

**Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова**



МГУ



ИХФ

М.Я. Мельников, В.Л. Иванов

Экспериментальные методы химической кинетики

Фотохимия

Учебное пособие

**Издательство Московского университета
2004**

УДК 541.515

ББК 24.5

М 48

Мельников М.Я., Иванов В.Л.

М 48 Экспериментальные методы химической кинетики.

Фотохимия. Учебное пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та,
2004. – 125 с.

ISBN 5-211-04923-3

В пособии в сжатом виде изложены теоретические представления фотохимии, рассмотрены природа и свойства электронно-возбужденных состояний, основные типы фотохимических реакций, кинетика фотохимических реакций, техника фотохимического эксперимента, измерение квантовых выходов фотохимических реакций. Даны примеры экспериментальных работ.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов химических факультетов университетов, специализирующихся в области физической химии, химической кинетики, химии высоких энергий, а также может быть использовано для ознакомления студентами и специалистами смежных областей науки.

УДК 541.515

ББК 24.5

ISBN 5-211-04923-3

© Мельников М.Я., Иванов В.Л., 2004 г.

Оглавление

I. Природа и свойства электронно-возбужденных состояний	5
I-1. Взаимодействие света с веществом	5
I-2. Единицы энергии. Квантовый выход	7
I-3. Законы фотохимии	9
I-4. Диаграмма Яблонского	9
I-5. Принцип Франка-Кондона	11
I-6. Излучательные и истинные времена жизни	14
I-7. Интенсивности электронных переходов. Сила осциллятора. Момент перехода. Правила отбора	16
I-8. Безызлучательные переходы: колебательная релаксация, внутренняя и интеркомбинационная конверсия. Спин-орбитальное взаимодействие	19
I-9. Закон энергетического интервала	22
I-10. Процессы переноса энергии: излучательный, индуктивный и обменный механизмы. Константы скорости переноса	24
I-11. Фотосенсибилизированные процессы	29
I-12. Физические свойства возбужденных состояний (структура, дипольные моменты, кислотно-основные свойства)	30
II. Основные типы фотохимических реакций	33
II-1. Фотодиссоциация	33
II-2. Фотоперенос электрона	36
II-3. Фотоперенос протона	41
II-4. Фотоизомеризация	43
II-5. Фотоприсоединение	45
II-6. Фотовосстановление	46
II-7. Фотоокисление	48
II-8. Фотозамещение	49

II-9. Цепные реакции	51
II-10. Двухквантовые реакции	53
III. Кинетика фотохимических реакций	61
IV. Техника фотохимического эксперимента	73
IV-1. Источники света	73
IV-2. Способы монохроматизации света	73
IV-3. Измерение интенсивности света	84
IV-4. Импульсные методы исследования	93
IV-5. ЭПР спектроскопия триплетных молекул	96
V. Измерение квантовых выходов фотохимических реакций	102
VI. Практические работы	114
1. <i>Определение квантового выхода реакции фотогидролиза бензилацетата</i>	114
2. <i>Фотосенсибилизированный распад перекиси ацетила</i>	115
3. <i>Исследование реакции фотоэлиминирования брома из 9,10-дибромантрацена</i>	116
4. <i>Определение квантового выхода фотоизомеризации 4-дифенил-фосфенилстильбенов</i>	117
5. <i>Двухквантовые сенсibilизированные ароматическими соединениями реакции</i>	119
6. <i>Фотолит комплекс тетранитрометана с трифениламинои ИК-светом</i>	120
7. <i>Цепная реакция фотозамещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-нафтоле</i>	121
8. <i>Реакция фотозамещения хлора аминогруппой в 1-хлорнафталине</i>	122
9. <i>Температурная зависимость времени жизни триплетного состояния дифениламина. Исследование методами ЭПР и импульсного фотолитза</i>	123

I. Природа и свойства электронно-возбужденных состояний

I-1. Взаимодействие света с веществом.

Свет – это достаточно узкая область электромагнитного излучения, которое можно представить в виде волнового изменения электрического и магнитного поля при движении волны вдоль вектора скорости ее распространения. Свет характеризуется частотой ν (с^{-1}), длиной волны λ (нм) или волновым числом ν (см^{-1}), связанными между собой соотношениями:

$$\nu = c/\lambda, \nu = 1/\lambda = \nu/c \quad (\text{I.1}),$$

где $c = 2.99792 \times 10^{10}$ см/с – скорость света в вакууме. Поскольку свет обладает корпускулярными свойствами, то фотон – это частица, не имеющая массы покоя и обладающая энергией $E = h\nu$, где h – постоянная Планка.

Как правило, используя слово свет, мы подразумеваем оптическое излучение, видимое человеческим глазом. Спектральная кривая фототропной чувствительности глаза лежит в диапазоне $400 \leq \lambda \leq 750$ нм (Рис.1) и имеет максимум чувствительности соответствующий $\lambda = 555$ нм.

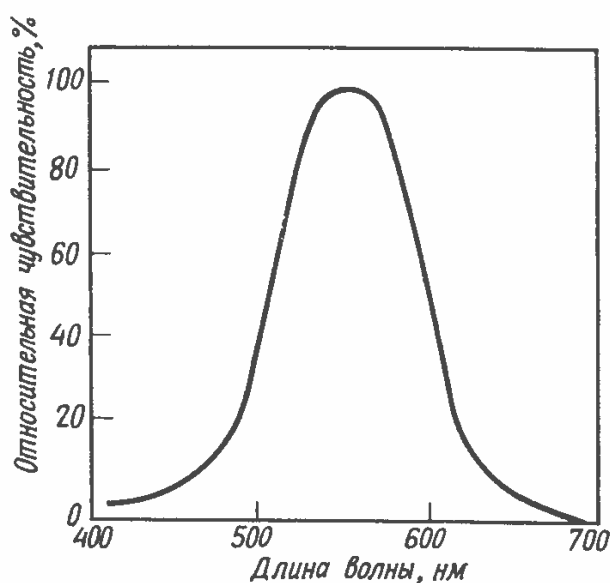


Рис. I.1. Усредненная спектральная чувствительность человеческого глаза.

В тоже время для проведения фотохимических реакций интерес представляет более широкая область оптического излучения, лежащая от

вакуумного ультрафиолетового до ближнего инфракрасного излучения. Эта область может быть формально разделена на вакуумное ультрафиолетовое излучение ($1 \leq \lambda \leq 200$ нм), ближнее ультрафиолетовое излучение ($200 \leq \lambda \leq 400$ нм), видимое излучение ($400 \leq \lambda \leq 750$ нм), ближнее инфракрасное излучение ($750 \leq \lambda \leq 1000$ нм). Вакуумное ультрафиолетовое излучение вызывает как переход электронов с одной электронной орбитали на другие (получение возбужденных состояний молекул), так и ионизацию молекул, в то время как свет в других спектральных областях приводит только к образованию возбужденных состояний молекул.

Взаимодействие между оптическим излучением и веществом приводит к превращению энергии излучения в энергию, отличающуюся по спектральному распределению, или в другую форму энергии. При поглощении света молекулы, ионы, атомы, радикалы и другие типы частиц, участвующих в химических превращениях, могут переходить в электронно-возбужденные состояния. В них происходит изменение физических и химических свойств молекул по сравнению с основным состоянием. Меняются дипольный момент, геометрия, распределение электронной плотности, кислотно-основные свойства и т.д. и молекулы в возбужденном состоянии обладают иной реакционной способностью, что проявляется не столько в изменении скорости реакции, сколько в их ином, по сравнению с основным состоянием, направлении. Следует отметить, что фотохимические превращения тесно связаны с такими физическими процессами, протекающими в возбужденных молекулах как излучательная дезактивация (флуоресценция, фосфоресценция), внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия.

Закономерности поглощения оптического излучения веществами определяются законом Бугера (1729) – Ламберта (1760), установившим независимость поглощательной способности среды от энергии потока излучения и выполняющемся в широком интервале потоков энергии (от 10^{-18} до

10 Дж·см⁻²·с⁻¹)и законом Бера (1852), связавшим поглощательную способность среды с концентрацией поглощающих молекул в ней. Объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера имеет вид

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cl}, \quad (I.2)$$

где I_0 и I – начальная интенсивность светового потока и его интенсивность после прохождения слоя вещества толщиной l , c – концентрация поглощающего свет вещества, ε - мольный коэффициент поглощения.

Отношение величин I/I_0 в литературе называют пропусканием T , а выражение $[-\lg(I/I_0)]$ – оптической плотностью D , $D = \lg(1/T)$.

I-2. Единицы энергии. Квантовый выход.

При химических исследованиях количества вещества выражают в грамм-молекулах, содержащих 6.023×10^{23} молекул. Соответственно этому в фотохимии один моль квантов (6.023×10^{23}) обозначают как один эйнштейн. Соотношение между различными единицами энергии представлено в таблице I.1.

Таблица I.1.

Соотношение между различными единицами

	ν , см ⁻¹	кДж/моль	эВ	λ , нм
ν , см ⁻¹	1	1.1962×10^{-2}	1.2398×10^{-4}	$10^7/\nu$
E, кДж/моль	83.598	1	1.0364×10^{-2}	$1.1962 \times 10^5/E$
E, эВ	8065.8	96.48	1	$1239.8/E$
λ , нм	$10^7/\lambda$	$1.1962 \times 10^5/\lambda$	$1239.8/\lambda$	1

В таблице I.2 длина волны света сопоставлена с энергией E фотона.

Количественной оценкой эффективности использования световой энергии в фотохимических реакциях является квантовый выход. Квантовый выход образования продукта фотохимической реакции определяется соотношением количества образовавшегося продукта ΔN к количеству

Таблица I.2.

Длина волны, волновые числа и энергия фотона

λ , нм	ν , см ⁻¹	E		λ , нм	ν , см ⁻¹	E	
		кДж/моль	эВ			кДж/моль	эВ
100	100000	1196	12.40	500	20000	239	2.48
200	50000	595	6.20	550	18181	218	2.25
250	40000	481	4.96	600	16667	200	2.07
300	33333	398	4.13	700	14285	171	1.77
350	28571	343	3.54	800	12500	149	1.55
400	25000	299	3.10	900	11111	133	1.38
450	22222	266	2.76	1000	10000	120	1.24

света, поглощенного исходным веществом ΔI_a .

$$\Phi = \Delta N / \Delta I_a \quad (I.3)$$

Для жидких растворов ΔN измеряется, как правило, в молях (М), а интенсивность поглощенного света в эйнштейнах (Е).

Следует отметить, что величина квантового выхода в общем случае зависит от времени, в течение которого проводится измерение. В связи с этим более строгим является определение квантового выхода продукта фотохимической реакции как отношения скорости его образования W_R к скорости поглощения света $W_a = I_a$ в единицу времени.

$$\Phi = W_R / W_a \quad (I.4)$$

Величина Φ называется дифференциальным квантовым выходом продукта фотореакции. Связь этой величины с интегральным квантовым выходом Φ_R задается формулой:

$$\Phi_R = \frac{\int_0^t \Phi dt}{t} \quad (I.5)$$

Помимо квантового выхода существует понятие химический выход фотохимических реакций. Химическим выходом называется отношение количества образовавшегося продукта к количеству прореагировавшего исходного соединения. Следовательно, химический выход тем выше, чем выше селективность фотохимической реакции (квантовый выход при этом может быть невысоким).

Ранее в литературе встречались понятия первичного и вторичного квантового выхода. Однако в последнее время они утратили свой первоначальный смысл, поскольку использование, прежде всего времязрешенных методов, показало, что многие считавшиеся элементарными реакции в действительности оказались достаточно сложными процессами. Поэтому в настоящее время используют понятия либо суммарного квантового выхода, либо квантового выхода отдельных стадий фотохимических процессов.

I-3. Законы фотохимии.

Основополагающие для фотохимии принципы и закономерности сформулированы в виде ее основных законов:

1. Закон Гротгуса (1817)-Дрепера (1843): Химические изменения в системе может вызывать только поглощаемый ею свет. Этот закон определяет необходимое, но не достаточное для протекания фотохимической реакции условие.
2. Закон Вант-Гоффа (1904): Количество превратившегося в фотохимической реакции вещества пропорционально количеству поглощенной энергии света.
3. Закон Штарка-Эйнштейна (закон фотохимической эквивалентности) (1912): Каждый поглощенный квант света в первичном акте вызывает активацию только одной молекулы.

I-4. Диаграмма Яблонского.

Поглощение света молекулами и образование возбужденных состояний вызывает в дальнейшем протекание различных физических процессов,

приводящих к переходам из одних состояний в другие. Это излучательные (\rightarrow) (флуоресценция, разрешенная по спину, и фосфоресценция, запрещенная по спину) и безызлучательные процессы ($\sim\sim\rightarrow$) (внутренняя конверсия, разрешенная по спину, и интеркомбинационная конверсия, запрещенная по спину). Для ясности представления все эти процессы можно изобразить на диаграмме, представленной на рис.1.2 и получившей в литературе название диаграммы Яблонского (диаграмма Яблонского была предложена в более простом виде в 1937 году). В ходе дальнейшего рассмотрения мы остановимся на закономерностях, изображенных на этой диаграмме процессов, определяющих в конечном итоге эффективность фотохимических реакций.

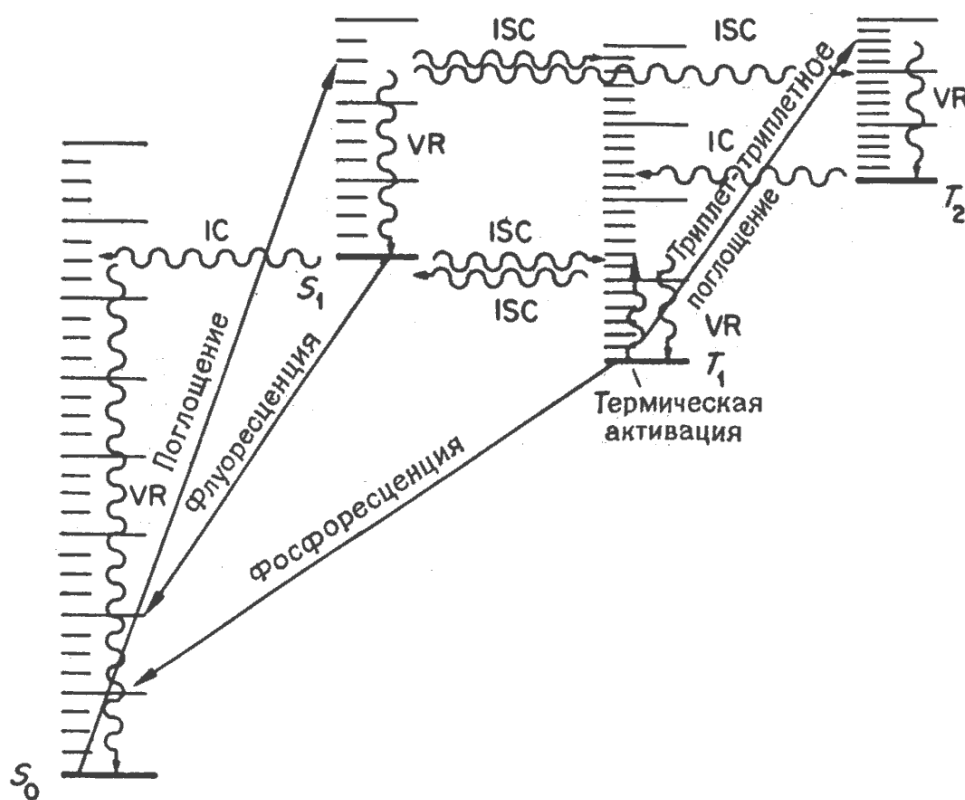


Рис.1.2 Диаграмма Яблонского, показывающая излучательные и безызлучательные переходы в молекулах (VR – колебательная релаксация, IC – внутренняя конверсия, ISC – интеркомбинационная конверсия).

Флуоресценция происходит при излучательных переходах между состояниями одинаковой мультиплетности. Это быстрый процесс ($k_f \sim 10^6 - 10^9 \text{ с}^{-1}$). В большинстве случаев для многоатомных молекул наблюдаемая флуоресценция соответствует переходам $S_1 \rightarrow S_0$, хотя иногда она наблюдается и для переходов $S_2 \rightarrow S_0$, а также $S_m \rightarrow S_n$ и $T_m \rightarrow T_n$, причем для двухатомных молекул переходы $S_m \rightarrow S_n$ имеют достаточно высокую интенсивность.

Фосфоресценция – излучательный переход между состояниями различной мультиплетности, как правило, $T_1 \rightarrow S_0$ и значительно реже $T_m \rightarrow S_0$. Этот процесс запрещен по спину и имеет существенно меньшую по сравнению с флуоресценцией скорость ($k_p \sim 10^{-2} - 10^4 \text{ с}^{-1}$).

I-5. Принцип Франка-Кондона.

Относительные интенсивности переходов между колебательными уровнями двух электронных состояний, проявляющиеся в спектрах поглощения или испускания объясняются в рамках принципа Франка-Кондона. Принцип Франка-Кондона состоит в том, что электронные переходы являются настолько быстрыми ($10^{-14} - 10^{-15} \text{ с}$) по сравнению с движением ядер в молекуле ($10^{-12} - 10^{-13} \text{ с}$), что за время электронного перехода относительное расположение ядер и их кинетическая энергия практически не изменяются. Отсюда следует, что переход можно представить вертикальной линией, соединяющей различные поверхности потенциальной энергии, причем наиболее вероятным окажется переход на тот колебательный уровень, который имеет тоже значение межъядерного расстояния в точке поворота колебаний. Только в том случае, если равновесные межъядерные состояния в основном и возбужденном состоянии равны, то наиболее интенсивным является 0-0 переход.

В конденсированной фазе релаксация электронной и колебательной энергий возбужденных состояний является быстрым по сравнению с излу

чением процессом. Поэтому излучательный переход осуществляется с нулевого колебательного уровня самых нижних возбужденных состояний. На рис. I.3, I.4 проиллюстрированы приведенные выше рассуждения и показано, что наиболее вероятными переходами являются 0-0 и 0-2 (поглощение) и 0→2 (испускание). Иные переходы менее вероятны, поскольку в них молекула должна мгновенно приобрести избыток кинетической энергии. По-

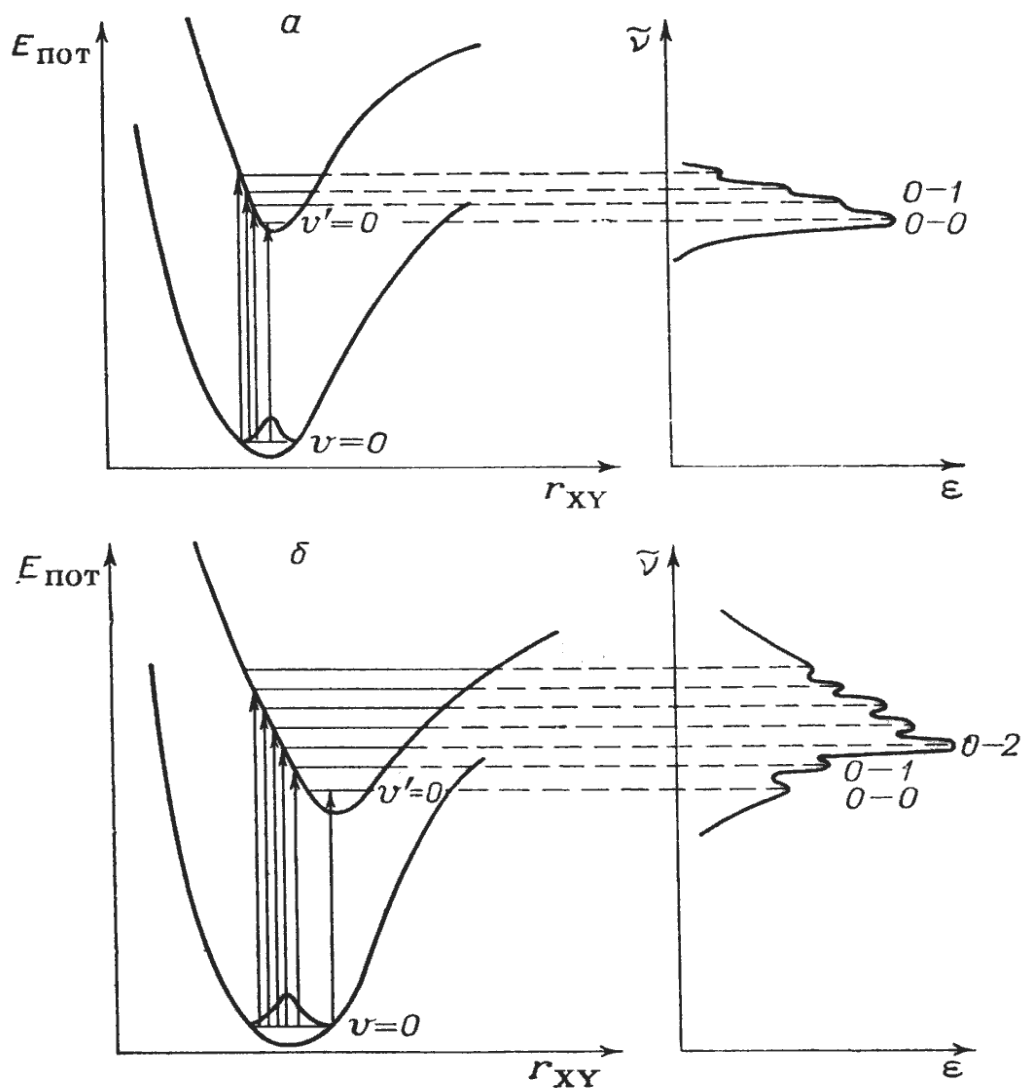


Рис. I.3 Потенциальные кривые основного и возбужденного состояния двухатомной молекулы XY и форма полос поглощения: а – в случае одинаковых межъядерных расстояний; б – в случае различных межъядерных расстояний в основном и возбужденном состояниях.

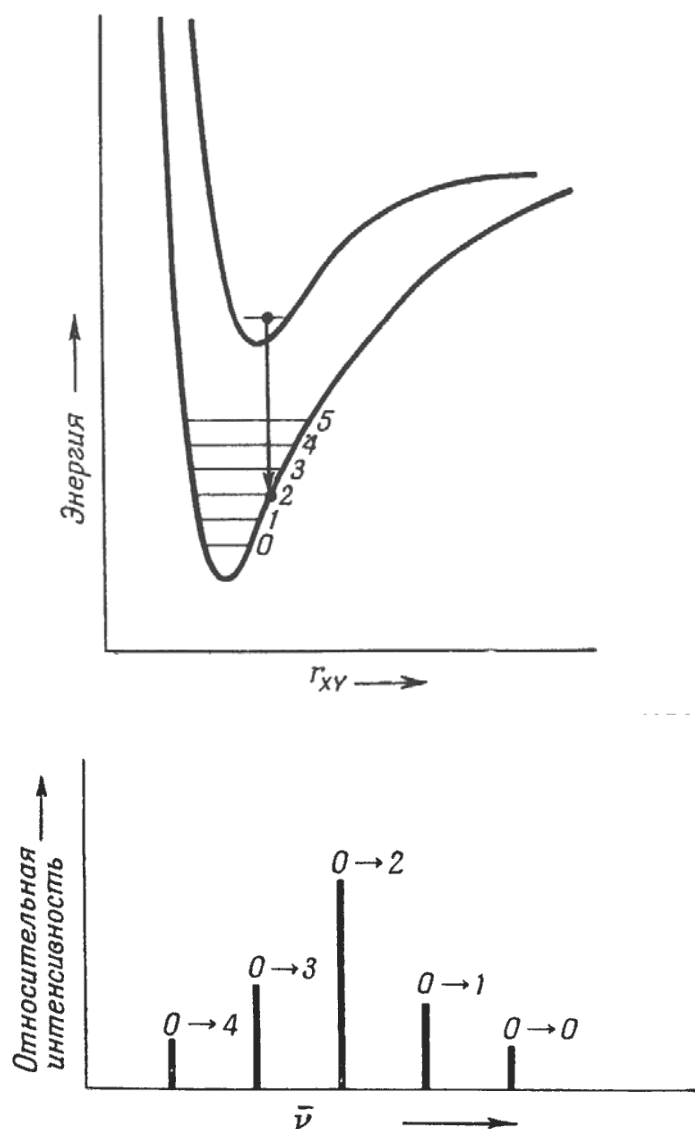


Рис.1.4 Потенциальные кривые основного и возбужденного состояний двухатомной молекулы XY и распределение интенсивностей в ее спектре испускания.

скольку с увеличением энергии колебательные уровни сближаются вплоть до достижения континуума и, кроме того, в многоатомной молекуле кривая потенциальной энергии переходит в многомерную поверхность, то данному электронному переходу соответствует множество колебательных переходов, расположенных достаточно близко и перекрывающихся с образованием широкой полосы поглощения. Несмотря на это, общая форма полосы поглощения определяется принципом Франка-Кондона, а ее огибающая называется огибающей Франка-Кондона.

I-6. Излучательные и истинные времена жизни.

В отсутствие иных процессов гибели электронно-возбужденные частицы переходят в основное состояние излучательным путем. При этом спонтанное излучение, являясь случайным процессом, подчиняется кинетическому закону первого порядка с константой скорости, равной коэффициенту Эйнштейна

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -k[M^*], [M^*] = [M^*]_0 e^{-At} \quad (I.6)$$

Следовательно, излучательное время жизни можно определить как

$$\tau_0 = 1/k, \quad (I.7)$$

т.е. время, за которое заселенность возбужденного состояния уменьшается в e раз.

Излучательное время жизни спонтанного перехода между электронными состояниями можно оценить из спектра поглощения

$$\tau_0 = \frac{3.5 \cdot 10^8 g}{v_{cp}^2 \int \varepsilon \cdot d\nu} \quad (I.8)$$

где v_{cp} – среднее волновое число в полосе поглощения, cm^{-1} ; g – степень вырождения (мультиплетность) данного состояния, равная единице для синглет-синглетных переходов и трем для синглет-триплетных; ε – молярный коэффициент поглощения. В том случае, если полоса поглощения симметрична, то

$$\tau_0 = \frac{3.5 \cdot 10^8 g}{v_{макс}^2 \varepsilon_{макс} \Delta\nu_{1/2}} \quad (I.9)$$

или приближенно для полос поглощения в ультрафиолетовой части спектра $\tau_0 \approx 10^{-4}/\varepsilon_{макс}$. Из приведенных соотношений следует, что чем интенсивнее поглощение, тем меньше время жизни возбужденного состояния и, следовательно, меньше вероятность для молекулы вступить в фотохимическую реакцию. Так для разрешенного синглет-синглетного перехода вели

чина $\varepsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и возбужденное состояние имеет излучательное время жизни около 1 нс, в то время как для запрещенных синглет-триплетных переходов $\varepsilon \sim 10^{-1}-10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и излучательное времена жизни могут достигать нескольких секунд. Столь большие излучательные времена жизни во многом определяют важнейшую роль триплетных состояний в фотохимии. Примеры расчета времени жизни синглетных и триплетных состояний с использованием приведенных выше соотношений приведены в таблицах I.3, I.4.

Таблица I.3.

Время жизни синглетных состояний, вычисленное по спектру S_0-S_1 -поглощения ($\tau_{\text{выч}}$) и по экспериментальным значениям времени жизни τ_f и квантового выхода ϕ_f ($\tau_{\text{эксп}}$).

Соединение	$\tau_{\text{выч}} \cdot 10^9, \text{ c}$	$\tau_{\text{эксп}} \cdot 10^9, \text{ c}$
Антрацен	13.5	16.7
Перилен	5.1	5.6
Флуоресцеин	4.7	5.0
Родамин В	6.0	6.0

Таблица I.4.

Время жизни триплетных состояний, вычисленное по спектру S_0-T_1 -поглощения ($\tau_{\text{выч}}$) и по экспериментальным значениям времени жизни и квантового выхода ϕ_p ($\tau_{\text{эксп}}$).

Соединение	$\tau_{\text{выч}} \cdot 10^3, \text{ c}$	$\tau_{\text{эксп}} \cdot 10^3, \text{ c}$
1,2,4,5-Тетрабромбензол	0.6	0.5
Хлорбензол	6.0	4.0
2-Бромнафталин	10.0	20.0
2-Иоднафталин	2.0	3.0

Если одновременно реализуется несколько путей гибели возбужденного состояния молекулы (излучение, химическая реакция, безызлучательная дезактивация), то в этом случае истинное время жизни возбужденного состояния, измеренное по затуханию флуоресценции τ будет равно

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i}, \quad (\text{I.10})$$

где k_i – константы скорости первого или псевдопервого порядка, характеризующие эффективность различных путей гибели возбужденных состояний.

Времена жизни τ и τ_0 связаны между собой соотношением $\tau = \tau_0 \phi_f$, где ϕ_f – квантовый выход флуоресценции.

I-7. Интенсивности электронных переходов. Сила осциллятора. Момент перехода. Правила отбора.

Интенсивность полос поглощения является характеристикой того, с какой вероятностью происходит электронный переход из основного состояния в возбужденное. Помимо легко определяемых экспериментально молярных коэффициентов поглощения ε в качестве меры интенсивности поглощения используют силу осциллятора f (величина безразмерная). В квантовой механике сила осциллятора для электронного перехода из основного состояния, имеющего волновую функцию Ψ_G , в возбужденное состояние, имеющее волновую функцию Ψ_A , выражается следующим образом:

$$f_{G \rightarrow A} = \frac{8\pi^2 m c \nu_{G \rightarrow A} g}{3 h e^2} |Q_{G \rightarrow A}|^2 \quad \text{или} \quad f_{G \rightarrow A} = 8,75161 \cdot 10^{-2} \Delta E_{G \rightarrow A} |Q_{G \rightarrow A}|^2 \quad (\text{I.11})$$

где m – масса электрона; e – заряд электрона; c – скорость света; g – степень вырождения возбужденного состояния; ν – волновое число полосы поглощения; $\Delta E_{G \rightarrow A}$ – энергия электронного перехода; $Q_{G \rightarrow A}$ – момент перехода.

Связь между силой осциллятора и молярным коэффициентом поглощения устанавливается следующей зависимостью

$$f_{G \rightarrow A} = 4,32 \cdot 10^{-9} F \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu \quad (I.12)$$

где $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu$ - интегральный молярный коэффициент поглощения, равный площади под соответствующей кривой поглощения, F – поправочный множитель, близкий к 1. В случае не перекрывающихся полос поглощения интегральный молярный коэффициент поглощения можно приближенно представить как произведение ϵ_{ν} на полуширину полосы поглощения (ширину полосы поглощения в см^{-1} , соответствующую половине максимального коэффициента поглощения):

$$f_{G \rightarrow A} \approx 4.32 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\nu} \Delta\nu_{1/2} \quad (I.13)$$

При переходе молекулы из основного состояния в возбужденное в ней происходит перераспределение зарядов, вызванное поглощением энергии света и лишь переходы, вызывающие такое перераспределение, обладают заметной интенсивностью. Это заключение подтверждается приведенным выше соотношением, связывающим силу осциллятора и квадрат момента перехода.

Момент перехода представляет собой вектор, для которого можно выполнить разложение по декартовым осям:

$$Q_{G \rightarrow A} = Q_{x, G \rightarrow A} + Q_{y, G \rightarrow A} + Q_{z, G \rightarrow A} \quad (I.14)$$

По определению момент перехода выражается следующим интегралом по всему объему

$$Q_{G \rightarrow A} = \int \Psi_G R \Psi_A d\tau \quad (I.15)$$

где Ψ_G – волновая функция основного состояния; Ψ_A – волновая функция возбужденного состояния; R – оператор дипольного момента:

$$R = e \sum_i r_i = R_x + R_y + R_z \quad (I.16)$$

где $r_i = x_i + y_i + z_i$ – оператор дипольного момента для i -го электрона.

Электронный переход происходит только в том случае, если хотя бы один из компонентов момента перехода $Q_{x, G \rightarrow A}$, $Q_{y, G \rightarrow A}$, $Q_{z, G \rightarrow A}$ не равен нулю. Соотношение этих компонентов определяет направление, в котором поляризован электронный переход, т.е. если хотя бы один из компонентов отличен от нуля, то переход поляризован вдоль этой оси.

Хотя расчеты моментов перехода могут вызывать определенные трудности, прежде всего для достаточно сложных молекул, ряд качественных рассуждений позволяет определить, отличен ли момент перехода от нуля или нет и тем самым сформулировать правила отбора. Влияние правил отбора на интенсивность электронных переходов приближенно можно оценить из соотношения

$$F = f_s \cdot f_o \cdot f_{sym} \cdot F_A \quad (I.17)$$

где F_A – сила осциллятора полностью разрешенного перехода, близкая по величине к единице; F – сила осциллятора рассматриваемого перехода; f_s , f_o , f_{sym} – множители, вносящие поправки на различную степень запрещенности рассматриваемого перехода. При этом величины этих множителей составляют f_s (спин) $\sim 10^{-8}$ для ароматических углеводородов, $\sim 10^{-5}$ для элементов второго ядра; f_o (перекрытие орбиталей) $\sim 10^{-2}$ для $n \rightarrow \pi^*$ переходов элементов второго ядра; f_{sym} (симметрия) $\sim 10^{-1} - 10^{-3}$.

Спиновый отбор. Электронные переходы между состояниями различной мультиплетности запрещены. Строгий запрет по спину выполняется только для ограниченного числа малоатомных молекул со слабой спин-орбитальной связью. Тем не менее синглет-триплетные переходы наблюдаются достаточно редко из-за низкой интенсивности ($\epsilon \approx 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Отбор по симметрии. Электронный переход из основного состояния является разрешенным по симметрии тогда, когда свойства симметрии произведения волновых функций основного и возбужденного состояний $\Psi_G \Psi_A$

совпадают хотя бы одного из операторов дипольного момента перехода. Вероятность того, что электронный переход запрещен по симметрии тем больше, чем выше симметрия молекулы, поскольку в этом случае снижается вероятность совпадения свойств симметрии возбужденного состояния и компонентов оператора дипольного момента перехода.

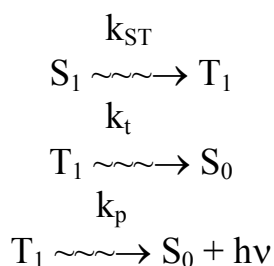
Отбор по перекрыванию. Правила отбора по перекрыванию связаны с различными пространственными свойствами орбиталей, затрагиваемых в процессе электронного перехода. Так $n \rightarrow \pi^*$ переходы в молекулах, содержащих гетероатомы, запрещены, если n -орбитали являются «чистыми» локализованными на гетероатомах p -орбиталями, и разрешены, если они являются s -орбиталями или гибридными с большой долей s -орбиталей.

I-8. Безызлучательные переходы: колебательная релаксация, внутренняя и интеркомбинационная конверсия. Спин-орбитальное взаимодействие.

Колебательная релаксация. Если возбужденные состояния возникают не в результате 0-0 перехода, то в момент образования помимо энергии электронного возбуждения они получают также избыточную колебательную и вращательную энергию. Поскольку скорость спонтанного испускания пропорциональна кубу частоты перехода, то испускание в инфракрасной области в результате перехода между колебательными состояниями имеет малую вероятность. В конденсированной среде избыточная колебательная энергия молекул быстро теряется при столкновениях с окружающими молекулами, приводя к колебательной релаксации. При нормальных температурах процесс колебательной релаксации протекает за 10^{-12} - 10^{-14} с. В случае возбужденных молекул, слабо обменивающихся колебательной энергией со средой, или в парах низкого давления может наблюдаться флуоресценция с колебательных уровней возбужденного синглетного состояния.

Внутренняя конверсия. Внутренняя конверсия представляет собой разрешенный по спину безызлучательный переход между двумя состояниями одной мультиплетности. При этом переходы между верхними возбужденными состояниями являются очень быстрыми (константа скорости для этих процессов имеет величину порядка $10^{11} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$) и являются причиной крайне редкого испускания из верхних состояний. Вследствие высокой плотности возбужденных состояний S_n ($n > 1$) соответствующие поверхности потенциальной энергии расположены близко друг к другу или перекрываются, что заметно увеличивает скорость внутренней конверсии. Внутренняя конверсия $S_1 \rightsquigarrow S_0$ происходит достаточно медленно, в том числе и из-за большой разницы в энергиях состояний S_0 и S_1 , и с ней может конкурировать флуоресценция.

Спин-орбитальное взаимодействие оказывает влияние на следующие интеркомбинационные процессы:



Увеличение спин-орбитального взаимодействия приводит:

- 1) росту заселенности состояния T_1 вследствие увеличения константы k_{ST} ;
- 2) росту выхода фосфоресценции по сравнению с выходом флуоресценции;
- 3) уменьшению времени жизни фосфоресценции.

Запрет интеркомбинационных переходов основан на предположении о том, что спиновый и орбитальный моменты валентных электронов не взаимодействуют друг с другом (квантуются отдельно). Это приближение выполняется для легких атомов и молекул, содержащих такие атомы (например, атомы водорода и углерода). В действительности спиновый и ор

битальный магнитные моменты электрона взаимодействуют и это взаимодействие, эффективность которого можно охарактеризовать величиной константы спин-орбитального взаимодействия ζ , возрастает с увеличением заряда ядра (эффект тяжелого атома).

Таблица I.5.

Величины констант спин-орбитального взаимодействия для некоторых атомов

Атом	C	O	N	F	Cl	Br	I	Sn	Sb
$\zeta, \text{см}^{-1}$	28	152	70	272	587	2460	5060	2097	7294

Кроме того, величина спин-орбитального взаимодействия обратно пропорциональна величине синглет-триплетного расщепления.

Данные, приведенные в таблице I.6 иллюстрируют эффект внутреннего (на примере производных нафталина) и внешнего тяжелого атома (на примере растворителей содержащих тяжелые атомы).

Таблица I.6.

Время жизни флуоресценции нафталина и его 1-галогенпроизводных в различных растворителях, содержащих тяжелые атомы

Соединение	$\tau_p, \text{с}$			
	ЕРА	хлористый пропил	бромистый пропил	иодистый пропил
Нафталин	2.5	0.52	0.14	0.076
1-Фторнафталин	1.4	0.17	0.10	0.029
1-Хлорнафталин	0.23	0.075	0.06	0.023
1-Бромнафталин	0.014	0.0073	0.007	0.006
1-Иоднафталин	0.0023	0.001	0.001	0.001

ЕРА – смесь диэтилового эфира, изопентана и этилового спирта при 77 К

Уменьшение времени жизни фосфоресценции, наблюдаемое в соответствующих рядах, сопровождается увеличением интенсивности $S_0 \rightarrow T_1$ переходов.

Данные таблицы I.7 показывают, что межмолекулярное спин-орбитальное взаимодействие обусловлено и поляризуемостью молекул.

Таблица I.7.

Время жизни фосфоресценции бензола в различных матрицах при 4,2 К

Растворитель	C ₆ H ₆		C ₆ D ₆
	τ_p , с	Φ_p/Φ_f	τ_p , с
Метан	16.0	1	22.0
Аргон	16.0	20	26.0
Криптон	1.0	∞	1.0
Ксенон	0.07	∞	0.07

Спин-орбитальное взаимодействие проявляется уже в соединениях, содержащих такие гетероатомы, как O, N, S. Поскольку n-орбитали в этих соединениях локализованы на относительно тяжелых атомах и обладают повышенной по сравнению, например, с π -орбиталями электронной плотностью вблизи ядра, то процессы интеркомбинационной конверсии заметно облегчаются. Парамагнитные вещества, в частности, кислород и закись азота также существенно увеличивают спин-орбитальное взаимодействие и делают возможным при достаточно высоких их парциальных давлениях наблюдение спектров синглет-триплетного поглощения для некоторых веществ.

I-9. Закон энергетического интервала.

На рис.I.5, I.6 приведены зависимости констант скорости гибели триплетных (интеркомбинационная конверсия) и синглетных (внутренняя конверсия) состояний ароматических углеводородов в зависимости от раз

ности энергий уровней $\nu = 0$ состояний, участвующих в переходе (величины энергетического интервала).

Из приведенных данных видно, что эффективность этих процессов зависит от разности энергий уровней, между которыми происходит переход, и при энергиях $E < 150$ кДж/моль скорость этих процессов становится сравнимой или больше скорости излучательных процессов.

Закон энергетического интервала позволяет легко объяснить правило Коши (*интенсивность флуоресценции из высших синглетных состояний мала по сравнению с флуоресценцией из состояния S_1*) и закон Вавилова (*квантовый выход люминесценции постоянен при изменении в широких пределах длины волны возбуждающего света в стоксовой области*). Высшие возбужденные состояния молекул расположены гораздо ближе друг к другу по сравнению с нижними состояниями и, следовательно, энергетический интервал между ними мал и внутренняя конверсия идет настолько быстро, что, как правило, интенсивность флуоресценции из этих

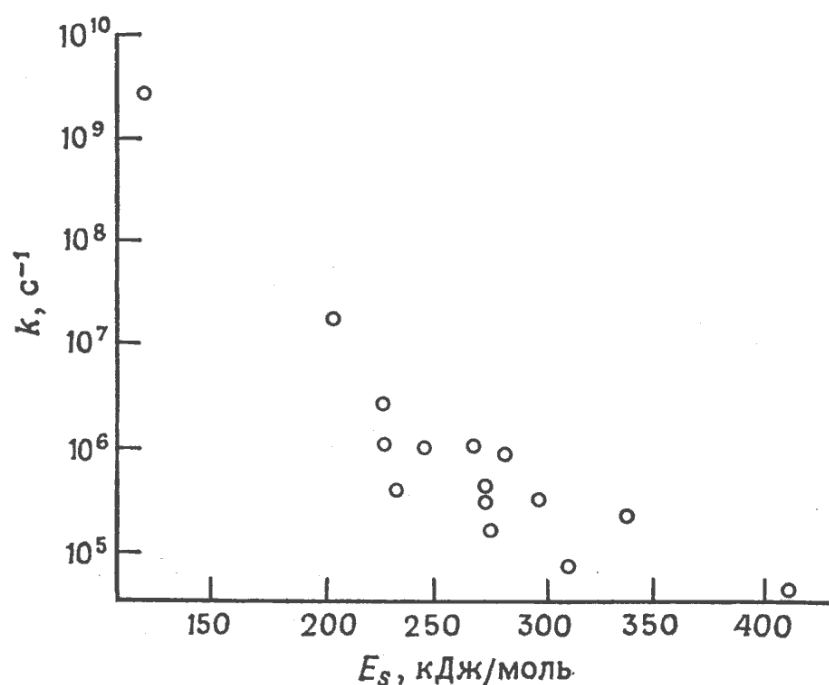


Рис.1.5 Зависимость константы скорости гибели синглетных состояний ароматических углеводородов от энергии E_S этих состояний.

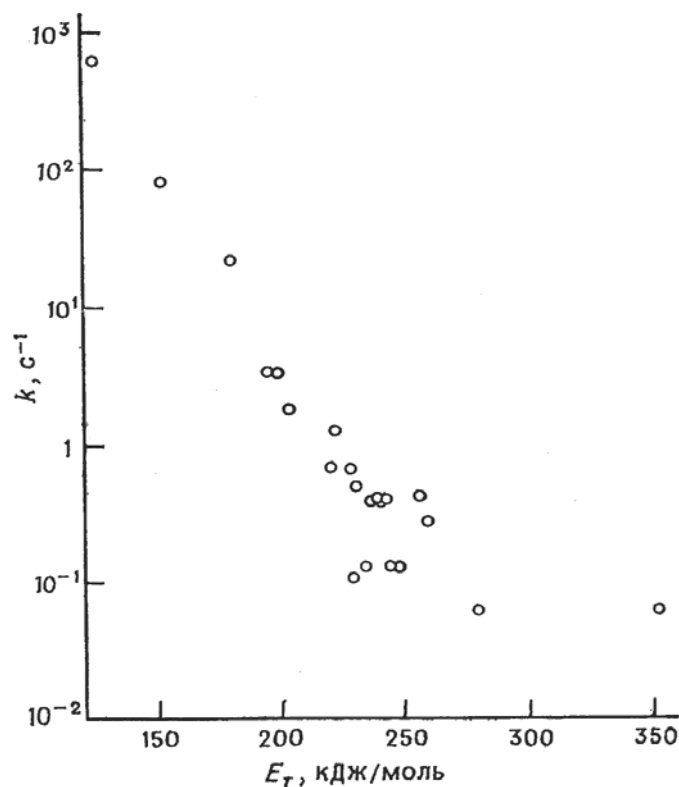
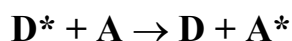


Рис.1.6 Зависимость константы скорости гибели триплетных состояний (k) ароматических углеводородов от величины энергии E_T этих состояний.

состояний составляет менее 10^{-4} от интенсивности флуоресценции из состояния S_1 ($k_{ic} \geq 10^4 k_f$). Так, если величина k_f , оцененная из спектра поглощения, лежит в диапазоне $10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$, то $k_{ic} > 10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а $\tau < 10^{-12} - 10^{-13} \text{ с}$.

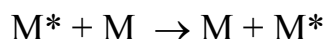
I-10. Процессы переноса энергии: излучательный, индуктивный и обменный механизмы. Константы скорости переноса

Процессы переноса энергии играют исключительно важное значение в фотохимии. В результате протекания таких процессов возбужденная молекула донора D^* переходит в основное состояние, передавая свою энергию молекуле акцептора A , которая при этом становится возбужденной:



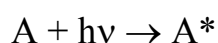
Процессы, в которых образование возбужденных молекул A^* происходит таким путем носят название сенсibilизированных. В том случае, когда в

качестве донора и акцептора выступают одинаковые молекулы М, говорят о протекании процессов миграции энергии



Перенос электронной энергии может осуществляться излучательно и безизлучательно (по индуктивному и обменному механизмам). Рассмотрим основные факторы, определяющие возможность и эффективность протекания перечисленных выше процессов переноса энергии.

Излучательный перенос энергии. Для осуществления этого процесса необходимо, чтобы акцептор А поглощал фотоны, испускаемые возбужденной молекулой D*



Очевидно, что эффективность такого переноса энергии будет определяться степенью перекрытия спектра испускания донора и поглощения акцептора, квантовым выходом испускания и коэффициентом молярного поглощения и концентрацией акцептора. В том случае, когда спектры поглощения и испускания молекул D перекрываются, излучательным путем может происходить миграция энергии. Излучательный перенос энергии к молекулам, находящимся в основном состоянии, ограничивается случаями синглет-синглетного и триплет-синглетного переноса, когда мультиплетность акцептора не изменяется.

Безизлучательный перенос энергии реализуется в тех случаях, когда между возбужденной молекулой донора D* и молекулой акцептора А есть некоторое взаимодействие (на его возможной природе мы остановимся ниже), которое вызывает связанные одновременные безизлучательные переходы в доноре и акцепторе (Рис. I.7).

В том случае, если это взаимодействие отвечает условию $k_{ET} < k_{VR}$, то перенос энергии будет происходить с нижнего колебательного уровня

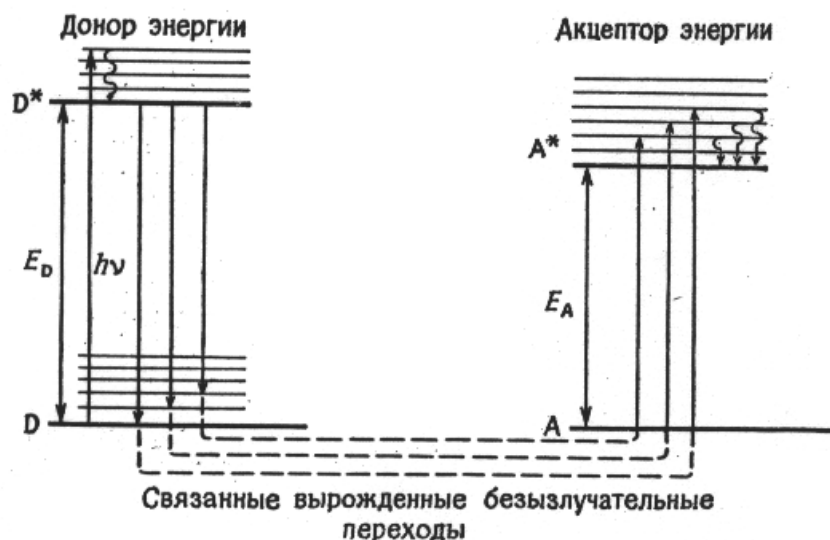


Рис.1.7 Схема уровней энергии, показывающая связь между переходами с одинаковой энергией в молекулах донора и акцептора, необходимую для протекания безызлучательного переноса энергии.

D^* , а образовавшаяся молекула A^* быстро перейдет на нижний колебательный уровень, нарушая условие вырождения состояний ($D^* + A$) и ($D + A^*$) и делая обратный перенос энергии невозможным. Очевидно, что для осуществления необратимого переноса энергии энергия 0,0-полосы в спектре поглощения донора D должна быть значительно больше энергии 0,0-перехода для акцептора A . Говоря о природе взаимодействий, обеспечивающих перенос энергии, в первую очередь следует рассмотреть электростатическое (кулоновское) и электронное обменное.

Электростатическое взаимодействие можно выразить, используя члены, отражающие это взаимодействие по мере его важности: диполь-дипольное, диполь-квадрупольное и мультиполь-мультипольное. Поскольку вклад диполь-дипольного взаимодействия в это взаимодействие определяющий, то именно оно и было рассмотрено Ферстером, получившим следующее выражение для k_{ET}

$$k_{ET} = 1.25 \cdot 10^{17} \left(\frac{\Phi_E}{n^4 \tau_D r^6} \right) \int_0^\infty F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (I.18)$$

где Φ_E – квантовый выход испускания донора, τ_D – время затухания испускания, n – показатель преломления растворителя, r – расстояние между D^* и A в нм, $F_D(\nu)$ – нормированный ($\int_0^\infty F_D(\nu)\epsilon_A(\nu)d\nu = 1$) спектр испускания донора в шкале волновых чисел, $\epsilon_A(\nu)$ – молярный коэффициент экстинкции акцептора для волнового числа ν .

Расстояние между возбужденной молекулой донора D^* и молекулой акцептора, при котором вероятность переноса энергии и внутренней дезактивации D^* равны друг другу ($k_{ET} = \tau_D^{-1}$) получило название критического радиуса переноса R .

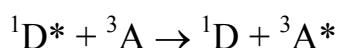
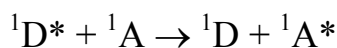
Величина k_{ET} в процессах переноса энергии может быть заметно больше величины диффузионной константы скорости реакции и не зависит от вязкости растворителя (за исключением случаев использования очень низких концентраций $\leq 10^{-4}$ М веществ), а сам перенос энергии при диполь-дипольном взаимодействии может происходить на расстояния до 10 нм (см. данные табл. I.8).

Таблица I.8.

Величины R и k_{ET} в процессах диполь-дипольного переноса энергии.

Донор	Акцептор	R, нм		$k_{ET}, 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	
		расч.	эксп.	расч.	эксп.
Антрацен (S_1)	Перилен	3.1	5.4	2.3	12
Перилен (S_1)	Рубрен	3.8	6.5	2.8	13
9,10-Дихлорантрацен (S_1)	Перилен	4.0	6.7	1.7	8
Антрацен (S_1)	Рубрен	2.3	3.9	0.77	3.7
Фенантрен- d_{10} (T_1)	Родамин В	4.5	4.7	-	-
Трифениламин (T_1)	Фуксин	2.9	3.7	-	-

В процессах диполь-дипольного переноса энергии разрешены те, в которых спин донора и акцептора не изменяется.

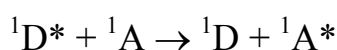
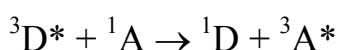


Хотя триплет-синглетный перенос энергии является запрещенным, но как видно из данных табл. I-8 этот процесс удается наблюдать, поскольку уменьшение величины k_{ET} приводит к увеличению времени жизни ${}^3D^*$, что может делать вероятность переноса энергии сравнимой с вероятностью дезактивации возбужденного состояния.

Влияние электронного обменного взаимодействия на процесс переноса энергии было проанализировано Декстером, получившим следующее соотношение

$$k_{ET} \sim e^{-\frac{2R}{L}} \int_0^{\infty} F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) d\nu \quad (\text{I.19})$$

где R – расстояние между донором D^* и акцептором A , L – константа, и F_D и ε_A – нормированные спектры испускания донора и поглощения акцептора. В отличие от диполь-дипольного при обменном взаимодействии величина k_{ET} не зависит от силы осциллятора в этих переходах. Наличие экспоненциального члена в приведенном выше уравнении делает перенос энергии по обменному механизму эффективным лишь на небольших расстояниях. Поскольку обменный механизм предполагает обмен электронами между D^* и A , то происходящий при этом перенос энергии должен подчиняться правилу сохранения спина. Следовательно, процессы переноса энергии по обменному механизму разрешены для триплет-триплетного переноса энергии (вдвойне запрещенного при диполь-дипольном взаимодействии) и синглет-синглетного переноса (также разрешенного и для диполь-дипольного взаимодействия):



Высокие значения констант скорости диполь-дипольного переноса энергии (табл. I.8) показывают, что синглет-синглетный перенос энергии по **обмен**

ному механизму должен быть достаточно редким процессом. В тоже время триплет-триплетный перенос энергии протекает по обменному механизму при расстояниях между молекулами донора и акцептора около 1.0-1.5 нм, что близко к диаметру столкновения этих молекул. В табл. I.9 приведена зависимость величин констант скорости тушения триплетных состояний донора от разности энергий триплетных уровней донора и акцептора.

Таблица I.9.

Зависимость величин констант скорости тушения триплетных состояний донора от разности энергий триплетных уровней донора и акцептора

Донор	Акцептор	$E_T(D)-E_T(A)$, ккал/моль	k , $M^{-1}cm^{-1}$
Фенантрен	Иод	27.7	$1.4 \cdot 10^{10}$
	1-Иоднафталин	3.1	$7.0 \cdot 10^9$
	1-Бромнафталин	2.6	$1.5 \cdot 10^8$
	Нафталин	0.9	$2.9 \cdot 10^6$

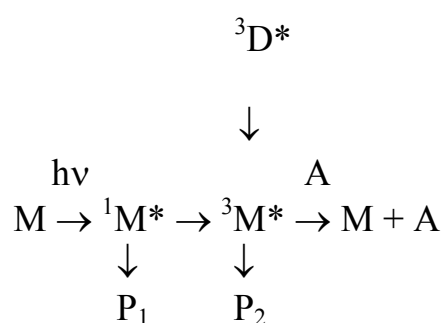
I-11. Фотосенсибилизированные процессы.

Различают химическую и физическую сенсибилизацию. Суть химической сенсибилизации заключается в том, что возбужденные молекулы сенсибилизатора вступают в химическую реакцию с каким-либо реагентом, например, растворителем, образуя при этом активную промежуточную частицу (чаще всего радикал). Затем в результате термических реакций эта промежуточная частица приводит к образованию продуктов и регенерации сенсибилизатора, т.е. при химической сенсибилизации не происходит образования возбужденных молекул реагентов. Примером такого процесса может служить сенсибилизированное бензофеноном фотоокисление спиртов.

Физическая сенсибилизация – перенос электронной энергии от воз-

бужденной молекулы сенсibilизатора (донора) к невозбужденным молекулам реагента (акцептора). Поскольку молекулы в состояниях S_1 и T_1 могут вступать в разные реакции, возникает необходимость преимущественного заселения того или иного состояния с использованием процессов переноса энергии (тушения возбужденных состояний), т.е. осуществления фотосенсибилизированных процессов. В частности, в случае протекания процесса по схеме, приведенной ниже, можно либо подавить образование продукта P_2 , используя тушитель A с энергией триплетного состояния меньше чем у ${}^3M^*$, или наоборот получить только этот продукт, используя фотосенсибилизатор D с большей энергией триплетного состояния.

Достаточно подробная сводка данных об энергиях синглетных и



и триплетных состояний соединений, используемых в качестве сенсibilизаторов приведена в [3].

I-12. Физические свойства возбужденных состояний

Структура возбужденных состояний. Современные времяразрешенные методы, например, ИК-спектроскопия позволяет получать информацию об изменениях, происходящих при переходе молекул в возбужденное состояние. Они могут быть связаны с иным характером гибридизации, изменением геометрии, etc.

Дипольные моменты. Электронные переходы приводят к перераспределению электронной плотности в молекулах и в общем случае сопровождаются изменением дипольного момента. Величины дипольных моментов возбужденных состояний можно получить из анализа изменений спектров

поглощения и флуоресценции при изменении природы растворителя, хотя чаще всего для этого используют измерения поляризации люминесценции. Данные, приведенные в табл. I.10 показывают, что дипольные моменты возбужденных состояний молекул органических соединений могут как увеличиваться, так и уменьшаться.

Таблица I.10.

Дипольные моменты некоторых молекул в основном и возбужденном состоянии.

Соединение	Дипольный момент, Дб	
	S ₀	S ₁
п-нитроанилин	6	14
4-амино-4'-нитродифенил	6	18-23
2-амино-7-нитрофлуорен	7	19-25
Формальдегид	2.3	1.6

Кислотно-основные свойства. Кислотно-основные свойства возбужденных состояний молекул можно определить из спектральных измерений концентрации протонированных возбужденных молекул при различных значениях pH. В табл. I.11 приведены данные таких измерений для некоторых органических соединений (более подробно кислотно-основные свойства свойства возбужденных состояний молекул будут рассмотрены в разделе II-3).

Таблица I.11.

Значения pK_a для депротонирования основного и возбужденных состояний

Соединение	pK _a (S ₀)	pK _a (S ₁)	pK _a (T ₁)
п-крезол	10.3	4.1-5.7	8.6
2-нафтойная кислота	4.2	10-12	3.8-4.6

Видно, что, например, для фенолов и ароматических аминов кислотность нижнего синглетного возбужденного состояния намного возрастает по сравнению с основным состоянием, в то время как для ароматических кислот наблюдается обратный эффект. Кроме того нельзя не заметить, что значения pK_a для триплетных состояний сравнимы со значениями для основного состояния.

Приведенные выше примеры показывают, что физические свойства возбужденных состояний могут сильно отличаться от свойств молекул в основном состоянии. Различия в геометрии, энергиях связей, дипольных моментах, сродстве к электрону и потенциалах ионизации, кислотно-основных свойствах могут приводить к тому, что в фотохимических реакциях удастся реализовать иные, не характерные для основного состояния, химические превращения.

Дополнительная литература.

1. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, Мир, Москва, 1967, 328 с.
2. Дж. Барлтроп, Дж. Койл, Возбужденные состояния в органической химии, Мир, Москва, 1978, 446 с.
3. Введение в фотохимию органических соединений, под ред. Г.О. Беккера, Химия, Ленинград, 1976, 384 с.

II. Основные типы фотохимических реакций.

II-1. Фотодиссоциация.

Одной из простейших фотохимических реакций является реакция фотодиссоциации. В основном состоянии диссоциация связи происходит при увеличении колебательной энергии до энергии разрыва связи. Энергия химических связей находится в интервале 150-500 кДж/моль. Энергия фотона при длине волны 250 нм равна 480 кДж/моль, то есть можно было бы ожидать, что при облучении светом 250 нм большинство химических связей будут диссоциировать. Однако этого не происходит по нескольким причинам. Во-первых, при поглощении света молекулы переходят в другое электронное состояние с иными энергиями связи. Поэтому для диссоциации связи в электронно-возбужденном состоянии необходима энергия, равная, по меньшей мере, сумме энергии возбуждения (E_{00}) и энергии связи в возбужденном состоянии. Во-вторых, для сложных молекул при поглощении света происходит распределение энергии возбуждения по различным связям.

Рассмотрим фотодиссоциацию связи двухатомных молекул. При фотовозбуждении двухатомных молекул наблюдается три типа диссоциации. Первый тип наблюдается, если энергия фотона превышает сумму энергий 0-0 перехода и энергии диссоциации связи в возбужденном состоянии (рис. II.1.а). В этом случае двухатомная молекула распадается на два атома и, как правило, один из атомов находится в возбужденном состоянии. Второй тип фотодиссоциации (рис. II.1.б) отличается тем, что терм возбужденного состояния является диссоциативным, то есть не имеет минимума. В этом случае при диссоциации связи продукты образуются в основном состоянии. Третий тип фотодиссоциации (рис. II.1.в) наблюдается, когда в возбужденном состоянии пересекаются два терма, один из которых является диссоциативным. В точке пересечения имеется вероятность перехода

из возбужденного состояния на диссоциативную кривую. Этот тип фотодиссоциации называется преддиссоциацией.

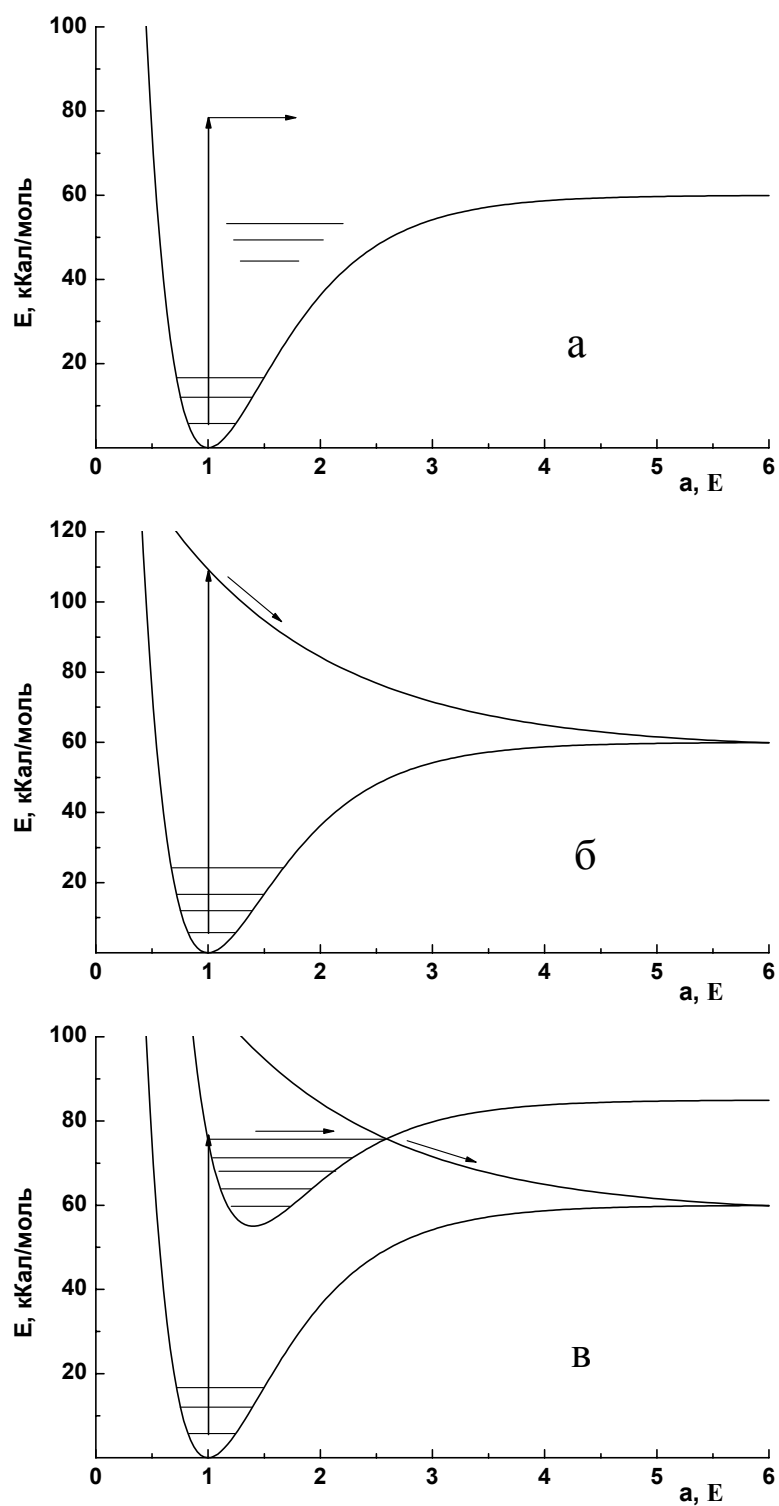
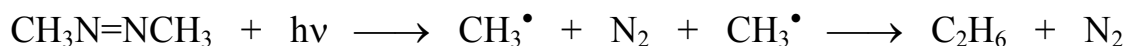


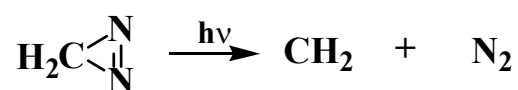
Рис.П.1. Типы фотодиссоциации связей в двухатомных молекулах.

Классическим примером фотодиссоциации молекул на радикалы является азометан:



В газовой фазе азометан распадается с квантовым выходом 1. В растворе эффективность фотораспада снижается из-за рекомбинации первичных радикалов в клетке.

При облучении диазометана наблюдается фотодиссоциация двух связей с образованием простейшего карбена – метилена:

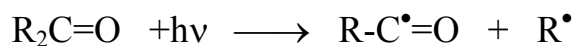


При фотолизе хлористого нитрозила (NOCl) светом в видимой области (400-600 нм) молекула попадает в диссоциативное состояние и распадается на NO и Cl.

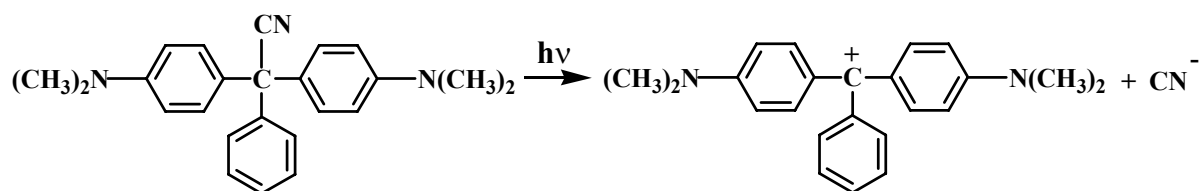
Классическим примером преддиссоциации является диссоциация двухатомных молекул на атомы (I_2 , S_2). Явление преддиссоциации проявляется в спектрах поглощения и испускания. В области преддиссоциации спектры становятся диффузными.

По типу образующихся продуктов различают гомолитическую фотодиссоциацию, приводящую к образованию радикалов и атомов, и гетеролитическую фотодиссоциацию, приводящую к образованию ионов.

Примером гомолитической фотодиссоциации является распад кетон (тип I по Норришу):



Гетеролитическая фотодиссоциация органических соединений может протекать лишь в полярных растворителях, где ионы могут стабилизироваться. Примером гетеролитической фотодиссоциации является фотораспад лейкоцианида Малахитового Зеленого в этаноле с образованием ионов. Квантовый выход процесса при этом равен 1.



II-2. Фотоперенос электрона.

Важную роль в фотохимии играют процессы переноса электрона, которые связаны с донорно-акцепторным взаимодействием возбужденных молекул. При возбуждении молекул сильно изменяются их донорные и акцепторные свойства. При отщеплении или присоединении электрона к невозбужденным и возбужденным молекулам получаются одни и те же электронные состояния ион-радикалов, поэтому потенциал ионизации при возбуждении молекул всегда уменьшается на энергию возбуждения:

$$I_e^* = I_e - E^*,$$

а сродство к электрону увеличивается на энергию возбуждения:

$$A_e^* = A_e + E^*$$

Для фотоионизации молекулы в жидкой фазе требуется меньшая энергия, чем в вакууме, вследствие взаимодействия зарядов со средой. Различие в энергиях ионизации для газа и жидкой фазы для ароматических углеводородов составляет 1.2 – 1.5 эВ.

В конденсированной фазе вместо потенциалов ионизации и сродства к электрону часто используются электрохимические потенциалы, которые учитывают эффект сольватации заряженных частиц:

$$E^0(\text{M}^+/\text{M}^*) = E^0(\text{M}^+/\text{M}) - E^*,$$

$$E^0(\text{M}^*/\text{M}^-) = E^0(\text{M}/\text{M}^-) + E^*$$

Перенос электрона при возбуждении молекул может происходить тремя путями: прямая фотоионизация, перенос электрона при поглощении света в полосе переноса заряда для комплексов с переносом заряда (КПЗ) и при взаимодействии возбужденной молекулы с донором или акцептором электрона (рис. II.2).

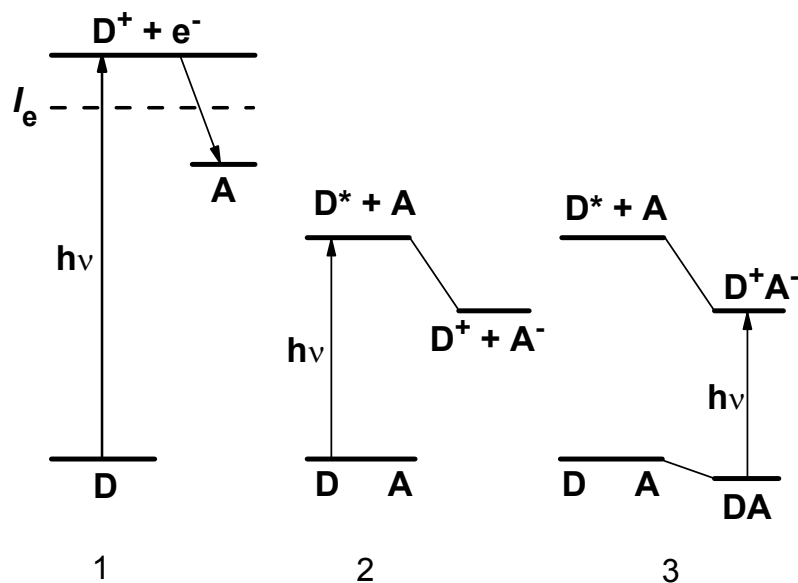


Рис. II.2. Схема процессов переноса электрона путем прямой фотоионизации (1), переноса электрона в возбужденном состоянии (2) и фотовозбуждения комплексов с переносом заряда (3).

При возбуждении комплексов с переносом заряда происходит перенос электрона в результате поглощения фотона. Энергия, необходимая для возбуждения в полосе переноса заряда, определяется потенциалом ионизации донора, сродством к электрону акцептора, зарядами донора и акцептора и полярностью растворителя.

$$E = I_e - A_e - U - E_c, \quad (\text{II.2})$$

где U - энергия кулоновского взаимодействия компонентов КПЗ, E_c - энергия сольватации.

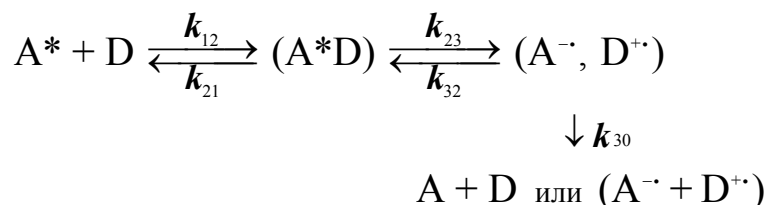
Наибольший интерес для фотохимии представляет третий путь переноса электрона, когда возбужденные синглетные или триплетные молекулы взаимодействуют с донорами или акцепторами электрона. В данном случае эффективность процесса переноса электрона определяется свободной энергией (энергия Гиббса):

$$\Delta G^0 = E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}} - E_{0,0} - W, \quad (\text{II.3})$$

где $E_{1/2}^{\text{ox}}$, $E_{1/2}^{\text{red}}$ - потенциал окисления донора и потенциал восстановления акцептора, соответственно, $E_{0,0}$ - энергия 0-0 перехода возбужденной моле

кулы, W отражает кулоновское взаимодействие и энергию сольватации ионов в паре.

Перенос электрона, происходящий между возбужденной и невозбужденной молекулами, может быть представлен следующей схемой:



При взаимодействии возбужденной молекулы с тушителем (в данном случае с донором) образуется комплекс столкновения, в котором происходит перенос электрона с образованием ион-радикальной пары, которая в зависимости от сольватного окружения диссоциирует, либо на свободные ион-радикалы, либо в результате обратного переноса электрона диссоциирует на исходные молекулы.

Константа скорости тушения согласно схемы равна:

$$k = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}} \left(\frac{k_{32}}{k_{30}} + 1 \right)}. \quad (\text{II.4})$$

Учитывая, что $k_{23} = k_{23}^0 \exp(-\Delta G^\# / RT)$, уравнение (II.4) можно записать в следующем виде:

$$k = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}^0} \exp(\Delta G^\# / RT) + \frac{k_{21}}{k_{30}} \exp(\Delta G^0 / RT)}. \quad (\text{II.5})$$

Согласно теории Маркуса энергия Гиббса активации ($\Delta G^\#$) равна:

$$\Delta G^\# = \Delta G_0^\# [1 + (\Delta G^0 / 4\Delta G_0^\#)^2], \quad (\text{II.6})$$

где $\Delta G_0^\#$ - свободная энергия активации переноса электрона при $\Delta G = 0$.

При этом зависимость свободной энергии активации переноса электрона от энергии Гиббса должна иметь «колоколообразную» форму.

Однако Веллер экспериментально показал, что даже при сильно экзотермических реакциях фотопереноса электрона константа скорости тушения

не падает и остается диффузионной (рис.П.2). В этом случае экспериментальные данные удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением:

$$\Delta G^\# = (\Delta G^0/2) + [(\Delta G^0/2)^2 + (\Delta G_0^\#)^2]^{1/2} \quad (\text{П.7})$$

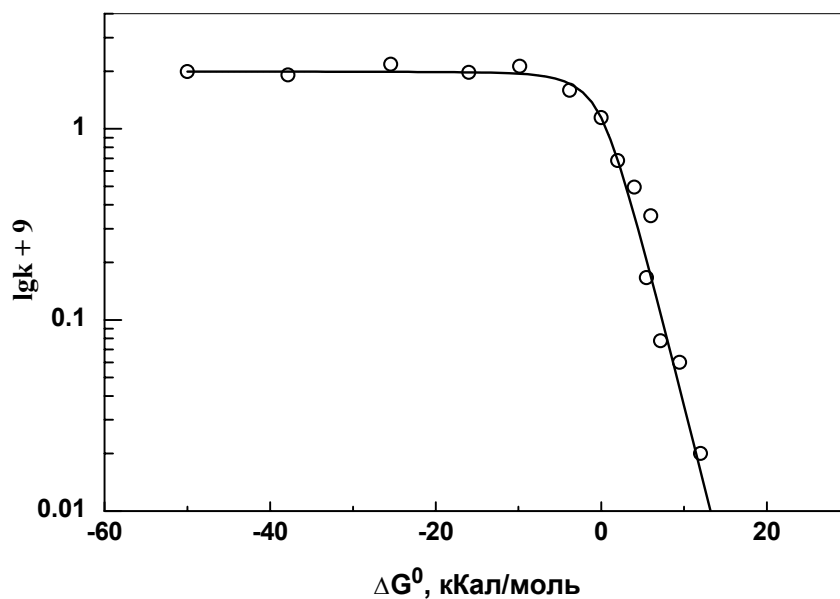


Рис.П.2. Зависимость константы скорости переноса электрона от энергии Гиббса.

Часто в результате переноса электрона образуются флуоресцирующие комплексы переноса заряда в возбужденном состоянии, называемые эксиплексами, основное состояние которых является диссоциативным (рис.П.3.). Эксиплексы наблюдаются в основном в неполярных растворителях, а в полярных они диссоциируют на ион-радикалы.

Взаимодействие возбужденной ароматической молекулы с невозбужденной иногда приводит к образованию возбужденного флуоресцирующего димера, называемого эксимером. Например, возбужденные молекулы пирена эффективно образуют эксимеры, что проявляется в изменении спектра флуоресценции с увеличением концентрации пирена в растворе.

Наблюдаются две полосы флуоресценции, одна принадлежит возбужденной молекуле пирена, а другая эксимеру (рис.П.4).

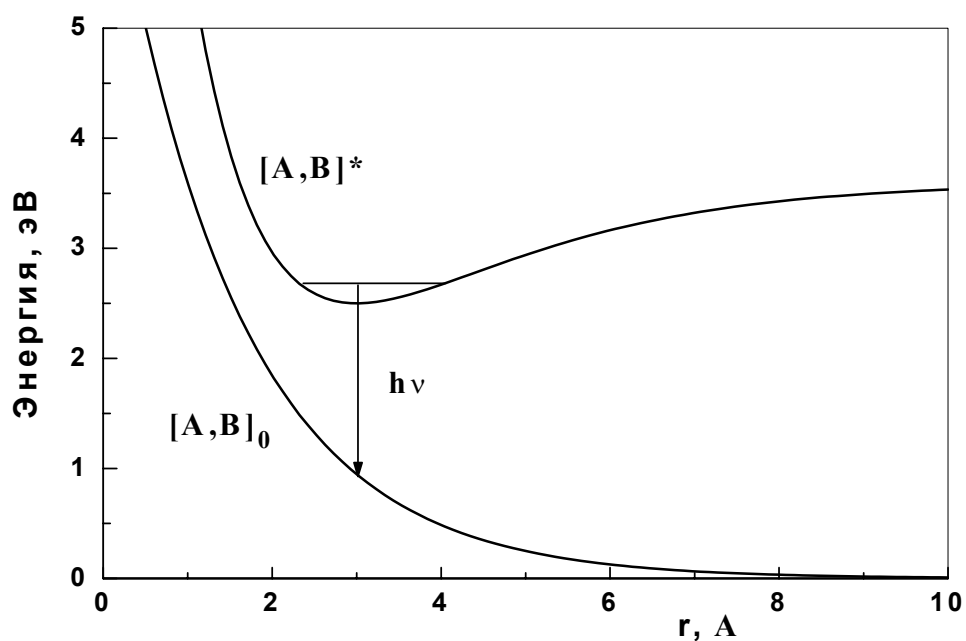


Рис.П.3. Энергетические кривые образования эксиплекса.

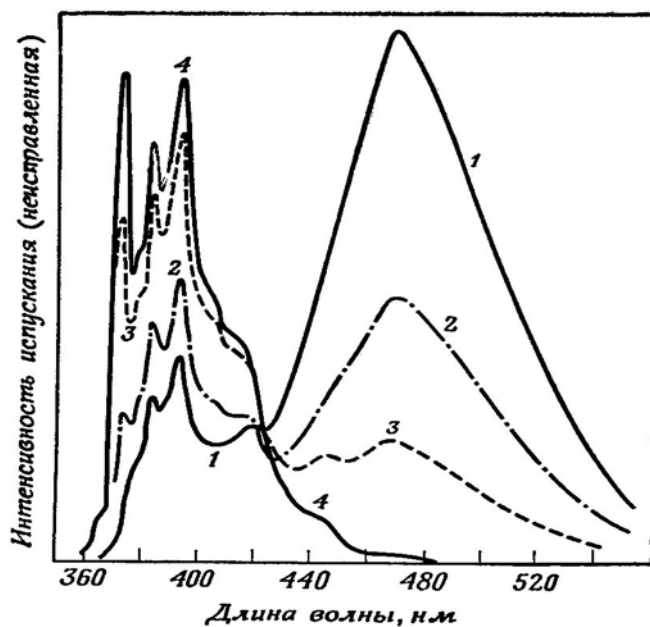


Рис.П.4. Флуоресценция пирена в этаноле при концентрациях: 0.003 М (1), 0.002 М (2), $3 \cdot 10^{-4}$ М (3), $2 \cdot 10^{-6}$ М (4).

II-3. Фотоперенос протона.

Наряду с изменением донорно-акцепторных свойств, при возбуждении молекул сильно изменяются их кислотно-основные свойства. В связи с этим меняется кислотность и основность возбужденных молекул по сравнению с основным состоянием. Константы кислотности и основности возбужденных молекул могут быть рассчитаны по методу Ферстера, который основан на измерении энергии 0-0 переходов изучаемого соединения и сопряженной с ним кислоты или основания (рис.II.5.):

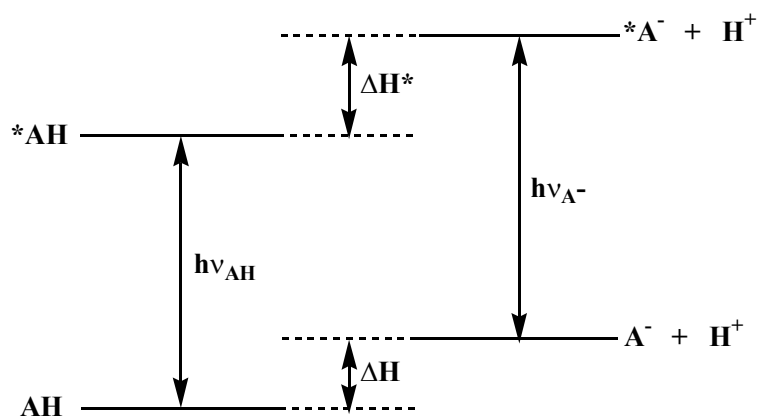


Рис. II.5. Схема энергетических уровней при фотопереносе протона.

Отсюда можно рассчитать ΔpK^* , предполагая, что энтропия не изменяется.

$$\Delta pK^* = \ln K - \ln K^* = (\Delta H - \Delta H^*)/k_B T = \{hc(\nu_{AH} - \nu_{A^-})\}/k_B T \quad (II.6)$$

где K и K^* - константы равновесия реакции в основном и возбужденном состояниях; c - скорость света; k_B - константа Больцмана.

Одни соединения в возбужденном состоянии могут быть более сильными кислотами, другие более сильными основаниями по сравнению с основным состоянием. К первой группе, в частности, относятся гидроксиды и аминзамещенные ароматические соединения, ко второй – кислоты. Так при возбуждении 1-нафтола в воде при pH=7 наблюдается только флуоресценция ионной формы, хотя в основном состоянии при этом значении pH 1-нафтол находится в молекулярной форме. Очень сильное изменение основности (средство к протону) наблюдается для ароматического ядра.

Таблица II.1.

Константы кислотности ароматических соединений в основном, синглетно-возбужденном и триплетном состояниях.

Соединение	pK_S	pK_S^*	pK_T
Фенол	10.0	4.0	8.5
1-Нафтол	9.2	2.0	-
2-Нафтол	9.5	2.8	8.1
2-Нафтиламин	4.0	-2.0	3.3
2-Аминоантрацен	3.4	-4.4	3.3
Хинолин	4.9	5.0	6.0
Акридин	5.8	10.7	5.6
Бензойная кислота	4.2	9.5	-
1-Нафтойная кислота	3.7	7.7	3.8
Бензол	-9.4	22.1	7.8
Нафталин(1)	-4.0	14.2	-0.4
Антрацен(9)	3.8	14.1	10.8

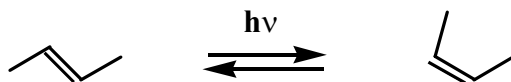
Следует отметить, что значения pK ароматических соединений в триплетном состоянии не сильно отличается от pK молекул в основном состоянии в противоположность молекулам, находящимся в синглетно-возбужденном состоянии.

Перенос протона происходит с большими константами скорости при образовании водородных связей, как в случае внутримолекулярного переноса протона, так и бимолекулярного переноса. В связи с этим многие реакции фотопереноса протона протекают адиабатически, то есть продукт реакции фотопереноса протона находится в возбужденном состоянии.

В жидких растворах в зависимости от степени сольватации и полярности растворителя реакция фотопереноса протона может остановиться на стадии образования комплексов, ионных пар или полного разделения ионов.

II-4. Фотоизомеризация.

Цис-транс-изомеризация. Реакции фотоизомеризации и перегруппировки всегда протекают внутримолекулярно. Детально изучены реакции цис-транс-изомеризации. Одним из примеров фотоизомеризации являются стилибены.



При облучении стилибенов соотношение изомеров зависит от длины волны облучаемого света и коэффициентов экстинкции цис- и транс-изомеров. Предполагается, что цис-транс фотоизомеризация стилибенов протекает через промежуточное состояние неплюской формы молекулы. Цис-транс фотоизомеризация может сенсibilizироваться триплетными сенсibilizаторами. Зависимость соотношения цис-транс фотосенсibilizированной изомеризации от энергии триплетных сенсibilizаторов свидетельствует о существовании общего ортогонального триплетного состояния для стилибенов.

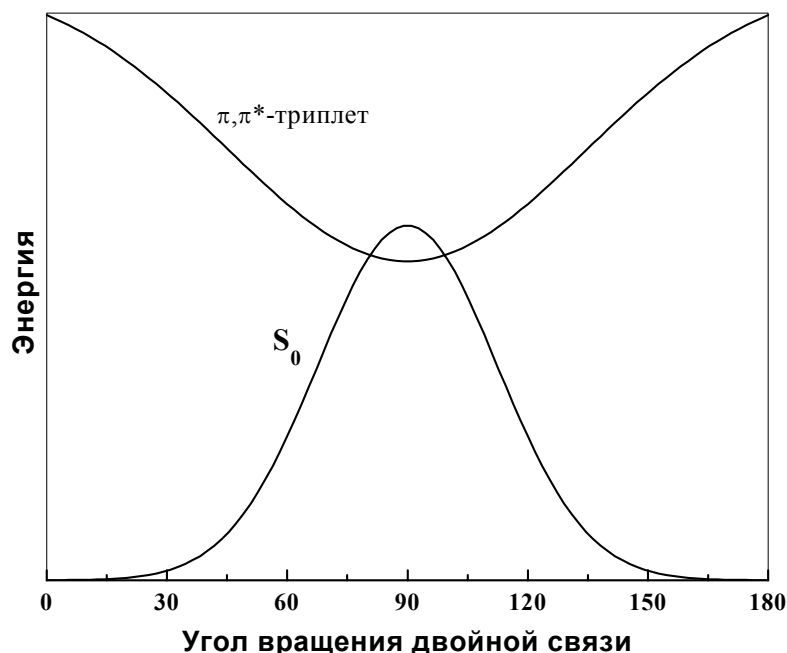
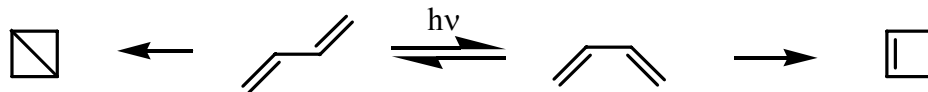
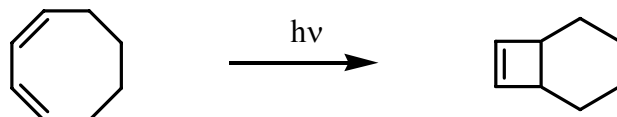


Рис. II.6. Диаграмма потенциальной энергии для электронных состояний алкенов.

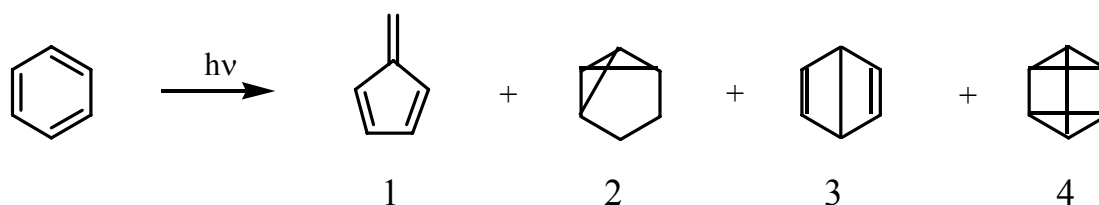
Валентная фотоизомеризация протекает с перераспределением π - и σ -связей. Так при облучении 1,3-бутадиена происходит образование бицикло(1.1.0)бутана из транс-стильбена и циклобутена из цис-стильбена.



Фотолиз циклических диенов приводит к бициклическим соединениям.

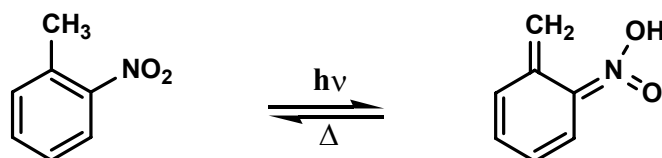


Подобно диенам при облучении бензола наблюдается образование валентных изомеров: фульвен (1), бензвален (2), бензол Дьюара (3), призма (4).



Следует отметить, что бензвален и фульвен образуются из 1S состояния при облучении бензола 254 нм, бензол Дьюара образуется из 2S состояния при облучении светом 200 нм, а призма образуется из бензола Дьюара при длительном облучении бензола светом 200 нм.

Фототаутомерия – внутримолекулярное перемещение протона под действием света наблюдается для многих ароматических соединений.



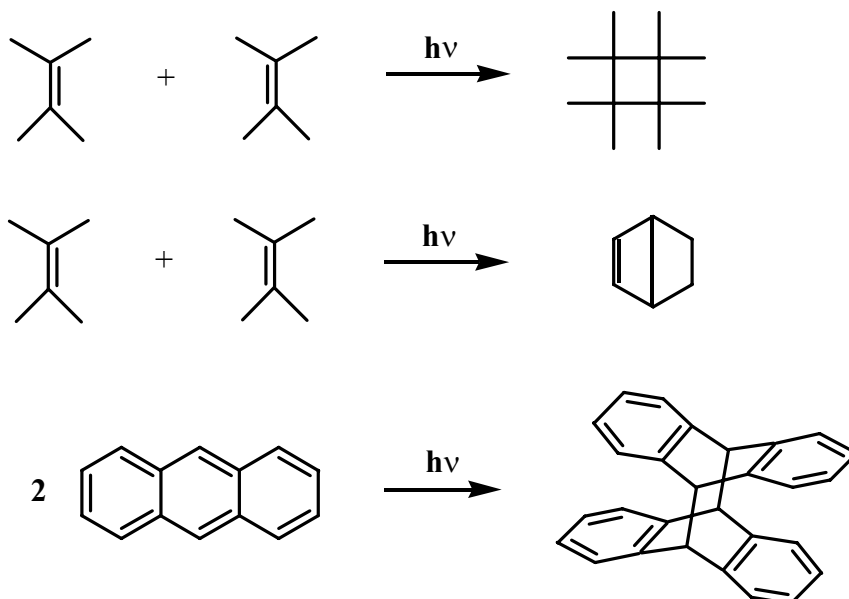
Фототаутамеры, как правило, легко термически превращаются в таутомер, устойчивый в основном состоянии.

Фотоизомеризация координационных соединений может приводить к образованию стереоизомеров (геометрическая фотоизомеризация), оптических изомеров (фоторацемизация). Реакции фотоизомеризации комплексов

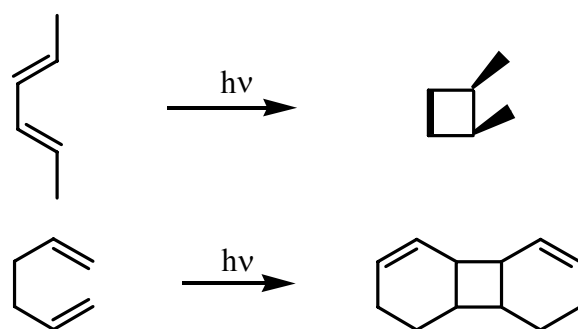
переходных металлов индуцируются при облучении в полосах поля лигандов.

II-5. Фотоприсоединение.

При облучении ненасыщенных соединений протекают реакции циклического присоединения с образованием четырехчленных колец. Различают $\pi+\pi$, $2\pi+\pi$ и $2\pi+2\pi$ присоединение, в зависимости от числа π -электронов (или π -связей). Реакции, при которых образование и разрыв связей происходит синхронно, то есть исходные соединения превращаются в продукты реакции в одну стадию через циклическое переходное состояние, подчиняются правилу орбитальной симметрии Вудворда-Хоффмана. Согласно правилу сохранения орбитальной симметрии реакция циклоприсоединения молекул с π -связями, приводящая к четырехчленному циклу запрещена в основном состоянии, но разрешена в возбужденном состоянии, что связано с различием энергетических барьеров. В противоположность четырехчленным циклам, реакции, протекающие через шестичленное переходное состояние, разрешены в основном состоянии и запрещены в возбужденном состоянии этих соединений. Следует отметить, что правило орбитальной симметрии применимо лишь к адиабатическим реакциям.



Образование циклов наблюдается также при облучении диенов.

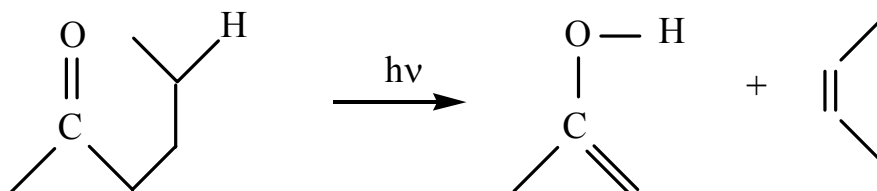


Следует отметить, что эффективность фотоциклизации зависит от стерических факторов. Так транс-пентадиен-1,3 фотоциклизуется с квантовым выходом 0.03, а цис-пентадиен-1,3 с 0.003.

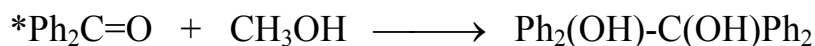
Фотоциклизация диенов может сенсibilizироваться триплетными сенсibilizаторами, что свидетельствует о протекании реакции циклизации через триплетное состояние.

II-6. Фотовосстановление.

Фотовосстановление карбонильных соединений является наиболее изученной реакцией. Первичной стадией в этом случае является отрыв атома водорода возбужденной молекулой кетона от растворителя, кетона, находящегося в основном состоянии, или от специально добавленного соединения. Алифатические кетоны при этом восстанавливаются до спиртов. При наличии в молекуле кетона γ -атома водорода одной из возможных реакций является восстановление кетона с образованием непредельного углеводорода (тип II по Норришу):

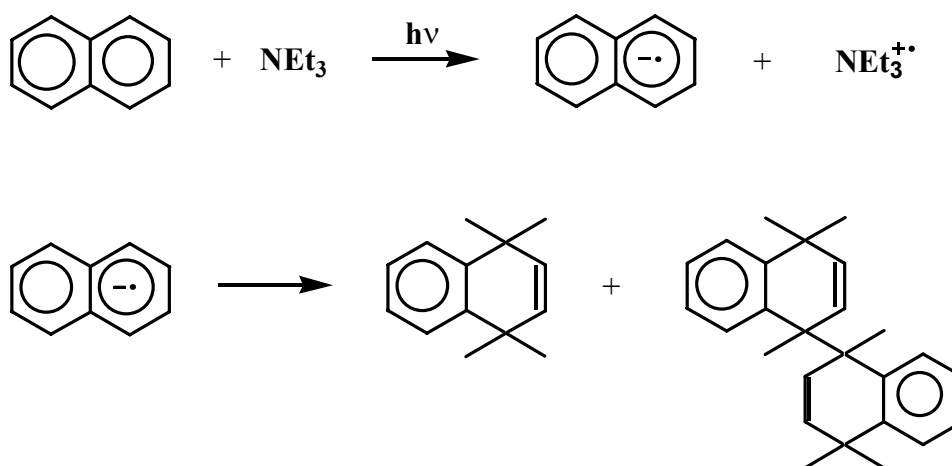


Ароматические кетоны при обычных условиях в качестве первичных продуктов фотореакции образуют pinaкoны.

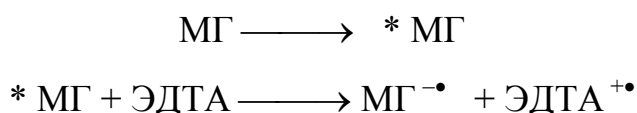


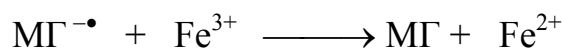
Установлено, что реакция отрыва атома водорода кетонами протекает в триплетном состоянии (n, π^*). Квантовые выходы фотовосстановления бензофенона сильно зависят от растворителя и меняются от 0.02 в воде до 2 в изопропаноле, что обусловлено различиями в энергии отрыва атома водорода от молекул растворителя.

Ароматические молекулы и красители при облучении восстанавливаются в присутствии доноров электрона (амины, боргидрид-ион, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), аскорбиновая кислота, неорганические ионы). В частности, в присутствии аминов они при облучении восстанавливаются до дигидросоединений. Первичной стадией процесса является перенос электрона с амина на возбужденную молекулу ароматического соединения. При этом образуется анион-радикал ароматического соединения и его реакции с растворителем или реагентом приводят к различным продуктам фотовосстановления.



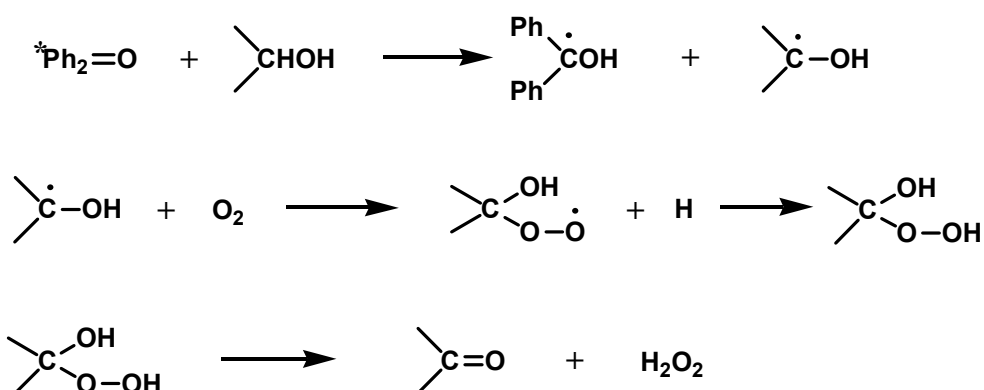
Красители при фотовосстановлении могут выступать переносчиками электрона. Например, ЭДТА не восстанавливает Fe^{3+} , но в присутствии Метиленового Голубого (МГ) происходит фотовосстановление Fe^{3+} по следующей схеме:





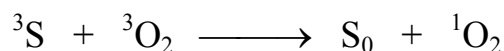
II-7. Фотоокисление.

Реакции фотоокисления протекают в присутствии кислорода воздуха как правило при наличии сенсбилизаторов. Окисление спиртов происходит в присутствии кетонов, которые отрывают от спирта атом водорода, а кислород затем присоединяется с образованием соответствующих пероксидных катализаторов.

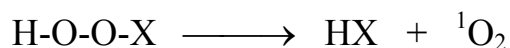


Следует отметить, что амины окисляются легче спиртов.

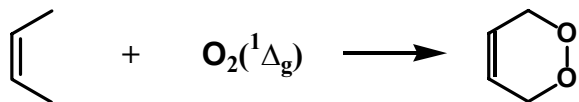
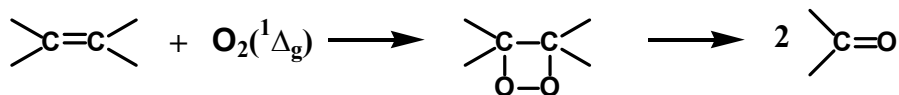
Установлено, что окисление ряда органических соединений протекает с участием синглетного кислорода, который обнаружен при фотосенсибилизации, например, красителями. Основное состояние кислорода является триплетным ($^3\Sigma_g^-$). Низшее возбужденное состояние является синглетным ($^1\Delta_g$). Синглетный кислород образуется при взаимодействии триплетного кислорода с триплетной молекулой красителя.



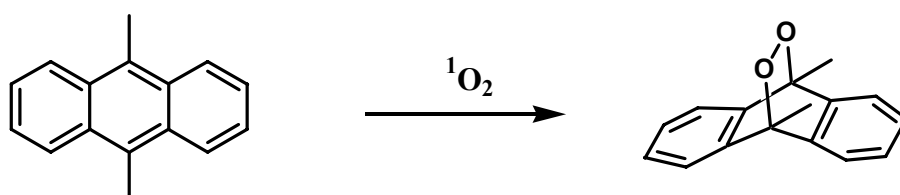
Синглетный кислород можно получить также микроволновым облучением, термическим распадом надкислот.



Синглетный кислород легко окисляет непредельные углеводороды.

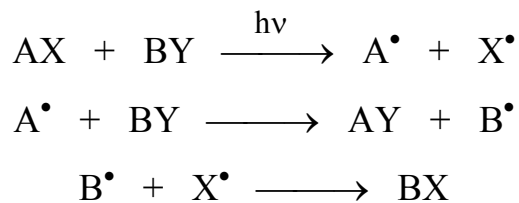


Производные антрацена присоединяют синглетный кислород в 9,10-положения. При этом сами ацены выступают в качестве фотосенсибилизатора синглетного кислорода.



II-8. Фотозамещение.

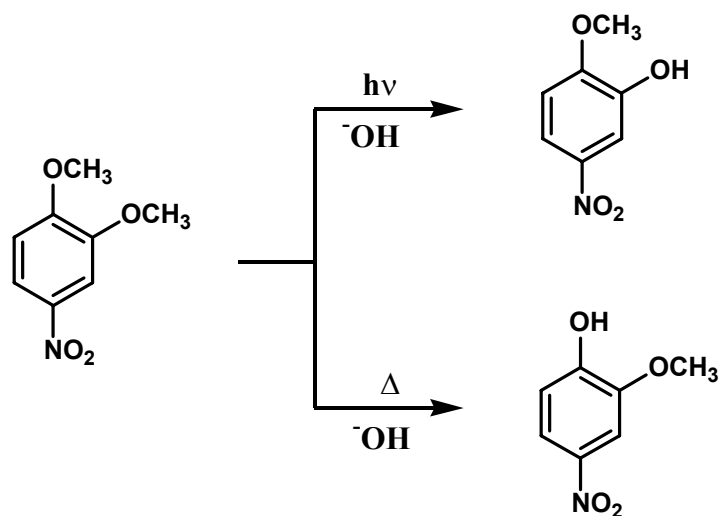
Реакции фотозамещения в органических соединениях могут протекать как по радикальному, так и по гетеролитическому механизму. Фотозамещение в алифатических соединениях протекает в основном по радикальному пути.



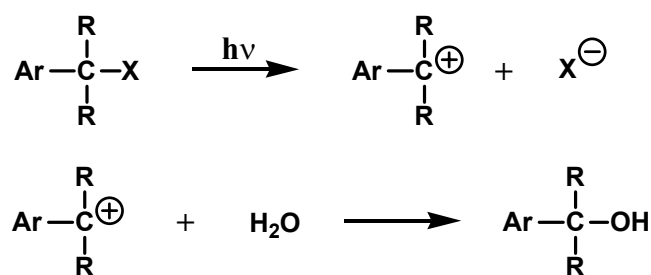
Для ароматических соединений радикальный механизм замещения наблюдается в том случае, если энергия связи ароматического кольца с заместителем является слабой и рвется при облучении светом, например, как это происходит для иодпроизводных бензола.

Среди фотохимических реакций ароматического замещения наиболее изучены реакции нуклеофильного фотозамещения. В качестве замещаемых групп могут выступать галогенид-, метокси-, нитро-, цианогруппы, эфиры фосфорной кислоты. В качестве нуклеофилов выступают

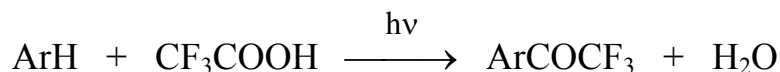
гидрокси-, метокси-, роданид-, цианат-, нитрит-, цианид-, сульфит-ионы и др. Следует отметить, что при возбуждении ароматических соединений меняются правила ориентации ароматического ядра по сравнению с химией основного состояния. Известно, что в химии основного состояния нитро-группа является *o,n*-ориентантом нуклеофильного замещения. При фотогидролизе нитроанизолов наиболее реакционноспособным оказывается *m*-положение. Это различие наиболее ярко проявляется при фотогидролизе 4-нитровератрола.



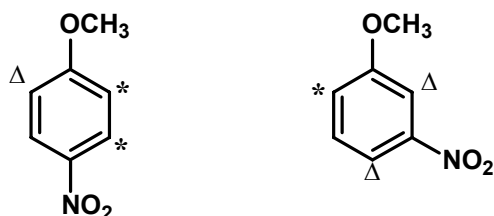
При фотозамещении в боковой цепи ароматического ядра в качестве первичной стадии наблюдается гетеролитический разрыв связи.



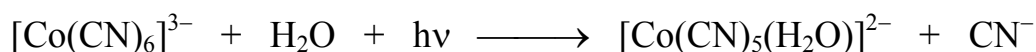
Реакции фотоэлектрофильного замещения известны для обмена водорода и ацилирования. Реакция фотоацилирования протекает при обычных условиях в отсутствие катализаторов, в отличие от аналогичной реакции в основном состоянии.



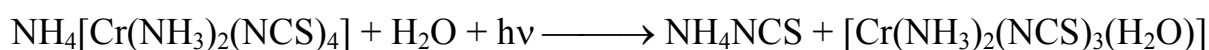
В реакциях фотоэлектрофильного замещения также наблюдается изменение реакционной способности положений ароматического ядра по сравнению с химией основного состояния. На примере нитроанизолов показано изменение реакционной способности положений ароматического ядра при обмене водорода в основном состоянии (Δ) и при облучении (*).



К реакциям фотозамещения относятся реакции обмена лигандов в комплексных соединениях металлов переменной валентности при их облучении в d-d полосу. При использовании воды в качестве растворителя протекает реакция фотогидратации.



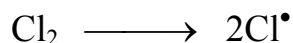
Фотозамещение роданид-иона водой в соли Рейнеке используется в актинометрии, поскольку квантовый выход этой реакции остается постоянным в области 320-750 нм.



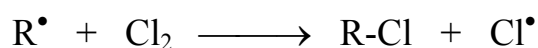
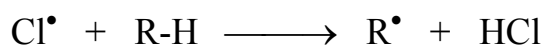
II-9. Цепные реакции.

Цепные фотохимические реакции известны давно. Один из классических примеров это реакция фотогоалогенирования углеводородов, включающая в себя следующие стадии:

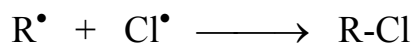
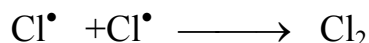
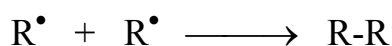
Инициирование.



Развитие цепи.

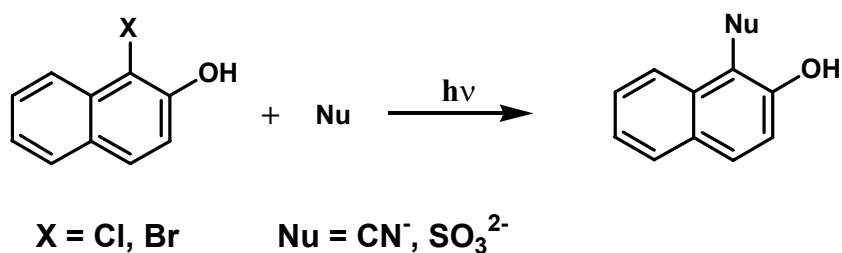


Обрыв цепи.



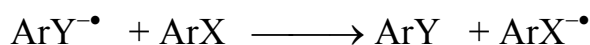
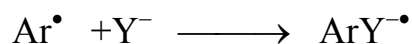
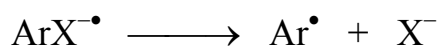
Преимуществом фотохимического хлорирования по сравнению с термическим является протекание реакции при более низких температурах, что приводит к увеличению селективности замещения различных атомов водорода. Следует отметить, что фотобромирование протекает с меньшей длиной цепи, но с большей селективностью из-за меньшей активности атомов брома по сравнению с атомами хлора.

Наряду с радикальным цепным фотозамещением известно ион-радикальное цепное фотозамещение. Цепные ион-радикальные реакции отличаются от классических цепных радикальных реакций тем, что развитие цепи происходит путем чередования стадий переноса электрона и гетеролитического отщепления-присоединения. Примером фотохимической цепной ион-радикальной реакции является реакция фотозамещения в ароматическом ядре.



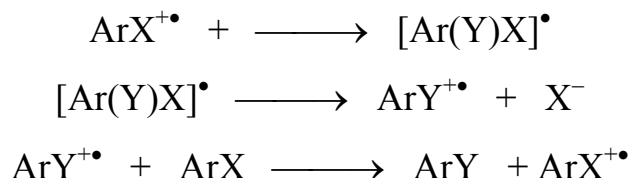
Цепные фотохимические ион-радикальные реакции могут протекать по разным механизмам. Один из самых распространенных механизмов ароматического цепного фотозамещения является $S_{RN}1$ -механизм.

Схема 1.



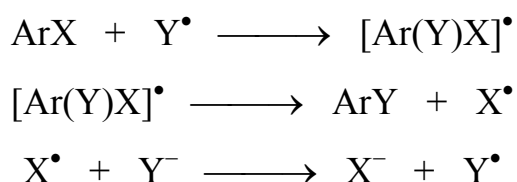
Если в системе генерировать катион-радикалы субстрата, то цепная реакция может протекать по катион-радикальному механизму.

Схема 2.



Еще один тип ион-радикальной цепной реакции наблюдается, если в системе генерировать ион-радикал или радикал реагента, например, нуклеофила.

Схема 3.



Цепные ион-радикальные реакции могут сенсibilizироваться красителями и комплексами металлов переменной валентности. При облучении цианиновых красителей в присутствии нуклеофилов, например, сульфит-иона, наблюдается фотоокисление нуклеофила до анион-радикала, который участвует в развитии цепи по механизму, приведенному на схеме 3.

II-10. Двухквантовая фотохимия

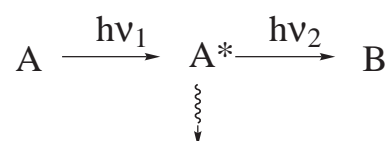
Один из основных законов фотохимии – закон Штарка-Эйнштейна гласит, что в фотохимических реакциях первичный химический акт происходит в результате поглощения одного кванта света. Однако уже в начале 20-х годов прошлого века было высказано предположение о том, что некоторые фотохимические реакции могут происходить в результате последовательного поглощения двух квантов света, причем второй квант поглощается молекулой, находящейся в возбужденном состоянии.

Зависимость скорости реакции от квадрата интенсивности света указывает на двухквантовый механизм реакции, но оставляет открытым вопрос о природе промежуточной частицы, поглощающей второй квант света. Возможны следующие процессы, приводящие к зависимости скорости реакции от I^2 :

1. Поглощение второго кванта света молекулой в триплетном состоянии.
2. При использовании лазерного освещения возможно поглощение второго кванта света молекулой в возбужденном синглетном состоянии.
3. Триплет-триплетная аннигиляция, легко происходящая в жидкой фазе.
4. Поглощение второго кванта света эксиплексом, т.е. комплексом из возбужденной молекулы в состояниях S_1 или T_1 и молекулы полярного растворителя.
5. Одновременное поглощение двух фотонов при использовании мощного лазерного излучения.

Двухквантовая фотохимия имеет принципиальное отличие от обычной органической фотохимии, которая имеет дело с реакциями, происходящими с низших возбужденных состояний органических молекул с энергиями не более 5 эВ (синглетные состояния) и не более 3,5 эВ (триплетные состояния), тогда как в двухквантовых реакциях участвуют высшие возбужденные состояния с энергиями 6-9 эВ.

Схему двухквантовой фотохимической реакции можно представить следующим образом



где A – исходная молекула, A^* – электронно-возбужденное состояние молекулы A , B – продукт реакции. Волнистой стрелкой показаны процессы

(безызлучательная дезактивация, люминесценция), определяющие собственное время жизни молекул А в возбужденном состоянии. Из схемы видно, что увеличение времени жизни состояния А* и интенсивности света должно способствовать протеканию двухквантовых реакций.

Двухквантовые реакции легче всего осуществить в жестких средах (например, растворы ароматических соединений в алифатических органических растворителях при низких температурах, в полимерах и неорганических стеклах при комнатной температуре). В жесткой среде, для которой процессы трансляционной диффузии ограничены, время жизни τ электронно-возбужденных молекул в триплетном состоянии имеет достаточно большую величину, которая для некоторых ароматических соединений достигает нескольких секунд (Таблица II.12).

При повышении температуры жесткой среды наблюдается область температур, в которой время жизни в триплетном состоянии сохраняет постоянное значение, а при более высокой температуре резко уменьшается, иногда в десятки раз в пределах нескольких градусов (рис. II.7).

Таблица II.12.

Времена жизни флуоресценции ($\tau_{\text{фл}}$) и фосфоресценции ($\tau_{\text{ф}}$) для некоторых ароматических соединений.

Соединение	$\tau_{\text{фл}}$, нс*	$\tau_{\text{ф}}$, с**
Бензол	18-33	8,0
Бензол-d ₆	26	12,0
Нафталин	96	2,3
Нафталин-d ₈	-	21,7
Фенантрен	56	3,4
Дифениламин	1,4	2,1
Трифениламин	-	0,7

* - в неполярных растворителях, ** - при 77 К

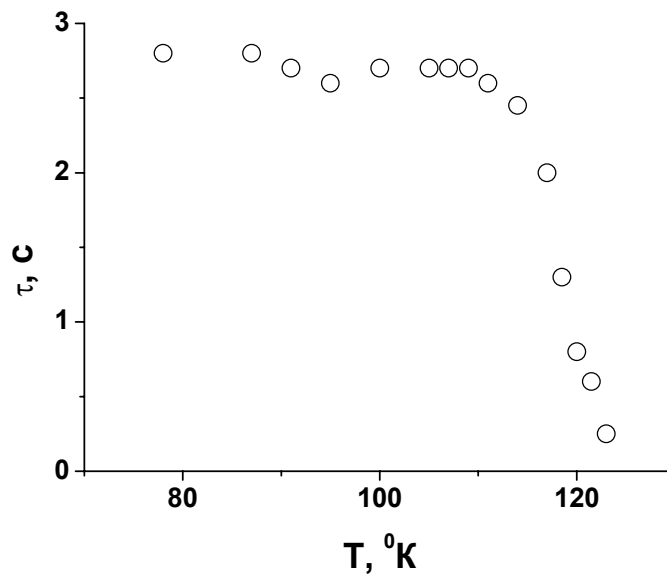


Рис. II.7. Зависимость времени жизни в триплетном состоянии τ от температуры стекла для N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин в дипропиловом эфире.

Таким образом, в «жестких» средах двухквантовые реакции происходят при поглощении второго кванта света молекулами, находящимися в триплетном состоянии. В этих условиях осуществляются различные двухквантовые реакции, сопровождающиеся либо переносом энергии с высших возбужденных состояний на молекулы растворителя и приводящие к образованию радикалов – продуктов их гомолитического распада, либо фотоионизацией.

Поскольку время жизни возбужденных молекул в жидкой фазе на 4-6 порядков меньше, чем время жизни триплетных состояний в «жестких» средах, то двухквантовые реакции в этих условиях могут происходить лишь в условиях интенсивного импульсного освещения.

Скорость накопления продуктов двухквантовой реакции легко получить из схемы процесса

$$\frac{d[B]}{dt} = \beta \times I_0[A^*], \quad (\text{II.7})$$

где $\beta = \frac{D_{A^*}}{D}(1 - 10^{-D})$ - доля света, поглощенного возбужденными молекулами A^* (D – оптическая плотность поглощающего свет раствора), I_0 – интенсивность света. Если ограничиться рассмотрением малых степеней превращения исходного вещества A в продукт B , то уравнение для концентрации возбужденных состояний A^* можно записать в виде

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \alpha \times I_0 ([A]_0 - [A^*]) - \frac{[A^*]}{\tau} - \beta \times I_0 [A^*], \quad (\text{II.8})$$

где $\alpha = \frac{D_A}{D}(1 - 10^{-D})$ - доля света, поглощенного молекулами вещества A , τ - собственное время жизни возбужденного состояния молекул вещества A .

Для стационарной скорости реакции получим выражение:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{\alpha\beta\tau[A]_0 I_0^2}{1 + (\alpha + \beta)\tau I_0} \quad (\text{II.9})$$

Естественно, что когда $(\alpha + \beta)\tau I_0 \gg 1$, то $\frac{d[B]}{dt} \sim I_0$, а когда

$(\alpha + \beta)\tau I_0 \ll 1$, то $\frac{d[B]}{dt} \sim I_0^2$. При промежуточных значениях $(\alpha + \beta)\tau I_0$

величина порядка реакции по свету лежит в диапазоне от 1 до 2. Таким образом, видно, что порядок реакции по свету зависит от его интенсивности.

Так как скорость накопления продуктов двухквантовой реакции зависит от интенсивности света, то прерывистое освещение приводит к характерной зависимости скорости реакции от частоты прерывания света. Если промежуточный продукт (триpletное состояние молекулы, поглотившей квант света, неустойчивый радикал, комплекс и т.п.), возникший в результате поглощения первого кванта света, обладает собственным временем жизни τ , т.е. способен превращаться в какие-либо продукты кроме конечного, то возникает эффект прерывистого освещения.

На рис. II.8 показано, что если за τ взять время жизни молекул в триpletном состоянии, то при различных временах освещения Θ отношение

скоростей образования продукта реакции при прерывистом и непрерывном облучении укладывается на теоретическую кривую (величина отношения скоростей образования продукта реакции при прерывистом и непрерывном облучении при условии, что времена освещения и затемнения равны может быть найдена из следующего уравнения:

$$\frac{W_{\text{пер}}}{W_{\text{непр}}} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\tau}{\Theta} \operatorname{th} \frac{\Theta}{2\tau} \right) \quad (\text{II.10}).$$

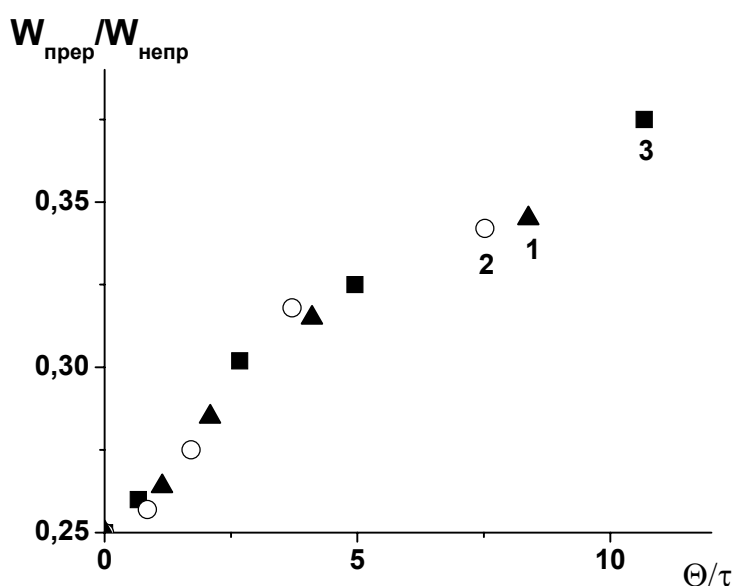


Рис. II.8 Зависимость $W_{\text{пер}}/W_{\text{непр}}$ от Θ/τ (1 – нафталин в 3-метилпентане, $\tau = 1,8$ с; 2 – дифениламин в этиловом спирте, $\tau = 2,0$ с; 3 – трифениламин в этиловом спирте, $\tau = 0,7$ с). Сплошная кривая построена по теоретическому уравнению.

Такое совпадение опытных данных с теоретической кривой может рассматриваться как бесспорное доказательство того, что указанные двухквантовые реакции протекают через промежуточное образование триплетного состояния молекул. В случае двухквантовых реакций экспериментальное определение квантового выхода (отношение числа молекул продукта к числу квантов света, поглощенных молекулами в триплетном состоянии) вызывает большую сложность, поскольку для этого необходимо

знать концентрацию возбужденных молекул, поглощающих второй квант света, а также их коэффициент экстинкции для длины волны возбуждения.

Было установлено, что квантовый выход двухквантовых реакций (как правило, суммарный выход реакций ионизации с эжекцией электронов в среду и сенсibilизированного разложения растворителя) возрастает с увеличением энергии высшего возбужденного состояния. На рис. II.9 по оси ординат отложен квантовый выход двухквантовой реакции в логарифмическом масштабе, а по оси абсцисс – энергия E^{**} высшего возбужденного состояния T_n , рассчитанная как сумма энергии триплетного состояния молекулы и энергии второго кванта света.

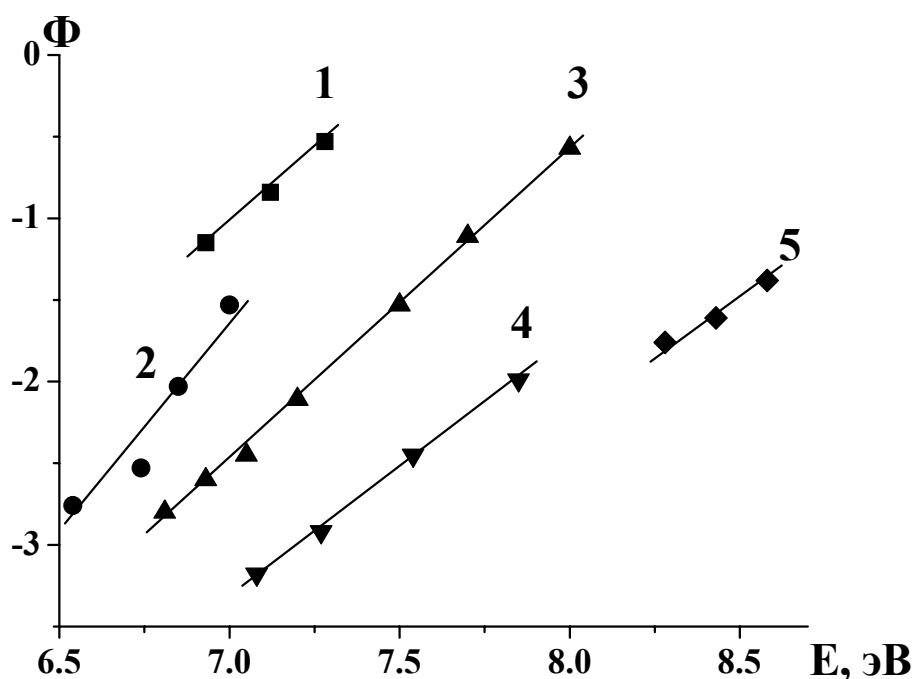


Рис. II.9 Зависимость квантового выхода Φ двухквантовых реакций от энергии высшего возбужденного состояния для растворов некоторых ароматических соединений в этиловом спирте при 77 К (1 - N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин, 2 – фенил- β -нафтиламин, 3 – карбазол, 4 – трифенилен, 5 – бензол).

Оказалось, что все полученные результаты можно объединить простой эмпирической формулой

$$\lg \Phi = 2E^{**} - I - 9.19B, \quad (\text{II.11})$$

где Φ - квантовый выход, E^{**} - энергия высшего возбужденного состояния молекулы, I – потенциал ионизации молекулы. Видно, что квантовый выход зависит только от энергии высшего возбужденного состояния и не зависит от направления процесса – ионизации или сенсibilизированного распада.

Дополнительная литература

1. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, Мир, Москва, 1967, 328 с.
2. Дж. Барлтроп, Дж. Койл, Возбужденные состояния в органической химии, Мир, Москва, 1978, 446 с.
3. Введение в фотохимию органических соединений, под ред. Г.О. Беккера, Химия, Ленинград, 1976, 384 с.
4. Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак, Химия высоких энергий, Химия, Москва, 1988, 368 с.
5. Х.С. Багдасарьян, Двухквантовая фотохимия, Наука, Москва, 1976, 128 с.

III. Кинетика фотохимических реакций

Количественной оценкой эффективности использования световой энергии в фотохимических реакциях является квантовый выход.

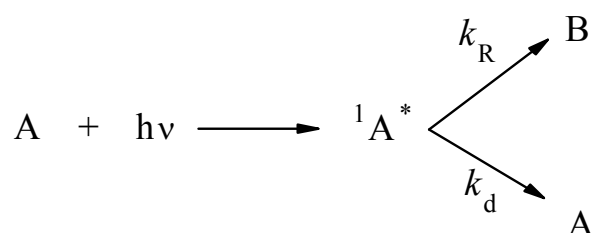
Скорость реакции в химии основного состояния определяется величинами элементарных констант скорости и концентрации реагентов. Скорость фотохимического процесса определяется величиной квантового выхода и интенсивностью поглощаемого системой света.

Кинетику элементарных фотохимических процессов можно наблюдать с помощью импульсных методов исследования (импульсная флуориметрия, импульсный фотолиз), позволяющих следить за концентрацией возбужденных молекул и короткоживущих промежуточных продуктов.

Исследуя фотохимические реакции при стационарном облучении, мы определяем квантовый выход реакции, который является вероятностью протекания того или иного процесса. Квантовый выход в свою очередь определяется соотношением элементарных констант скорости различных процессов гибели возбужденных молекул. Говоря о кинетике и кинетических закономерностях фотохимических реакций, мы будем понимать под ними связь квантового выхода реакции с константами скорости элементарных процессов.

Рассмотрим для некоторых простейших реакций связь кинетических параметров системы с квантовым выходом. Для простоты не будем детализировать возможные пути дезактивации возбужденных молекул.

Пусть продукт фотохимической реакции образуется из синглетного возбужденного состояния.



где k_R и k_d – константы скорости фотохимической реакции и дезактивации возбужденной молекулы.

Такая упрощенная схема может быть справедлива, в частности, для реакций фотоизомеризации и фотодиссоциации.

В условиях стационарности

$$d[{}^1A^*]/dt = I_a - (k_R + k_d) [{}^1A^*] = 0. \quad (\text{III.1})$$

Отсюда получаем выражение для квантового выхода образования продукта B :

$$\Phi_R = \frac{k_R}{k_d + k_R} = k_R \tau \leq 1, \quad (\text{III.2})$$

где τ – время жизни возбужденных молекул A .

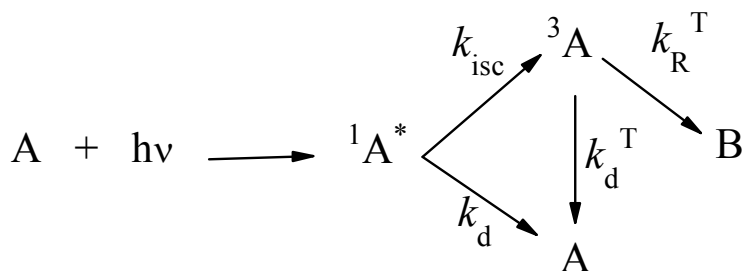
В общем случае для реакций, протекающих из синглетного возбужденного состояния, можно записать, что квантовый выход образования продукта реакции есть отношение константы скорости его образования из возбужденной молекулы исходного соединения к сумме всех констант скорости процессов превращения синглетных возбужденных молекул:

$$\Phi_i = \frac{k_i}{\sum_j k_j} \quad (\text{III.3})$$

Поскольку величина $1/\sum k_j = \tau_S$ представляет собой время жизни синглетных возбужденных молекул, то выражение (III.3) можно переписать в виде:

$$\Phi_i = k_i \tau_S \quad (\text{III.4})$$

Часто фотохимические реакции протекают из триплетного состояния возбужденных молекул. Рассмотрим простейшую схему такой реакции:



где k_{isc} и k_d – константы скорости интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и дезактивации синглетно-возбужденных молекул; k_R^T и k_d^T – константы скорости фотохимической реакции образования продукта из триплетного состояния исходного вещества и дезактивации триплетных молекул.

В этом случае квантовый выход реакции равен:

$$\Phi_R = \frac{k_{isc}}{k_d + k_{isc}} \cdot \frac{k_R^T}{k_d^T + k_R^T} = \varphi_T \cdot k_R^T \tau_T, \quad (\text{III.5})$$

где φ_T – квантовый выход образования триплетных молекул.

В том случае, когда свет инициирует протекание цепной реакции в системе, квантовый выход реакции есть произведение квантового выхода образования реакционноспособных частиц, участвующих в развитии цепи, например, радикалов (φ_R) и длины цепи (ν). Длина цепи в свою очередь есть произведение константы скорости образования продукта реакции радикалов k_R и их времени жизни τ_R , $\nu = k_R \cdot \tau_R$. Отсюда Φ_R равен:

$$\Phi_R = \varphi_R \cdot k_R \cdot \tau_R = \varphi_R \cdot \nu \quad (\text{III.6})$$

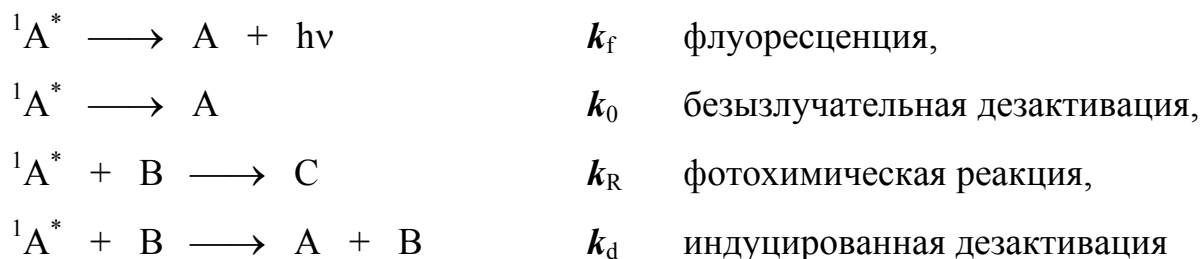
При большой длине цепи квантовый выход может оказаться больше единицы. В некоторых случаях он достигает величин 10^6 . В общем случае при малых величинах $\varphi_i = \varphi_R$ и для цепных реакций величина квантового выхода может быть меньше единицы. В связи с этим вывод о том, что фотохимическая реакция не является цепной при квантовом выходе меньше единицы не верен.

Следует отметить, что для мономолекулярных реакций элементарную константу скорости можно определить по квантовому выходу и времени жизни реагирующего состояния:

$$k_R = \Phi_R/\tau \quad (\text{III.7})$$

Для бимолекулярных реакций связь элементарной константы скорости с квантовым выходом более сложная, поскольку в этом случае квантовый выход зависит от концентрации реагентов. При протекании бимолекулярной реакции возбужденная молекула взаимодействует с реагентом, давая продукт реакции. В зависимости от того, в каком возбужденном состоянии протекает реакция, мы можем наблюдать изменение стационарной концентрации возбужденных молекул по изменению интенсивности флуоресценции возбужденных синглетных молекул или по изменению концентрации триплетных молекул в присутствии реагента.

Рассмотрим кинетику фотохимической реакции взаимодействия вещества A с B . При возбуждении вещества A образуются синглетно-возбужденные молекулы, которые гибнут путем следующих превращений:



В отсутствие фотохимической реакции реагент B приводит лишь к дезактивации возбужденного синглетного состояния A . При этом квантовый выход флуоресценции в отсутствие реагента B равен:

$$\varphi_0 = k_f/(k_f + k_0) \quad (\text{III.8}),$$

а в присутствии реагента B :

$$\varphi = k_f/(k_f + k_0 + k_d [B]) \quad (\text{III.9})$$

Отсюда:

$$\varphi_0/\varphi = 1 + k_d\tau_0 [B] \quad (\text{III.10})$$

Полученное уравнение для тушения флуоресценции называется уравнением Штерна-Фольмера. Оно часто используется при изучении механизмов фотохимических реакций.

Если в системе наряду с тушением возбужденных синглетных молекул реагентом B наблюдается фотохимическая реакция с образованием продукта реакции C , квантовый выход фотохимической реакции в этом случае равен:

$$\Phi_R = \frac{k_R[B]}{k_f + k_0 + (k_R + k_d) \cdot [B]} = \frac{k_R \cdot \tau_0 \cdot [B]}{1 + (k_R + k_d) \cdot \tau_0 \cdot [B]} \quad (\text{III.11})$$

Это уравнение гиперболы с асимптотой $k_R/(k_R+k_d)$ (рис. III.1. а).

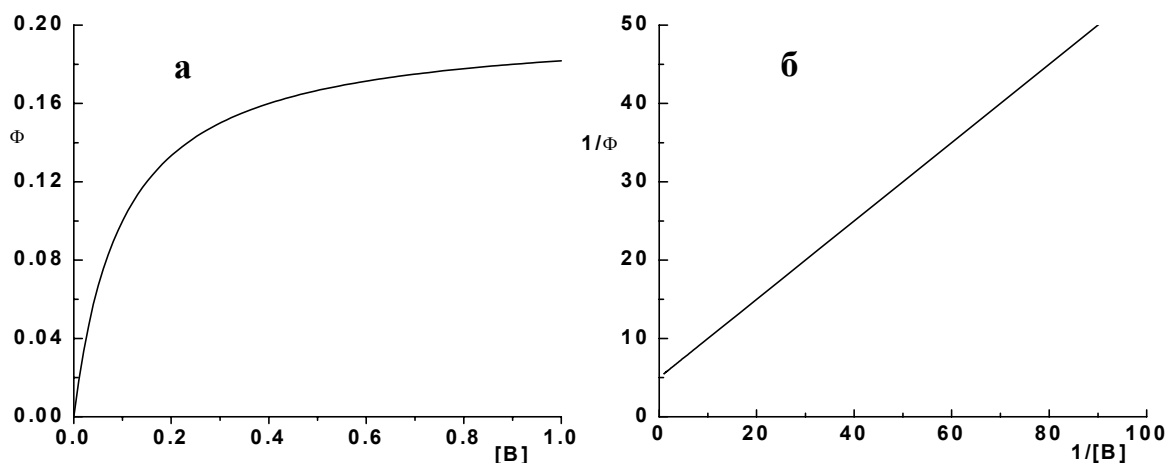


Рис. III.1. Зависимость квантового выхода реакции от концентрации реагента (а), обратной величины квантового выхода от обратной концентрации реагента (б).

Величина $k_R/(k_R+k_d)$ будет равна предельному квантовому выходу реакции (γ) при $[B] \rightarrow \infty$. Для определения константы скорости k_R удобно представить уравнение (III.11) в обратных координатах:

$$\frac{1}{\Phi_R} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{k_R \cdot \tau_0} \cdot \frac{1}{[B]} \quad (\text{III.12})$$

Умножив и разделив уравнение (III.11) на величину (k_R+k_d) , получим:

$$\Phi_R = \frac{(k_R + k_d) \cdot \tau_0 \cdot [B]}{1 + (k_R + k_d) \cdot \tau_0 \cdot [B]} \cdot \frac{k_R}{k_R + k_d} \quad (\text{III.13})$$

где (k_R+k_d) – константа скорости тушения флуоресценции возбужденных синглетных молекул A реагентом B . Обозначив $(k_R+k_d)\tau_0$ через α_R , а $k_R/(k_R+k_d)$ через γ , получим:

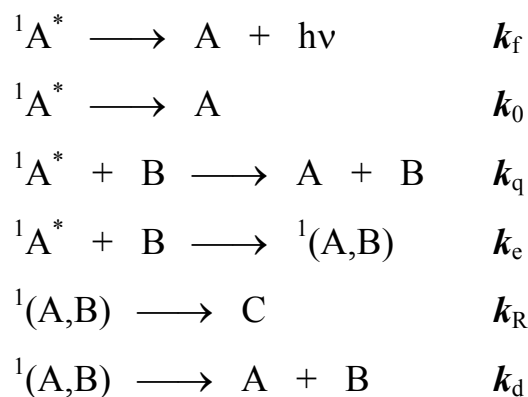
$$\Phi_R = \frac{\alpha_R \cdot [B]}{1 + \alpha_R \cdot [B]} \cdot \gamma_s \quad (\text{III.14})$$

или в обратных координатах:

$$\frac{1}{\Phi_R} = \frac{1}{\gamma_s} + \frac{1}{\alpha_R \cdot \gamma_s} \cdot \frac{1}{[B]} \quad (\text{III.15})$$

Из прямолинейной зависимости (рис. III.1.б.) определяется предельный квантовый выход γ (из отсечения) и α_R (из наклона). Сопоставление величин α_R и α_f (последняя определяется из тушения флуоресценции) позволяет делать вывод о правильности выбранной кинетической схемы и реакционной способности синглетного состояния.

При протекании фотохимической реакции с образованием короткоживущего промежуточного продукта в результате тушения возбужденных синглетных молекул реагентом по схеме:



В этом случае для квантового выхода фотореакции получается следующее уравнение:

$$\frac{1}{\Phi_R} = \frac{1}{\gamma} + \frac{\alpha_q}{\alpha_e \gamma} + \frac{1}{\alpha_e \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{[B]} \quad (\text{III.16})$$

Здесь α_q константа тушения, равная $k_q\tau_0$, приводит к деактивации возбуждения, α_e – константа тушения, равная $k_e\tau_0$, приводит к образованию про

межуточного продукта, $\gamma = k_R/(k_R+k_d)$. В качестве промежуточных продуктов реакции могут выступать эксиплексы, эксимеры, радикальные и ион-радикальные пары. Предельную величину квантового выхода реакции (γ) можно определить, если независимым способом определить величину α_e .

Если фотохимическая реакция протекает из триплетного состояния, получается уравнение аналогичное (III.15), в которое входит квантовый выход образования триплетных молекул (ϕ_T):

$$\frac{1}{\Phi_R^T} = \frac{1}{\phi_T^0 \cdot \gamma_T} + \frac{1}{\phi_T^0 \cdot \alpha_R^T \cdot \gamma_T} \cdot \frac{1}{[B]} \quad (\text{III.17})$$

Иногда наблюдаются случаи, когда фотохимическая реакция идет из триплетного состояния, а синглетно-возбужденное состояние тушится реагентом и не приводит к реакции. В этом случае квантовый выход триплетных молекул будет зависеть от концентрации реагента B :

$$\phi_T = \frac{\phi_T^0}{1 + k_q \cdot \tau_f^0 \cdot [B]} \quad (\text{III.18})$$

где k_q константа скорости тушения флуоресценции молекул A реагентом B , τ_f^0 – время жизни возбужденных синглетных молекул в отсутствие реагента.

Уравнение для квантового выхода реакции в этом случае примет следующий вид:

$$\Phi_R^T = \frac{\phi_T^0 \cdot \alpha_R^T \cdot [B]}{(1 + \alpha_f \cdot [B]) \cdot (1 + \alpha_R^T \cdot [B])} \cdot \gamma_T \quad (\text{III.19})$$

Зависимость квантового выхода от концентрации B для данного случая представлена на рис. III.2.

Поскольку $1 + \alpha_f[B] = \phi_f^0/\phi_f$, удобно пользоваться уравнением:

$$\frac{1}{\Phi_R^T} \cdot \frac{\phi_f^0}{\phi_f} = \frac{1}{\phi_T^0 \cdot \gamma_T} + \frac{1}{\phi_T^0 \cdot \alpha_R^T \cdot \gamma_T} \cdot \frac{1}{[B]} \quad (\text{III.20})$$

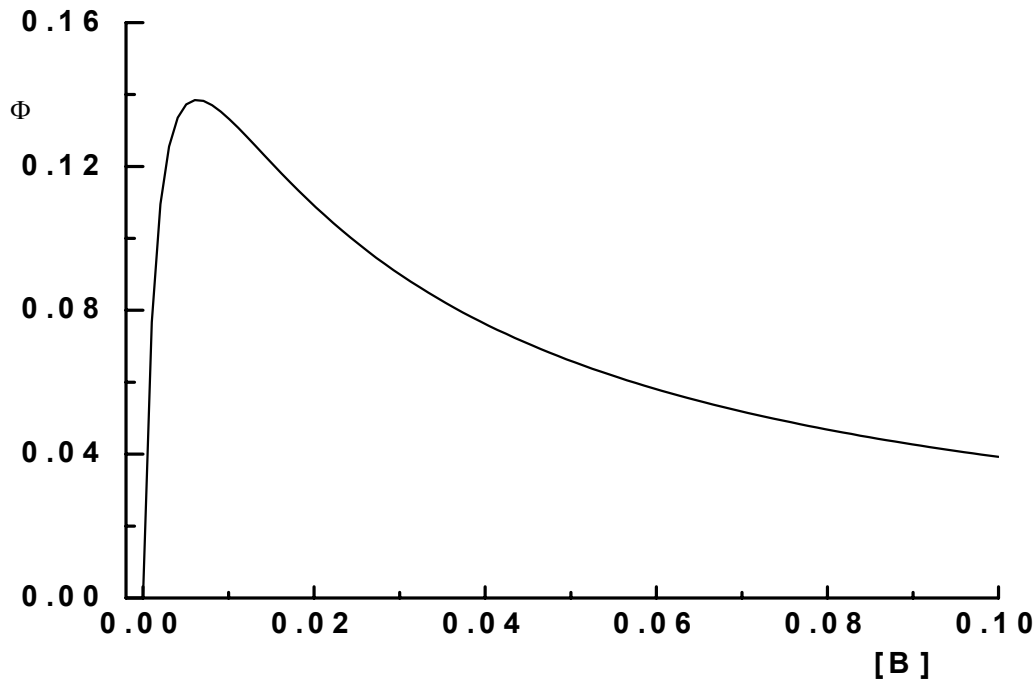
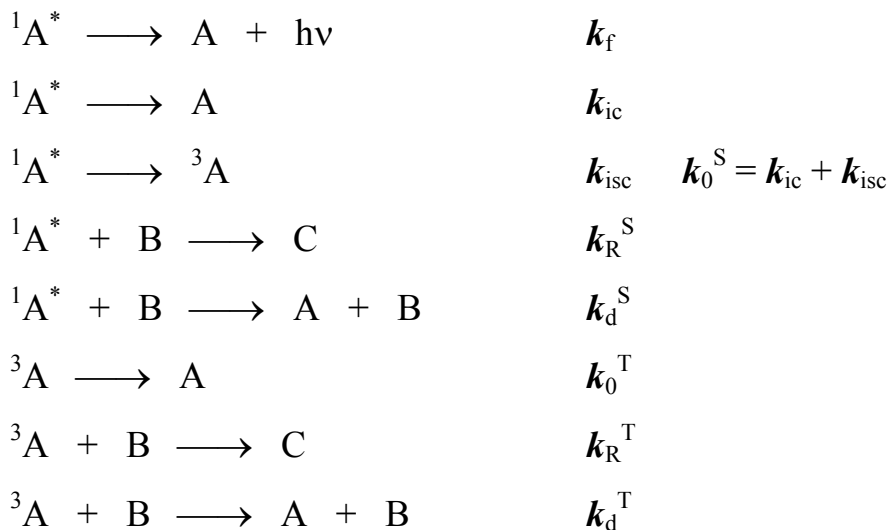


Рис. III.2. Зависимость квантового выхода реакции, протекающей из триплетного состояния, при наличии тушения синглетно-возбужденного состояния.

Теперь рассмотрим общий случай, когда фотохимическая реакция идет как из синглетного, так и из триплетного состояния. Квантовый выход в этом случае будет равен сумме квантовых выходов из синглетного и из триплетного состояний:

$$\Phi = \Phi_S + \Phi_T$$

Возбужденные молекулы A претерпевают следующие превращения:



Квантовый выход реакции из синглетного возбужденного состояния равен:

$$\Phi_s = \frac{\alpha_f \cdot [B]}{1 + \alpha_f \cdot [B]} \cdot \gamma_s \quad (\text{III.21})$$

Квантовый выход реакции из триплетного состояния равен:

$$\Phi_T = \frac{\phi_T^0 \cdot \alpha_T \cdot [B]}{(1 + \alpha_f \cdot [B]) \cdot (1 + \alpha_T \cdot [B])} \cdot \gamma_T \quad (\text{III.22})$$

Суммарный квантовый выход равен:

$$\Phi = \frac{\alpha_f \cdot [B]}{1 + \alpha_f \cdot [B]} \cdot \gamma_s + \frac{\phi_T^0 \cdot \alpha_T \cdot [B]}{(1 + \alpha_f \cdot [B]) \cdot (1 + \alpha_T \cdot [B])} \cdot \gamma_T \quad (\text{III.23})$$

Зависимость квантового выхода реакции от концентрации реагента B определяется величинами α_f и α_T , а также предельными квантовыми выходами – γ_s и γ_T . Поскольку время жизни триплетных молекул гораздо больше, чем синглетно-возбужденных молекул, то при равенстве кинетических констант скорости реакции α_T всегда будет на 2-4 порядка больше α_f . Рассмотрим зависимость Φ от $[B]$ при следующих величинах α и предельных квантовых выходов: $\alpha_f = 10$, $\alpha_T = 100$: 1) $\gamma_s = 0.1$, $\phi_T^0 \gamma_T = 0.2$; 2) $\gamma_s = \phi_T^0 \gamma_T = 0.15$; 3) $\gamma_s = 0.2$, $\phi_T^0 \gamma_T = 0.1$. Эти зависимости приведены на рис. III.3.а.

Во всех случаях при малых концентрациях вещества B , когда еще практически наблюдается только тушение триплетных молекул, квантовый выход реакции растет с увеличением концентрации реагента B . Затем, когда начинается тушение возбужденных синглетных молекул, ход кривой зависит от соотношения величин предельных квантовых выходов γ_s и $\phi_T^0 \gamma_T$.

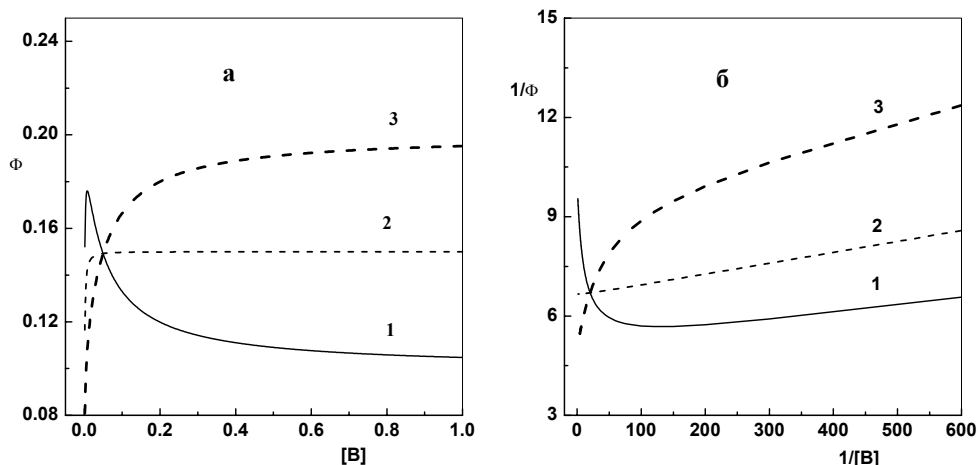


Рис. III.3. Зависимость квантового выхода реакции, идущей из синглетного и триплетного состояний, от концентрации реагента при различных величинах γ_S , γ_T в прямых (а) и обратных координатах (б).

1. Если $\phi_T^0 \gamma_T > \gamma_S$, наблюдается кривая с максимумом, и при тушении флуоресценции квантовый выход снижается до предельной величины.
2. При равенстве γ_S и $\phi_T^0 \gamma_T$ кривая быстро приближается к пределу и квантовый выход реакции не меняется.
3. Если $\gamma_S > \phi_T^0 \gamma_T$, квантовый выход реакции продолжает расти при тушении возбужденных синглетных молекул и стремится при больших величинах $[B]$ к предельному квантовому выходу γ_S .

При протекании фотохимической реакции одновременно из синглетного и из триплетного состояний линейная зависимость $1/\Phi$ от $1/[B]$ не выполняется, хотя при некоторых соотношениях α и γ эта зависимость близка к линейной. Поэтому при изучении механизма реакции следует тщательно анализировать возможность участия триплетных состояний в реакции. На рис. III.3.б. показаны зависимости для разобранных выше случаев в координатах $1/\Phi$ от $1/[B]$.

Для анализа экспериментальных результатов зависимостей квантового выхода реакции от концентрации реагента при протекании реакции из

обоих состояний необходимы дополнительные данные, а именно, изучение процессов тушения флуоресценции и триплетных молекул. В этом случае формулу (III.23) удобно представить в виде:

$$\frac{\Phi}{[B]} \cdot (1 + \alpha_f \cdot [B]) = \alpha_f \gamma_s + \frac{\Phi_T^0 \alpha_T}{(1 + \alpha_T \cdot [B])} \cdot \gamma_T \quad (\text{III.24})$$

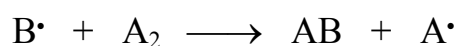
Из этого уравнения находятся величины γ_s и γ_T .

Протекание фотохимических цепных реакций связано с образованием в стадии инициирования активных частиц, участвующих в цепном процессе. Такими частицами часто являются свободные радикалы, образующиеся при фотодиссоциации. Рассмотрим кинетическую схему цепной реакции.

Фотоинициирование



Развитие цепи



Обрыв цепи



Квантовый выход цепной реакции равен: $\Phi = \phi_i \nu$, а $\nu = \alpha / \beta$, где α – вероятность развития цепи, β – вероятность обрыва цепи. Длина цепи в связи с этим равна:

$$\nu = \frac{k_R [B_2]}{2k_0 [A^\bullet]} \quad (\text{III.25})$$

Из равенства скорости фотоинициирования и скорости обрыва цепи находим $[A^\bullet]$.

$$\phi_i I_a = 2k_0 [A^\bullet]^2 \quad [A^\bullet] = (\phi_i I_a / 2k_0)^{0.5} \quad (\text{III.26})$$

Отсюда квантовый выход цепной реакции равен:

$$\Phi = \frac{\varphi_i^{1/2} k_R [B_2]}{(2k_0)^{1/2} I_a^{1/2}} \quad (\text{III.27})$$

Видно, что квантовый выход цепной реакции при квадратичном обрыве цепи будет зависеть от концентрации субстрата (B_2) и от обратной величины корня квадратного из интенсивности поглощенного света.

Дополнительная литература

1. Дж.Барлтроп, Дж.Койл, Возбужденные состояния в органической химии, Мир, Москва, 1978, 446 с.
2. Введение в фотохимию органических соединений, под ред. Г.О.Беккера, Химия, Ленинград, 1976, 384 с.

IV. Техника фотохимического эксперимента.

IV-1. Источники света

Одним из наиболее широко используемых источников ультрафиолетового и видимого света для проведения фотохимических экспериментов являются ртутные лампы. Излучение, возникающее при работе ртутных ламп, связано с переходами между соответствующими энергетическими уровнями возбужденного атома ртути (рис. IV.1).

В зависимости от давления паров ртути, развивающегося при работе, различают лампы низкого давления – 0.1 – 100 Па (БУВ), среднего давления – 0.01 – 0.1 МПа и высокого давления – более 0.1 МПа (ДРШ и ПРК).

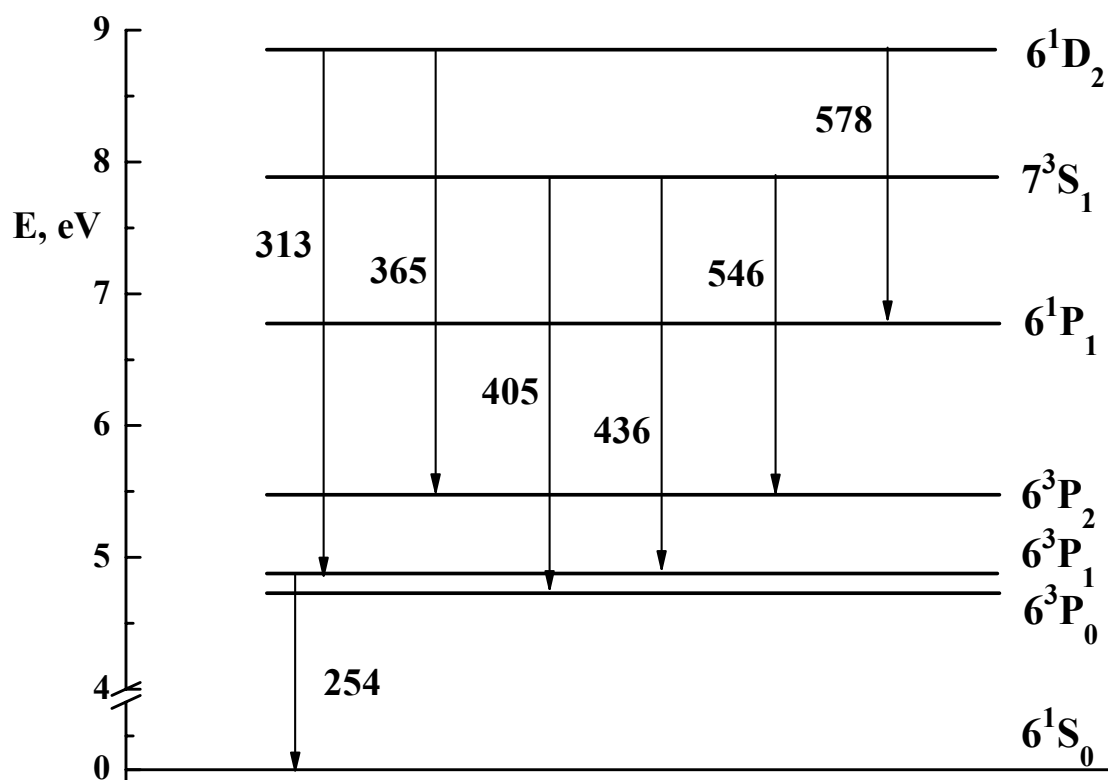


Рис. IV.1. Схема энергетических уровней атома ртути.

Ртутные лампы низкого давления представляют собой разрядные трубки относительно больших размеров. Они редко используются в фотохимических экспериментах поскольку имеют низкую светимость и их свет трудно фокусировать. Лампы низкого давления в основном используются

для препаративных фотохимических экспериментов в ультрафиолетовой области (большая часть излучения приходится на линию ртути с $\lambda=254$ нм). Ртутные лампы высокого давления обладают высокой энергетической светимостью вследствие малых размеров дуги (для шаровых ламп), что позволяет фокусировать их свет на облучаемый образец. Кроме того, ртутные лампы высокого давления обладают также интенсивным излучением в видимой области, что делает их удобными источниками света в широком диапазоне длин волн. Распределение энергии по спектру для разных ртутных ламп приведено в таблице IV.1.

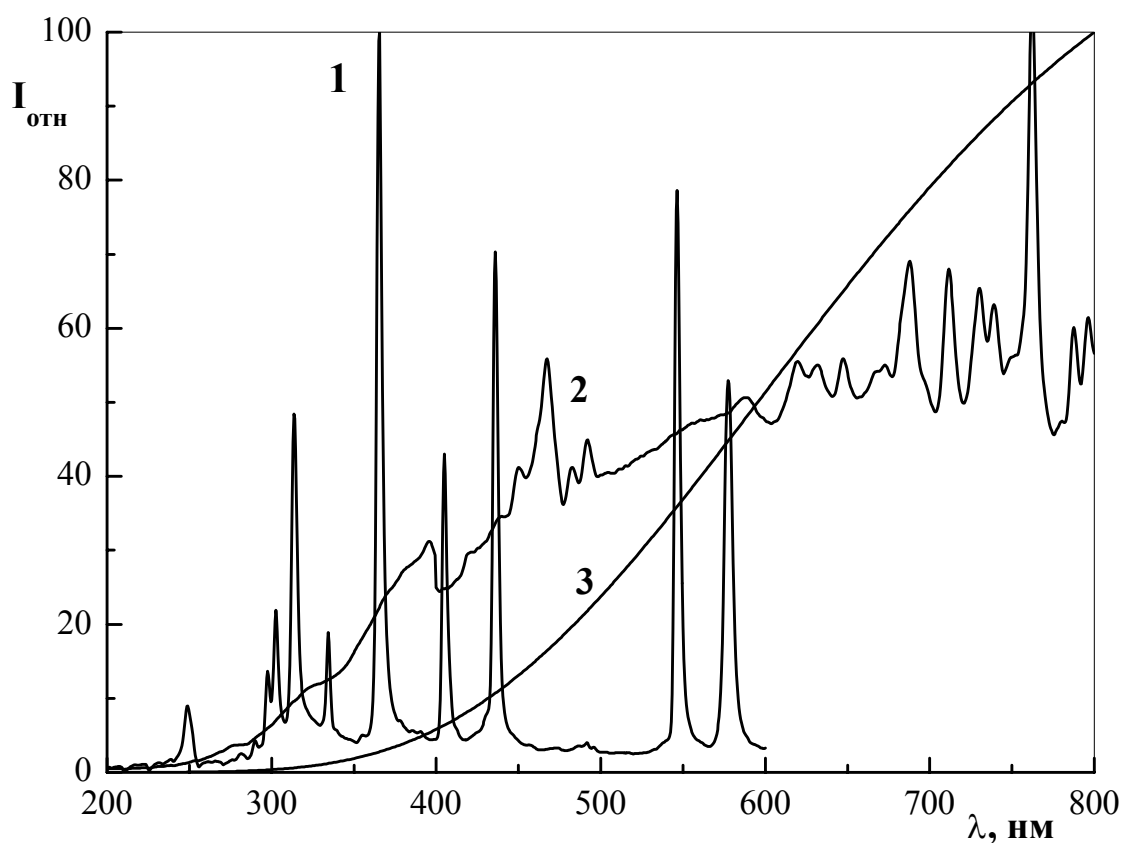


Рис. IV.2. Относительное излучение источников света: 1 – ртутная лампа высокого давления ДРШ-250, 2 – ксеноновая лампа (150 Вт), 3 – галогенная лампа накаливания КГМ-100.

Кроме ртутных ламп широкое применение в фотохимических исследованиях находят ксеноновые лампы. Ксеноновые лампы в отличие от

ртутных ламп излучают непрерывный спектр в ультрафиолетовой и видимой области (рис. IV.2).

Таблица IV.1.

Спектральное распределение энергии излучения ртутных ламп.

λ , нм	Относительная энергия в %	
	Ртутная лампа низкого давления	Ртутная лампа высокого давления
254	100	36
265	0.9	14
297	0.6	17
302	0.4	30
313	2.8	60
365	2.2	100
405	1.6	42
436	1.1	61
546	1.6	89
578	0.5	87

В качестве источников света в видимой области могут быть использованы лампы накаливания. Для фотохимических исследований в видимой области наиболее удобными являются галогенные лампы, спектр испускания которых сдвинут в коротковолновую область по сравнению с обычными лампами накаливания.

IV-2. Способы монохроматизации света

Использование света достаточно узкого спектрального состава имеет большие преимущества при проведении фотохимических реакций. В этих условиях оказывается возможным непосредственно и точно определить величины, необходимые для вычисления квантового выхода, интенсивно

сти падающего и доли поглощенного света. Узкий спектральный состав позволяет также устранять нежелательные фотохимические превращения продуктов реакции.

Для выделения света определенной длины волны при фотохимических исследованиях в настоящее время в основном используют светофильтры. По принципу действия различают абсорбционные, интерференционные и дисперсионные светофильтры. Наибольшее распространение получили абсорбционные светофильтры: стеклянные и жидкостные.

Стеклянные светофильтры обладают по сравнению с другими рядом преимуществ, к которым в первую очередь следует отнести устойчивость к световым и тепловым воздействиям, а также однородность и высокое оптическое качество. Ассортимент цветных стекол достаточно широк и почти во всех случаях позволяет решать задачу предварительной монохроматизации или отсечения нежелательной (особенно коротковолновой) части спектра. Промышленность выпускает наборы оптического стекла размером 80X80 мм или 40X40 мм. Комбинации из нескольких стеклянных светофильтров позволяют получать довольно узкополосные фильтры для всей видимой и ближней ультрафиолетовой части спектра. Принятые обозначения стеклянных светофильтров указывают спектральную область пропускания: УФС — ультрафиолетовое стекло, ФС — фиолетовое стекло, СС — синее стекло, СЗС — сине-зеленое стекло, ЗС — зеленое стекло, ЖЗС — желто-зеленое стекло, ЖС — желтое стекло, ОС — оранжевое стекло, КС — красное стекло, ПС — пурпурное стекло, НС — нейтральное стекло, ТС — темное стекло, БС — бесцветное стекло.

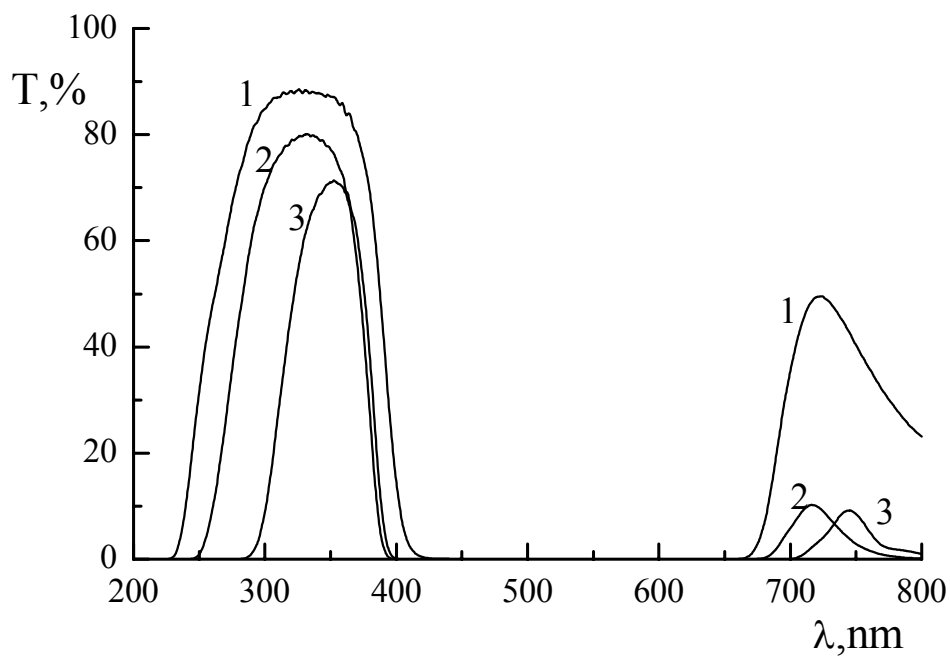


Рис.IV.3. Пропускание светофильтров для УФ области: УФС1 (1), УФС2 (2), УФС6 (3).

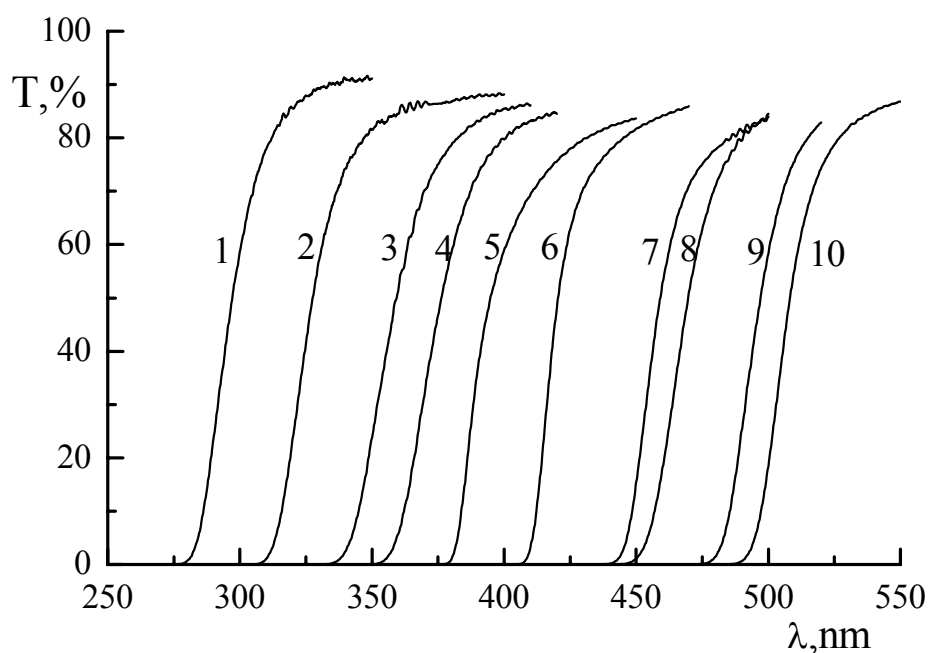


Рис.IV.4. Кривые пропускания светофильтров, отсекающих коротковолновую область спектра: 1 – БС4, 2 – БС5, 3 – БС7, 4 – БС8, 5 – ЖС10, 6 – ЖС11, 7 – ЖС12, 8 – ЖС16, 9 – ЖС17, 10 – ЖС18.

Спектральные характеристики некоторых отсекающих светофильтров приведены на рис. IV.4.

В таблице IV.2. указаны комбинации из стеклянных светофильтров для выделения наиболее ярких линий ртутного спектра.

Таблица IV.2.

Светофильтры для выделения линий ртутного спектра

λ , нм	Марка стекла	Толщина стекла, мм	Предельная длина волны пропускания, λ нм	Чистота выделения, %
303-	ЖС-3	2.0		95.5
313	УФС-2	2.0		
365	БС-6	2,0		97.8
	УФС-6	2.5		
405	ЖС-10		390	96.3
	ПС-13	3.2		
436	ЖС-11		420	95.5
	СС-15	1.5		
546	ПС-7	5.0		97.5
	СЗС-21	2.0		
	ЖС-18		510	
578	ОС-13		565	95.0
	ЗС-7	3.0		

Следует отметить, что абсорбционные светофильтры по-разному ослабляют лучи света, падающие на него под разными углами. Относительное изменение пропускания при падении света на фильтр под углом α приблизительно равно:

$$\Delta T_{\lambda}/T_{\lambda} = 1.2 D_{\lambda} \sin^2 \alpha / n^2 \quad (\text{IV.1})$$

В связи с этим пропускание фильтра будет зависеть от места его размещения по ходу фокусированного пучка света. Поэтому желательно иметь параллельный пучок света.

Жидкостные фильтры гораздо менее удобны для практического применения, чем стеклянные. Основные неудобства использования жидкостных фильтров связаны с необходимостью применения кювет. Кроме того, при нагревании излучением они становятся до некоторой степени оптически неоднородными из-за конвекции. Однако для ультрафиолетовой области спектра имеющиеся стеклянные светофильтры не обеспечивают получения узких спектральных линий высокой интенсивности. Здесь достаточно широкое применение получили жидкостные и газовые фильтры. Составы таких светофильтров для выделения линий ртутного спектра приведены в табл. IV.3.

Одним из преимуществ жидкостных светофильтров является то, что им можно придать любую форму, т. е. фильтрующий раствор можно заливать в рубашку облучаемой кюветы. Светофильтрующая жидкость может одновременно служить также для охлаждения рабочего раствора или источника света. Для поглощения инфракрасного излучения, которое, как правило, пропускается стеклянными светофильтрами (кроме стекол СЗС), можно использовать растворы хлористой меди или медного купороса.

Для выделения ультрафиолетовой области спектра используют кюветы с насыщенными парами брома при комнатной температуре. Такая кювета толщиной несколько сантиметров практически непрозрачна в области 400-500 нм. Добавление в нее хлора приводит к тому, что она становится непрозрачной в области от 290 нм до ближней инфракрасной части спектра.

Таблица IV.3.

Жидкостные фильтры для выделения ртутных линий.

λ , нм	Состав светофильтров (в скобках приведены концентрации растворов в %)	Толщина слоя раствора, см
254	NiSO ₄ (14.5), CoSO ₄ (4.15)	10
	KI (0.007), I ₂ (0.025)	1
	Cl ₂ (газ)	3
265	NiSO ₄ (14.5), CoSO ₄ (4.15)	10
	KI (0.17),	1
	Cl ₂ (газ)	3
313	NiSO ₄ (14.5), CoSO ₄ (4.15),	10
	Бифталат калия (0.5)	1
365	УФС-6	0.3
	CuSO ₄ (12.5),	1
	Коричная кислота (насыщенный р-р)	2
405	Cu(NO ₃) ₂ –200 г/100 мл Н ₂ О	1
	I ₂ (0.75) в ССl ₄	1
436	CuSO ₄ (2.5) в 30% NH ₄ OH	2
	NaNO ₃ (75)	1
546	CuCl ₂ (20), CaCl ₂ (26.7)	1
	NaNO ₃ (30)	1
578	CuCl ₂ (10), CaCl ₂ (30)	1
	K ₂ Cr ₂ O ₇ (7.5)	2

В последние годы широкое применение нашли интерференционные светофильтры, которые представляют собой многослойную систему чередующихся тонких не поглощающих диэлектрических слоев с высоким и низким показателями преломления. На рис. IV.5. представлена кривая пропускания интерференционного светофильтра.

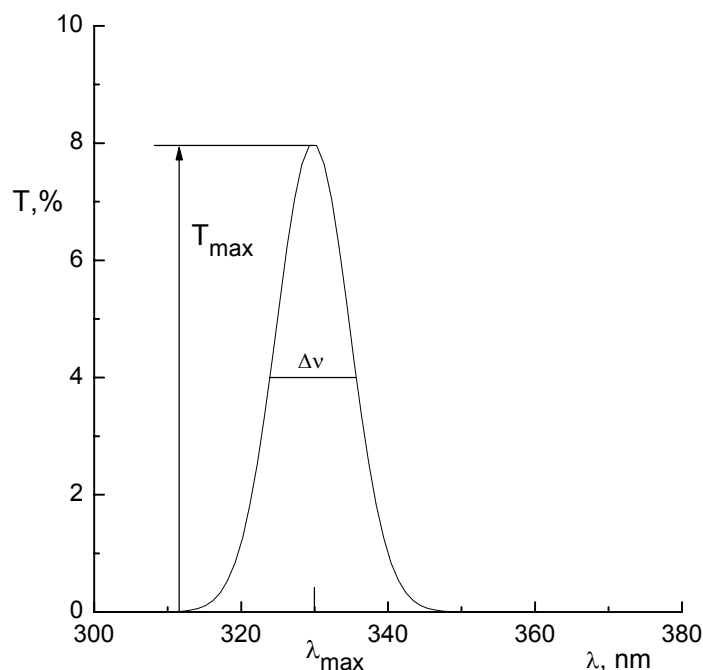


Рис.IV.5. Спектральная характеристика пропускания интерференционного светофильтра.

Основными характеристиками фильтра являются T_{\max} — коэффициент пропускания в максимуме на длине волны λ_{\max} , спектральная ширина $\Delta\lambda$ определяемая по половинному коэффициенту пропускания. Интерференционные светофильтры обладают высокой степенью прозрачности и узкой областью пропускания. Кроме того они мало нагреваются в потоке лучей света, так как имеют небольшое поглощение. Энергия, не прошедшая через фильтр, отражается. К недостаткам следует отнести зависимость основных спектральных характеристик (коэффициентов пропускания и отражения) от угла падения лучей света на поверхность в большей степени, чем для стеклянных светофильтров, и наличие в спектре пропускания дополнительных максимумов.

Действие дисперсионных фильтров основано на дисперсии света — зависимости показателя преломления от длины волны. Наиболее известным дисперсионным светофильтром является фильтр Христиансена, который состоит из кюветы, наполненной порошком из прозрачного материала.

В кювету заливается жидкость, подобранная так, чтобы для определенной длины волны показатели преломления жидкости и порошка совпали. Тогда кювета оптически однородна для лучей света этой длины волны, но рассеивает излучение других длин волн.

Иногда для выделения света узкого спектрального состава используются монохроматоры. Это делается в том случае, когда необходимо облучить систему монохроматическим светом, или при изучении зависимости протекания фотохимической реакции от длины волны возбуждающего света. Монохроматором называется спектральный прибор, выделяющий излучение в некотором, обычно довольно узком, интервале длин волн, который можно непрерывно перемещать по спектру. Конструктивно монохроматор обычно выполняется в виде симметричных объективов L_1 и L_2 , в фокусах которых находятся входная и выходная щели S_1 и S_2 , и диспергирующего элемента (рис. IV.6.).

Перестройкой диспергирующего элемента (призмы, дифракционной решетки) можно вывести на выходную щель изображение входной щели, которое соответствует заданному участку спектра. Реже для перехода от одной области спектра к другой перемещается выходная щель. Основными характеристиками монохроматора являются светосила и разрешающая

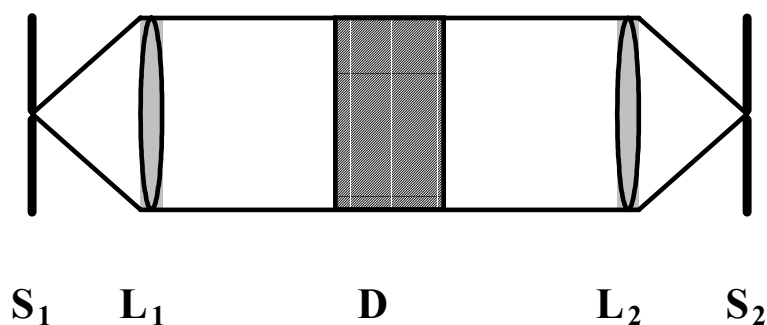


Рис.IV.6. Принципиальная схема монохроматора.

способность. Под светосилой понимают отношение диаметра входного отверстия к фокусному расстоянию объектива d/f , а разрешающая способность определяется отношением длины волны к разрешаемому спектральному интервалу $\lambda/\Delta\lambda$. При выборе монохроматора для фотохимических исследований наиболее важным параметром является светосила.

Еще большую монохроматичность света по сравнению с использованием монохроматоров позволяют получить лазеры (табл.IV.4).

Таблица IV.4

Типичные характеристики некоторых стандартных лазеров

Лазерная среда	Длина волны излучения, нм	Мощность излучения	Примечания
He-Cd	325 441.6	10 мВт 50 мВт	Источник УФ-излучения с большим сроком службы
N ₂	337.1	до 200 кВт	Для возбуждения используют импульсы высокого напряжения
Ar (ионы)	457.9-514.5 351.1-363.8	4 Вт	Указана суммарная мощность для всех линий
Рубин	694.3	150 мВт	Оптическая накачка, высокая мощность, высокая частота повторения импульсов
Nd-YAG	1064.8	20 Вт	Оптическая накачка

Однако при этом экспериментатор ограничен одной или в лучшем случае несколькими частотами излучения лазера. Ряд экспериментальных методик, например, генерация второй или третьей гармоники (удвоения или утроения частоты) расширяют область генерации и возможности существующих лазеров. Значительное расширение области лазерной генерации (330-1100 нм) может быть достигнуто при использовании лазеров на кра

сителях. Достаточно высокая стоимость и громоздкость лазерной аппаратуры снижают эффективность ее использования в качестве источников света в фотохимических экспериментах. В то же время следует заметить, что при исследовании механизмов фотохимических процессов лазерная техника в настоящее время широко используется.

IV-3. Измерение интенсивности света

Определение интенсивности света, используемого при проведении фотохимических реакций, возможно с помощью термоэлементов, фотоэлементов и химических актинометров.

В случае термоэлементов определение интенсивности света основано на изменении электрических свойств, происходящих при нагревании. Когда свет попадает на зачерненную приемную площадку термоэлемента, вся световая энергия превращается в тепло. Выделяющееся тепло повышает температуру площадки, регистрируемое прикрепленной к ней термопарой по появлению термо-э.д.с. Приемный элемент (пластина болометра, спай термопары и т. д.) пригоден для определения абсолютной интенсивности света во всей спектральной области от далекого ультрафиолетового излучения до инфракрасного, поскольку коэффициент поглощения сохраняется в широком интервале длин волн. При этом система термоэлемент — гальванометр калибруется при помощи стандартных источников света. К недостаткам подобных приемников излучения следует отнести малую чувствительность, значительную инерционность и малое внутреннее сопротивление, что сильно ограничивает возможность усиления возникающей э.д.с.

Для измерения интенсивности света в УФ и видимой области спектра удобно использовать фотоэлемент с границей чувствительности в области 600 нм, чтобы избавиться от фона, создаваемого ИК-излучением. Этому условию удовлетворяет фотоэлемент Ф4.

Для измерения числа квантов света используются квантовые счетчики, которые измеряют фотонный поток независимо от того, какой энергией обладают фотоны. Следовательно, такие счетчики можно прокалибровать так, чтобы они давали показания непосредственно в единицах (эйнштейн/с). Квантовый счетчик состоит из кюветы с раствором флуоресцирующего вещества (флуоресцентного преобразователя), сохраняющего постоянный квантовый выход флуоресценции в широком диапазоне длин волн и фотоумножителя (ФЭУ). Схема такого комплексного прибора изображена на рис. IV.7.

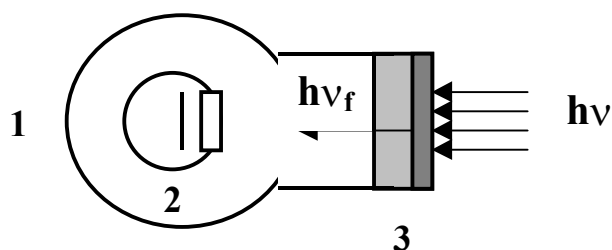


Рис. IV.7. Устройство квантового счетчика с флуоресцентным преобразователем: 1 — кожух; 2 — фотоэлемент или ФЭУ; 3 — кювета с раствором флуоресцирующего вещества.

Хорошим флуоресцентным преобразователем является родамин С, который в области длин волн 250 – 600 нм имеет постоянный квантовый выход флуоресценции, равный 1. Раствор его в этиленгликоле (8 мг/мл) помещается в кварцевую кювету толщиной 0.5 см. Концентрация красителя берется такой, чтобы поглощение света было полным. При облучении светом 250 – 600 нм родамин С флуоресцирует, максимум флуоресценции - около 610 нм. Интенсивность флуоресценции пропорциональна числу квантов света, падающего на кювету с раствором родамина. При помощи ФЭУ, который расположен за кюветой, флуоресценция преобразуется в фототок.

Определение абсолютной интенсивности света перечисленными выше способами требует предварительной калибровки используемых прибо

ров. Чаще всего измерение абсолютной интенсивности света производится с помощью химических актинометров. Количество квантов света с помощью химического актинометра определяется по количеству продукта фотохимической реакции с заранее известным квантовым выходом:

$$I = \frac{N}{\Phi \cdot t \cdot (1 - 10^{-D})}, \quad (\text{IV.2})$$

где N — число образовавшихся молей продукта; Φ — квантовый выход образования продукта; t — время облучения; $(1 - 10^{-D})$ — коэффициент, учитывающий долю поглощенного света (он обычно равен 1, так как концентрация актинометра чаще всего выбирается такой, чтобы обеспечить полное поглощение света).

Химический актинометр должен удовлетворять следующим требованиям: 1) квантовый выход реакции должен быть достаточно постоянным в широком диапазоне длин волн (или же должно быть известно его изменение при изменении длины волны); 2) квантовый выход не должен зависеть от интенсивности света и температуры.

В настоящее время известно достаточно большое количество систем, используемых в качестве химических актинометров. В таблице IV.5. приведены сведения о наиболее широко используемых химических актинометрах.

Наилучшим и наиболее часто используемым химическим актинометром является ферриоксалат калия, так как он поглощает свет в широком диапазоне длин волн и имеет высокие квантовые выходы. Ферриоксалатный актинометр представляет собой раствор соли $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 0.1 н. серной кислоте. Под действием света в нем протекает реакция



Механизм этой реакции достаточно сложен и включает радикальные стадии. Зависимость квантового выхода фотолиза ферриоксалат-иона от длины волны приведена в таблице IV.6.

Таблица IV.5.

Характеристики химических актинометров

Поглощающее вещество	Область спектральной чувствительности, нм	Фотохимическая реакция	Квантовый выход	Ссылка
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2$	280 - 380	HCl	15-16	[1]
HBr	180 - 250	$\text{H}_2 + \text{Br}_2$	1.0	[2]
NOCl	230 - 630	$\text{NO} + \text{Cl}_2$	2	[3]
CH_3COCH_3	250 - 320	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	1.0	[4]
Азотметан	210 - 410	$\text{N}_2 + \text{CH}_4$		[5]
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$	200 - 500	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2$	0.53	[6]
CH_3I	254	Изотопный обмен ^{131}I	1.0	[7]
ClCH_2COOH	254	Отщепление Cl^-	0.31	[8]
Азобензол	230 - 460	Цис/транс изомеризация	0.48 в метаноле	[9]
Азоксибензол	250 - 350	о-гидроксиазобензол	0.02	[10]
Лейкоцианид малахитового зеленого	250 - 340	Катион малахитового зеленого	1.0	[11]
Ферриоксалат калия	250 - 480	Fe^{2+}	0.9-1.25	[12]
Соль Рейнике	315 - 600	CNS^-	0.39-0.15	[13]
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	200 - 300	$(\text{CH}_3)_2\text{COH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1.8	[14]
$\text{I}^- + \text{IO}_3^-$	200 - 300	I_3^-	0.75	[15]
3,4-Диметокси нитробензол	200 - 400	фотогидролиз	0.116	[16]

Таблица IV.6.

Доля поглощенного света и квантовые выходы фотолиза $K_3[(Fe(C_2O_4)_3)]$ для различных длин волн

Концентрация ферриоксалата калия, М	Длина волны облучения, нм	Доля поглощенного света ($l=1.0$ см)	Квантовый выход
0.006	254	1.0	1.25
0.006	302	1.0	1.24
0.006	313	1.0	1.24
0.006	334	1.0	1.23
0.006	366	1.0	1.21
0.15	366	1.0	1.15
0.006	405	0.887	1.14
0.006	436	0.470	1.11
0.15	436	0.979	1.01
0.15	468	0.717	0.93
0.15	480	0.436	0.94

Двухвалентное железо, которое образуется при фотолизе, дает окрашенный комплекс с 1,10-фенантролином. Измеряя интенсивность окраски этого комплекса, можно определить количество образовавшихся ионов Fe^{2+} и отсюда интенсивность источника света по формуле (IV.2).

Для измерения интенсивности света ферриоксалатным методом используют раствор ферриоксалата калия такой концентрации, которая обеспечивает, как правило, полное поглощение света на длине волны облучения. Помимо раствора актинометра для проведения измерений необходимы следующие растворы: **А)** 0,1 н. серная кислота; **Б)** 0,1%-ный водный

раствор 1,10-фенантролина; **В**) буферный раствор: 600 мл 1 н. ацетата натрия + 360 мл 1 н. серной кислоты + вода до объема 1000 мл.

Определение интенсивности света проводят следующим образом. Заданный объем V_1 раствора актинометра облучают в течение промежутка времени t . После облучения раствор тщательно перемешивается. Затем объем V_2 (обычно 1 мл) облученного раствора переносят в мерную колбу объемом V_3 (например, 25 мл), куда добавляют $(10-V_2)$ мл 0.1 н. серной кислоты, 2 мл раствора “Б” и 5 мл раствора “В”. Объем раствора в колбе доводят до метки водой, перемешивают и дают постоять в темноте в течение 30 мин для того, чтобы реакция комплексообразования прошла полностью. Далее измеряют оптическую плотность раствора образовавшегося комплекса двухвалентного железа с 1,10-фенантролином при 510 нм. Количество образовавшегося двухвалентного железа в молях определяют по формуле:

$$N_{Fe^{2+}} = 10^{-3} \cdot \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot D}{V_2 \cdot l \cdot \varepsilon}, \quad (IV.3)$$

где D – оптическая плотность раствора комплекса при 510 нм; ε - коэффициент экстинкции комплекса при 510 нм, равный $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$; l - длина оптического пути в см.

Из формул (IV.2) и (IV.3) получаем для интенсивности света следующее выражение:

$$I = 10^{-3} \cdot \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot D}{V_2 \cdot l \cdot \Phi \cdot \varepsilon \cdot t} \quad (\text{эйнштейн с}^{-1}), \quad (IV.4)$$

где Φ – квантовый выход распада ферриоксалата калия на длине волны облучения (таблица IV.7). Времена облучения t обычно выбирают таким образом, чтобы изменение оптической плотности составляло 0.1 – 0.6. Кроме того, необходимо проводить холостой опыт с необлученным образцом.

Образование комплекса между 1,10-фенантролином и ионами Fe^{2+} значительно ускоряется при pH 4.0 – 4.2. Вследствие этого процесс изменения интенсивности источника света ферриоксалатным методом можно ускорить. В качестве быстродействующего ферриоксалатного актинометра используют смесь 0.12 М раствора ферриоксалата в 0.1 н. серной кислоте, раствор “Б” и раствор ацетатного буфера в отношении 5:2:3. Для поддержания нужного pH (4.0 – 4.2) необходимо использовать буферный раствор большой емкости. Далее из полученного раствора отбирают объем V в кювету для облучения, измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 510$ нм. Образец облучают через различные промежутки времени, перемешивают и записывают каждый раз спектр поглощения. Строят зависимость оптической плотности на длине волны 510 нм от времени и определяют интенсивность источника света по формуле:

$$I = 10^{-3} \cdot \frac{V \cdot D}{\varepsilon \cdot l \cdot \Phi \cdot t} \text{ (эйнштейн/с)}, \quad (\text{IV.5})$$

где $\Phi = 1.1$.

Раствор компонентов стабилен в темноте, но лучше готовить его непосредственно перед измерением.

Для определения интенсивности видимого света (450 – 600 нм) в качестве актинометра используют водный раствор соли Рейнике. При облучении раствора этой соли происходит обмен лигандов в комплексном анионе, в результате чего в растворе появляется свободный роданид-ион, а его место в комплексе занимает вода. Механизм этой реакции до конца не ясен, но важен тот факт, что квантовый выход образования свободных роданид-ионов мало меняется с изменением длины волны облучения. Роданид-ионы образуют с ионами трехвалентного железа окрашенную соль. По интенсивности окраски роданида железа определяют концентрацию образовавшихся при фотолизе ионов NCS^- , а затем интенсивность света. Для проведения актинометрии перекристаллизованную соль Рейнике раство-

ряют в воде, достигая такой концентрации, чтобы в актинометрируемой области наблюдалось полное поглощение света. В области длин волн до 500 нм концентрация соли составляет 0.005 - 0.01 М. Свыше 600 нм концентрация соли равна 0.01 - 0.05 М. Раствор подкисляют несколькими каплями 1 н. серной кислоты до рН 5.3 – 5.5. Если для достижения полного поглощения необходима концентрация соли, превышающая 0.01 М, то перед началом измерений раствор нужно отфильтровать. Далее раствор актинометра облучают различные промежутки времени. Интервалы облучения должны быть выбраны таким образом, чтобы общая глубина фотолиза не превышала 10%. После облучения из каждого образца отбирают V_1 мл облученного раствора и добавляют к нему не менее 3 мл V_2 0.1 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 0.5 М хлорной кислоте (до суммарного объема V_3). Затем

Таблица IV.7.

Коэффициенты экстинкции и квантовые выходы фотолиза соли Рейнике $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ при различных длинах волн ($T = 296 \text{ K}$, $\text{pH} 5.3$)

Длина волны, нм	Коэффициент экстинкции соли Рейнике, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Квантовый выход, Φ
392	93.5	0.316
416	67.5	0.310
452	31.2	0.311
504	97.5	0.299
520	106.5	0.286
545	90.5	0.282
585	43.8	0.270
600	29.0	0.276
676	0.748	0.271
713	0.35	0.284
735	0.27	0.302
750	0.15	0.273

записывают оптические плотности на длине волны 450 нм и строят график изменения этой оптической плотности от времени. Поскольку реакция может идти в темноте, оптическую плотность необходимо измерять относительно необлученного образца, с которым проводят те же операции.

Интенсивность света определяется по формуле (IV.4), где Φ – квантовый выход образования NCS^- на длине волны облучения; D – оптическая плотность раствора роданида железа при 450 нм; ε – коэффициент экстинкции роданида железа, равный при 450 нм $4.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Значения квантовых выходов фотолиза соли Рейнике для различных длин волн приведены в таблице IV.7.

Для измерений малых интенсивностей света ($< 5 \times 10^{-11}$ эйнштейн $\cdot \text{с}^{-1}$) в области длин волн 250 - 330 нм хорошим актинометром является спиртовой раствор лейкоцианида малахитового зеленого, подкисленный соляной кислотой до pH 2. При фотолизе лейкоцианида малахитового зеленого образуется окрашенный ион, который стабилен в кислом спиртовом растворе и имеет максимум поглощения при $\lambda = 620$ нм. Концентрация раствора выбирается таким образом, чтобы поглощение его в кювете на актинометрируемой длине волны было полным. Определенный объем V актинометра помещают в кювету и подвергают фотолизу в течение различных промежутков времени. Время облучения выбирается так, чтобы оптическая плотность при $\lambda = 620$ нм не превышала 0.15, поскольку образующиеся ионы поглощают также и ультрафиолетовый свет и действуют как внутренний фильтр, что приведет к заниженным результатам. После облучения измеряют оптическую плотность при $\lambda = 620$ нм и строят график ее зависимости от времени фотолиза. Интенсивность света определяют по формуле (IV.5), где V – объем облучаемого раствора актинометра; D – оптическая плотность в максимуме поглощения красителя при $\lambda = 620$ нм; ε – коэффи

коэффициент экстинкции иона при 620 нм, равный, $9.49 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; Φ - квантовый выход фотолиза, равный 1.

IV-4. Импульсные методы исследования.

Импульсный фотолиз.

Импульсный фотолиз основан на создании за короткий промежуток времени в реакционной системе неравновесных условий с помощью импульса света. Импульсный фотолиз находит широкое применение при изучении механизмов фотохимических реакций. С его помощью можно регистрировать образование короткоживущих продуктов: возбужденные состояния молекул, радикалы, ион-радикалы, ионы, комплексы и др. Принципиальная схема импульсного фотолиза приведена на рис.IV.8. Конденсатор (6) заряжается до определенного напряжения, а затем разряжается через импульсную лампу (5), свет которой поглощается реакционной системой, находящейся в кювете (4). Образующиеся короткоживущие продукты регистрируются обычно спектральным методом, хотя могут использоваться и другие методы, например, кондуктометрия, ЭПР. Для этого используется свет спектроскопической лампы (1). Свет, прошедший через кювету, регистрируется после прохождения через монохроматор (7) фотоумножителем (8), выход которого соединен с осциллографом (9).

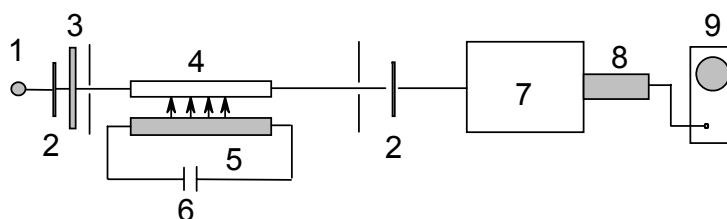


Рис.IV.8. Принципиальная схема лампового импульсного фотолиза: 1 – спектроскопическая лампа, 2 – линза, 3 – фильтр, 4 – кювета с образцом, 5 – фотолитическая лампа, 6 – высоковольтный конденсатор, 7 – монохроматор, 8 – фотоумножитель, 9 – осциллограф.

Импульсный фотолиз с использованием импульсных ламп позволяет исследовать короткоживущие промежуточные продукты фотохимических процессов начиная с микросекундного диапазона. Изучение промежуточных продуктов в наносекундной области проводится на установках импульсного фотолиза с использованием фотолитического света лазеров. Принципиальная схема лазерного импульсного фотолиза, работающего в наносекундной области, практически не отличается от лампового импульсного фотолиза. При использовании пикосекундных лазерных импульсов для возбуждения реакционной системы принципиально меняется система регистрации короткоживущих продуктов.

Кинетика люминесценции.

Важную информацию о реакционной способности возбужденных молекул получают при исследовании кинетики люминесценции. Интенсивность люминесценции прямо пропорциональна концентрации возбужденных молекул. В связи с этим кинетика люминесценции непосредственно отражает поведение возбужденных молекул во времени. Прежде всего при изучении фотохимических реакций необходимо знать величины времен жизни люминесценции возбужденных молекул (флуоресценции или фосфоресценции). Для индивидуальных соединений гибель возбужденных молекул в растворах является моноэкспоненциальной. Существует несколько способов определения времен жизни возбужденных молекул. Однако в последнее время наибольшее распространение получил импульсный метод с время-амплитудным преобразованием.

Свет импульсной лампы (1) попадает на образец с люминесцирующим соединением (2), а люминесценция регистрируется фотоумножителем (4), работающим в режиме счета фотонов. Затем импульсы с ФЭУ преобразуются время-амплитудным преобразователем (5) в другие импульсы, амплитуда которых пропорциональна интервалу времени между световым

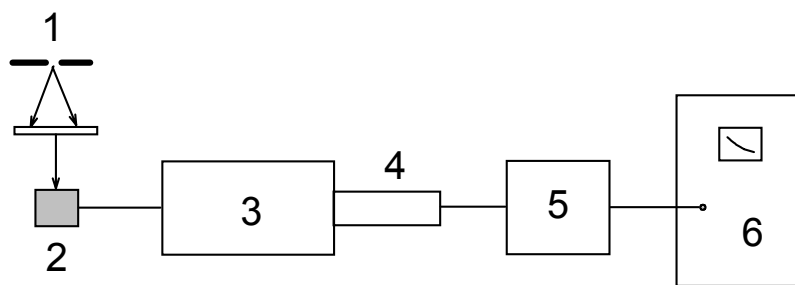


Рис. IV.9. Схема установки для измерения кинетики люминесценции: 1 – импульсная лампа, 2 – образец, 3 – монохроматор, 4 – фотоумножитель, 5 – время-амплитудный преобразователь, 6 – многоканальный анализатор.

импульсом лампы и импульсом ФЭУ. Эти импульсы уже регистрируются многоканальным анализатором (6). Поскольку вероятность появления импульса на выходе ФЭУ пропорциональна числу испущенных фотонов образцом, многоканальный анализатор фактически фиксирует кинетику затухания люминесценции. Импульсные методы исследования люминесценции позволяют изучать сложные фотохимические процессы с участием, например, эксиплексов в качестве промежуточных продуктов реакции. Кроме того, этот метод находит широкое применение при исследовании процессов фотопереноса электрона, реакций фотопереноса протона, а также адиабатических фотохимических реакций.

Импульсный радиолиз.

Метод импульсного радиолиза является радиационно-химическим аналогом импульсного фотолиза. Наряду с импульсным фотолизом импульсный радиолиз позволяет получать высокие концентрации электронно-возбужденных молекул и изучать их. В отличие от импульсного фотолиза воздействие на вещество осуществляется коротким импульсом ионизирующего излучения. В качестве источников импульсного излучения наиболее распространены линейные электронные ускорители. Аналогично импульсному фотолизу в зависимости от длительности возбуждающего

импульса и временного разрешения различают установки микро-, нано- и пикосекундного диапазонов. Системы регистрации аналогичны тем, которые используются в импульсном фотолизе: спектрофотометрия, кондуктометрия, а также ЭПР. Импульсный фотолиз используется для исследования сольватированных электронов, свободных радикалов, ион-радикалов, ионных пар, ионов, возбужденных молекул и атомов.

IV-5. ЭПР спектроскопия триплетных состояний молекул.

Как правило, в основном состоянии органической молекулы каждая орбиталь занята двумя электронами, при этом согласно принципу Паули спины электронов спарены ($\uparrow\downarrow$) и общий электронный спин для такой молекулы равен нулю, $S=0$. Состояние с $S=0$ имеет мультиплетность, равную единице ($2S+1=1$) и называется синглетным. Переход одного из электронов с заполненной на одну из незанятых орбиталей при поглощении молекулой фотона приводит к тому, что электроны находятся на разных орбиталях и молекула с такой конфигурацией электронной оболочки может существовать либо в синглетном ($\uparrow\downarrow$, $S=0$), либо в триплетном ($\uparrow\uparrow$, $S=1$) состоянии. Каким будет это состояние, для органической молекулы определяют два фактора: орбитальные энергии и сила электростатического обменного взаимодействия электронов с параллельными спинами. Электростатическая обменная энергия двух электронов с параллельными спинами - большая и отрицательная по знаку величина, поэтому триплетное состояние обычно имеет меньшую энергию, по сравнению с возбужденным синглетным состоянием (см. диаграмму Яблонского). При малой разности энергий между возбужденным синглетным и триплетным состояниями и большом расстоянии между орбиталями взаимодействующих электронов (малой электростатической обменной энергии) возможно термическое равновесие между этими состояниями, проявляющееся, например, в появлении замедленной флуоресценции.

Молекула в триплетном состоянии имеет три различных подуровня ($S=1$, мультиплетность $2S+1=3$) с почти одинаковой энергией; эти подуровни можно различать по проекции спинового углового момента S_z на выбранную ось, $m_s=+1, 0, -1$. Существование у молекул в триплетном состоянии ненулевого магнитного момента, обусловленного наличием двух неспаренных электронов, дает возможность при определенном значении напряженности внешнего магнитного поля наблюдать резонансное поглощение энергии (правила отбора для “разрешенных” переходов $\Delta m_s=\pm 1$, для “запрещенных” - $\Delta m_s=\pm 2$), то есть регистрировать тонкую структуру спектров ЭПР триплетных молекул.

Если бы существовали только обменное и электростатическое взаимодействия между неспаренными электронами, то три подуровня триплетного состояния молекулы были бы вырождены, как это показано на рис. IV.10, однако наличие магнитных диполь-дипольных взаимодействий между электронами (электрон имеет собственный магнитный момент) снимает это вырождение даже в отсутствие магнитного поля (расщепление в нулевом поле). Энергии подуровней триплетного состояния молекулы в нулевом магнитном поле могут быть выражены с помощью двух независимых параметров, обычно обозначаемых как D и E (параметры расщепления в нулевом поле), значения которых зависят от энергии диполь-дипольного взаимодействия и симметрии распределения плотности неспаренных электронов в триплетной молекуле (рис. IV.10).

Если после снятия вырождения расстояние между энергетическими уровнями оказывается больше энергии кванта СВЧ, то спектр ЭПР наблюдаться не будет, если расщепление в нулевом поле меньше энергии кванта СВЧ, то в спектре ЭПР будут наблюдаться все (для каждой ориентации триплетных молекул два “разрешенных” и один “запрещенный” переходы) (Рис. IV.11.). Таким образом, максимально возможное число линий тонкой

структуры в спектре ЭПР равно девяти (Рис. IV.12.) (в некоторых случаях может наблюдаться лишь часть переходов).

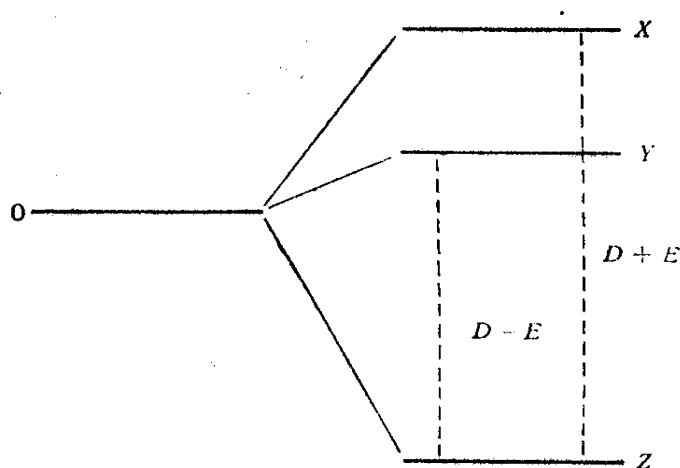


Рис. IV.10 Расщепление триплетного состояния в нулевом поле.

Линии в спектрах ЭПР триплетных молекул сильно анизотропны из-за значительной величины диполь-дипольного взаимодействия между неспаренными электронами в молекуле, в большей степени это относится к “разрешенным” переходам, и в меньшей степени - к “запрещенным”.

В большинстве экспериментов по исследованию структурных и кинетических характеристик триплетных молекул методом ЭПР используется действие света на стеклообразные растворы соединений при низких температурах (с целью максимального уменьшения констант скоростей безызлучательных процессов триплет-синглетной дезактивации). При этом возможны различные способы взаимного расположения примесных молекул в матрице и значения параметров D и E образуют широкое распределение. Поэтому успешное использование метода для решения поставленных задач зачастую определяется возможностью регистрации спектра ЭПР. Вследствие сильной анизотропии линий “разрешенных” переходов часто случается так, что интенсивность линий “запрещенных” переходов, которые в спектре регистрируются как одна линия, существенно выше интенсивностей линий “разрешенных” переходов.

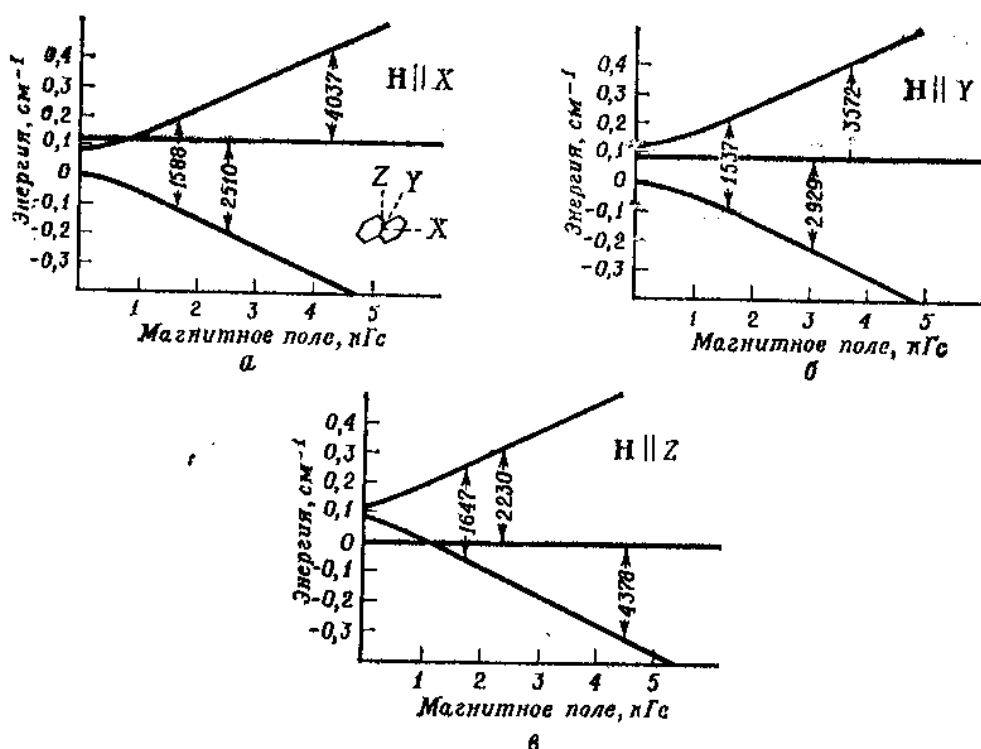


Рис. IV.11 Зависимость энергий состояний от величины магнитного поля для нафталина в низшем триплетном состоянии ($\nu = 9272$ МГц) (переходы при самых низких напряженностях поля разрешены, только если магнитная компонента СВЧ-поля параллельна постоянному полю. а - $H \parallel X$; б - $H \parallel Y$; $H \parallel Z$).

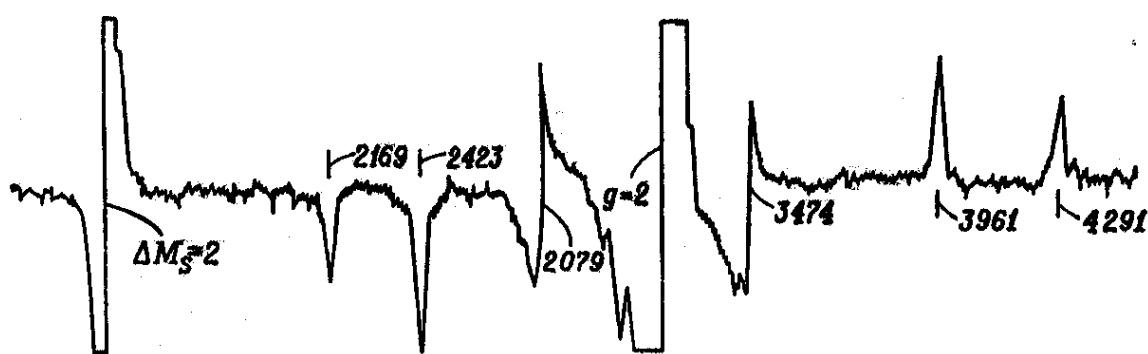


Рис. IV.12. Спектр ЭПР пердеутеронафталина в стеклообразной углеводородной матрице при 77 К ($\nu = 9080$ МГц, линия в области $g \approx 2$ принадлежит свободным радикалам, $S = 1/2$).

Для кинетических исследований важно знать временную зависимость количества триплетных молекул в исследуемом образце, которое

может быть определено стандартным способом: сравнением площади под кривой поглощения “разрешенных” переходов триплетных молекул (при условии наблюдения в экспериментальном спектре всех переходов) с площадью под кривой поглощения стандартного образца с известным числом парамагнитных частиц, приведенных к одинаковым условиям записи с учетом различия в g-факторах и величинах электронных спинов стандарта и триплетных молекул. Возможно также определение количества триплетных молекул N_T в исследуемом образце из сравнения площади под кривой поглощения “запрещенного” перехода и расчет искомой величины по формуле:

$$N_T = \frac{15}{8} \cdot \frac{(h\nu)^2}{D^2 + 3E^2} \cdot \frac{N_{эт}}{Q_{эт}} k \cdot A_T, \quad (IV.6)$$

где $h\nu$ – энергия кванта микроволнового расщепления; D и E – параметры расщепления в нулевом поле (D (см⁻¹) = $\frac{D'}{g\beta}$ (Гц), E (см⁻¹) = $\frac{E'}{g\beta}$ (Гц)); $N_{эт}$ – количество парамагнитных центров в эталоне; $Q_{эт}$ – площадь под спектром поглощения эталона; k – константа, равная отношению площади под интегральной кривой поглощения перехода $\Delta m_s = 2$ к величине амплитуды A_T этой компоненты.

Относительное изменение количества триплетных молекул в образце может быть определено по изменению амплитуды любой (чаще всего наиболее интенсивной) линии в их спектре ЭПР.

Литература.

1. Cremer E., Margreiter H. // Z. Physikal. Chem., 1952, В.199, S.90.
2. Martin R.M., Willard J.E. // J. Chem. Phys., 1964, V.40, P.2999.
3. Вилесов Ф.И., Карпов Л.Г., Козлов А.С., Правиллов А.М., Симонова Л.Г., Химия высоких энергий // 1978, Т.12, С.561.
4. Дж.Калверт, Дж.Питтс. Фотохимия. М., Мир, 1968, С.624.
5. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М., Мир, 1981, С.157.

6. Discher C.A., Smith P.F., Lippman I., Turse R. // J. Phys. Chem., 1963, V.67, P.2501.
7. Harris G.M., Willard J.E. // J. Amer. Chem. Soc., 1954, V.76, P.4678.
8. Smith R.N., Leighton W.G., J. Amer. Chem. Soc. // 1939, V.61, P.2299.
9. Zimmerman G., Chow L.-Y., Paik U.J. // J. Amer. Chem. Soc., 1958, V.80, P.3528.
10. Bunce N.J., LaMarre J., Vaish S.P. // Photochem. Photobiol., 1984, V.39, P.531.
11. Дж.Калверт, Дж.Питтс. Фотохимия. М., Мир, 1968, С.628.
12. Hatchard C.G., Parker C.A. // Proc. Roy. Soc., 1956, V.235, P.518.
13. Wegner E.W., Adamson A.W. // J. Amer. Chem. Soc., 1966, V.88, P.394.
14. Mark G., Schuchmann M.N., Schuchmann H.-P., von Sonntag C. // J. Water SRT-Aqua, 1990, V.39, P.309.
15. Rahn R.O. // Photochem. Photobiol., 1997, V.66, P.450.
16. Pavlickova L., Kuzmic P., Soucek M. // Coll. Czech. Chem. Commun., 1986, V.81, P.368.

Дополнительная литература

1. Я. Рабек «Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике», Москва, изд. «Мир», 1985.
2. «Методы исследования быстрых реакций» под ред. Г. Хэммиса, Москва, изд. «Мир», 1977.

V. Измерение квантовых выходов фотохимических реакций.

Для экспериментального определения квантового выхода необходимо знать количество распавшегося или образовавшегося вещества ΔN_t за время облучения t и интенсивность поглощенного света (I_a):

$$\Phi = \Delta N_t / I_a t \quad (\text{V.1})$$

Число распавшихся или образовавшихся молей вещества ΔN_t определяют обычными химическими и физико-химическими методами.

Часто определение концентрации производится спектрофотометрическим методом. Тогда количество образовавшегося продукта связано с изменением оптической плотности вещества ΔD_t следующим выражением:

$$\Delta N_t = \frac{\Delta D_t}{\varepsilon \cdot l}, \quad (\text{V.2})$$

где ε — коэффициент экстинкции в $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; l — длина оптического пути в см.

Для точного определения интенсивности поглощенного света необходимо, чтобы свет, вызывающий реакцию, был монохроматическим или же содержал узкую часть спектра. В этом случае можно воспользоваться законом Бугера—Ламберта—Бера.

Количество света, поглощенного к моменту времени t , будет равно:

$$I_a = I_0 \int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda}) dt, \quad (\text{V.3})$$

где I_0 — интенсивность света, прошедшего через кювету с растворителем; I — интенсивность света, прошедшего через кювету с раствором; D_λ — оптическая плотность раствора на длине волны облучения.

Из уравнений (V.2) и (V.3) получаем выражение для квантового выхода:

$$\Phi = \frac{\Delta D_t}{\varepsilon \cdot l \cdot I_0 \int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda}) dt}. \quad (\text{V.4})$$

В том случае, когда свет данной длины волны поглощается несколькими реагентами, а реагирует лишь один из них, необходимо учитывать свет, поглощенный этим реагентом (I_a^i). Количество поглощенного света в этом случае рассчитывается по формуле:

$$I_a^i = I_0 \int_0^t \frac{D_\lambda^i}{D_\lambda} (1 - 10^{-D_\lambda}) dt, \quad (V.5)$$

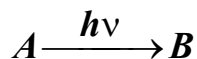
где D_λ^i оптическая плотность реагирующего вещества на длине волны облучения. Из уравнений (V.2) и (V.5) получаем

$$\Phi = \frac{\Delta D_t}{\varepsilon \cdot l \cdot I_0 \int_0^t \frac{D_\lambda^i}{D_\lambda} (1 - 10^{-D_\lambda}) dt}. \quad (V.6)$$

Иногда количество поглощенного света не меняется или слабо меняется во времени. Это происходит при сенсibilизированном фотолизе или же при большой оптической плотности поглощающего вещества, когда $D_\lambda \gg 1$. В этом случае $I_a = \text{const}$. Если поглощение полное, то $I_a = I_0$ и фотохимическая реакция формально подчиняется уравнению нулевого порядка. Квантовый выход при этом определяется формулой:

$$\Phi = \frac{\Delta D_t}{\varepsilon \cdot l \cdot I_0 \cdot t}. \quad (V.7)$$

Рассмотрим подробно, каким образом экспериментально определяется квантовый выход образования продукта **B** в растворе для необратимой реакции:



Определенный объем V раствора вещества **A** помещают в кювету толщиной l и облучают различные промежутки времени Δt , измеряя после каждого промежутка Δt оптическую плотность вещества **B**. Оптическую плотность лучше измерять в максимуме поглощения (погрешность измерений при этом минимальна). Далее строят зависимость оптической плотности от

количества поглощенного света и определяют квантовый выход, пользуясь соответствующими формулами.

Рассмотрим несколько возможных случаев.

Случай 1. Спектры поглощения исходного вещества A и продукта B не перекрываются. Свет поглощается полностью, т.е. за время проведения эксперимента $D_\lambda \gg 1$. При полном поглощении света квантовый выход реакции определяется по формуле (V.7). В этом случае зависимость оптической плотности продукта реакции B от времени фотолиза будет выражаться прямой линией.

Случай 2. Спектры поглощения исходного вещества A и продукта реакции не перекрываются. Свет поглощается веществом A не полностью и вещество A расходуется в ходе фотолиза. В этом случае будет изменяться во времени интенсивность поглощенного света, она будет уменьшаться и зависимость оптической плотности продукта реакции от времени будет нелинейной. Квантовый выход реакции можно определить по касательной к кривой зависимости оптической плотности вещества B от времени при $t=0$. Однако этот метод недостаточно точен. Квантовый выход реакции более точно определяется из зависимости изменения оптической плотности или концентрации продукта реакции (или исходного вещества) от дозы поглощенного света. Доля поглощенного света определяется следующим выражением:

$$\int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda^A(t)}) dt \approx \sum_{\Delta t} (1 - 10^{-D_\lambda^A(\Delta t)}) \Delta t \quad (\text{V.8})$$

Зависимость D_λ^B от $\int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda^A(t)}) dt$ будет при этом выражаться прямой линией. Подставляя величину наклона этой прямой в уравнение (V.4), получаем значение квантового выхода. Если график был построен в координатах изменения концентрации вещества A или B в молях от дозы поглощен

ного света в эйнштейнах, то квантовый выход реакции будет равен величине наклона полученной прямой.

Случай 3. Спектры поглощения вещества *A* и продукта фотолиза *B* частично перекрываются (рис. V.1.).

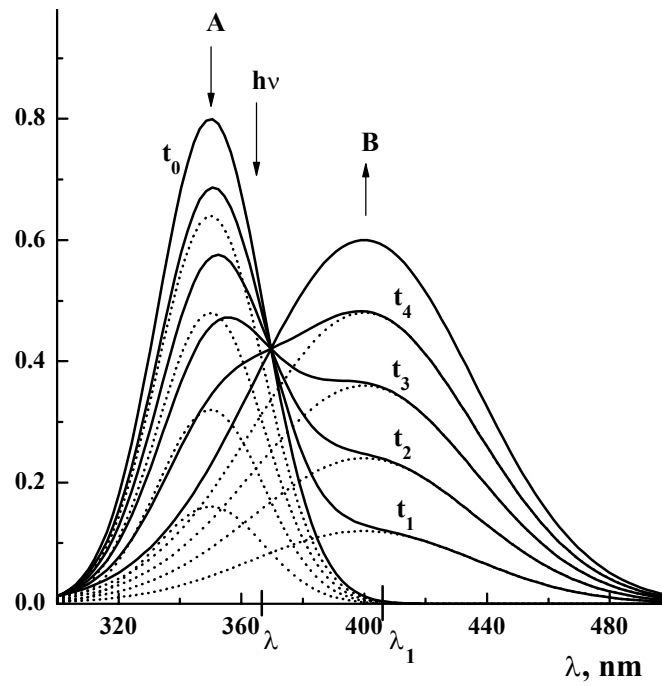


Рис. V.1. Изменение спектров поглощения исходного вещества и продукта реакции при облучении.

Свет, используемый для фотолиза, поглощается как веществом *A*, так и продуктом реакции *B*. В ходе фотолиза вещество *A* расходуется. Вещество *B* не фотолизуется. При этом на длине волны облучения меняется оптическая плотность как вещества *A*, так и вещества *B*. При частичном перекрытии спектров имеется область где поглощает только продукт реакции *B*. Зная коэффициент экстинкции вещества *B*, можно всегда определить оптическую плотность вещества *B* на длине волны облучения по формуле:

$$D_{\lambda}^B = \frac{\varepsilon_{\lambda}^B \cdot D_{\lambda_1}^B}{\varepsilon_{\lambda_1}^B}, \quad (V.9)$$

λ – длина волны облучения, λ_1 – длина волны, где поглощает только вещество *B*.

За промежуток времени $\Delta t = t_1 - t_0$ оптическая плотность продукта при длине волны λ_1 изменилась от $D_{\lambda_1}^B(t_0) = 0$ до $D_{\lambda_1}^B(t_1)$. При этом оптическая плотность исходного вещества A изменилась от $D_{\lambda}^A(t_0) = D_{\lambda}(t_0)$ до $D_{\lambda}^A(t_1) = D_{\lambda}(t_1) - D_{\lambda}^B(t_1)$. Здесь $D_{\lambda}(t_0)$ и $D_{\lambda}(t_1)$ – измеряемая оптическая плотность на длине волны облучения в моменты времени t_0 и t_1 (рис.V.1), а $D_{\lambda_1}^B(t_0)$ и $D_{\lambda_1}^B(t_1)$ – соответствующие значения оптической плотности вещества B на длине волны облучения, вычисленные по формуле (V.9). Поскольку в данном случае свет поглощается двумя веществами, а реагирует лишь одно, для определения количества поглощенного света нужно использовать формулу (V.5).

Доля света, поглощенная веществом A за время Δt , будет определяться выражением:

$$\frac{\overline{D_{\lambda}^A(\Delta t)}}{\overline{D_{\lambda}(\Delta t)}} (1 - 10^{-\overline{D_{\lambda}(\Delta t)}}), \quad (\text{V.10})$$

где значения оптических плотностей являются средними за промежуток времени Δt .

Аналогично определяется доля света, поглощенного за любой промежуток времени. Общая доля света, поглощенная веществом A за время t , определяется интегралом:

$$\int_0^t \frac{D_{\lambda}^A}{D_{\lambda}} (1 - 10^{-D_{\lambda}}) dt = \sum_{t_i} \frac{\overline{D_{\lambda}^A(\Delta t)}}{\overline{D_{\lambda}(\Delta t)}} (1 - 10^{-\overline{D_{\lambda}(\Delta t)}}). \quad (\text{V.11})$$

Затем строится зависимость $D_{\lambda_1}^B$ от $\int_0^t \frac{D_{\lambda}^A}{D_{\lambda}} (1 - 10^{-D_{\lambda}}) dt$ и из наклона полученной прямой линии находится величина квантового выхода образования продукта реакции B по формуле V.6.

Случай 4. Этот случай аналогичен предыдущему с той разницей, что спектры поглощения исходного вещества A и продукта фотолиза B полно

стью перекрываются. Однако вследствие различных коэффициентов экстинкции веществ A и B суммарный спектр поглощения будет изменяться (рис.V.2).

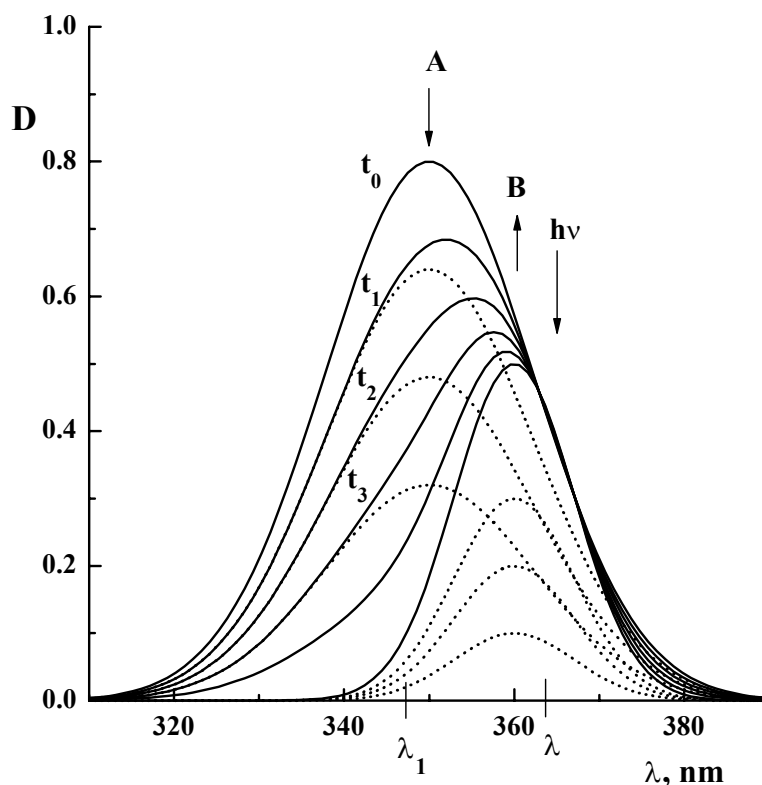


Рис. V.2. Изменение спектров поглощения исходного вещества и продукта реакции при облучении.

Квантовый выход реакции при полностью перекрывающихся спектрах можно рассчитывать лишь в том случае, если суммарная концентрация веществ A и B не меняется во времени, т.е.

$$c^A(t) + c^B(t) = \text{const.} = c^A(t_0) \quad (\text{V.12})$$

Пусть облучение производится светом с длиной волны λ и оптическая плотность определяется на этой же длине волны. Выбирается произвольно другая длина волны: $\lambda = \lambda_1$ (лучше, если она соответствует максимальным изменениям оптической плотности). Далее необходимо найти значения оптической плотности вещества B на этой длине волны $D_{\lambda_1}^B$ в различные промежутки времени. Затем, как и в предыдущем случае, строят

зависимость $D_{\lambda_1}^B$ или $D_{\lambda_1}^A$ от интенсивности поглощенного света. Из величины наклона прямой находят квантовый выход реакции.

Для построения нужной зависимости необходимо знать значения $D_{\lambda_1}^B$ или $D_{\lambda_1}^A$ и D_{λ}^A в различные моменты времени. В момент времени $t = t_0 = 0$ измеряемая оптическая плотность на длине волны λ равна:

$$D_{\lambda}(t_0) = D_{\lambda}^A(t_0) = \varepsilon_{\lambda}^A \cdot c^A(t_0) \cdot l, \quad (\text{V.13})$$

а на длине волны λ_1 :

$$D_{\lambda_1}(t_0) = \varepsilon_{\lambda_1}^A \cdot c^A(t_0) \cdot l. \quad (\text{V.14})$$

В момент времени t_1 измеряемая оптическая плотность на длине волны λ равна:

$$D_{\lambda}(t_1) = D_{\lambda}^A(t_1) + D_{\lambda}^B(t_1) = \varepsilon_{\lambda}^A \cdot c^A(t_1) \cdot l + \varepsilon_{\lambda}^B \cdot c^B(t_1) \cdot l. \quad (\text{V.15})$$

Из условия (V.12) получаем:

$$c^B(t_1) = c^A(t_0) - c^A(t_1). \quad (\text{V.16})$$

Тогда из уравнений (V.15) (V.16) получим выражения для концентраций веществ A и B :

$$c^A(t_1) = \frac{D_{\lambda}(t_1) - (\varepsilon_{\lambda}^B / \varepsilon_{\lambda}^A) D_{\lambda}^A(t_0)}{(\varepsilon_{\lambda}^A - \varepsilon_{\lambda}^B) \cdot l}, \quad (\text{V.17})$$

$$c^B(t_1) = \frac{D_{\lambda}(t_1) - D_{\lambda}(t_0)}{(\varepsilon_{\lambda}^B - \varepsilon_{\lambda}^A) \cdot l}. \quad (\text{V.18})$$

Отсюда находим оптические плотности вещества A на длине волны облучения λ и вещества B на длине волны λ_1 в момент времени t_1 :

$$D_{\lambda}^A(t_1) = \varepsilon_{\lambda}^A c^A(t_1) l = \varepsilon_{\lambda}^A \frac{D_{\lambda}(t_1) - (\varepsilon_{\lambda}^B / \varepsilon_{\lambda}^A) D_{\lambda}^A(t_0)}{\varepsilon_{\lambda}^A - \varepsilon_{\lambda}^B}; \quad (\text{V.19})$$

$$D_{\lambda}^B(t_1) = \varepsilon_{\lambda}^B c^B(t_1) l = \varepsilon_{\lambda}^B \frac{D_{\lambda}(t_1) - D_{\lambda}(t_0)}{\varepsilon_{\lambda}^B - \varepsilon_{\lambda}^A}. \quad (\text{V.20})$$

Аналогичным образом определяются оптические плотности для любого момента времени t_i . Для более точного определения квантового выхо

да необходимо проводить аналогичные расчеты для нескольких значений длин волн. Интенсивность света, поглощенного веществом A , определяется также как и в *случае 3*. Затем строится график зависимости $D_{\lambda_1}^B$ или $D_{\lambda_1}^A$ от интенсивности поглощенного веществом A света и из наклона прямой находится величина квантового выхода.

Следует отметить, что все рассмотренные случаи предполагают использование для облучения либо ртутной лампы, либо другого источника света с монохроматором. Рассмотрим пример определения интенсивности поглощенного веществом света лампы накаливания или ксеноновой лампы с использованием светофильтров.

Случай 5. Пусть вещество A облучается светом лампы накаливания через широкополосный светофильтр (рис.V.3).

Сначала определяется кривая испускания света лампы с использованием светофильтра и строится зависимость испускания света от длины волны ($S(\lambda)$). С этой целью спектр испускания лампы ($L(\lambda)$) умножается на долю пропускания света светофильтром ($T/100$).

Затем находится величина поглощенного веществом A света, равная произведению:

$$I_a(\lambda) = S(\lambda) (1 - 10^{-D(\lambda)}), \quad (V.21)$$

где $D(\lambda)$ – спектр поглощения вещества A .

Если спектр поглощения вещества A меняется во время облучения, то интенсивность поглощенного света определяется после каждого времени облучения и суммарная доза поглощенного света будет равна сумме величин $I_a(\Delta t)$:

$$I_a(t, \lambda) = \sum_{\Delta t} \{S(\lambda) \cdot (1 - 10^{-D(\lambda, \Delta t)})\} \cdot \Delta t, \quad (V.22)$$

или:

$$I_a(t, \lambda) = \int_0^t \{S(\lambda) \cdot (1 - 10^{-D(\lambda, t)})\} dt \quad (V.23)$$

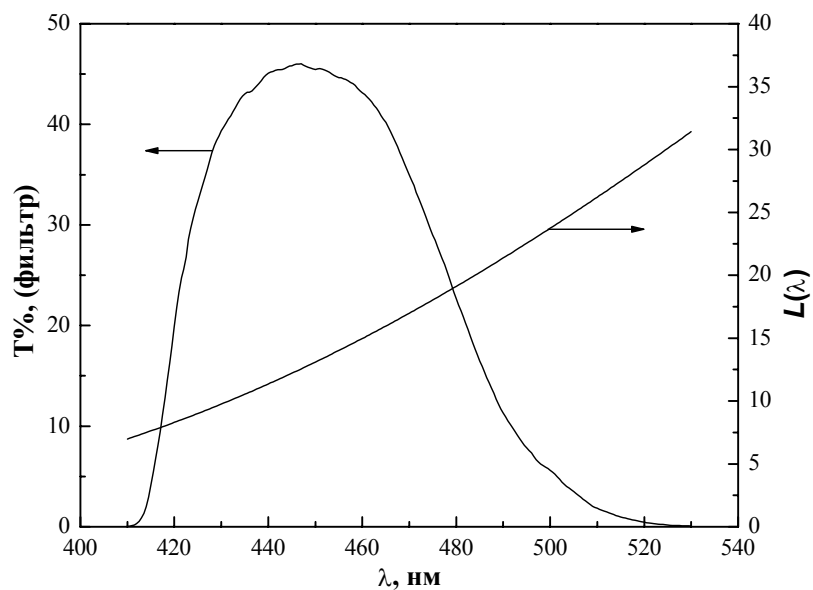


Рис.V.3. Спектр пропускания фильтра и спектр излучения лампы.

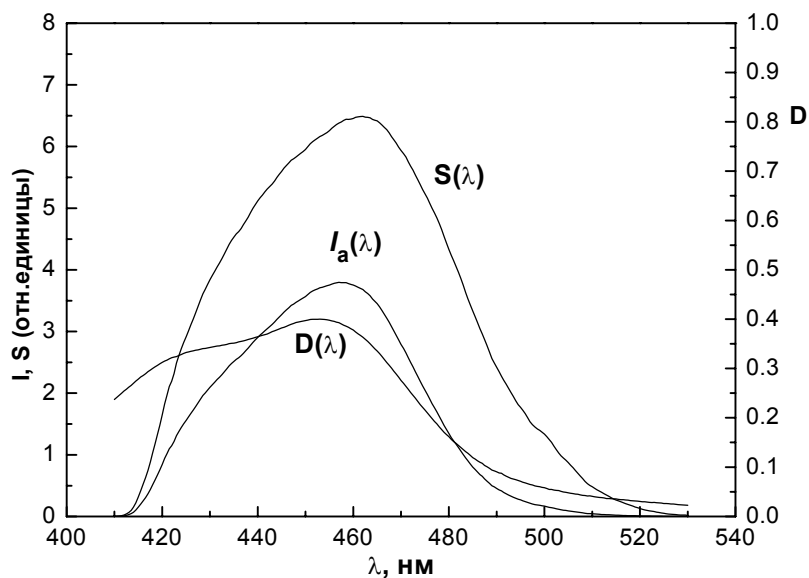
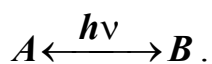


Рис.V.4. Спектр излучения лампы с фильтром ($S(\lambda)$), спектр поглощения вещества ($D(\lambda)$), спектр поглощения излучения лампы образцом ($I_a(\lambda)$).

Случай 6. Рассмотрим теперь один из способов определения квантового выхода для фотообратимой реакции



Запишем кинетическое уравнение для скорости прямой и обратной реакций:

$$W_A = \frac{dA}{dt} = \Phi_A I_a^A - \Phi_B I_a^B, \quad (\text{V.24})$$

где Φ_A и Φ_B – квантовые выходы прямой и обратной реакций; I_a^A и I_a^B – количество света, поглощенное веществом A и B соответственно. Поглощенный свет веществом A или B равен:

$$I_a^{A(B)} = I_0 \frac{D^{A(B)}}{D} (1 - 10^{-D}), \quad (\text{V.25})$$

где I_0 – количество падающего света; $D^{A(B)}$ – оптические плотности веществ A и B . Общая оптическая плотность. Тогда

$$W_A = I_0 l (1 - 10^{-D}) \frac{\Phi_A \varepsilon_A [A] - \Phi_B \varepsilon_B [B]}{D} \quad (\text{V.26})$$

В условиях фотостационарности для любой длины волны получаем:

$$(\Phi_A \varepsilon_A [\bar{A}])_{\lambda_i} = (\Phi_B \varepsilon_B [\bar{B}])_{\lambda_i} \quad (\text{V.27})$$

$$\left(\frac{[\bar{A}]}{[\bar{B}]} \right)_{\lambda_i} = \frac{\Phi_B}{\Phi_A} \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A} \right)_{\lambda_i} \quad (\text{V.28})$$

Зная спектры поглощения форм A и B и равновесные концентрации из (V.28), можно найти отношение квантовых выходов прямой и обратной реакций.

Рассмотрим метод определения квантового выхода прямой реакции Φ_A . Вводя степень превращения α :

$$\alpha = \frac{[B]}{[A_0]}; \quad 1 - \alpha = \frac{[A]}{[A_0]}, \quad (\text{V.29})$$

где $[A]_0$ – начальная концентрация вещества A , в уравнение (V.26), получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{I_0 (1 - 10^{-D}) l}{D} \{ \varepsilon_A (1 - \alpha) \Phi_A - \varepsilon_B \alpha \Phi_B \} \quad (\text{V.30})$$

Интегрируя (V.30), получаем

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha(\varepsilon_B \Phi_B + \varepsilon_A \Phi_A) - \varepsilon_A \Phi_A} = -I_0 l \int_0^t \frac{(1-10^{-D})}{D} dt. \quad (\text{V.31})$$

При достижении фотостационарного состояния $d\bar{\alpha}/dt = 0$, тогда

$$\varepsilon_A(1-\bar{\alpha})\Phi_A - \varepsilon_B\bar{\alpha}\Phi_B = 0; \quad \bar{\alpha} = \frac{\varepsilon_A\Phi_A}{\varepsilon_A\Phi_A + \varepsilon_B\Phi_B}. \quad (\text{V.32})$$

Подставляя значение $\bar{\alpha}$ в уравнение (V.31)), получим

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha \frac{\varepsilon_A\Phi_A}{\bar{\alpha}} - \varepsilon_A\Phi_A} = -I_0 l \int_0^t \frac{(1-10^{-D})}{D} dt. \quad (\text{V.33})$$

Интегрируя (V.33), получаем

$$\ln\left(1 - \frac{\alpha}{\bar{\alpha}}\right) = -\frac{\varepsilon_A\Phi_A I_0 l}{\bar{\alpha}} \int_0^t \frac{(1-10^{-D})}{D} dt \quad (\text{V.34})$$

Для любой длины волны λ_i :

$$\alpha = \frac{(D - D_A^0)\lambda_i}{(D_A^0)\lambda_i} = \frac{\Delta D_{\lambda_i}}{(D_A^0)\lambda_i}; \quad \alpha = \frac{\overline{\Delta D_{\lambda_i}}}{(D_A^0)\lambda_i}. \quad (\text{V.35})$$

Тогда

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta D_{\lambda_i}}{\overline{\Delta D_{\lambda_i}}}\right) = \frac{\varepsilon_A\Phi_A I_0 l}{\bar{\alpha}} \int_0^t \frac{(1-10^{-D})}{D} dt. \quad (\text{V.36})$$

Затем строится зависимость $\ln\left(1 - \frac{\Delta D_{\lambda_i}}{\overline{\Delta D_{\lambda_i}}}\right)$ от $\int_0^t \frac{(1-10^{-D})}{D} dt$ и из величины

наклона прямой, равной $\frac{\varepsilon_A\Phi_A I_0 l}{\bar{\alpha}}$, определяют квантовый выход. Длина

волны λ_i выбирается такой, чтобы изменение ΔD_{λ_i} имело максимальное

значение (в максимуме поглощения вещества **B**). Величина ΔD_{λ_i} вычисляется

по уравнению (V.35), так как $\bar{\alpha}$ обычно измеряется независимо.

Если проводить фотолиз в точке равного поглощения, когда $\varepsilon_A = \varepsilon_B$ и

I_a не зависит от времени, то уравнение (V.36) трансформируется в:

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta D}{\overline{\Delta D}}\right) = -\frac{I_0(1 - 10^{-D})\Phi_A \varepsilon_A I}{D_A^0 \overline{\alpha}}. \quad (\text{V.37})$$

В этом случае строят зависимость $\ln(1 - \Delta D) / \overline{\Delta D}$ от времени и находят квантовый выход прямой реакции.

Дополнительная литература

1. Введение в фотохимию органических соединений, под ред. Г.О.Беккера, Химия, Ленинград, 1976, 384 с.

VI. Практические работы

1. Определение квантового выхода реакции фотогидролиза бензилацетата [1]

Реакция гидролиза бензилацетата протекает под действием света в триплетном состоянии с последующим образованием карбониевого иона.

Кинетические измерения проводят в стандартных кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см. За кинетикой реакции следят по выделению уксусной кислоты в ходе облучения. Концентрацию образовавшейся уксусной кислоты определяют спектрофотометрически с использованием индикатора бромфенолового синего. Для этого индикатора характерно наличие в спектре поглощения двух полос поглощения с максимумами 430 и 593 нм (соответствующих поглощению основной и протонированной форм индикатора), соотношение которых линейно зависит от концентрации кислоты. Квантовые выходы реакции фотогидролиза определяют из соотношения:

$$\Phi = C/I,$$

где C – концентрация выделившейся кислоты (моль/л), I – доза поглощенного света (эйнштейн/л).

Образцы облучают светом с $\lambda = 254$ нм (безэлектродная ртутная лампа низкого давления или лампа ДРТ, снабженная фильтром, заполненной смесью хлора (500 мм.рт.ст) и брома (50 мм.рт.ст.)). Растворы бензилацетата (концентрация около $4 \cdot 10^{-3}$ М) в 20%-ном водном ацетонитриле облучают в течение 1 - 6 мин, затем в кювету добавляют постоянное (0.05 мл) во всех опытах количество индикатора (0,1%-ный раствор в 20%-ном спирте) и записывают спектр поглощения индикатора. Для определения количества выделившейся кислоты в области концентраций уксусной ки

слоты от 10^{-4} до 10^{-6} М используют калибровочный график. Интенсивность света определяют с помощью ферриоксалатного актинометра.

Ответ: $\Phi = 0.53$.

2. Фотосенсибилизированный распад перекиси ацетила [2].

Диссоциация молекул перекиси ацетила происходит по 0-0-связи с образованием ацетоксирадикалов, которые в свою очередь неустойчивы и распадаются на диоксид углерода и метильные радикалы



Сенсибилизирующее действие добавок ароматических соединений (табл. VI.1) связано с переносом энергии с триплетного уровня молекулы сенсибилизатора на диссоциативный триплетный уровень молекулы перекиси ацетила.

Исследования проводят в вакуумированных гептановых растворах с концентрацией перекиси ацетила $4 \cdot 10^{-2}$ М и сенсибилизатора 0.1 М. В качестве источника света используют ртутные лампы ДРШ, снабженные фильтрами для выделения линий ртутного спектра. За распадом перекиси ацетила следят по выделению диоксида углерода, концентрацию которого в газовой фазе над раствором, определяют с помощью ИК-спектроскопии по полосе поглощения 2349.3 см^{-1} в специальной кювете (рис. VI.1).

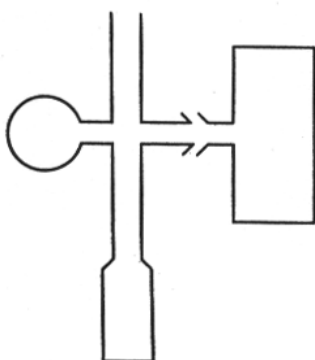


Рис. VI.1. Кювета для исследования фотосенсибилизированного распада перекиси ацетила.

В качестве сенсibilизаторов используют следующие соединения, приведенные в таблице VI.1:

Таблица VI.1

Сенсibilизатор	Длина волны возбуждающего света, нм	E_T , кДж/моль
1-нафтилфенилкетон	365	238
1-хлорнафталин	313	246
Кетон Михлера	365	256
Антрахинон	313	262
Бензофенон	365	287

Из зависимости количества образовавшегося диоксида углерода от времени фотолиза определяют квантовый выход разложения для каждого сенсibilизатора. Из зависимости квантового выхода разложения перекиси ацетила от энергии триплетного состояния молекулы сенсibilизатора оценивают энергию возбужденного диссоциативного состояния перекиси ацетила.

Ответ: $E \approx 256$ кДж/моль.

Сенсibilизатор	1-хлор-нафталин	Кетон Михлера	Антрахинон	Бензофенон	1-нафтил-фенилкетон
Φ	0.2	0.8	0.5	0.4	<0.05

3. Исследование реакции фотоэлиминирования брома из 9,10-дибромантрацена [3].

Реакция фотоэлиминирования брома из 9,10-дибромантрацена осуществляется из синглетного возбужденного состояния ароматической молекулы.

За кинетикой реакции, происходящей при действии света с $\lambda = 405$ нм, наблюдают в невакуумированных 10^{-4} М растворах 9,10-дибромантрацена в гептане по уменьшению интенсивности его поглощения в полосе с максимумом 405 нм ($\epsilon = 10^4$ М $^{-1}$ см $^{-1}$) (Рис. VII.2).

Определяют квантовый выход реакции при различных концентрациях диэтиламина: 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 М. Из зависимости обратной величины квантового выхода реакции от обратной величины концентрации диэтиламина определяют значения констант скорости реакции фотоэлиминирования k_1 и дезактивации k_2 (время жизни состояния S_1 молекулы 9,10-дибромантрацена в отсутствие диэтиламина 1.5 нс).

Ответ: $k_1 = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^9$ М $^{-1}$ с $^{-1}$, $k_2 = (2.5 \pm 0.2) \cdot 10^9$ М $^{-1}$ с $^{-1}$.

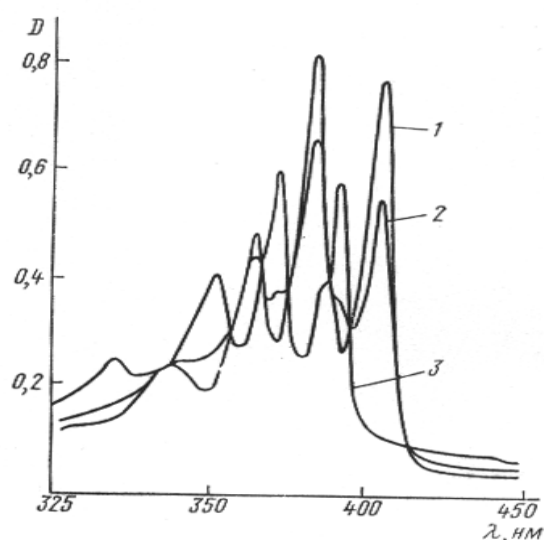
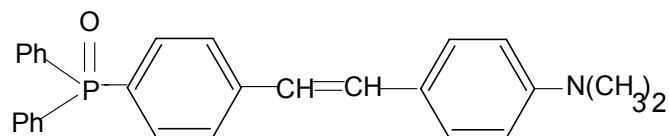


Рис. VI.2. Изменение спектра поглощения раствора 9,10-дибромантрацена в гептане в присутствии 0.2 М диэтиламина при фотолизе светом с $\lambda = 405$ нм: 1 – исходный спектр; 2 – 60 с и 3 – 600 с фотолиза.

4. Определение квантового выхода фотоизомеризации 4-дифенил-фосфенилстильбенов [4].

Стильбены при действии света подвергаются обратимой транс-цис фотоизомеризации. Темновые реакции при этом отсутствуют:



Измерения проводят в растворах толуола спектральной чистоты при концентрации стильбена $2 \cdot 10^{-5}$ М. Фотолиз растворов стильбенов проводят при облучении светом ртутной лампы типа ДРШ, снабженной фильтром для выделения ртутной линии спектра $\lambda = 313$ нм, в области где коэффициенты экстинкции цис- и транс-формы используемого стильбена равны. Интенсивность возбуждающего света определяется с помощью ферриоксидного актинометра. Измерения оптической плотности проводятся в стандартной кювете с длиной оптического пути 1 см.

Расчет квантового выхода транс-цис-изомеризации проводят из соотношения

$$\ln\left(1 - \frac{\alpha}{\bar{\alpha}}\right) = \ln\left(1 - \frac{\Delta D}{\bar{\Delta D}}\right) = -\frac{I_0(1 - 10^{-D})\varphi \cdot l \cdot t}{[A]_0 \bar{\alpha}} \quad (\text{VI.1})$$

где $[A]$ – концентрация транс-изомера, $[B]$ – концентрация цис-изомера, $\alpha = [B]/[A]_0$ – степень фотопревращения, $\bar{\alpha}$ – степень фотопревращения, достигнутая к моменту равновесия между транс- и цис-формой (фотостационарное состояние), D – оптическая плотность фотохромной смеси двух форм, ΔD – изменение оптической плотности фотохромной смеси двух форм (измерения этой величины удобно проводить при той длине волны, где ΔD – имеет максимальное значение), $\bar{\Delta D}$ – изменение оптической плотности фотохромной смеси двух форм, отвечающее фотостационарному состоянию, φ – квантовый выход транс-цис-изомеризации, l – толщина поглощающего слоя.

Построив экспериментальную зависимость $\ln\left(1 - \frac{\Delta D}{\bar{\Delta D}}\right)$ от времени фотолиза, находим величину φ . Квантовый выход обратной реакции (φ') находим из соотношения:

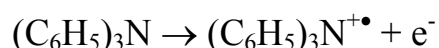
$$\varphi' = \varphi \frac{[\overline{A}]}{[\overline{B}]} \quad (\text{VI.2}),$$

где $[\overline{A}], [\overline{B}]$ - равновесные концентрации изомеров, достигаемые при возбуждении светом $\lambda = 313$ нм.

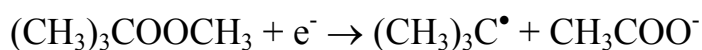
Ответ: $\varphi = 0.44$; $\varphi' = 0.46$; $\overline{\alpha} = 0.49$.

5. Двухквантовые сенсibilизированные ароматическими соединениями реакции [5].

Двухквантовое возбуждение молекул трифениламина приводит к их фотоионизации:



При использовании в качестве растворителя вещества, у которого сродство к электрону превышает энергию связи, должен происходить диссоциативный захват электрона и образование свободных радикалов. Например, при использовании трет-бутилацетата будет наблюдаться образование трет-бутильных радикалов:



При этом скорость накопления свободных радикалов в условиях, исключающих их гибель в термических реакциях, будет пропорциональна интенсивности света в степени, близкой к двум.

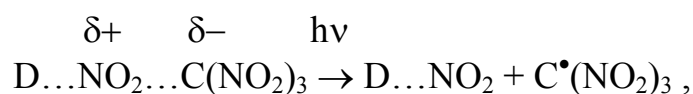
Исследование зависимости скорости накопления радикалов от интенсивности света проводят на вакуумированных замороженных при 77 К растворах трифениламина в трет-бутилацетате с концентрацией 10^{-2} М, помещенных в тонкостенные кварцевые ампулы диаметром ≈ 3 мм. Образцы объемом 0.15 мл облучают светом ртутной лампы высокого давления ДРШ, снабженной фильтром для выделения линии ртутного спектра $\lambda = 313$ нм. Регистрация образующихся радикалов производится на радиоспектрометре ЭПР.

Исследуют кинетику накопления трет-бутильных радикалов при различных интенсивностях падающего света, изменяемых при помощи калиброванных сеток. Скорость накопления радикалов определяют из начального линейного участка кривой накопления. Из зависимости $\lg W$ от $\lg I$, где W - скорость накопления радикалов, I – интенсивность падающего света, определяют порядок реакции n по интенсивности света.

Ответ: $n \approx 1.6-1.8$.

6. Фотолиз комплекса тетранитрометана с трифениламином ИК-светом [6].

Тетранитрометан образует окрашенные комплексы с ароматическими соединениями. Фотолиз таких комплексов в полосе переноса заряда ($\lambda = 440-480$ нм, $h\nu_{\text{макс}} = 251-272$ кДж/моль) приводит к гомолитическому разрыву С-Н связи в молекуле комплекса



где D – молекула ароматического соединения (донора электронов).

Энергия активации гомолитического распада тетранитрометана с разрывом С-Н в газовой фазе составляет около 163 кДж/моль. При использовании в качестве донора электронов трифениламина в неполярных растворителях наблюдается поглощение комплекса вплоть до 1200 нм.

Облучение замороженных растворов трифениламина (0.25 М) и тетранитрометана (4.2 М) в бензоле при 77 К светом с длиной волны $\lambda = 1080$ нм (в качестве источника света используется лампа накаливания, снабженная стеклянным светофильтром ИКС-3 и интерференционным светофильтром) приводит к появлению радикалов, регистрируемых методом ЭПР. Квантовый выход образования радикалов в этой системе близок к 1 и она может быть использована в качестве химического актинометра для видимой и ближней ИК-области спектра испускания различных источников света.

7. Цепная реакция фотозамещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-нафтоле [7,8].

При облучении 1-бром-2-нафтола в водном растворе сульфита натрия светом ртутной лампы 365 нм протекает фотохимическая реакция замещения брома сульфогруппой. В ходе фотолиза меняется спектр поглощения (рис. V.III).

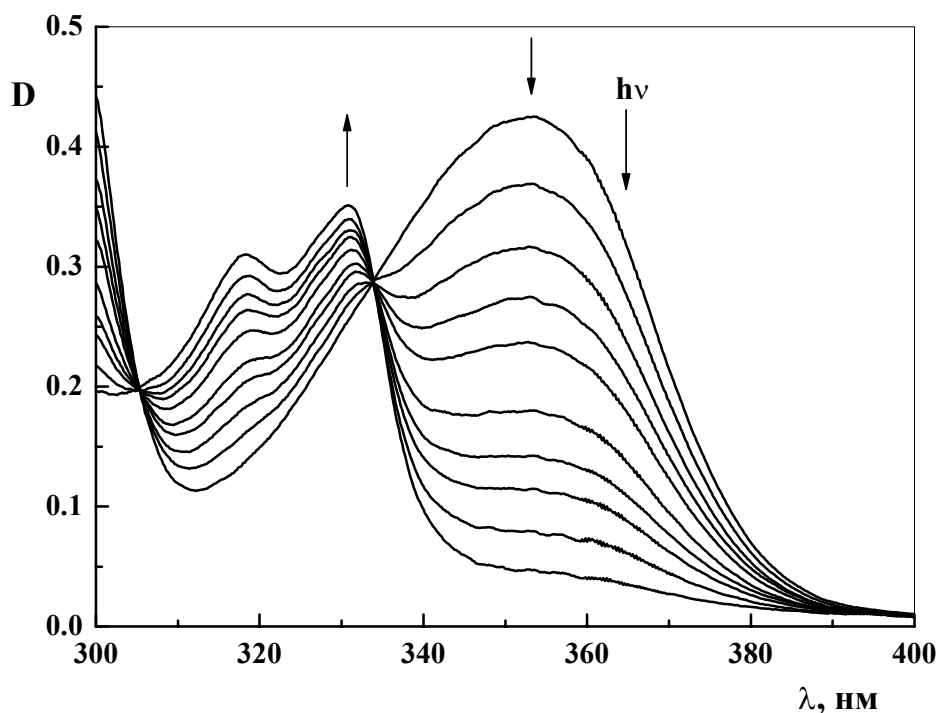


Рис. VI.3. Изменение спектра поглощения 1-бром-2-нафтола при облучении в водном растворе сульфита натрия.

Реакция замещения может сенсibilizироваться ксантеновыми красителями (эозин, эритрозин, флуоресцеин). При сенсibilizированном фотолизе для облучения красителей используется лампа накаливания с фильтрами (СЗС22+ЖС17).

Как при прямом, так и при сенсibilizированном фотолизе реакция замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-нафтоле является цепной. Следует отметить, что механизм фотохимической реакции замещения при прямом и сенсibilizированном фотолизе различен. При прямом фотолизе

(облучение 365 нм) реакция протекает по $S_{RN}1$ -механизму (гл.2, §8, схема 1), а при фотосенсибилизированном фотолизе – по S_R -механизму (схема 3).

При прямом фотолизе раствор 1-бром-2-нафтола в воде в присутствии 0.2-0.4 М сульфита натрия облучается определенными промежутками времени светом ртутной лампы с длиной волны 365 нм и каждый раз записывается спектр поглощения в области 300 - 400 нм. Для расчета квантового выхода реакции и интенсивности поглощенного света необходимо знать коэффициенты экстинкции исходного соединения и продукта реакции на длине волны облучения и в максимуме спектра поглощения (таблица VI.2).

Таблица VI.2.

Коэффициенты экстинкции 1-бром-2-нафтола и 1-сульфо-2-нафтола в водном растворе сульфита натрия

Соединение	ϵ (353 нм), л·моль ⁻¹ см ⁻¹	ϵ (365 нм), л·моль ⁻¹ см ⁻¹
1-Бром-2-нафтол	2200	1600
1-Сульфо-2-нафтол	200	150

Интенсивность поглощенного света определяется с помощью ферриоксидного актинометра.

При сенсбилизированном фотолизе интенсивность поглощенного красителем света определяется, как описано в гл.3, §5.

8. Реакция фотозамещения хлора аминогруппой в 1-хлорнафталине [9].

При облучении 1-хлорнафталена в гептане в присутствии диэтиламина (DEA) наблюдается замещение галогена на аминогруппу. Реакция протекает из синглетного возбужденного состояния. Растворы хлорнафталена с концентрацией $2 \div 5 \times 10^{-3}$ М в присутствии DEA облучают светом ртутной лампы длиной волны 313 нм. Перед облучением измеряют спектры флуоресценции растворов. Определяют квантовый выход реакции при различных концентрациях диэтиламина: 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 М.

Определить электронно-возбужденное состояние хлорнафталина, в котором протекает реакция замещения хлора аминогруппой в 1-хлорнафталине, и константу скорости реакции. Время жизни возбужденного синглетного состояния 1-хлорнафталина равно 3.4 нс.

Из зависимости обратной величины квантового выхода реакции от обратной величины концентрации диэтиламина находят значения Φ_{∞} и α_R для реакции фотозамещения. Из данных по тушению флуоресценции хлорнафталина диэтиламином определяют константу Штерна-Фольмера α_Q . Сравнение α_R и α_Q свидетельствует о том, что реакция фотозамещения протекает в синглетном возбужденном состоянии. Из полученных величин Φ_{∞} и α_Q или α_R находят k_R (см. гл. III.)

Ответ: $k_R = (1.4 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

9. Температурная зависимость времени жизни триплетного состояния дифениламина. Исследование методами ЭПР и импульсного фотоллиза.

Измерение температурной зависимости времени жизни триплетного состояния дифениламина проводят в вакуумированных замороженных при 77 К растворах дифениламина в этиловом спирте с концентрацией 10^{-2} М, помещенных в тонкостенные кварцевые ампулы диаметром ≈ 3 мм. Образцы объемом 0.15 мл облучают светом ртутной лампы высокого давления ДРШ, снабженной фильтром УФС-2, в кварцевом дьюаре непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Первоначально при действии света регистрируется сигнал, принадлежащий переходу $\Delta m_s = 2$ в спектре триплетных молекул дифениламина. Затем устанавливается величина магнитного поля, соответствующего этому переходу, и при прекращении действия света измеряется кинетика «темновой» гибели триплетных молекул дифениламина. Обработка кинетики, отвечающей закону первого порядка, позволяет определить время жизни триплетных молекул. Проведя измерения методом ЭПР при 77 К (жидкий азот), 90 К (жидкий кислород), 112 К

(жидкий метан), а также используя метод импульсного фотолиза (импульсное облучение вакуумированной кюветы с раствором дифениламина 10^{-3} М в этиловом спирте проводят фильтрованным (фильтр УФС-2) светом) определяют зависимость времени жизни триплетного состояния молекулы дифениламина от температуры. При использовании метода импульсного фотолиза измеряется кинетика гибели триплетного состояния дифениламина при $\lambda = 530$ нм и рассчитывается время жизни триплетного состояния.

Литература

1. В.Л. Иванов, В.Б. Иванов, М.Г. Кузьмин. // Журнал органической химии. 1972, Т.8, № 6, С.1248-1250.
2. М.Г. Кузьмин, Л.Н.Гусева. // Химия высоких энергий, 1970, Т.4, № 1, С.24-27.
3. О.М. Соловейчик, В.Л. Иванов. // Журнал органической химии. 1974, Т.10, № 10, С.2404-2407.
4. М.В. Козьменко, М.Г. Кузьмин, Л. Альдер, Д. Глойна, Г.-Г. Хеннинг. // Вестник Московского университета, Серия 2, Химия, 1979, Т.20, № 4, 349-354.
5. М.Я. Мельников, Н.В.Фок. // Химия высоких энергий, 1976, Т.10, № 3, С.284-286.
6. И.А. Леенсон, Г.Б.Сергеев. // Доклады АН СССР. 1972, Т.205, № 1, С.121-124.
7. В.Л. Иванов, С.Ю. Ляшкевич. // Химия высоких энергий. 1997, Т.31, № 1, С.33-36.
8. V.L. Ivanov, J. Aurich, L. Eggert, M.G. Kuzmin.// J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry, 1989, V.50, No 2, P.275-281.
9. О.М. Соловейчик, Т.М. Григорьева, В.Л. Иванов. // Журнал органической химии. // 1976, Т.12, № 10, С.2200-2204.

Учебное издание

Мельников Михаил Яковлевич

Иванов Владимир Леонидович

Экспериментальные методы химической кинетики

Фотохимия

Учебное пособие для студентов химических факультетов университетов

Подписано в печать 17.02.04. Формат 60x90/16.

Бумага офс. № 1. Печать Ризо.

Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 6,0. Тираж 130 экз.

Заказ № 14

Ордена «Знак Почета» Издательство Московского университета.

125009, Москва, ул. Б.Никитская, 5/7.

Отдел оперативной печати и информации химического факультета МГУ.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3.