Фиксация атмосферного азота и получение аммиака может заменить применяемые сейчас энергоемкие методы для приготовления, например, удобрений. Однако настоящим выигрышем будет фотохимическое разложение воды, так как водород является топливом, обеспечивающим «чистое» сгорание без образования продуктов загрязнения, а также источником питания производящих электричество топливных элементов.

Прямой фотолиз воды не подходит для преобразования солнечной энергии, поскольку вода не поглощает в видимом спектральном диапазоне. Энергетический порог расщепления воды до радикальных фрагментов Н и ОН примерно соответствует длине волны света  $\lambda=240$  нм, но даже на этой длине волны свет поглощается слабо. В то же время ионный окислительно-восстановительный механизм требует переноса четырех электронов. Для переноса каждого электрона необходима свободная энергия  $472/4=118$  кДж/моль, соответствующая энергии поглощаемого кванта света с длиной волны примерно 1000 нм в ближнем ИК-диапазоне (или, в терминах потенциала, около  $118000/96500=1,22$  В). Такое многоквантовое окислительно-восстановительное расщепление воды представляется многообещающим. Вопрос заключается в том, как его осуществить.

Участвующие реакции формально сводятся к



Для этих двух реакций окислительно-восстановительные потенциалы равны соответственно  $-0,41$  и  $+0,81$  при  $\text{pH}=7$ . Вычисленная разность потенциалов составляет 1,22 В. Присутствие окислительно-восстановительной пары с потенциалом менее  $-0,41$  В приведет к выделению  $\text{H}_2$ , а наличие пары с потенциалом больше  $+0,81$  В — к выделению  $\text{O}_2$ .

Поглощение света одним или другим участником окислительно-восстановительной пары изменяет окислительно-восстановительный потенциал из-за возбуждения электронов. Возбуждение восстановителя делает электроны более легко доступными, понижая тем самым окислительно-восстановительный потенциал на величину, эквивалентную энергии электронного возбуждения. Наоборот, электронное возбуждение окислителя увеличивает окислительно-восстановительный потенциал, поскольку дырка на бывшем месте электрона улучшает электроноакцепторные свойства возбужденной молекулы. Представим себе окислительно-восстановительную пару, которая может окислять воду в невозбужденном состоянии и восстанавливать воду, когда восстановитель пары поглощает свет. Точно таким же путем обычно восстанавливающая пара может окислять воду

при возбуждении окислителя пары. Эти идеи представлены на рис. 8.16.

К сожалению, еще предстоит найти реальные системы, способные работать столь просто. Было изобретено много остроумных окольных путей для преодоления различных кинетических и энергетических ограничений. Было доказано, что вообще трудно осуществить окислительный и восстановительный процессы [реакции (8.44) и (8.76)] с помощью одной и той же окислительно-восстановительной пары. Взамен большое число

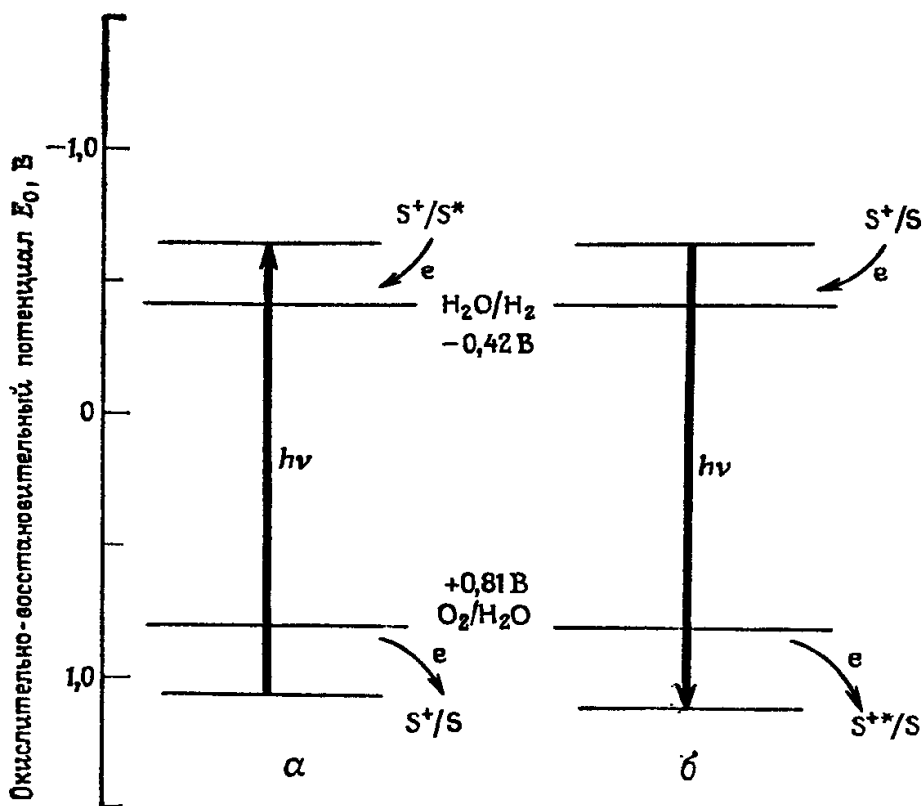
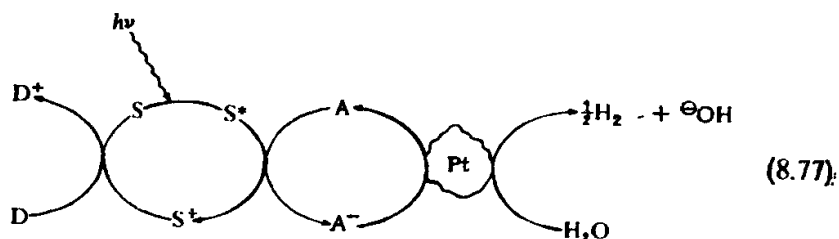


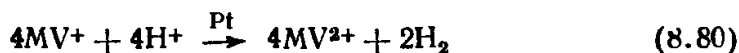
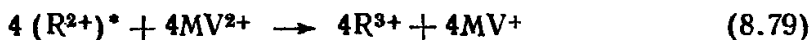
Рис. 8.16. Одновременное фотоокисление и фотовосстановление воды: в окислительно-восстановительной схеме  $a$  свет поглощается восстановителем, а в окислительно-восстановительной схеме  $b$  — окислителем пары  $S^+/S$ .

экспериментов сконцентрировалось на том или ином компоненте, особенно на менее требовательной стадии восстановления. В этом случае должен быть найден внешний источник электронов, если поглощающие свет соединения не расходуются (т.е. если восстановительная система должна работать каталитически). Таким источником могут служить химические вещества, действующие как «расходуемый донор». Для аналогичного фотоокислительного процесса нужен расходуемый акцептор, чтобы удалить электроны. Для захвата электронов от одноэлектронных восстановленных соединений может применяться коллоид-

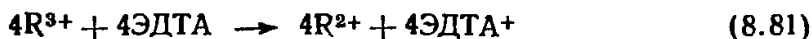
ная платина, соединяя тем самым фотохимию и восстановление воды. Удачные системы используют также промежуточный акцептор, или «медиатор», между фотосенсибилизатором и реагентом платина/вода. Если применить символ  $S$  для обозначения сенсибилизатора,  $D$  — для расходуемого донора и  $A$  — для промежуточного акцептора, то общая схема запишется в виде



Эти общие замечания могут иметь больше смысла, если их проиллюстрировать реальной и удачной фотовосстановительной системой. Окислительно-восстановительная пара, которая чаще всего используется для экспериментов по разложению воды, включает комплекс трис(дипиридил)рутений, обозначаемый как  $Ru^3(bipy)_3/Ru^{2+}(bipy)_3$  или, для простоты,  $R^{3+}/R^{2+}$ . Пара имеет разность окислительно-восстановительных потенциалов 1,27 В в невозбужденном состоянии.  $R^{2+}$  сильно поглощает свет в видимой области, при этом энергия возбуждения составляет около 2 эВ и окислительно-восстановительный потенциал становится  $(1,27 - 2) = -0,73$  В. Две привлекательные особенности рутениевого комплекса заключаются в сильном поглощении света и относительно большом времени жизни возбужденного состояния  $(R^{2+})^*$ , позволяющем реагировать с другими партнерами. Эффективным промежуточным акцептором служит метилвиологен, обозначаемый как  $MV^{2+}$  или  $MV^+$ . Последовательность стадий будет следующей:

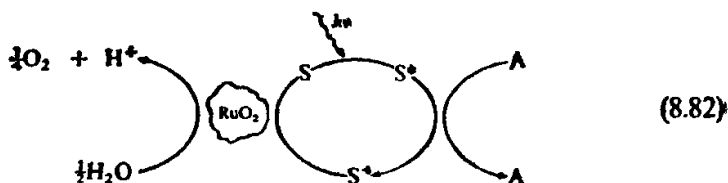


Наконец, восстановленная форма рутениевого комплекса регенерируется с помощью расходуемого донора — этиленидиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которая также присутствует в растворе и ингибирует обратную реакцию (8.79), связывая окисленный ион:



В результате серии этих реакций происходит фотосенсибилизированное восстановление воды с выделением молекулярного водорода, причем ни рутениевый сенсибилизатор, ни  $MV^{2+}$  не расходуются.

Принципы, лежащие в основе фотохимического окисления воды, аналогичны уже объясненным, хотя в практической реализации обнаруживаются большие сложности, так как требуется скорее перенос четырех электронов, чем двух. В этом случае нужны расходуемые акцепторы; найдено, что эффективны персульфаты. Ключевым в производстве кислорода является применение «суперколлоида»  $\text{RuO}_2$  в качестве катализатора выделения  $\text{O}_2$  подобно применению платины в восстановительной системе. Схема производства имеет вид



Сообщалось об определенном успехе, достигнутом заменой рутениевого сенсibilизатора металлопорфиринами, которые имеют преимущество с точки зрения коммерческой эксплуатации. Особенно многообещающим представляется водорастворимый цинк-порфирин, дающий квантовый выход выделения  $\text{O}_2$  до 0,5. Еще большим успехом, чем даже производство кислорода, явилось бы соединение восстановительной и окислительной систем так, чтобы не требовались расходуемые соединения. Следует напомнить, что природный фотосинтетический процесс (разд. 8.3) достигает такого сопряжения путем использования общей окислительно-восстановительной цепи, действующей между двумя фотосистемами. Попытки моделирования этих процессов в лабораторных условиях обычно терпят неудачу из-за необходимости обеспечить кинетическую избирательность между желаемой прямой реакцией и конкурирующей обратной реакцией. Среди предложений по преодолению этих трудностей есть такие, которые включают упорядоченные структуры типа мицелл, созданных из сотен молекул поверхностно-активных веществ, и разделение двух реакций в пространстве, например с помощью мембран, пропускающих частицы не крупнее электронов и протонов.

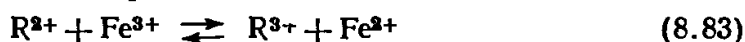
Ввиду трудностей, возникающих при работе с водными системами, возрастает привлекательность других материалов, например разбавленного этанола, получаемого при низкосортном сбраживании. Были получены хорошие выходы  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$  с бензофеноном в качестве сенсibilизатора и высокоактивной коллоидной платиной в качестве катализатора. Спектр поглощения бензофенона мало соответствует спектру солнечного света (он преимущественно поглощает в УФ-области), но возбужденный сенсibilизатор так быстро реагирует

с этанолом, что устраняется потребность в медиаторе типа  $MV^{2+}$ . Считается, что реакция включает образование радикалов  $(C_6H_5)_2C(OH)$  и  $CH_2CH_2OH$  в процессе взаимодействия между возбужденным бензофеноном и этанолом, сопровождающееся реакцией обоих радикалов на поверхности платины с выделением  $H_2$  и  $CH_3CHO$  и регенерацией бензофенона. Квантовый выход расщепления этанола достигает единицы; общая эффективность преобразования солнечной энергии в грубом приближении равна доле поглощаемой падающей солнечной энергии ( $\sim 5\%$ ). Большинство природных фотосинтетических процессов имеет более низкую эффективность, чем эта искусственная система.

### 8.9.2. Фотоэлектрохимическое запасаение энергии

Хранение солнечной энергии с помощью фотоэлектрохимических процессов в принципе можно достигнуть несколькими путями. Во-первых, освещение химических веществ в гомогенном растворе может давать электрическую энергию в *фотогальванических элементах*. Во-вторых, освещение электрода, погруженного в раствор, способно производить электрическую энергию благодаря *фотогальваническому переходу*, формирующемуся на поверхности раздела между жидкой и твердой фазами. Далее такой элемент можно заставить производить химические продукты, если соединить два электрода внешней цепью и осуществить *фотоэлектролиз* аналогично электролизу, идущему при использовании внешнего источника электрической энергии. Наконец, можно обойтись без отдельных электродов, заменив их суспензией фоточувствительных частиц, каждая из которых обладает свойствами анода и катода, и электролиз (например, воды) будет происходить «микрорегетерогенно» во всем объеме раствора.

Из этих потенциально реализуемых устройств наиболее просто описать фотогальванический элемент, хотя он наименее интересен в практическом аспекте. Элемент состоит из двух металлических электродов и электролита, содержащего краситель и окислительно-восстановительную пару. Рассмотрим, например, элемент с платиновыми электродами, состоящий из трис(2,2'-дипиридил)рутения(II) в качестве красителя (будем использовать для него символическую запись  $R^{2+}$ , как и в предыдущем разделе) и  $Fe^{3+}$  в качестве акцептора электронов. В темноте устанавливается равновесие



Поскольку разность окислительно-восстановительных потенциалов рутениевой пары равна 1,27 В (см. разд. 8.9.1), а у пары

$Fe^{3+}/Fe^{2+}$  она равна 0,7 В, равновесие практически полностью сдвинуто влево. Разумеется, между двумя одинаковыми электродами нет разности потенциалов. При освещении возникает возбужденное состояние  $(R^{2+})^*$ , и теперь перенос электрона к  $Fe^{3+}$  может вывести обе системы из равновесия. Однако существует обратная реакция, которая в конечном счете приводит к установлению стационарного состояния на свету. Хотя потенциалы на каждом из электродов могут номинально изменяться, нельзя различить разности потенциалов, если освещение постоянно. В то же время, если падающий свет поглощается ближе к одному электроду, чем к другому, можно наблюдать фотоиндуцированное напряжение, так как возникает нечто вроде концентрационного элемента. Возникновение и знак фотоиндуцированного напряжения зависят от того, у какой из двух окислительно-восстановительных пар быстрее проходит обратная реакция на электродах, т. е. от электродной кинетики. У таких приборов эффективности преобразования энергии малы ( $<1\%$ ) преимущественно из-за неудовлетворительной кинетики переноса электронов. Высокоэнергетические окислительно-восстановительные продукты, возникающие при освещении, стремятся вернуться в исходное состояние с помощью обратного электронного переноса, а не желаемого переноса электронов через нагрузку во внешней цепи.

Окислительно-восстановительные фотореакции на поверхности раздела между полупроводниками и жидкими электролитами дают значительно более впечатляющие результаты, чем гомогенные процессы. Эти процессы химически эквивалентны таковым в твердотельном спале фотогальванических приборов. Кремниевые «солнечные элементы» сейчас хорошо утвердились в качестве источников энергии. Их применения простираются от питания контрольно-измерительной аппаратуры на космических зондах до обеспечения работы сигнального оборудования на удаленных железнодорожных ветках или питания карманных калькуляторов. Цель разработки химического полупроводникового преобразования солнечной энергии — превзойти твердотельные солнечные элементы по выходу или по меньшей стоимости производства. Чтобы объяснить функционирование полупроводниковых фотоэлектрохимических элементов, а также чтобы сравнить химические и физические элементы, вспомним вкратце свойства полупроводниковых переходов и механизм появления электрического потенциала на переходе под действием освещения.

Чаще всего в солнечных элементах применяется кремний. Вначале наше объяснение проиллюстрируем на его примере, хотя позже в обсуждении будут упомянуты и другие полупроводниковые материалы — GaAs, CdS,  $TiO_2$  и т. д. В твердых

телах типа кремния отдельные атомные или молекулярные орбитали, которые близки друг к другу в газообразных и жидких образцах, соединяются между собой в результате взаимодействий в решетке, образуя «зоны», разделенные на энергетической шкале областями, где вообще нет энергетических уровней. Самой низкой по энергии является *валентная зона*, заполненная электронами. Над ней по энергетической шкале располагается так называемая *зона проводимости*. Электроны могут «перебрасываться» в зону проводимости разными способами, в частности при поглощении света. После ухода электрона в валентной зоне образуется положительно заряженная «дырка». Расстояние между верхом валентной зоны и дном зоны проводимости называется *шириной запрещенной зоны*. Этой величине соответствует пороговая длина волны света, при которой электроны еще могут переходить из валентной зоны в зону проводимости. Замещение части атомов кремния, относящегося к IV группе элементов периодической системы, на атомы элементов V группы (например, фосфора) приводит к формированию легированного материала *n*-типа, электрические свойства которого изменены атомами примеси. Дополнительный электрон пятивалентного примесного атома не может поместиться в заполненной валентной зоне и поэтому становится свободным электроном в зоне проводимости. Аналогично легирование кремния элементами III группы (например, бором или алюминием) приводит к образованию материала *p*-типа, в котором в валентной зоне имеются электронные вакансии, или *дырки*. Дырки также свободны в том смысле, что они способны перемещаться, захватывая электроны из соседних мест, которые становятся новыми дырками. Упрощая, можно сказать, что уровень средней энергии электронов чуть ниже зоны проводимости в обогащенном электронами кремниевом материале *n*-типа и чуть выше валентной зоны в обедненном электронами кремниевом материале *p*-типа. Реальная средняя энергия — это химический потенциал электронов, хорошо известный из термодинамики. В физике твердого тела этот химический потенциал называется *уровнем Ферми* электронов. В жидком электролите он должен называться окислительно-восстановительным потенциалом. На рис. 8.17, *a* показаны соотношения между валентной зоной, зоной проводимости и уровнем Ферми для полупроводников *n*- и *p*-типов.

Создание перехода между материалами *n*- и *p*-типов приводит к новым свойствам, которые делают возможной твердотельную электронику. Поскольку химический потенциал электронов должен быть одним и тем же по обе стороны перехода, получается, что уровни зоны проводимости и валентной зоны материала *p*-типа должны сместиться в сторону больших энергий.

На рис. 8.17, б обе зоны загибаются вверх в области перехода по мере того, как материал приобретает свойства *p*-типа. Миграция электронов по зоне проводимости из *p*- в *n*-область происходит так легко потому, что они двигаются вниз по градиенту в область меньшей энергии. Наоборот, дырки двигаются в свою область меньшей энергии (обратной по смыслу энергии электронов), мигрируя из *n*- в *p*-область. Миграция дырок или электронов в противоположных направлениях затрудняется потенциальным барьером, обусловленным смещением зон. Подразумеваемое в этой картине разделение зарядов означает, что в темноте в равновесных условиях потенциал изменяется поперек перехода, *n*-область имеет отрицательный потенциал относительно *p*-области, а собственно область перехода будет обеднена переносчиками заряда.

При освещении *p-n*-переход действует как солнечная батарея, перебрасывая электроны из валентной зоны в зону проводимости. Если полупроводниковые *n*- и *p*-области соединяются через внешнюю нагрузку, то, пока поглощается свет, будет течь электри-

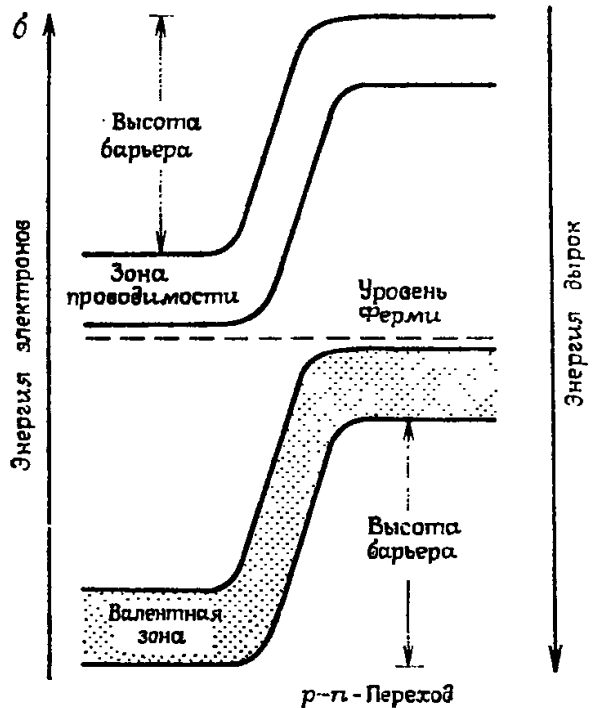
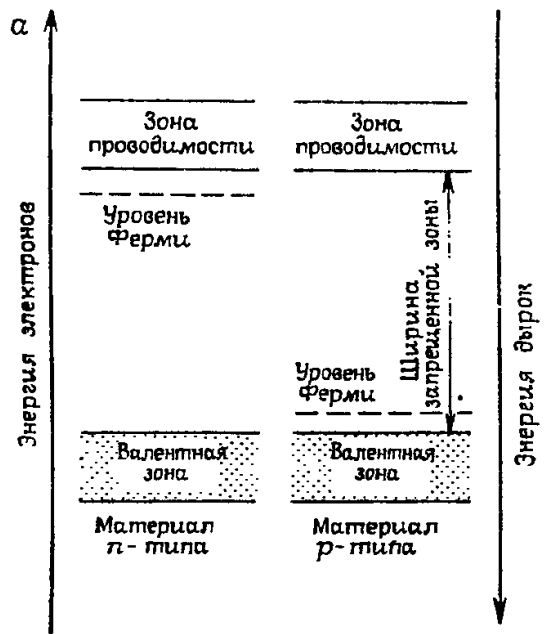


Рис. 8.17. Соотношения энергий между валентной зоной, зоной проводимости и уровнем Ферми: а — в изолированных полупроводниках *n*- и *p*-типов; б — в полупроводнике, содержащем сформированный *p-n*-переход.

ческий ток и может совершаться полезная работа. Упрощенная схема фотогальванического элемента представлена на рис. 8.18, а, а механизм вентильного фотоэффекта поясняется на рис. 8.18, б в терминах энергетических уровней полупроводника.

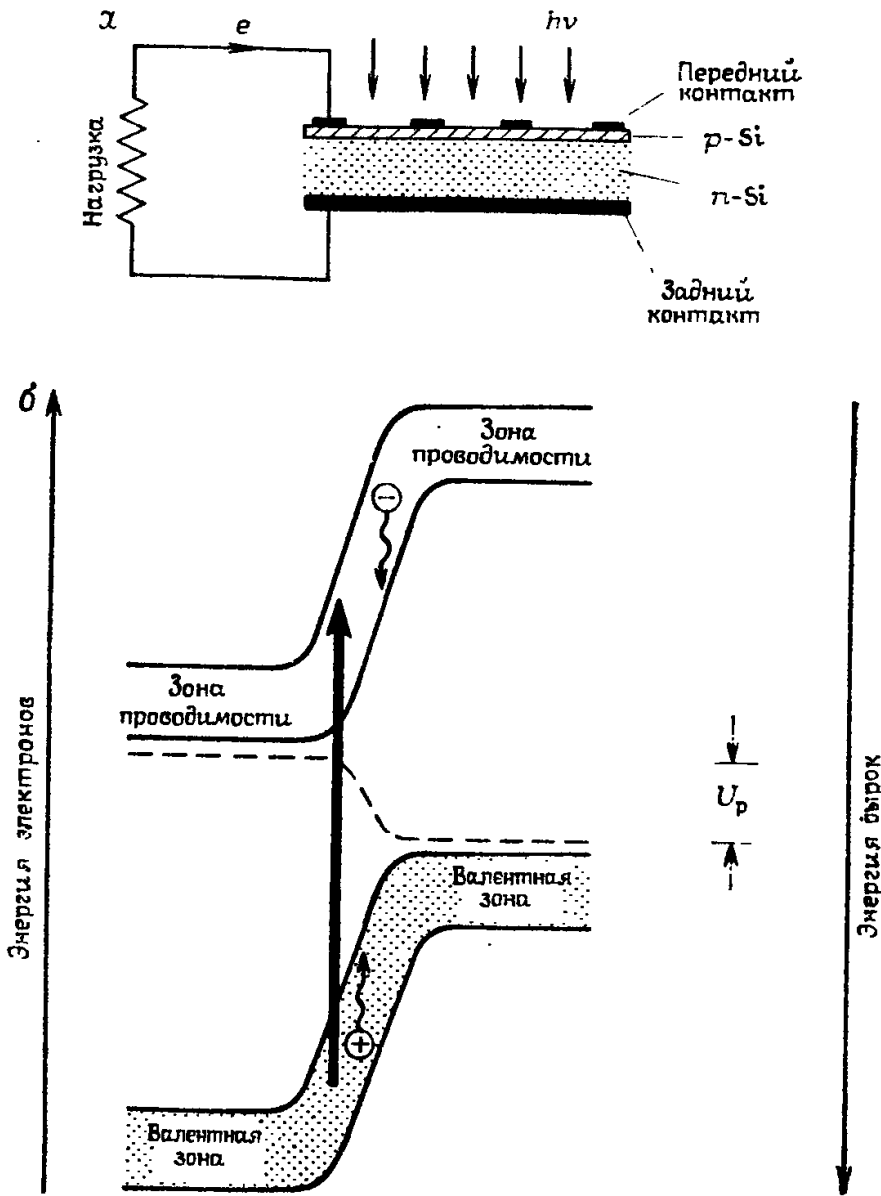


Рис. 8.18. а — упрощенная схема полупроводникового фотогальванического элемента; б — механизм вентильного фотоэффекта в терминах энергетических уровней полупроводника.

водника. Переброс электрона в зону проводимости приводит к образованию пары электрон — дырка. И электрон, и дырка обладают потенциальной энергией в области перехода (в силу имеющегося здесь электрического поля) и могут потерять часть ее при движении электрона в направлении *n*-области, а дыр-

ки — в направлении  $p$ -области. Поэтому кремниевая область  $n$ -типа становится отрицательным полюсом, а  $p$ -типа — положительным полюсом солнечной батареи. В результате возникающая под действием света электрическая потенциальная энергия  $U_p$  добавляется к энергии электронов так, что уровни Ферми в материалах  $n$ - и  $p$ -типов становятся разделенными барьером  $U_p$ . Очень важно отметить, что пара разделенных зарядов разного знака после возникновения оказывается под воздействием сил, стремящихся развести разноименные заряды в разные стороны и не позволить им исчезнуть путем рекомбинации.

Теперь мы можем понять, как действует переход на границе полупроводник — жидкость. Когда полупроводниковый электрод погружен в содержащий окислительно-восстановительную пару (редокс-пару) раствор, химические потенциалы электрода и раствора должны быть одинаковыми, если не приложена внешняя сила. Тогда зоны в полупроводнике искривляются так, чтобы привести в соответствие уровень Ферми и окислительно-восстановительный потенциал (редокс-потенциал). Направление искривления зависит от конкретной системы, но для материалов  $n$ - и  $p$ -типов искривление обычно происходит в направлении, показанном на рис. 8.19, *a* и *b*. Освещение поверхности электрода может приводить к переводу электронов из валентной зоны в зону проводимости. Градиенты поля на границе раздела электрод — жидкость будут способствовать, как и в случае твердотельного полупроводникового перехода, разделению вновь образующихся электронов и дырок. В случае направленного вверх изгиба, как на рис. 8.19, *a*, электроны движутся в глубь полупроводника, а дырки покидают поверхность раздела и уходят в раствор для окисления редокс-пары. Если затем внешней цепью соединяются полупроводниковый электрод и противоэлектрод, также погруженный в раствор, то электроны будут течь от полупроводникового к противоэлектроду (восстанавливая ионы в растворе вблизи него). Таким образом, полупроводниковый электрод становится *фотоанодом* (рис. 8.19, *b*). Вследствие электрохимического потенциала  $U_p$ , возникающего благодаря вентильному фотоэффекту, потенциал Ферми и редокс-потенциал становятся разделенными барьером  $U_p$ . На рис. 8.19, *г* показана аналогичная энергетическая диаграмма для поглощения света материалом  $p$ -типа, из которого электроны уходят в раствор, восстанавливая редокс-пару. В этом случае полупроводниковый электрод является *фотокатодом*.

Основная проблема полупроводниковых электролитических элементов связана с коррозией полупроводника под действием электронов или дырок. По этой причине чистый кремний не подходит для практических электрохимических элементов, так как легко окисляется до  $\text{SiO}_2$ , хотя обработка,

например, ферроценом способна стабилизировать электрод. В качестве другого примера можно привести элемент с электродом из  $n$ -CdS, который не может долго работать при освещении из-за распада CdS до  $Cd^{2+} + S$  под действием фотогенерируемых дырок. В результате поверхность электрода покрывается изолирующим слоем серы. Выбор подходящей редокс-пары обеспечивает определенную защиту. В случае CdS высокие

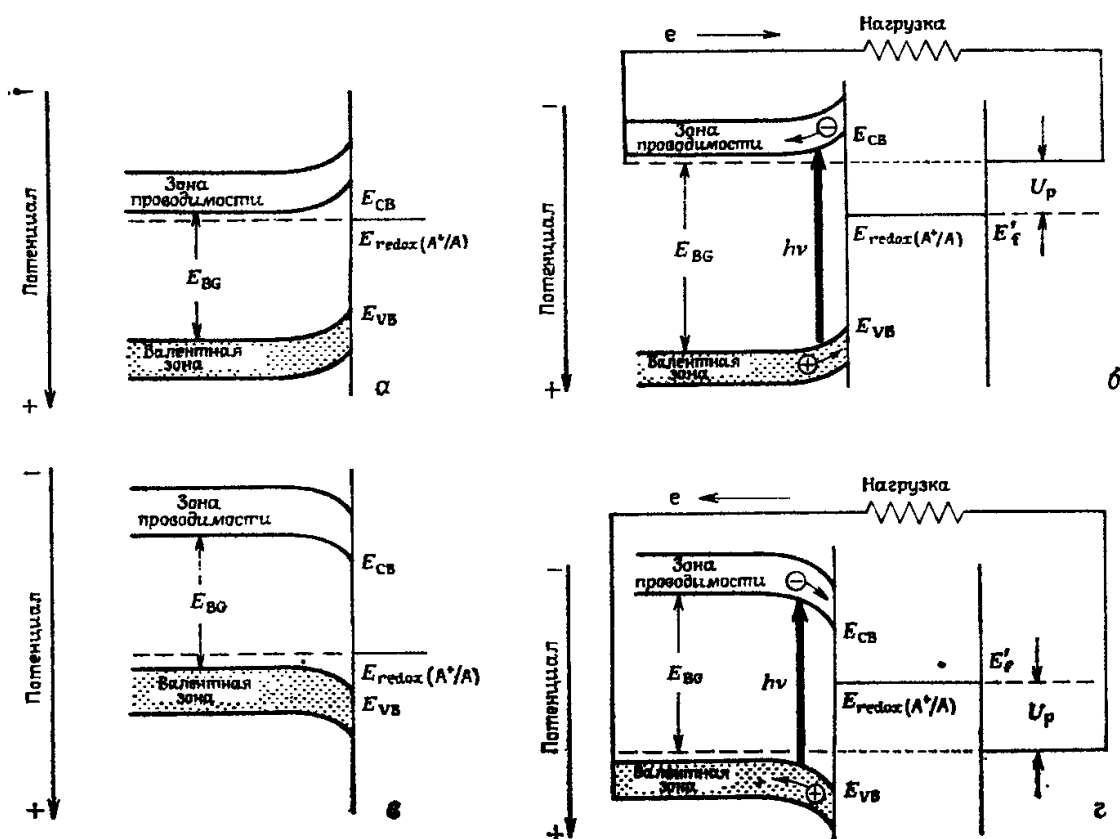


Рис. 8.19. Энергетические уровни полупроводникового электрода, погруженного в окислительно-восстановительный раствор: на схемах а и в показаны уровни в полупроводниках  $n$ - и  $p$ -типов в условиях установившегося равновесия в темноте; на схемах б и г показано возникновение потенциала при освещении полупроводников  $n$ - и  $p$ -типов.

концентрации ионов полисульфида или полиселенида ( $S_n^{2-}$ ,  $Se_n^{2-}$ ) могут стабилизировать фотоанод, потому что с большей вероятностью окисляется восстановитель в растворе, а не включенный в решетку полупроводника  $S^{2-}$ . В свою очередь ионы  $S_n^{2-}$  восстанавливаются на противэлектроре, замыкая цепь превращений так, что в результате химические изменения отсутствуют. Доказано, что слоистые структуры  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$  и  $WSe_2$  обладают большей стабильностью, чем более традиционные полупроводники. Стабильные и эффективные элементы

были изготовлены с фотоанодами из  $\text{MoSe}_2$  в электролитах иодид — триодид с редокс-парой.

Из диаграмм рис. 8.19 должно стать ясным, что максимальное выходное напряжение в отсутствие нагрузки и при высокой интенсивности освещения может достигнуть величины  $E_f - E_{VB}$  для фотоанода и  $E_f - E_{CB}$  для фотокатода, где  $E_f$ ,  $E_{VB}$  и  $E_{CB}$  — потенциалы уровня Ферми, валентной зоны и зоны проводимости соответственно. Максимальное значение  $E_f$  достигает  $E_{CB}$  у высоколегированного полупроводника  $n$ -типа или  $E_{VB}$  у высоколегированного полупроводника  $p$ -типа. Поэтому абсолютный предел напряжения должен быть равен  $E_{CB} - E_{VB}$ , или ширине запрещенной зоны полупроводникового материала. Однако этот предел обязательно предполагает, что окислительно-восстановительный потенциал  $E_{\text{редокс}}$  почти так же мал, как  $E_{VB}$  в системе с полупроводниковым электродом  $n$ -типа (или столь же велик, как  $E_{CB}$  в системе с электродом  $p$ -типа). Изгиб зоны зависит от разности потенциалов зоны и  $E_{\text{редокс}}$  в полупроводнике и электролите, взятых по отдельности. Поэтому предельные значения не могут быть достигнуты без потери желаемого разделения вновь образующихся электрон-дырочных пар и подавления их последующей рекомбинации. Для получения максимального фототока, по-видимому, достаточно иметь искривление примерно на 0,3 В. Как уже обсуждалось в разд. 8.9.1, с точки зрения преобразования солнечной энергии наибольшей эффективностью будут обладать полупроводники с шириной запрещенной зоны, соответствующей солнечному спектральному диапазону 700—1100 нм. Эти длины волн отвечают энергии электрона в диапазоне 1,2—1,8 эВ. При падении ширины запрещенной зоны полупроводника ниже 1 эВ фототок возрастает, но напряжение оказывается низким; при росте ширины запрещенной зоны выше 1,6 эВ начинает уменьшаться ток. Между прочим, существует доказательство того, что красители, нанесенные на поверхность, могут повысить ток у полупроводников с широкой запрещенной зоной. Наиболее высокие эффективности преобразования солнечной энергии (11—14%) показаны на таких материалах, как монокристаллы  $n\text{-GaAs}$  в щелочном селенидном электролите ( $\text{Se}_2^{2-}/\text{Se}^{2-}$ ) для стабилизации полупроводникового материала, как это описано в предыдущем абзаце, и полупроводнике  $p\text{-InP}$  с обработанной поверхностью в электролите  $\text{VCl}_3/\text{VCl}_2$ .

Вероятно, больший интерес с точки зрения запасаения солнечной энергии представляют элементы, в которых происходит дающая продукты химическая реакция, а не элементы, генерирующие электрический ток. Если не сосредоточиваться на работе, которая может быть выполнена электронами, протекающими через внешнюю цепь, а вместо этого рассмотреть химичес-

кие процессы на аноде и катоде, то скоро станет ясно, что есть шанс получить нужные химические превращения вплоть до достижения намеченной в разд. 8.9.1 цели расщепления воды на водород и кислород. Если полупроводниковый электрод является фотоанодом, то высвобождение на нем дырок ( $h^+$ ) приводит к окислению восстановителя редокс-пары:



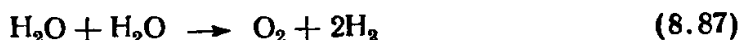
где буква А обозначает некоторый химический компонент на аноде. Перенос электрона по внешней цепи к противозлектроду (обычно углероду или металлу) означает, что некоторый окисленный компонент,  $C_{\text{ox}}$ , может быть восстановлен до  $C_{\text{red}}$ :



При этом суммарная реакция под действием света будет такова:



Если  $A_{\text{red}}$  и  $C_{\text{ox}}$  обозначают молекулу воды, то реакция (8.86) будет представлять реакцию расщепления воды



которая была предложена в разд. 8.9.1 как одна из целей преобразования солнечной энергии. Равная 1,22 В разность потенциальной энергии между  $H_2O/H_2$  и  $O_2/H_2O$  хорошо согласуется с оптимальными значениями для преобразования солнечной энергии, поэтому принципиально возможно достигнуть эффективностей более 20%. Фотохимическое получение  $H_2$  и  $O_2$  по реакции (8.87) было осуществлено при помощи элементоз с фотоанодами из  $n\text{-TiO}_2$  и в особенности из  $n\text{-SrTiO}_3$ . К сожалению, ширина запрещенной зоны  $n\text{-SrTiO}_3$  составляет примерно 3 эВ, вследствие чего при облучении данного полупроводника можно использовать лишь УФ-излучение. Поэтому общая эффективность преобразования солнечной энергии близка к 1%, хотя УФ-излучение преобразуется в запасенную энергию с эффективностью около 25%. Исследован ряд других сопоставимых реакций, включая восстановление  $CO_2$  до  $HCNO$  и  $CH_3OH$  с  $p\text{-GaP}$  в качестве полупроводника. В большинстве случаев необходимо создание электрического смещения, поэтому эти реакции являются *фотоподдерживаемым электролизом*. К другой категории относятся процессы, в которых реакция, идущая с уменьшением энергии (т.е. с отрицательной величиной  $\Delta G^\ominus$ ), осуществляется фотоэлектрохимически. В этих случаях энергия квантов света расходуется на преодоление кинети-

ческого активационного барьера, а не запасается. Например, реакция



имеет, возможно неожиданно, отрицательную величину  $\Delta G^\circ$ . Фотоэлектрохимическое расщепление  $\text{CH}_3\text{COOH}$  было проведено с помощью фотоанода из  $n\text{-TiO}_2$ .

Развитие идей фотоэлектрохимии на поверхности раздела раствор — полупроводник связано с измельченными полупроводниковыми частицами. Порошки  $\text{TiO}_2$  в смеси с платиной, нанесенные на поверхность, оказались особенно эффективными. Каждая частица может рассматриваться как фотоэлектрохимический элемент с замкнутой цепью, соединяющей полупроводниковый и противоэлектроды. Обрисованные выше в общих чертах основные принципы остаются применимыми, несмотря на то, что внешняя электрическая цепь отсутствует. Хотя расстояние между анодом и катодом существенно меньше, чем в обычных электрохимических элементах, продукты реакций переноса заряда остаются разделенными, что невозможно в гомогенных процессах, когда оба противоположных продукта образуются в одной и той же клетке раствора. Описан ряд гетерогенных фотосинтетических и фотокаталитических процессов, использующих определенные полупроводники, для получения  $\text{CH}_3\text{OH}$  из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{RH}$  из  $\text{RCOOH}$  и  $\text{NH}_3$  из  $\text{N}_2$ . В отдельных случаях в качестве фотокатализатора могут действовать чистые порошки полупроводника без примеси металла. Выходы продуктов обычно получают относительно низкими из-за кинетических ограничений и необходимости применять полупроводниковые материалы с большой шириной запрещенной зоны, которые неэффективно используют солнечный спектр. Возможно, следует придерживаться стратегии природного фотосинтеза, делая энергетические потери полезными путем использования *двух* фотонов низкой энергии для переноса одного электрона.

В связи с фотоэлектрохимической эксплуатацией солнечной энергии необходимо ответить на вопрос, есть ли у нее преимущества по сравнению с применением непосредственно приборов с  $p$ — $n$ -переходом (солнечных батарей) для получения электроэнергии; последнюю можно использовать либо немедленно, либо для электролиза воды или других материалов с целью производства горючего для последующего использования. Эффективность лучших солнечных батарей, достигающая примерно 20%, несколько выше, чем у фотоэлектрохимических элементов. Кроме того, солнечные батареи не страдают от потери стабильности, которая ограничивает качество и срок службы реально действующих электрохимических элементов. Тогда какие же преимущества фотоэлектрохимического способа запа-

сания солнечной энергии известны? Во-первых, очень легкое образование перехода путем простого погружения полупроводника в раствор с редокс-парой. Во-вторых, свет поглощается прямо на поверхности, и образующимся под его действием носителям заряда необходимо пройти короткое расстояние до встречи с их реагентами. В случае же солнечной батареи на основе  $n$ — $p$ -перехода, обсуждавшейся выше, свет должен проникнуть через тонкий  $p$ -слой, а большое число возникших под действием света носителей должно еще диффундировать в обедненную зону перехода, где происходит окончательное разделение зарядов разного знака. Считается, что при таких условиях требуется высокочистый (и дорогостоящий) монокристаллический полупроводниковый материал, чтобы предотвратить рекомбинацию носителей заряда, например, на границах зерен с сопутствующей потерей эффективности. Для электрохимических элементов достаточно иметь поликристаллические и даже спеченные материалы. Поэтому преимущества электрохимии особенно проявляются в экономическом аспекте. Однако во время написания этой книги главный стимул для исследования фотохимического преобразования энергии света утратил свое значение, потому что некоторые производители полупроводников, особенно в Японии, получили высокую эффективность (примерно 10%) на солнечных батареях из многослойного аморфного кремния. Эти батареи могут изготавливаться большого размера и по экономически конкурентоспособной цене. Если это направление будет продолжено, то преобразование солнечной энергии может реально сместиться в сторону использования электролиза воды для запасания энергии, производимой с помощью солнечных батарей. Поиск схем химического запасания энергии не пропадет, потому что полученные в области фундаментальной химии результаты показали фотохимикам еще одну интересную грань их науки.

### 8.10. Фотохимия в химическом синтезе

Фотохимия имеет важные приложения в процессах синтеза в химической промышленности. Достаточно всего нескольких примеров, чтобы показать типы соединений, к которым применимы фотохимические подходы. С точки зрения синтеза основные преимущества фотохимических реакций заключаются в том, что свет может вызывать высокоселективные реакции, приводящие к образованию продуктов, которые было бы трудно или невозможно получить с помощью термических реакций. В лабораторных условиях фотохимические методы широко применяются для образования соединений с четырехчленными циклами при помощи меж- и внутримолекулярного  $[2+2]$ -цикло-

присоединения и электроциклического замыкания колец сопряженных диенов. Фотохимические методики также используются для получения сильно напряженных соединений, термодинамическая нестабильность которых не допускает применения термических методов. Гл. 6 иллюстрирует применение фотохимии в лабораторном синтезе.

Здесь мы в большей степени касаемся применения фотохимии в промышленном синтезе. Очевидно, что фотохимический процесс должен превосходить по выходу или чистоте продукта обычные методы производства, чтобы конкурировать с ними. Особенно подходящими кандидатами для промышленного применения являются цепные реакции (часто с радикальными переносчиками цепи) с фотохимической начальной стадией. Мы уже рассматривали такое их использование в связи с фотополимеризацией (разд. 8.8.2). Заметим, что фотохимическая реакция может быть экономически оправданной даже в том случае, когда ее квантовый выход низок, если выход химического продукта выше, чем у обычных процессов. В производстве веществ тонкой химической технологии расходы на свет составляют незначительную часть общей стоимости продукта высокого качества. Более того, вследствие относительно малых количеств используемого материала серийный процесс часто может представлять увеличенную копию лабораторного метода. При использовании фотохимии в широкомасштабном валовом химическом производстве возникают несколько большие трудности, так как плата за энергию может теперь составлять существенную часть стоимости конечного продукта. В широкомасштабном производстве часто применяются реакторы непрерывного действия, ставящие перед фотохимией проблемы, связанные с их конструкцией. В частности, необходимо использовать прозрачные реакторы или прозрачные кожухи ламп, стенки которых часто загрязняются образующимися смолообразными (и светопоглощающими) побочными продуктами. Размер реактора также может серьезно ограничиваться поглощением света реагентами. Этим недостаткам фотохимического синтеза должна быть противопоставлена более высокая селективность получения продуктов и лучший контроль за их образованием. Процесс производства отличается меньшими тепловыми нагрузками, поскольку реагенты не нужно нагревать, а затем охлаждать. Были разработаны и технологии преодоления проблем, связанных с фотохимическими реакторами. Они включают: освещение поверхности падающих тонких слоев реагентов; использование ламинарных потоков несмешивающихся жидкостей, причем ближайшей к стенке реактора должна быть жидкость, поглощающая свет; применение пузырьков газа, вызывающих турбулентность, для улучшения обмена реагента. И на-

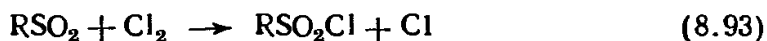
конец, не следует преувеличивать стоимость используемой световой энергии. В благоприятных случаях, даже для реакций, не включающих цепного процесса, на каждый израсходованный киловатт·час электроэнергии можно получить более одного моля продукта.

Цепные реакции играют существенную роль в одном из наиболее важных применений — в хлорировании углеводородов. Процесс иллюстрируется реакциями



Длины кинетических цепей (см. разд. 1.8) могут достигать 1000. При этом общий квантовый выход очень высок, и для получения высоких выходов хлорированного материала может использоваться относительно слабый источник света. В алкилированных ароматических системах (например, толуол) фотохлорирование допускает замещение в алкильной группе, не затрагивая ароматического кольца. В случае бензола происходит присоединение с образованием гексахлорциклогексана.  $\gamma$ -Изомер является ценным биологически деструктурируемым инсектицидом, обычно известным под названиями гамма-хексан или линдан. Преимущество фотохимического хлорирования по сравнению с тепловым синтезом состоит в том, что при относительно низких требуемых температурах  $\gamma$ -изомер образуется с более высоким выходом, чем другие изомеры, которые являются загрязняющими примесями.

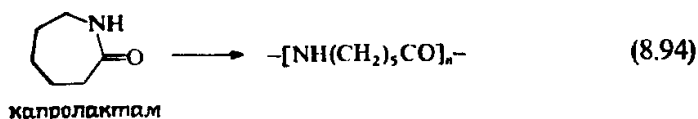
Если имеется смесь сернистого ангидрида с хлором и углеводородом, то может происходить фотосульфохлорирование, отличающееся высоким общим квантовым выходом и большей длиной цепных реакций. Реакцию (8.91) заменяют две новые стадии:



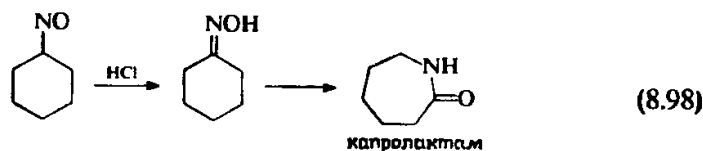
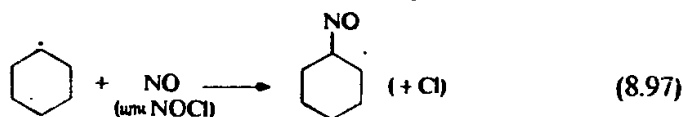
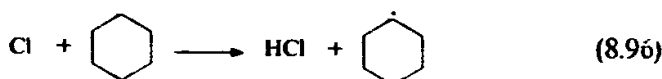
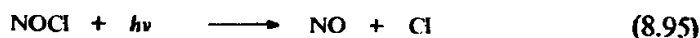
Продукты реакции (8.93) — сульфонилхлориды — служат промежуточными продуктами в производстве алкансульфонатов, которые используются в качестве поверхностно-активных соединений и эмульгаторов.

Часто упоминается один пример крупномасштабного процесса, который экономически оправдан, несмотря на квантовый выход меньше единицы. Это фотохимический процесс образования  $\epsilon$ -капролактама из циклогексана. Капролактама представляет собой циклический амид, из которого путем раскрытия кольца и присоединения получается найлон-6, являющийся раз-

новидностью найлона, нашедшего многотоннажные применения:

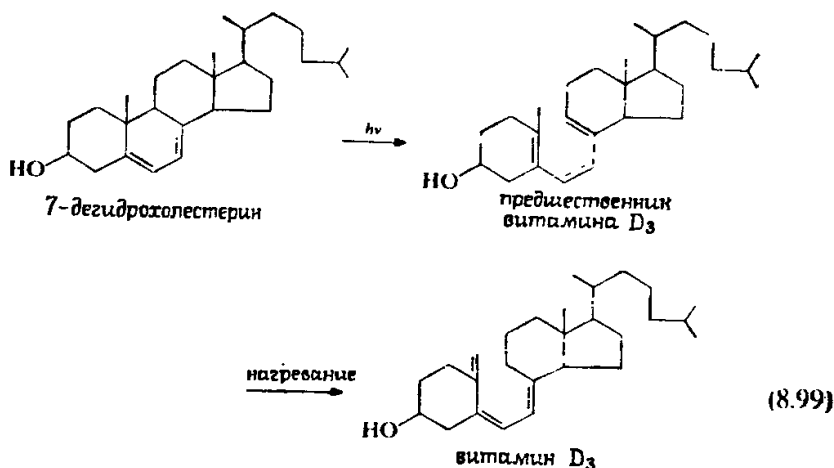


В производстве капролактама используется фотохимически активное соединение нитрозилхлорид (NOCl). Видимый свет вызывает разрыв слабой связи Cl—NO, а последующие реакции фрагментов Cl и NO с циклогексаном приводят к образованию оксима и в конце концов капролактама:

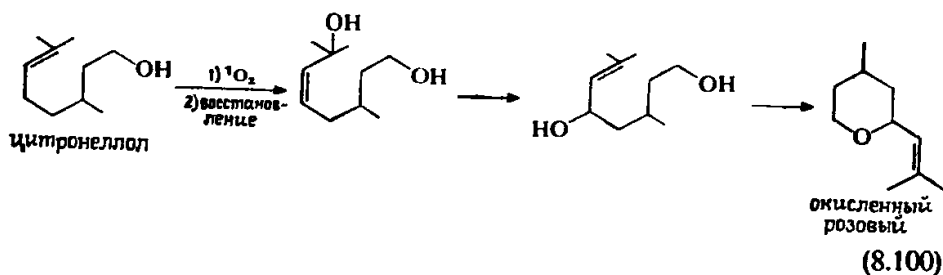


Критическим фактором, определяющим выход нужного продукта, является отношение концентраций NOCl и HCl в их газовой смеси. Стоимость фотохимического способа производства капролактама из «инертного» углеводорода конкурентоспособна по сравнению со стоимостью его обычного производства из соединений типа фенола или толуола. Найлон-12, —[NH(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CO]—, находит важные сферы применения в изготовлении сохраняющих форму изделий, упаковок пищевых продуктов и покрытий на металлах. Его предшественник, лауриллактама (додеканолактама), также может быть получен фотохимическим способом, но в качестве исходного вещества в этом случае должен использоваться циклододекан.

Фотохимический способ получения продуктов тонкой химической технологии может быть представлен производством витамина D<sub>3</sub>, широко применяемого компонента кормов для животных. Под действием УФ-излучения происходит электроциклическое раскрытие кольца 7-дегидрохолестерина, приготовленного из холестерина. Получающийся триен, предшественник витамина D<sub>3</sub>, превращается в собственно витамин D<sub>3</sub> при нагревании:



Фотохимическим способом можно приготовить ряд других физиологически активных соединений. Например, это простагландины — имеющие большое химиотерапевтическое значение гормоны, — которые можно синтезировать, начиная с фотолиза циклических кетонов. В другой сфере производства путем фотоокисления цитронеллола получают стереоизомеры окисленного розового, применяемые в парфюмерии. Возбужденный (синглетный) кислород (см. с. 175) образуется путем фотосенсибилизации красителем типа бенгальского розового, который передает энергию возбуждения на основное (триплетное) состояние молекулы O<sub>2</sub> при сохранении общего спина. Гидропероксиды образуются присоединением синглетного кислорода к двойной связи, а последующее восстановление дает соответствующие спирты. Аллильная перегруппировка в кислом растворе, сопровождаемая дегидрированием, приводит к конечному продукту:



Можно ожидать, что лазеры в качестве источников света найдут широкое применение в промышленном синтезе. Однако необходимые мощные лазеры до сих пор отсутствуют в продаже, и лазерные методики ограничиваются в промышленности избирательным разделением молекул и атомов. Примером такого использования служит фотохимическое разделение изотопов. Лазерное разделение изотопов зависит от сдвигов в спектре оптического поглощения в результате изотопного замещения.

Высокомонохроматическое излучение лазера может использоваться для возбуждения только тех молекул, которые содержат определенный изотоп. Затем какими-либо способами удаляются или собираются возбужденные молекулы. Например,  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  можно разделить, возбуждая  $\text{ICl}$  излучением лазера на красителе и позволяя возбужденным молекулам реагировать с 1,2-дибромэтаном. Упрощенная схема показывает природу взаимодействий, приводящих к образованию 1,2-дихлорэтена:



Если лазер настраивается на поглощение  $\text{I}^{37}\text{Cl}$  ( $\lambda = 605,4$  нм), то получаемый дихлорэтен будет обогащен по хлору  $^{37}\text{Cl}$  примерно в 20 раз по сравнению с природным содержанием изотопа. Основным стимулом для разработки методов лазерного разделения изотопов послужила потребность в уране  $^{235}\text{U}$  для ядерных реакторов. Одна из схем обогащения использует двухступенчатую фотоионизацию молекулярного пучка урана. Согласно этой схеме, лазер ионизирует возбужденные атомы урана (находящиеся в основном состоянии атомы не затрагиваются). Пучок содержит как нейтральные молекулы, так и ионы, но ионы относятся преимущественно к изотопу  $^{235}\text{U}$ . Затем электростатическое разделение позволяет собрать обогащенный образец.

### 8.11. Оптические отбеливатели

Цветные флуоресцентные красители и пигменты находят много применений помимо науки. Они используются для сверкающих люминесцентных красок, в качестве красителей для ткани и для получения особых театральные эффекты. Однако ни одно их применение не может конкурировать с использованием специально подобранных флуоресцирующих веществ в качестве *оптических усилителей яркости* или *отбеливателей* в «делающих более белым, чем белое» стиральных порошках. Принципы, лежащие в основе оптического отбеливания, заключаются в том, что вещество должно поглощать свет в УФ-области и испускать в видимом диапазоне так, что выстиранная (белая) ткань явно отражает больше света, чем на нее падает. Родственное широкомасштабное применение эти вещества находят в оптическом отбеливании бумаги.

Вещество, пригодное в качестве оптического отбеливателя, должно удовлетворять нескольким строгим условиям. Во-первых, оно вообще не должно поглощать свет в видимом диапазоне, иначе ткань окрашивается, но должно обладать сильным поглощением в ближней УФ-области, где и естественное осве-

щение, и освещение искусственными источниками света еще достаточно интенсивны. Во-вторых, флуоресценция должна испускаться на коротковолновом краю видимого спектра, в противном случае она придаст белой ткани нежелательный желтый оттенок. В-третьих, флуоресцирующее вещество само должно быть фотохимически устойчивым и не сенсibilизировать разрушение или окисление волокнистого материала. Наконец, вещество должно быть растворимым или диспергируемым в водных растворах детергентов, но одновременно оно должно сильно адсорбироваться на ткани, чтобы за время стирки накопилась достаточно большая концентрация и сохранилась после промывки.

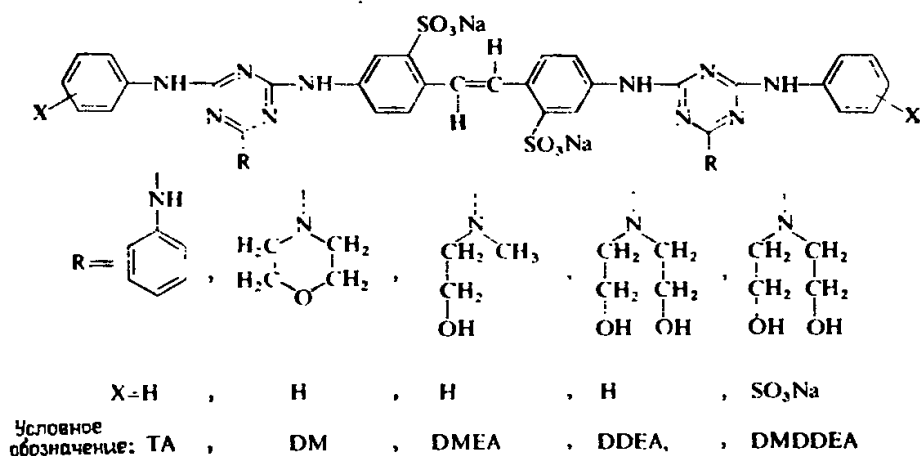


Рис. 8.20. Формулы оптических отбеливателей (производных бистриазинил-4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты), подходящих для целлюлозных (т. е. хлопковых) волокон.

В продаже имеется более 200 химически различных оптических отбеливателей. Их выбор зависит от типа ткани и условий стирки, для которых предназначено моющее средство. Волокна на основе целлюлозы (например, хлопковое) имеют адсорбционные свойства, отличающиеся от свойств синтетических волокон. Соответственно должны выбираться и оптические отбеливатели; во многих случаях для получения широкого спектра активности в состав детергента можно добавлять несколько отбеливателей.

Целлюлозные волокна гидрофильны и в воде набухают. При этом поры в аморфных областях увеличиваются примерно до 15—30 Å в диаметре, что достаточно для принятия молекул отбеливателя. Высокое сродство к этим волокнам получается, если отбеливатель имеет несколько сопряженных двойных связей и ароматическое ядро копланарной конфигурации. К счастью, аналогичное условие необходимо для получения высокого выхода флуоресценции (см. разд. 4.3). Почти все используемые в на-

стоящее время отбеливатели для целлюлозных волокон являются производными бистриазинил-4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты (рис. 8.20). Всевозможные заместители оказывают незначительное влияние на спектры испускания, но изменяют характеристики адсорбции этих отбеливателей на волокне.

Отбеливание гидрофобных волокон (например, нейлоновых, полиэфирных и ацетатных) осуществляется так же, как и их окрашивание, вероятно, включающее проникновение молекул в каналы между молекулами волокна. Другим возможным механизмом может быть реальное растворение отбеливателя в твердом волокне. На рис. 8.21 показаны некоторые отбеливатели для полиамидных, полиэфирных и акриловых волокон.

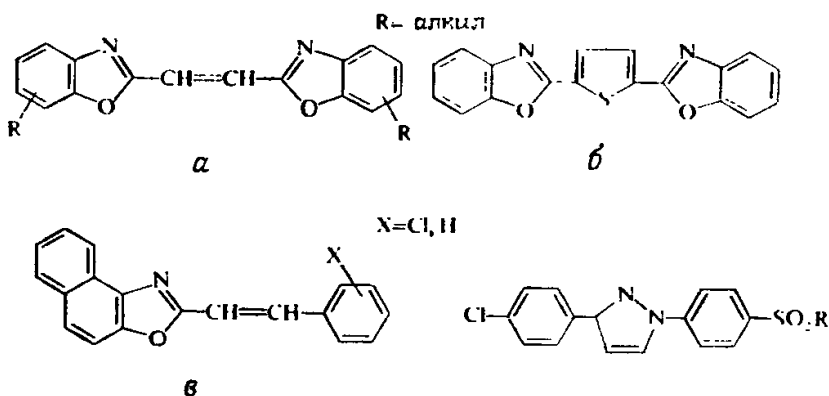


Рис. 8.21. Отбеливатели для полиамидных (например, нейлон), полиэфирных (например, терилен) и акриловых (например, орлон) волокон: а — 1,2-добензоксазолэтилены; б — 2,5-добензоксазолэтилены; в — стирилнафтоксазолы.

## 8.12. Применение фотохимии в медицине

Мы завершаем настоящий обзор очень коротким напоминанием о важных применениях фотохимии в медицине. Ультрафиолетовое облучение используется для дезинфекции, стерилизации и очистки воды. Флуоресценция применяется для диагностики в дерматологической и стоматологической практике. Ультрафиолетовое отверждение полимерных материалов в стоматологии упоминалось в разд. 8.8.2. Сообщалось и о легких ортопедических фиксирующих повязках, получаемых с помощью фотополимеризации. Задачей *фототерапии* является лечение заболевания. Незначительные кожные заболевания часто хорошо проходят под действием УФ-облучения. Серьезная кожная болезнь, псориаз, поддается *фотохимиотерапии*: облучение УФ-светом дополняется применением фотосенсибилизирующего лекарства типа 8-метоксипсоралена, которое принимается за несколько часов до облучения. Иногда конечный эффект УФ-излучения ощущается в необлучавшихся частях тела. Производ-

ство витамина D<sub>3</sub>, описанное в разд. 8.10 как промышленный синтез, сходно с процессом его образования в организме человека. В обычных условиях пребывания на солнечном свете хватает для образования достаточного количества витамина D<sub>3</sub>, который необходим для образования здоровых костей. У больных, вынужденных находиться в помещении, специальное облучение искусственным УФ-светом может защитить от развития хрупкости костей и рахита. Был описан ряд других примеров фотохимии. Эта быстро развивающаяся область представляет превосходный пример химических эффектов света, используемых на благо человека, а также служит подходящей оптимистической нотой, чтобы на ней закончить это введение в изучение фотохимии.

### ЛИТЕРАТУРА

*Roberts R., Quellette R. P., Muradaz M. M., Cozens R. F., Cheremisinoff P. N.*, Applications of photochemistry, Technomic Publishing, Lancaster, PA 1984.

*Wald G.*, Life and light, *Sci. Am.*, 201(4), 92 (1959).

*Coyle J. D.*, Light and biological systems, *Chem. Br.*, 16, 460 (1980).

*Headricks S. B.*, How light interacts with living matter, *Sci. Am.*, 219(3), 174 (1968).

#### Литература по специальным вопросам

##### Разд. 8.2.1: происхождение и эволюция атмосферы

*Wayne R. P.*, Evolution and change in atmospheres and climates, Chapter 9 in: *Chemistry of atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, 1985.

*Levine J. S.*, The photochemistry of the early atmosphere. In: *The photochemistry of atmospheres* (ed. J. S. Levine), Academic Press, Orlando, FL, 1985, Chapter 1.

*Wayne R. P.*, Origin and evolution of the atmosphere, *Chem. Br.*, 24, 225 (1988).

##### Разд. 8.2.2: стратосфера

*Wayne R. P.*, Ozone in Earth's stratosphere, Chapter 4 in: *Chemistry of atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, 1985.

*Turco R. P.*, The photochemistry of the stratosphere, In: *The photochemistry of atmospheres* (ed. J. S. Levine), Academic Press, Orlando, FL, 1985, Chapter 3.

World Meteorological Organization, *The stratosphere 1981*, WMO, Geneva, 1981.

World Meteorological Organization, *Atmospheric ozone 1985*, WMO, Geneva, 1986.

*Anderson J. G.*, Free radicals in the Earth's atmosphere, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 38, 489 (1987).

*Столарски Р. С.*, Озонная дыра над Антарктикой, В мире науки, 1988, № 3, с. 6.

## Разд. 8.2.3: тропосфера

- Wayne R. P.*, The Earth's troposphere, Chapter 5 in: Chemistry of atmospheres, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- Graedel T. E.*, The photochemistry of the troposphere. In: The photochemistry of atmospheres (ed. J. S. Levine), Academic Press, Orlando, FL, 1985, Chapter 2.
- Finlayson-Pitts D. J., Pitts J. N., Jr.* Atmospheric chemistry, John Wiley, Chichester and New York, 1986.
- Seinfeld J. L.*, Atmospheric chemistry and physics of air pollution John Wiley, Chichester and New York, 1986.

## Разд. 8.3: фотосинтез

- Sauer K.*, Photosynthesis — the light reactions, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **30**, 155 (1979).
- Юван Д. К., Маррс Б. Л.*, Молекулярные механизмы фотосинтеза, В мире науки, 1987, № 8, с. 12.
- Foyer С Н.*, The regulation of carbon assimilation in photosynthesis, *Chem. Br.*, **22**, 723 (1986).
- Miller K. R.*, The photosynthetic membrane, *Sci. Am.*, **241**(4), 102 (1979).
- Calvin M.*, The path of carbon in photosynthesis, *Angew. Chem.*, **2**, 65 (1962).
- Thomas J. B.*, Primary processes in biology, North-Holland, Amsterdam, 1965, Chapter 4.
- Porter G.*, Photosynthesis. In: Light, Chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, Roberts D. R.). The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 6.3.
- Wolken J. J.*, Light and life processes, Van Nostrand Reinhold, New York, 1986, Chapter 8.
- Porter G.*, Photosynthesis — the first nanosecond, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1171 (1986).
- Blankenship R. E.*, Chemically induced magnetic polarization in photosynthetic systems, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 163 (1981).
- Warden J. T., Bolton J. R.*, Light-induced paramagnetism in photosynthetic systems, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 189 (1974).

## Разд. 8.4: зрение

- Страйер Л.*, Молекулы зрительного возбуждения, В мире науки, 1987, № 9, с. 16.
- Шнапф Д. Л., Бэйлор Д. А.*, Как фоторецепторные клетки реагируют на свет, В мире науки, 1987, № 6, с. 16.
- Wolken J. J.*, Light and life processes, Van Nostrand Reinhold, New York, 1986. Chapter 12.
- Photobiochemistry and Photobiophysics*, **13**, special issue on vision (December) (1986).
- Nathans J., Thomas D., Hogness D. S.*, Molecular genetics of human colour vision: the genes encoding blue, green and red pigments, *Science*, **232**, 193 (1986).
- Масланд Р. Г.*, Функциональная организация сетчатки, В мире науки, 1987, № 2, с. 58.
- Abrahamson E. W., Ostroy S. E. (eds.)*, Molecular processes in vision (Benchmark papers in biochemistry, Vol. 3), Hutchinson Ross. Stroudsburg, PA, 1981.
- Dartnall H. J. A. (ed.)*, Photochemistry of vision, Springer-Verlag, Berlin, 1972.

## Разд. 8.5: фотонизображение

- Brinckman E., Delzenne G., Poot A., Willems J.*, Unconventional imaging systems, Focal Press, London, 1978.
- Phillips R.*, Sources and applications of ultraviolet radiation, Academic Press, London, 1983.
- Jacobson R. E.*, Photochemical imaging systems, Chem. Br., 16, 468 (1980).
- Delzenne G. A.*, Organic photochemical imaging systems, Adv. Photochem., 11, 1 (1979).
- Clark M. G.*, Materials for optical storage, Chem. Ind. (15 April), 258 (1985).
- Ledger M.*, Non-conventional photoimaging. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.12.

## Разд. 8.6: фотография

- James T. H.* (ed.), The theory of the photographic process, 4th edn., Collier Macmillan, London, 1977.
- James T. H.*, Chemical sensitization, spectral sensitization, and latent image formation in silver halide photography, Adv. Photochem., 13, 329 (1986).

## Разд. 8.7: фотохромизм

- Dessauer R., Paris J. P.*, Photochromism, Adv. Photochem., 1, 275 (1963).
- Brown G. H.* (ed.), Photochromism. Techniques of chemistry, Vol. III, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- Ledger M.*, Non-conventional photoimaging. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.12.

## Разд. 8.8.1 и 8.8.2: фотохимия полимеров (проявление изображения и отверждение)

- Guillet J.*, Polymer photophysics and photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- Phillips R.*, Sources and applications of ultraviolet radiation, Academic Press, London, 1983.
- Green G. E., Stark B. P.*, Photopolymer systems and their applications, Chem. Br., 17, 228 (1981).
- Allen N. S., McKellar J. F.*, Polymer-light interactions, Chem. Br., 16, 480 (1980).
- Phillips R.*, Photopolymerization. In: Photochemistry past present and future (eds. R. P. Wayne, J. D. Coyle), p. 79. Elsevier Sequoia, Lausanne [also published as J. Photochem., 25, Part 1 (1984)].
- Roberts E. D.*, Resists used in lithography, Chem. Ind. (15 April), 251 (1985).
- Hageman H. J.*, Photoinitiators for free radical polymerization, Prog. Org. Coat., 13, 123 (1985).
- Pape M.*, Industrial applications of photochemistry, Pure Appl. Chem., 41, 535 (1975).
- Roffey C. G.*, Photopolymerization of surface coatings, Wiley, Chichester, 1982.
- Curtis H., Irving E., Johnson B. F. G.*, Organometallic photoinitiated polymerisations, Chem. Br., 22, 327 (1986).
- Cundall R. B., Salim M. S.*, Photoinitiation of polymerisation. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.5.
- Ledwith A.*, Photochemical cross-linking of polymers. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.6.

- Jacobson R.*, Photopolymers for imaging and resists. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.13.
- Eaton D. F.*, Dye sensitized photopolymerization, *Adv. Photochem.*, **13**, 427 (1986).

Разд. 8.8.3: фотодеструкция и фотостабилизация

- Scott G.*, Photodegradation and photostabilization of polymers. In: Photochemistry past present and future (eds. R. P. Wayne, J. D. Coyle), p. 83, Elsevier Sequoia, Lausanne [also published as *J. Photochem.*, **25**, Part 1 (1984)].
- Grassie N., Scott G.*, Polymer degradation and stabilisation, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- Mellor J.*, Chemistry of the photodegradation of polymers. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.7.
- Scott G.*, Antioxidants *in vitro* and *in vivo*, *Chem. Br.*, **21**, 648 (1985).

Разд. 8.9: запасание солнечной энергии

- Hann R. A.*, Solar energy conversion, *Chem. Br.*, **16**, 474 (1980).
- Wrighton M. S.*, Photochemistry, *Chem. Eng. News* (3 Sept.), 29 (1979).
- Porter G.*, Criteria for solar energy conversion. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 6.1.

Разд. 8.9.1: фотохимическое запасание энергии

- Laird T.*, Photochemical energy storage not based on redox systems. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 6.2.
- Harriman A.*, Artificial Photosynthesis. In: Photochemistry past present and future (eds. R. P. Wayne, J. D. Coyle), p. 33. Elsevier Sequoia, Lausanne [also published as *J. Photochem.*, **25**, Part 1, (1984)].
- Ryason P. R.*, Solar photochemical fuel formation. *Surv. Prog. Chem.*, **9**, 89 (1980).

Разд. 8.9.2: фотоэлектрохимическое запасание энергии

- Memming R.*, Photochemical solar energy conversion, *Top. Curr. Chem.*, **143**, 79 (1988).
- Wrighton M. S.*, Photochemical conversion of optical energy to electricity and fuels, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 304 (1979).
- Bard A. J.*, Photoelectrochemistry, *Science*, **207**, 139 (1980).
- Heller A.*, Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 154 (1981).
- Parkinson B.*, On the efficiency and stability of photoelectrochemical devices, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 431 (1984).
- Albery W. J.*, Development of photogalvanic cells for solar energy conversion, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 142 (1982).
- Peter L. M.*, Electrochemical solar energy conversion, In: Photochemistry past present and future (eds. R. P. Wayne, J. D. Coyle), p. 37, Elsevier Sequoia, Lausanne [also published as *J. Photochem.*, **25**, Part 1 (1984)].
- Peter L. M.*, Photoelectrochemical cells and their potential for the conversion and storage of solar energy. In: Light, chemical change and life (eds.

J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 6.5.

Хаммакава И., Фотоэнергетика, В мире науки, 1987, № 6, с. 52.

**Разд. 8.10: фотохимия в химическом синтезе**

*Phillips R.*, Sources and applications of ultraviolet radiation, Academic Press, London, 1983.

*Margaretha P.*, Preparative organic photochemistry, Top. Curr. Chem., **103**, 1 (1982).

*Clements A. D.*, Photochemistry and commercial synthesis, Chem. Br., **16**, 464 (1980).

*Carless H. A. J.*, Photochemistry in laboratory synthesis, Chem. Br., **16**, 456 (1980).

*Fischer M.*, Industrial applications of photochemical synthesis, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **17**, 16 (1978).

*Pape M.*, Industrial applications of photochemistry, Pure Appl. Chem., **41**, 535 (1975).

*Cocker J. D., Roberts S. M.*, Relevance of photochemical transformations to the laboratory synthesis of biologically interesting molecules. In: Photochemistry past present and future (eds. R. P. Wayne, J. D. Coyle), p. 73, Elsevier Sequoia, Lausanne [also published as J. Photochem., **25**, Part 1 (1984)].

*Pfoertner K. H.*, Photochemistry in industrial synthesis. In: Photochemistry past present and future (eds. R. P. Wayne, J. D. Coyle), p. 91, Elsevier Sequoia, Lausanne [also published as J. Photochem., **25**, Part 1 (1984)].

*Carless H.*, Photochemistry in fine chemical manufacture. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.9.

*Horspool W.*, Photochemistry in large-scale synthesis. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, Roberts D. R.), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.10.

*Mellor J.*, Photochemistry in laboratory synthesis. In: Light chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press Milton Keynes, 1982, Chapter 5.11.

*Beddard G.*, Photochemical isotope enrichment. In: Light, chemical change and life (eds. J. D. Coyle, R. R. Hill, D. R. Roberts), The Open University Press, Milton Keynes, 1982, Chapter 5.14.

**Разд. 8.11: оптические отбеливатели**

*Zollinger H.*, Color chemistry, VCH, Weinheim, 1987.

*Stensby P. S.*, Optical brighteners as detergent additives, J. Am. Oil Chem. Soc., **45**, 497 (1968).

*Pape M.*, Industrial applications of photochemistry, Pure Appl. Chem., **41**, 535 (1975).

**Разд. 8.12: фотомедицина**

*Phillips R.*, Sources and applications of ultraviolet radiation, Academic Press, London, 1983.

*Van den Bergh H.*, Light and porphyrins in cancer therapy, Chem. Br., **22**, 430 (1986).

# Приложение 1. Фундаментальные физические постоянные, важные для фотохимии

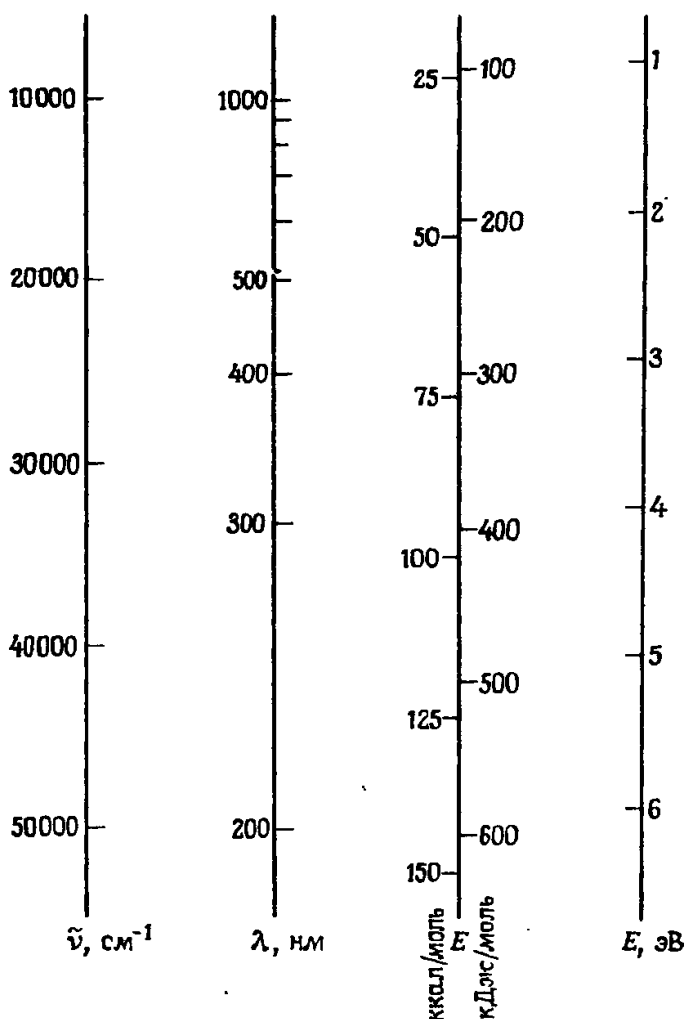
Символ	Постоянная	Величина
$c$	Скорость света в вакууме	$2,998 \cdot 10^8$ м/с
$h$	Постоянная Планка	$6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
$k$	Постоянная Больцмана	$1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
$N$	Число Авогадро	$6,022 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
$R$	Газовая постоянная	8,31 Дж/(моль·К)
$m$	Масса покоя электрона	$9,11 \cdot 10^{-31}$ кг
$e$	Заряд электрона	$1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл

## Приложение 2. Таблица перевода энергетических единиц

А	Б			
	Дж/моль	кал/моль	эВ	см <sup>-1</sup>
Дж/моль	1	$2,390 \cdot 10^{-1}$	$1,036 \cdot 10^{-5}$	$8,359 \cdot 10^{-2}$
кал/моль	4,184	1	$4,336 \cdot 10^{-5}$	$3,498 \cdot 10^{-1}$
эВ	$9,649 \cdot 10^4$	$2,306 \cdot 10^{-4}$	1	$8,066 \cdot 10^3$
см <sup>-1</sup>	$1,196 \cdot 10$	2,859	$1,240 \cdot 10^{-4}$	1

Для того чтобы перевести величину, данную в приведенных в столбце А единицах, в единицы, указанные в строке Б, необходимо домножить ее на коэффициент из соответствующего столбца. Например, чтобы преобразовать 150 000 Дж/моль в эВ, надо умножить это значение на коэффициент  $1,036 \cdot 10^{-5}$ , и получится 1,554 эВ.

Соотношения между энергией, длиной волны и волновым числом



# Предметный указатель

- Абсорбционная спектроскопия 19, 98, 100, 104, 195, 199, 207, 286  
Аденозинтрифосфат (АТФ) 111, 230, 242  
Адиабатические реакции 122, 127, 139, 155, 159  
Азотный лазер 144, 182  
Алкены 62, 170  
Альдегиды 67, 68, 172, 223, 226  
Аммиак 268, 281  
Аитарктическая озонная дыра 222  
Антистоксовы линии 92  
Антрацен 94, 97, 104, 133, 135, 136, 138  
Аргоновый ионный лазер 144, 182  
Ароматическое переходное состояние 156  
Атмосфера, происхождение и эволюция 210  
— загрязнение 218, 223  
Атмосферная фотохимия 210  
Ацетальдегид 56  
Аэрозоли атмосферные 226
- Безызлучательный внутримолекулярный обмен энергией 16, 51, 56, 101  
Бензол 40, 66, 97, 127, 164, 171, 284  
Бензофенон 124, 128, 140, 149, 150, 167, 260, 264, 272  
Большая теорема о распределении 14  
Борна — Оппенгеймера приближение 41, 43  
Бром 55  
Бута-1,3-диен 156, 171  
Бутанол 67
- Вакуумного ультрафиолета область 11, 75, 184  
Валентная зона 274  
Вибронное взаимодействие 41  
Внутренняя конверсия 61, 84  
Возбужденное состояние 95, 207  
Время жизни 51, 89  
Времяпролетная спектроскопия фотофрагментов 206  
Вспомогательные пигменты фотосинтеза 230, 231  
Вторичные фотохимические процессы 17, 25  
Вынужденное излучение 29  
Выхлопные газы автомобилей, загрязнение атмосфер 224
- Газовый лазер 144  
Гелий-неоновый лазер 144  
Голубой сдвиг 58, 59  
Граничные орбитали 156
- Двойной резонанс 198  
Двухфотонное поглощение 74, 138  
Деактивация электронного возбуждения, пути 16  
Десятичный молярный коэффициент экстинкции 52  
Диаграмма Яблонского 59, 83  
Диацетил 124, 127, 140  
Динамика фотодиссоциации 205  
Диоксид углерода 88, 211, 228, 267, 280  
Дипольный момент 95, 134, 150  
— переход 31  
Дисротаторная циклизация 157  
Диссоциация 16  
— многоквантовая 73  
— оптическая 17, 47  
— первичные процессы 62  
Длина волны излучения 13  
— цепи 284  
Дублет 35
- Естественная ширина линии 51
- Загрязнение атмосферы 219  
Задержанная флуоресценция 109, 135  
— Е-типа 109  
— Р-типа 109, 121, 136  
Закон Ламберта — Бера 32, 186  
— — нарушения 75  
— Штарка — Эйнштейна 12, 19  
Запрещенная зона 273  
Зеемановское расщепление 199  
Зона проводимости 274  
Зреие 236
- Изомеризация 16, 161, 240  
Импульс излучения 142  
Импульсная спектрофотометрия 201  
Импульсный лазер 142, 182  
— фотолиз 24, 199  
Инверсия заселенности 29  
Индуктивный резонанс 130  
Индукцированная преддиссоциация 17, 54  
— лазером флуоресценция 196  
Интенсивность 20

- Интеркомбинационная конверсия 61, 84  
 Инфракрасная многоквантовая диссоциация 77  
 Ионизация 16  
 — многоквантовая 73  
 Ионная полимеризация 261  
  
 Капролактан 285  
 Карбонильные соединения 66, 91, 105, 124, 166, 172  
 Каротин 175, 176, 231, 232, 237  
 Каталитические циклы 218, 221  
 Катодолюминесценция 82  
 Квантовый выход 18, 58, 84, 193  
 Кинетика переходов между состояниями 205  
 Кинетическая спектроскопия 199  
 Кислотно-основные свойства 149  
 Клеточный эффект 69  
 Когерентная антистоксова спектроскопия комбинационного рассеяния (КАСКР) 197  
 Когерентность 184  
 Колебательная фотохимия 76  
 Коллоиды 271  
 Конротаторная циклизация 157  
 Конформационные изменения в процессе зрения 240  
 Корреляция одиночных фотонов 202  
 Коррозия полупроводниковых электродов 277  
 Коэффициент поглощения 32, 55, 71  
 — экстинкции 32, 59  
 Коэффициенты *Эйнштейна* 29, 34, 51, 85  
 Красители 144, 250, 267, 286  
 Кремний 273, 277, 282  
 Кристаллолюминесценция 82  
 Кумуляция энергии 121, 134  
  
 Лазер 141, 182  
 — на диоксиде углерода 145, 182  
 — на красителях 143, 184  
 — непрерывного излучения 142  
 — с модуляцией добротности 182  
 Лазерные абсорбционные исследования 195  
 Лазерный магнитный резонанс 199  
 Лампа газоразрядная 180  
 — с иттью накала 179  
 Люминесценция 16, 17, 81  
 Люцифераза 111  
 Люциферин 111  
  
 Магнитный дипольный переход 31  
 — квадрупольный переход 31  
 Межмолекулярный обмен энергией 16  
 — перенос энергии 119  
 Многоквантовые процессы 73, 184, 246, 268  
 Многопроходовой абсорбционный эксперимент 195  
 Модуляция добротности 182  
 Молекулярные пучки 205  
 Монохроматичность 184  
 Монохроматор 179, 195, 200  
  
 Найлон 285, 289  
 Нерезонансное двухфотонное возбуждение 74  
 Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ) 229  
 Носители цепи 18  
  
 Обменное взаимодействие 120  
 Одновременное двухфотонное возбуждение 74  
 Однофотонной корреляции методика 202  
 Озон 211  
 — каталитическое разрушение 218  
 Оптическая диссоциация 17  
 — плотность 32  
 Оптически детектируемый магнитный резонанс 198  
 Оптические отбеливатели 287  
 Оптический резонатор 141, 183  
 Оптическое излучение 196  
 — поглощение 28, 29, 32  
 — — диффузное 53  
 — — насыщение 184  
 — — непрерывное 49  
 — — резонансное 195  
 — — синглет-триплетное 99  
 — — триплет-триплетное 99, 201  
 Орбитальный момент электрона 36  
 Основная корреляционная диаграмма 158  
 Отверждение 258  
 Отрыв водорода 166, 167  
  
 Палеоатмосфера 210  
 Первичные фотофизические процессы 17, 25, 62  
 Перекрытие орбиталей 42  
 Перенос заряда 133, 150, 151, 169, 254, 260, 281  
 Переходы с переносом заряда 71

- Перициклические реакции 156  
 Пикосекундный импульсный фотолиз 203  
 Пироллюминесценция 82  
 Поверхностно-активные вещества 284  
 Поглощение оптическое 29, 32  
 Поглощенная интенсивность 20  
 Полный момент электрона 36  
 Порфирины 230, 271  
 Послесвечение 82  
 — воздуха 115, 193  
 Правила корреляции 155  
 — отбора 39  
 — спиновой корреляции *Вигнера* 123  
 Правило *Каша* 97  
 Предиссоциация 17, 51  
 Приближение *Борна — Оппенгеймера* 43  
 — стационарных состояний 22  
 Принцип *Франка — Кондона* 43, 53, 93  
 Псориаз 289
- Радиационный переход между состояниями различной мультиплетности 83  
 Радикальная полимеризация 261  
 Разделение изотопов 78, 286  
 Разрешенный переход 34  
 Расщепление воды при фотосинтезе 229, 235  
 Реакции присоединения 148, 149, 170  
 — отрыва 149, 166  
 Регистратор переходных процессов 201  
 Резонансная лазерная спектроскопия 197  
 — флуоресценция 196  
 Резонансное двухступенчатое возбуждение 74  
 — поглощение света 41, 195  
 Резонансно-усиленная многоквантовая ионизация 76  
 Рекомбинации реакции 21  
 Ретиналь 237, 238  
 Ретинол 237  
 Родопсин 238  
 Рубиновый лазер 142
- Самоокисление 263  
 Свертка временных профилей импульсов 201  
 Светособирающая антенна 233  
 Свечение атмосферы 117
- Связь *Рассела — Саундерса* 36  
 Связывание моментов 36  
 Сенсibilизированная задержанная флуоресценция 131, 136  
 — изомеризация 162  
 — люминесценция 81  
 — флуоресценция 119  
 — фосфоресценция 128  
 Сечение столкновения 87  
 — тушения 87  
 Смешение частот излучения лазеров 184  
 Сигматронные реакции 156  
 Символ терма 36  
 Синглетный молекулярный кислород 112, 134  
 Синхронизация мод 183  
 Синхротронное излучение 184  
 Скрытое изображение 245  
 Согласованный акт 152  
 Соотношение *Штерна — Фольмера* 85, 88, 125  
 Спектр возбуждения флуоресценции 97, 191  
 — — фосфоресценции 101, 191  
 — — солнечного излучения 266  
 Спектральная сенсibilизация красителями 244, 250  
 Спектрофлуориметрия 97  
 Спектроскопическая номенклатура 34  
 Спин 35, 59, 139  
 Спин-орбитальное взаимодействие 41  
 Спиновая мультиплетность 35  
 Спинового эха метод 198  
 Спиновый момент электрона 36  
 Спонтанное излучение 29  
 Стоксовы линии 92, 137  
 Столкновительное уширение 68  
 Стратосфера 216  
 Стрик-камера 203  
 Счетчик квантов 192
- Таблица характеров 39  
 Температурная инверсия 216  
 Термические реакции 14, 158  
 Термостолбик 186  
 Триболоминесценция 82  
 Триплетное состояние 35, 152  
 Тропопауза 216, 222  
 Тропосфера 216, 222  
 Тушение флуоресценции 20
- Углеводороды 62  
 Углеводы 228, 267

- Удвоение частоты излучения лазера 184  
 Уравнение *Шрёдингера* 31  
 Уровень *Ферми* 274  
 Усиление излучения 142  
 — в процессах зрения 241, 242  
 Условие *Бора* 29
- Ф**емтосекундное временное разрешение в экспериментах 183  
 Ферриоксалат калия 188  
*Фёрстера — Веллера* цикл 151  
 Физические постоянные 295  
 Физическое тушение 17  
 Флуоресцентная корреляционная спектроскопия 203  
 Флуоресценция 11, 17, 81, 90, 98, 191  
 Формула *Дебая* 87, 126  
 Фотоанод 277  
 Фотогальванический переход 272  
 — элемент 272  
 Фотография 245  
 Фотодеструкция 262  
 Фотодиссоциация 47  
 Фотонизображение 242  
 Фотоиницированная полимеризация 257  
 Фотоионизация 49, 198  
 Фотокатод 277  
 Фотолит 17, 185, 202, 219  
 Фотоны 12  
 Фотоокисление 263  
 Фотоподдерживаемый электролиз 280  
 Фотополимеризация 257, 258  
 Фоторезист 242  
 — негативно работающий 257  
 — позитивно работающий 256  
 Фоторецепторные структуры глаза 236  
 Фотосенсибилизированная реакция 138  
 Фотосинтез 228  
 Фотостабилизация 262  
 Фотосшивки 257  
 Фототоксичность 224, 227  
 Фотоумножитель 189  
 Фотофосфорилирование 230, 234  
 Фотохимиотерапия 289, 290  
 Фотохимическая реакция 14, 185  
 Фотохимическое запасание энергии 265  
 Фотохимия с временным разрешением 204
- Фотохромизм 253  
 Фотоэлектрохимическое запасание энергии 272  
 Фотоэлемент 188  
 Фторхлоруглеводороды 221, 222
- Х**емилюминесценция 11, 110, 146  
 — в газовой фазе 113, 146, 193  
 Химическая кинетика 12  
 — поляризация ядер 70  
 Химический актинометр 73, 188, 189, 193  
 — лазер 146  
 Химическое загрязнение, влияние на чувствительность фотографических эмульсий 249, 250  
 Хлоропласт 232  
 Хлорофилл 131, 175, 176, 230  
 Холестерин 285  
*Хюккеля* и *Мёбиуса* полиены 156
- Ц**ветная фотография 252  
 Цветное зрение 236  
 Центросимметричные молекулы 37  
 Цепные реакции 18, 19, 218, 223, 226, 263, 264, 284  
 Циклическое переходное состояние 156  
 Цикл карбоновых кислот, фотосинтетический 229  
 Циклоприсоединение 156  
 Цитохром 232, 234, 235
- Ч**ерного тела излучение 12, 181
- Ш**ирина запрещенной зоны 274
- Э**волюция атмосферы 210  
 Эксимер 132  
 Эксимерный лазер 146  
 Эксплекс 132  
 Эксперименты с временным разрешением 24  
 — с высотными зондами 220  
*Экстраполяция Берджа — Спонера* 49  
 Электролюминесценция 82  
 Электронное возбуждение 13  
 Электронно-оптическая хроископия 203

- Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) 198  
153, 218, 246, 252, 266, 267  
— диссоциация 48  
Электрохимия 265, 272  
Эффект клетки 20, 69, 266, 281  
Электроциклические реакции 156  
— отпечатка 245  
Энергия активации 14, 88, 109, 116,

# Оглавление

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие . . . . .	7
<b>Глава 1. Основные принципы фотохимии . . . . .</b>	<b>11</b>
1.1. Предмет фотохимии . . . . .	11
1.2. Свет и энергия . . . . .	12
1.3. Возбуждение при поглощении света . . . . .	13
1.4. Термические и фотохимические реакции . . . . .	14
1.5. Пути дезактивации электронного возбуждения . . . . .	16
1.6. Вторичные реакции: промежуточные соединения . . . . .	17
1.7. Квантовый выход . . . . .	18
1.8. Кинетика реакций . . . . .	20
Литература . . . . .	26
<b>Глава 2. Поглощение и испускание излучения . . . . .</b>	<b>27</b>
2.1. Введение . . . . .	27
2.2. Электромагнитное излучение . . . . .	27
2.3. Процессы поглощения и излучения . . . . .	28
2.4. Поглощение излучения: закон Ламберта — Бера . . . . .	32
2.5. Спектроскопическая номенклатура . . . . .	34
2.5.1. Атомы . . . . .	36
2.5.2. Двухатомные и линейные многоатомные молекулы . . . . .	37
2.5.3. Малые нелинейные молекулы . . . . .	38
2.5.4. Сложные молекулы . . . . .	39
2.6. Правила отбора для оптических переходов . . . . .	39
2.7. Интенсивности колебательных полос в электронном спектре . . . . .	43
Литература . . . . .	45
<b>Глава 3. Фотодиссоциация . . . . .</b>	<b>47</b>
3.1. Диссоциация как первичный процесс . . . . .	47
3.2. Оптическая диссоциация . . . . .	47
3.3. Предиссоциация . . . . .	51
3.4. Индуцированная предиссоциация . . . . .	54
3.5. Безызлучательные переходы в сложных молекулах: внутримолекулярный перенос энергии (1) . . . . .	56
3.6. Важные первичные процессы диссоциации . . . . .	62
3.6.1. Углеводороды . . . . .	62
3.6.2. Соединения, содержащие карбонильную группу . . . . .	66
3.7. Фотохимия в растворах . . . . .	68
3.8. Фотохимия заряженных частиц . . . . .	71
3.9. Многоквантовая диссоциация и ионизация . . . . .	73
Литература . . . . .	78

<b>Глава 4. Процессы излучения (1)</b>	81
4.1. Люминесценция	81
4.2. Кинетика и квантовые выходы радиационных процессов	84
4.3. Флуоресценция	90
4.4. Фосфоресценция	98
4.5. Безызлучательные переходы в сложных молекулах: внутримолекулярный перенос энергии (2)	101
4.6. «Задержанная» флуоресценция	109
4.7. Хемилюминесценция	110
Литература	117
<b>Глава 5. Перенос энергии: процессы излучения (2)</b>	119
5.1. Межмолекулярный перенос энергии	119
5.2. Короткодействующий столкновительный перенос энергии	122
5.3. Дальнедействующие кулоновские взаимодействия	129
5.4. Экзимеры и эксиплексы	132
5.5. Кумуляция энергии и задержанная флуоресценция	134
5.6. Фотосенсибилизированные реакции	138
5.7. Лазеры, вынужденное излучение и инверсия заселенности	141
Литература	146
<b>Глава 6. Реакции возбужденных частиц</b>	148
6.1. Введение	148
6.2. Реакционная способность возбужденных частиц	148
6.3. Правила корреляции и сохранение симметрии	155
6.4. Внутримолекулярные процессы: изомеризация и перегруппировка	161
6.5. Внутримолекулярные процессы: отрыв водорода	166
6.6. Межмолекулярные процессы: отрыв водорода	167
6.7. Межмолекулярные процессы: реакция присоединения	170
Литература	176
<b>Глава 7. Методы, используемые в фотохимии</b>	178
7.1. Введение	178
7.2. Источники света	179
7.2.1. Лампы с нитью накала	179
7.2.2. Газоразрядные лампы	180
7.2.3. Лазеры	182
7.2.4. Синхротронное излучение	184
7.3. Классические методики	185
7.3.1. Фотолиз и фотохимическая реакция	185
7.3.2. Исследования испускания света	189
7.4. Идентификация и количественное определение промежуточных продуктов фотохимических реакций	194
7.5. Фотохимические исследования с временным разрешением	199
7.6. Фотохимия с высоким временным разрешением	204
Литература	208
<b>Глава 8. Фотохимия в действии</b>	210
8.1. Прикладная фотохимия	210
8.2. Фотохимия атмосферы	210
8.2.1. Происхождение и эволюция атмосферы	210
8.2.2. Стратосфера	216
8.2.3. Тропосфера	222

8.3. Фотосинтез . . . . .	228
8.4. Зрение . . . . .	236
8.5. Фотоизображение . . . . .	242
8.6. Фотография . . . . .	245
8.7. Фотохромизм . . . . .	253
8.8. Фотохимия полимеров . . . . .	256
8.8.1. Фотополимеризация: проявление изображения . . . . .	256
8.8.2. Фотополимеризация: отверждение . . . . .	258
8.8.3. Фотодеструкция и фотостабилизация . . . . .	262
8.9. Запасание солнечной энергии . . . . .	265
8.9.1. Фотохимическое запасание энергии . . . . .	265
8.9.2. Фотоэлектрохимическое запасание энергии . . . . .	272
8.10. Фотохимия в химическом синтезе . . . . .	282
8.11. Оптические отбеливатели . . . . .	287
8.12. Применение фотохимии в медицине . . . . .	289
Литература . . . . .	290
<b>Приложение 1. Фундаментальные физические постоянные, важные для фотохимии . . . . .</b>	<b>295</b>
<b>Приложение 2. Таблица перевода энергетических единиц . . . . .</b>	<b>296</b>
<b>Предмет . . . . .</b>	<b>297</b>

Учебное издание

Ричард Уэйн

## ОСНОВЫ И ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОХИМИИ

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов. И. о. зам. зав. редакцией Т. И. Почкаева.  
Ст. научный редактор С. К. Оганесян. Мл. научный редактор Н. П. Власова.  
Художник А. И. Чаузов. Художественный редактор М. Н. Кузьмина.  
Технический редактор Т. А. Максимова. Корректор Л. Д. Паилова.

ИБ № 7663

Сдано в набор 18.06.91. Подписано к печати 01.11.91. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага кн. жур-  
нальная. Печать высокая. Гарнитура Литературная. Объем 9,5 бум. л. Усл. печ. л. 19.  
Усл. кр.-отт. 19. Уч. изд. л. 19.40. Изд. № 3/7838. Тираж 2000 экз. Зак. 1025. Цена 10 руб.

Издательство «Мир» В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по печати  
129820, ГСП, Москва И-110, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 11 Министерства печати и массовой информации РСФСР,  
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.