

МЕТОД ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА

В.Л. ИВАНОВ

Оглавление

	стр
1. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	2
1.1. Ламповый импульсный фотолиз	2
1.2. Наносекундный импульсный фотолиз	4
1.3. Заключение	5
2. ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И СОСТОЯНИЙ	6
2.1. Триpletные молекулы	6
2.2. Свободные радикалы	18
2.3. Координационные соединения	21
2.4. Карбониевые ионы	23
2.5. Фотохромные процессы	24
3. КИНЕТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	26
4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	29
5. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	31

1. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Метод импульсного фотолиза впервые был предложен Дж. Портером в конце 40-х годов прошлого столетия для изучения фотохимических реакций. Метод основан на создании за короткий промежуток времени с помощью импульса света неравновесных условий в реакционной системе. Возможности этого метода, с помощью которого можно регистрировать образование короткоживущих возбужденных состояний молекул, радикалов, ион-радикалов, ионов, комплексов и других нестабильных частиц были высоко оценены и Дж. Портер получил Нобелевскую премию в 1967 году. В настоящее время импульсный фотолиз является одним из основных методов изучения быстрых и сверхбыстрых фотохимических и фотофизических процессов. Он используется для исследований реакций в газовой фазе, в молекулярных пучках, в растворах, в замороженных средах и твердых телах. За время развития метода импульсного фотолиза его временное разрешение улучшено на несколько порядков (от миллисекунд до фемтосекунд).

1.1. Ламповый импульсный фотолиз

С момента возникновения метод импульсного фотолиза существует в двух вариантах. Первый – кинетическая фотометрия с регистрацией кинетики промежуточного поглощения на одной из длин волн, второй – импульсная спектроскопия с регистрацией спектра промежуточного поглощения в определенный момент времени. Полная спектральная и кинетическая информация о промежуточном поглощении в первом варианте получается за счет измерения кинетики промежуточного поглощения на разных длинах волн. Во втором варианте информация содержится в наборе спектров промежуточного поглощения с разной временной задержкой между возбуждающим и регистрирующим световыми импульсами. Принципиальная схема установки импульсного фотолиза приведена на рис.1.

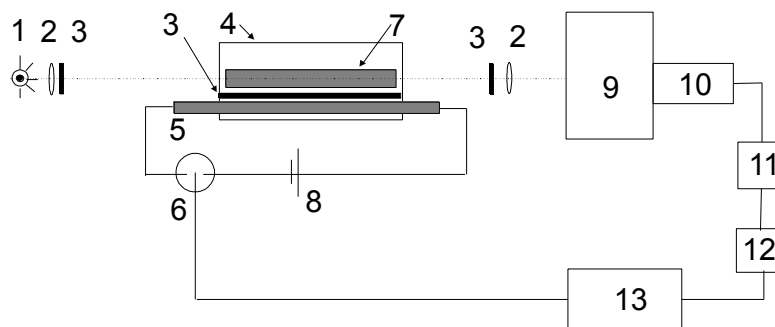


Рис.1. Принципиальная схема установки лампового импульсного фотолиза: 1 – спектроскопическая лампа, 2 – линза, 3 – фильтр, 4 – кюветное отделение, 5 – фотолитическая лампа, 6 – управляемый разрядник, 7 – кювета с образцом, 8 – высоковольтный конденсатор, 9 – монохроматор, 10 – фотоумножитель (ФЭУ), 11 – усилитель, 12 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП), 13 – компьютер.

В качестве импульсных фотолитических ламп обычно используются трубчатые импульсные ксеноновые лампы, имеющие электрическую мощность до нескольких килоджоулей. Световая отдача этих ламп составляет 5-20% от электрической мощности, а время вспышки колеблется от 10^{-6} до 10^{-3} с. Иногда для увеличения интенсивности излучения в ультрафиолетовой области к ксенону добавляют другие газы, например водород или пары ртути.

Мощный световой поток, попадающий на образец, рассеивается стенками кюветы и мельчайшими пылинками, присутствующими в растворе. Обычно используются следующие приемы для уменьшения влияния рассеянного света, попадающего на ФЭУ: 1) применение спектральных ламп с высокой световой интенсивностью позволяет уменьшить щель монохроматора и тем самым снизить интенсивность рассеянного света; 2) рассеянный свет не является направленным, и поэтому его интенсивность уменьшается с квадратом расстояния от кюветного отделения до монохроматора, то есть чем дальше находится образец от монохроматора, тем меньше сказывается фон рассеянного света; 3) снижение интенсивности рассеянного света, попадающего на монохроматор, достигается тщательной фокусировкой спектрального источника света и его диафрагмированием перед фокусирующими линзами, находящимися между кюветой и монохроматором; 4) использование светофильтров для снижения интенсивности неактивного рассеянного света. Поскольку большинство органических ароматических соединений поглощает в ближней ультрафиолетовой области, а промежуточные продукты (ионы, радикалы, ион-радикалы и триплетные молекулы), как правило, поглощают в видимой области спектра, наиболее широко используемыми светофильтрами являются следующие: УФС-1, УФС-2 и УФС-6. При использовании кюветы с рубашкой возможно применение жидкостного фильтра.

Применение светофильтров не ограничивается только снижением интенсивности рассеянного света. Очень часто нежелательно поглощение образцом короткого ультрафиолетового излучения, приводящего к побочным фотохимическим

реакциям. В качестве спектральных источников света используются, как правило, лампы с широким спектром излучения. Например, ксеноновые газоразрядные лампы, ксеноново-ртутные лампы, излучающие в видимой и ультрафиолетовой областях; лампы накаливания, излучающие в видимой области, и лампы накаливания с добавками галогенов, излучающие в видимой и ближней ультрафиолетовой областях. Современные ксеноновые лампы (ДКСШ-75, ДКСШ-120), имеющие малый зазор между электродами и большую стабильность дуги, наиболее часто используются в качестве спектральных ламп в импульсных установках. Однако, если требуется иметь высокую стабильность по интенсивности света в течение длительного времени, необходимо использовать галогенные лампы (КГМ-75, КГМ-100), имеющие большую яркость и срок службы по сравнению с обычными лампами накаливания. Кроме того, небольшие размеры нити накаливания позволяют легко фокусировать свет на щель монохроматора.

1.2. Наносекундный импульсный фотолиз.

Изучение промежуточных частиц в наносекундном временном диапазоне проводится на установках импульсного фотолиза с применением различных типов лазеров. В первых установках использовали рубиновый лазер с излучением на 694 нм и длительностью импульса 30 нс. Позднее более популярным стал лазер на иттрий-алюминиевом гранате, легированном неодимом, (Nd:YAG – лазер) с основной гармоникой на 1064 нм. Усилители на неодимовом стекле и нелинейные кристаллы позволяют получать импульсы второй (532 нм), третьей (355 нм) и четвертой (266 нм) гармоник с длительностью 10 - 15 нс и энергией 20 - 100 мДж.

Газоразрядные лазеры позволяют получать световые импульсы в УФ области спектра без применения кристаллов – удвоителей частоты. Самым простым вариантом такого типа лазера является азотный лазер с длительностью импульса 7 нс на длине волны 337 нм. Перестраиваемые лазеры на красителях с накачкой от неодимового лазера позволяют получать импульсы длительностью 1 - 2 нс с энергией около 1 - 10 мДж при частоте повторения 10 Гц. Эксимерные лазеры дают возможность использовать импульсы с длительностью 7 – 15 нс с энергией 10 - 100 мДж. Особенно популярным является эксимерный лазер на XeCl с длиной волны излучения 308 нм. Это излучение уже поглощает большое количество молекул, однако оно еще не вызывает интенсивную люминесценцию кварцевой оптики. Принципиальная схема установки

лазерного импульсного фотолиза, работающего в наносекундной области, представлена на рис.2.

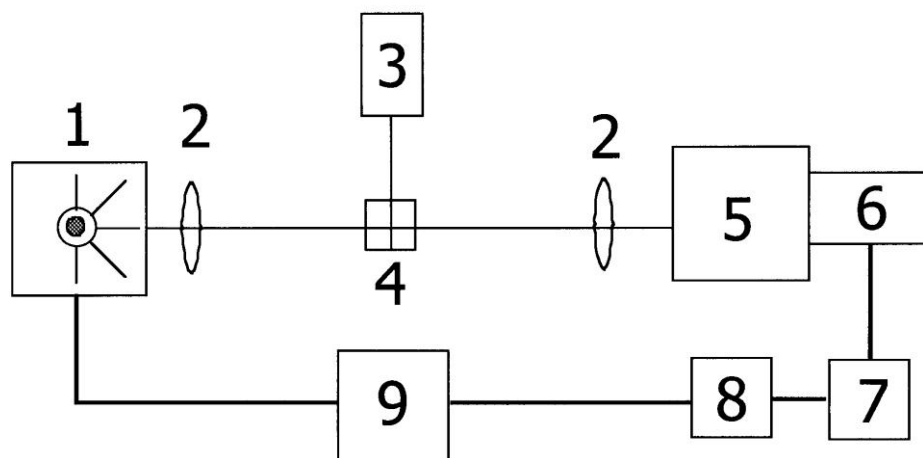


Рис. 2. Принципиальная схема установки лазерного импульсного фотолиза.

1 – зондирующая лампа, 2 – линза, 3 – лазер, 4 – кювета с образцом, 5 – монохроматор, 6 – фотоумножитель, 7 – усилитель, 8 – АЦП, 9 – компьютер.

В качестве источника зондирующего света в наносекундном лазерном импульсном фотолизе используются ксеноновые лампы (ДКСШ-120, ДКСШ-150) с дополнительным импульсом, имеющим плоскую вершину. Для увеличения интенсивности света через лампу, горящую в нормальном режиме, пропускается импульс тока 100 – 200 А с длительностью около 1 мс. В видимой области спектра во время импульса происходит увеличение интенсивности примерно в 10 - 20 раз, в УФ области в 50 - 100 раз из-за увеличения температуры дуги и смещения максимума излучения в фиолетовую часть спектра. Для регистрации сигналов с ФЭУ используются цифровые осциллографы с встроенными АЦП.

1.3. Заключение.

Можно показать, что любая установка импульсного фотолиза может быть охарактеризована произведением $(\varepsilon \times \varphi)_{\min}$, где ε – коэффициент экстинкции промежуточной частицы, φ – квантовый выход ее образования. Минимальная регистрируемая величина $\varepsilon \times \varphi$ определяется энергией фотолизующего светового импульса, длиной кюветы, областью регистрации, напряжением на ФЭУ, которое определяет уровень шумов, и так далее. Для установок лампового импульсного фотолиза характерна величина $(\varepsilon \times \varphi)_{\min} \approx 10^{-2}$, тогда как для лазерного импульсного

фотолиза этот параметр на 2-3 порядка больше. Несмотря на невысокое временное разрешение установки лампового импульсного фотолиза продолжают представлять интерес, так как за счет большой энергии светового фотолизующего импульса и длины кюветы имеют большую чувствительность.

Метод импульсного фотолиза находит широкое применение для изучения промежуточных частиц и возбужденных состояний в органической и неорганической химии, в биологии, при исследовании фотохромных превращений, фотополимеризации, процессов, происходящих при фотосинтезе и зрении. Наносекундный лазерный импульсный фотолиз в настоящее время имеет хорошую чувствительность, развитые системы цифровой регистрации и обработки кинетической и спектральной информации.

Многие фотохимические и фотофизические процессы протекают значительно быстрее времени 1 – 10 нс, являющегося временным разрешением наносекундного лазерного импульсного фотолиза. Для исследования подобных процессов необходимо использовать лазеры с пико- и фемтосекундными световыми импульсами.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И СОСТОЯНИЙ.

2.1. Триплетные молекулы.

Энергетические состояния молекулы удобно представить в виде схемы уровней энергии (рис.3). Такая схема носит название диаграммы Яблонского. Каждый электронный уровень расщепляется на серию колебательных уровней, которые в свою очередь расщепляются на серию вращательных уровней (на рисунке не показаны). В конденсированной фазе релаксация электронной и колебательной энергий возбужденных состояний является быстрым по сравнению с излучением процессом. Поэтому излучательные переходы (поглощение и испускание света) осуществляются с нулевых колебательных уровней самых нижних электронных состояний.

Известно, что триплетные молекулы ароматических соединений имеют время жизни в растворах при комнатной температуре от 10^{-7} до 10^{-2} с. Эта временная область удобна для изучения поведения триплетных молекул, как ламповым, так и лазерным наносекундным импульсным фотолизом. На примере исследования триплетных молекул могут быть продемонстрированы основные особенности применения метода импульсного фотолиза, а также измерение характеристик короткоживущих продуктов.

Поскольку при импульсном фотолизе достигается значительная концентрация триплетных молекул, они могут изучаться при помощи абсорбционной спектроскопии.

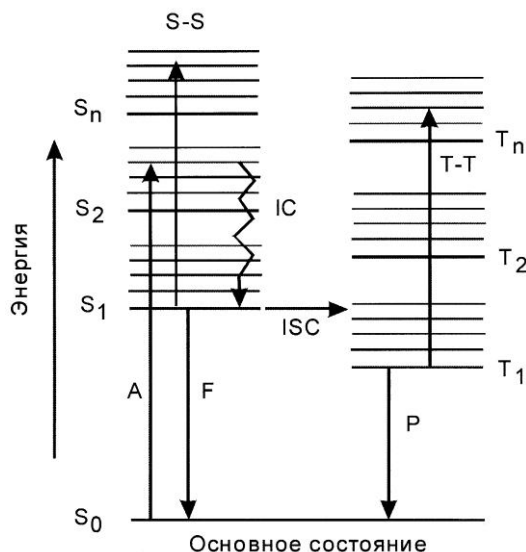


Рис.3. Схема энергетических уровней в органических молекулах и триплет-триплетное поглощение: поглощение света (A), внутренняя конверсия (IC), испускание флуоресценции (F), интеркомбинационная конверсия из синглетновозбужденного состояния в триплетное (ISC), испускание фосфоресценции (P), триплет-триплетное поглощение (T-T).

Метод импульсного фотолиза позволяет непосредственно следить за кинетикой гибели триплетных молекул в растворе при обычных температурах. Поглощение света происходит за счет электронных переходов между триплетными состояниями (рис.3). В настоящее время получены спектры триплет-триплетного поглощения для многих органических соединений в твердой, жидкой и газовой фазах. Спектры триплет-триплетного поглощения являются, как правило, диффузными и малоинтересны для структурного анализа; они в основном служат средством для идентификации и количественной оценки концентрации триплетных молекул.

Определение коэффициентов экстинкции.

1. *Метод опустошения основного синглетного состояния (Depletion метод).* При переходе молекул в триплетное состояние их концентрация в основном синглетном состоянии уменьшается на величину, которая может быть определена по уменьшению интенсивности спектра синглет-синглетного поглощения. Этот способ определения ϵ удобен, если спектры синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения не

перекрываются. Степень уменьшения полосы поглощения под действием импульсного освещения является мерой концентрации триплетных молекул. Коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon_T^{\lambda_2} = \varepsilon_0^{\lambda_1} \Delta D_T^{\lambda_2} / \Delta D_0^{\lambda_1}$$

где $\varepsilon_0^{\lambda_1}$ - коэффициент экстинкции синглетного поглощения на длине волны λ_1 ; $\Delta D_0^{\lambda_1}$ - уменьшение оптической плотности синглетного поглощения на длине волны λ_1 ; $\Delta D_T^{\lambda_2}$ - оптическая плотность триплет-триплетного поглощения на длине волны λ_2 .

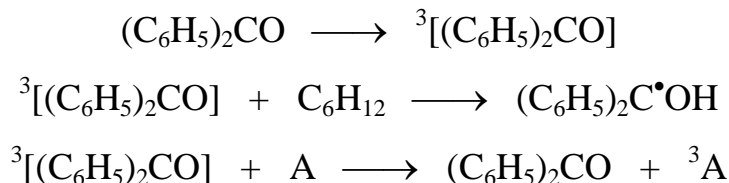
2. *Метод дозовой характеристики.* При больших временах жизни триплетных молекул, особенно, если спектры синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения перекрываются, можно использовать метод определения ε_T по зависимости оптической плотности триплет-триплетного поглощения ΔD от мощности фотолитической вспышки. При увеличении мощности вспышки (интенсивности света) оптическая плотность триплет-триплетного поглощения будет увеличиваться до тех пор, пока все молекулы не перейдут в триплетное состояние. Это связано с тем, что за время вспышки одна и та же молекула может несколько раз поглотить свет. При этом

$\varepsilon_T = \frac{D_{\max}}{c_0 l}$, где c_0 - начальная концентрация вещества; l - длина кюветы.

3. *Метод триплет-триплетной аннигиляции.* Коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения может быть оценен из кинетики дезактивации триплетных молекул. При большой концентрации триплетных молекул наблюдается взаимодействие между ними (триплет-триплетная аннигиляция). Из кинетики гибели триплетных молекул, происходящей по кинетическому закону второго порядка, определяют относительную константу триплет-триплетной аннигиляции $k_{\text{отн}} = 2k/\varepsilon_T$. Поскольку константа k при этом близка к значению диффузионной константы k_d , определяемой выражением $k_d = 8RT/3000\eta$, где η - вязкость среды, то $\varepsilon_T = 16RT/3000\eta k_{\text{отн}}$.

4. *Метод триплет-триплетного переноса энергии.* Рассмотрим пример с использованием в качестве донора триплетной энергии бензофенона. При облучении бензофенона в углеводородном растворителе (например, циклогексане) образуются триплетные молекулы бензофенона (D_T), которые отрывают атомы водорода от растворителя (S) и образуют кетильный радикал R^\bullet . Введение акцепторов энергии, у

которых энергия триплетного уровня ниже энергии триплетного уровня бензофенона, приводит к уменьшению поглощения кетильных радикалов. При этом появляется триплет-триплетное поглощение молекул акцептора (A_T), обусловленное переносом энергии с триплетного уровня бензофенона на триплетный уровень акцептора (A):



В присутствии акцептора триплетной энергии выполняется следующее равенство:

$$\frac{D_{A_T}}{\epsilon_T^A} + \frac{D_{R^{\bullet}}}{\epsilon_{R^{\bullet}}} = \frac{D_{R^{\bullet}}^0}{\epsilon_{R^{\bullet}}}$$

где D_{A_T} - оптическая плотность триплет-триплетного поглощения молекул акцептора; $D_{R^{\bullet}}^0$ и $D_{R^{\bullet}}$ - оптические плотности поглощения кетильных радикалов в отсутствие и в присутствии акцептора триплетной энергии соответственно; $\epsilon_{R^{\bullet}}$, ϵ_T^A - коэффициенты поглощения кетильных радикалов и триплетных молекул акцептора. Коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения молекул акцептора будет равен:

$$\epsilon_T^A = \frac{D_T^A \epsilon_{R^{\bullet}}}{D_{R^{\bullet}}^0 - D_{R^{\bullet}}}$$

Определение квантовых выходов.

Квантовый выход является одним из фундаментальных параметров фотохимических реакций, демонстрирующим относительный вклад канала фотопревращения в суммарный процесс исчезновения возбужденного состояния молекулы. Измерение квантового выхода в импульсном фотолизе осложняется коротким временем жизни промежуточных частиц. Ниже представлены методы определения квантового выхода в этих случаях.

Квантовый выход промежуточной частицы может быть легко измерен, если она имеет полосу поглощения в доступной спектральной области, известен ее коэффициент поглощения и измерена интенсивность светового импульса. В виду монохроматичности лазерного излучения доля поглощенного света в этом случае достаточно точно определяется оптической плотностью раствора на длине волны излучения лазера.

Для лампового импульсного фотолиза измерение интенсивности светового импульса провести значительно сложнее. В этом случае можно использовать раствор соединения, для которого известен квантовый выход, однако всегда остается вопрос о правильном определении доли поглощенного света из-за широкого спектрального состава возбуждающей вспышки света.

1. *Актинометрический метод.* Если известен молярный коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения, то квантовый выход образования триплетных молекул Φ_T может быть определен из отношения концентрации триплетных молекул к концентрации синглетно-возбужденных молекул (или к интенсивности поглощенного света в эйнштейнах/л): $\Phi_T = [^3A]/[^1A]$. Концентрация триплетных молекул равна: $[^3A] = \Delta D / (\epsilon_T - \epsilon_0)l$, где ΔD – изменение оптической плотности раствора на длине волны поглощения триплетных молекул при импульсном облучении, ϵ_T , ϵ_0 – коэффициенты поглощения триплетных и синглетных молекул соответственно.

Концентрация возбужденных синглетных молекул равна: $[^1A^*] = I_a = \gamma[A_0]$, где γ – доля исходных молекул $[A_0]$, поглотивших свет I_a . Отсюда квантовый выход триплетных молекул равен:

$$\Phi_T = \frac{\Delta D}{(\epsilon_T - \epsilon_0)\gamma[A_0]l} = \frac{\Delta D}{(\epsilon_T - \epsilon_0)I_a}.$$

Точность определения Φ_T этим методом составляет 20-30% и в основном зависит от точности определения величины γ , или интенсивности поглощенного света.

2. *Метод дозовой характеристики.* Данный метод позволяет находить квантовый выход триплетных молекул при использовании стандарта с известным квантовым выходом образования триплетных молекул. Для этого строится зависимость оптической плотности поглощения триплетных молекул от интенсивности импульсного света для стандарта (ΔD^a) и изучаемого соединения (ΔD^x). Такие зависимости называются дозовыми характеристиками (рис.4). Квантовые выходы триплетных молекул для стандарта Φ_T^a и исследуемого вещества Φ_T^x соответственно равны:

$$\Phi_T^a = \frac{\Delta D^a}{(\epsilon_T - \epsilon_0)_a I_a^a}, \quad \Phi_T^x = \frac{\Delta D^x}{(\epsilon_T - \epsilon_0)_x I_a^x},$$

где I_a^a , I_a^x – дозы поглощенного света исследуемым веществом и стандартом соответственно.

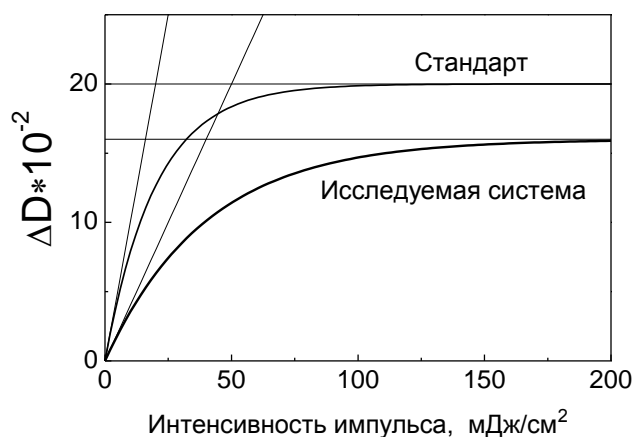


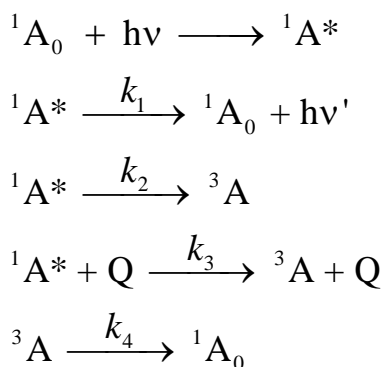
Рис.4. Дозовые характеристики стандарта (1) и исследуемого вещества (2).

Квантовый выход триплетных молекул исследуемого вещества равен:

$$\Phi_T^x = \Phi_T^a \cdot \frac{\Delta D^x}{\Delta D^a} \cdot \frac{(\varepsilon_T - \varepsilon_0)_a}{(\varepsilon_T - \varepsilon_0)_x} \cdot \frac{I_a^a}{I_a^x}$$

3. *Триплет-триплетный перенос энергии.* Триплет-триплетный перенос энергии может быть использован для определения квантового выхода триплетных молекул. В этом случае используются один акцептор энергии и два донора, один из которых является стандартом с известным квантовым выходом триплетного состояния. Проводят измерение поглощения триплетных молекул акцептора A_T при возбуждении разных доноров.

4. *Использование эффекта тяжелого атома.* Тушение флуоресценции органических молекул соединениями, содержащими тяжелые атомы, приводит к образованию молекул в триплетном состоянии. В присутствии соединений, содержащих тяжелые атомы, в системе могут протекать следующие процессы:



При условии стационарности получается следующее уравнение (уравнение Штерна-Фольмера) для зависимости отношения квантовых выходов флуоресценции молекул А в отсутствие (Φ^0) и в присутствии (Φ) тушителя Q от его концентрации:

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + k_3 \tau_0 [Q]$$

где τ_0 - время жизни возбужденной синглетной молекулы в отсутствие тушителя. Выражение для отношения оптических плотностей триплет-триплетного поглощения в присутствии (D_T) и в отсутствие (D_T^0) тушителя имеет следующий вид:

$$\frac{D_T}{D_T^0} = \frac{1 + (k_3 / k_2)[Q]}{1 + k_3 \tau_0 [Q]}.$$

Исключив из вышеприведенных уравнений концентрацию тушителя, получим:

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = \Phi_T^0 \cdot \left(\frac{D_T \Phi^0}{D_T^0 \Phi} - 1 \right) + 1,$$

где Φ_T^0 - эффективность образования триплетных молекул в отсутствие тушителя; $\Phi_T^0 = k_2 \cdot \tau_0$. Таким образом, отношение интенсивностей флуоресценции I^0/I , равное отношению квантовых выходов флуоресценции Φ^0/Φ , линейно зависит от величины $(D_T I^0 / D_T^0 I) - 1$.

При большой концентрации тушителя все синглетно-возбужденные молекулы переходят в триплетное состояние и квантовый выход триплетов изучаемого соединения можно определить из двух измерений оптической плотности триплет-триплетного поглощения в отсутствие (D_T^0) и в присутствии большого количества тушителя (D_T^{\max}): $\Phi_T^0 = D_T^0 / D_T^{\max}$.

Тушение триплетных молекул.

К процессам тушения триплетных молекул относятся реакции триплетных молекул различными реагентами, в том числе и примесями, содержащимися в растворителях. Одним из основных процессов гибели триплетных молекул является триплет-триплетная аннигиляция, то есть взаимодействие двух триплетных молекул между собой. Частично этот процесс связан с переводом одной из триплетных молекул в синглетно-возбужденное, а второй - в основное состояние. Константа скорости триплет-триплетной аннигиляции является диффузионной и составляет $10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$

для обычных невязких растворителей. Энергия активации триплет-триплетной аннигиляции совпадает с энергией активации диффузии. Таким образом, лимитирующей стадией триплет-триплетной аннигиляции является диффузия триплетных молекул.

При импульсном фотолизе иногда наблюдается взаимодействие триплетных молекул с синглетными невозбужденными молекулами (самотушение). При этом время жизни триплетных молекул уменьшается с увеличением концентрации облучаемого вещества. Константа скорости такого процесса имеет порядок $10^7 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Следует отметить, что тушение триплетных молекул происходит при гораздо меньших концентрациях тушителей, чем при тушении флуоресценции. Это обусловлено большими временами жизни триплетных молекул по сравнению с синглетно-возбужденными молекулами. Времена жизни триплетных молекул находятся в микро- и в миллисекундном диапазонах. В обоих случаях величина тушения возбужденных состояний определяется уравнением Штерна-Фольмера, тушение триплетных молекул определяется уравнением:

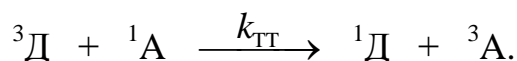
$$\frac{[T_0]}{[T]} = 1 + k_q \tau_0 [Q],$$

где $[T_0]$ и $[T]$ – концентрация триплетных молекул в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно; k_q – константа скорости тушения; τ_0 – время жизни триплетного состояния в отсутствие тушителя.

Триплетные молекулы интенсивно тушатся кислородом, ионами переходных металлов, тяжелыми атомами, акцепторами и донорами электрона. При рассмотрении тушения триплетных молекул следует различать статическое и динамическое тушение. При статическом тушении триплетных состояний наблюдается уменьшение концентрации триплетных молекул без изменения их времени жизни. Явление статического тушения связано с образованием комплекса между возбужденной молекулой и тушителем. Динамическое тушение триплетных молекул обусловлено взаимодействием триплетной молекулы с тушителем при соударении. При динамическом тушении происходит уменьшение времени жизни триплетных молекул. Кислород тушит триплетные молекулы с диффузионной константой скорости. Следует отметить, что тушение триплетных молекул кислородом может быть как физическим, так и протекать по механизму переноса электрона с образованием ион-радикалов. При тушении триплетных молекул красителей часто образуется синглетный кислород.

При тушении триплетных молекул соединениями, содержащими тяжелые атомы, различают два эффекта тяжелых атомов: внутренний (тяжелый атом, например атом галогена, находится в возбужденной молекуле) и внешний (тяжелый атом находится в соединении, добавленном в растворитель). Внутренний эффект тяжелого атома проявляется, например, в дезактивации триплетных молекул антрацена и его производных. При переходе от антрацена к 9,10-дихлорантрацену и 9,10-дибромантрацену увеличивается константа скорости дезактивации триплетных молекул от 110 до $2.3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Внешний эффект тушения триплетных молекул проявляется в заметной степени только при больших концентрациях тушителей и сильно зависит от донорно-акцепторных свойств как триплетной молекулы так и тушителя.

К тушению триплетных молекул можно отнести триплет-триплетный перенос энергии, который наблюдается, если в системе находится акцептор триплетной энергии. Перенос энергии между триплетной молекулой $^3\text{Д}$ и невозбужденной синглетной молекулой $^1\text{А}$ с переводом ее в триплетное состояние $^3\text{А}$ происходит при столкновении и сопровождается сохранением суммарного спина системы:



Кислотно-основное равновесие триплетных молекул.

Импульсный фотолиз успешно применяется для изучения кислотно-основных равновесий короткоживущих продуктов. Прямое измерение pK триплетных молекул в растворе было впервые проведено с помощью импульсного фотолиза. Кислотно-основные свойства триплетных органических молекул определяются величиной их сродства к протону. Константа основности триплетных молекул (pK_{T}) может быть определена по кривой «титрования» так же легко, как и в основном состоянии, причем «индикатором» является молекула в своем триплетном состоянии. Типичная кривая зависимости концентрации триплетных молекул от рН среды приведена на рис.5 для 9-азафенантрена. Триплет-триплетное поглощение непротонированной формы 9-азафенантрена наблюдается при 515 нм. Можно показать, что зависимость величины $(D-D_{\text{А}})/(D_{\text{м}}-D_{\text{А}})$ от рН является кривой титрования для триплетных молекул. Здесь D – оптическая плотность Т-Т поглощения; $D_{\text{м}}$ – максимальная оптическая плотность Т-Т поглощения при максимальной величине значения рН, когда поглощает только

непротонированная форма; D_A - максимальная оптическая плотность Т-Т поглощения протонированной формы при малых значениях рН.

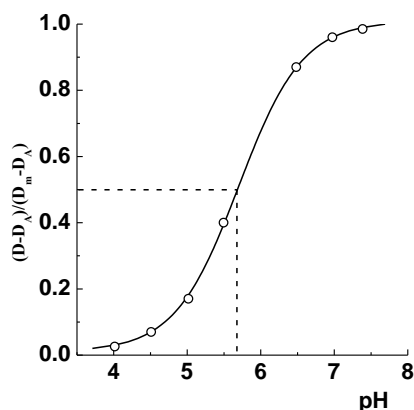


Рис.5. Зависимость относительной оптической плотности триплет-триплетного поглощения 9-азафенантрена от рН среды.

Следует отметить, что основность ароматических соединений в триплетном состоянии не сильно отличается от основности молекул в основном состоянии в противоположность молекулам, находящимся в синглетно-возбужденном состоянии. Для примера в табл.1 приведены значения pK в основном и в возбужденных состояниях для ряда ароматических молекул.

Таблица 1

Константы основности некоторых ароматических соединений (pK) для основного (S_0), первого синглетно-возбужденного ($^1S^*$) и триплетного (T_0) состояний

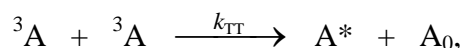
Соединение	pK_0	pK_S	pK_T^*
2-Нафтол	9.49	2.81	8.1
9-Оксифлуорен	14.6	-	13.5
2-Нафтиламин H^+	4.1	-2	3.3
N,N-Диметиланилин H^+	4.9	-	2.7
2-Аминоантрацен H^+	3.4	-4.4	3.3
1-Нафтойная кислота	3.7	7.7	3.8
2-Нафтойная кислота	4.2	6.6	4.0
1-Антраценкарбоновая кислота	3.7	6.9	5.6
Хинолин H^+	4.9	5	6.0
Акридин H^+	5.5	10.6	5.6
1-Азафенантрен H^+	5.2	11.5	7.0
9-Азафенантрен H^+	4.6	9.6	5.7

*) определены методом импульсного фотолиза.

Замедленная флуоресценция.

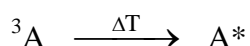
Метод импульсного фотолиза может быть использован для изучения флуоресценции (интенсивности, тушения флуоресценции). При помощи импульсного фотолиза удобно исследовать замедленную флуоресценцию. Для измерения флуоресценции в установке импульсного фотолиза в самом простом варианте исключается зондирующий свет. Если для измерения флуоресценции использовать дополнительную отражающую полупрозрачную пластинку, расположенную на пути зондирующего луча, то в одном эксперименте одновременно можно измерять оптическую плотность поглощения короткоживущих продуктов, например триплет-триплетное поглощение, и интенсивность флуоресценции. Замедленная флуоресценция, генерируемая триплетными молекулами бывает двух типов: аннигиляционной – Р-типа и активационной Е-типа.

Аннигиляционная замедленная флуоресценция. Замедленную флуоресценцию, возникающую при триплет-триплетной аннигиляции, называют замедленной флуоресценцией Р-типа:



где k_{TT} константа триплет-триплетной аннигиляции. При этом время жизни замедленной флуоресценции равно половине времени жизни триплетных молекул.

Активационная замедленная флуоресценция. Активационная замедленная флуоресценция, называемая замедленной флуоресценцией Е-типа, возникает при термической активации триплетных молекул.



В этом случае время жизни замедленной флуоресценции равно времени жизни триплетных молекул.

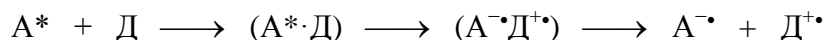
Реакции переноса электрона.

При возбуждении молекул их потенциал ионизации уменьшается, а сродство к электрону возрастает на величину энергии возбуждения. В связи с этим реакции переноса электрона при возбуждении молекул становятся более предпочтительными по сравнению с основным состоянием. При этом энергия Гиббса переноса электрона выражается через разность редокс-потенциалов возбужденной молекулы и тушителя:

$$\Delta G^0 = E^0(D^*/D^+) - E^0(A^-/A) - E^*(D) - c,$$

где $E^*(D)$ - энергия возбуждения донора, c – кулоновский член.

Общую схему реакции переноса электрона можно представить следующим образом:



В результате изоэнергетического переноса электрона в комплексе столкновения образуется ион-радикальная пара $A^{\cdot-} D^{+\cdot}$. В малополярных растворителях часто наблюдается образование возбужденных комплексов переноса заряда – эксиплексов. В полярных растворителях, где сольватация понижает энергию эксиплекса, их образование становится необратимым процессом, приводя к ион-радикальным парам и свободным ион-радикалам. Триплетные эксиплексы были обнаружены в малополярных растворителях (бензол, толуол) при взаимодействии хинонов (хлоранил, duroхинон, дурол и др.) в их триплетном состоянии с донорами электрона, в качестве которых использовались производные ароматических молекул и амины.

Образование триплетных эксиплексов было обнаружено в полярном растворителе - ацетонитриле при возбуждении катионов акридина, азафенантрена в присутствии доноров электрона (дифенила, нафталина, нафтола). Такие эксиплексы образуются в результате реакции переноса электрона с донора на возбужденные катионы гетероароматических соединений. Спектры поглощения наблюдаемых триплетных эксиплексов являются суммой спектров свободных радикалов акцептора и катион-радикалов донора (рис.6). Прочность данных триплетных эксиплексов в основном определяется не кулоновским, а обменным взаимодействием, поскольку они наблюдаются в полярной среде.

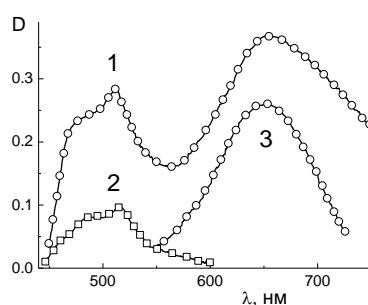
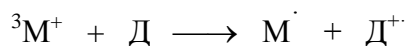


Рис.6. Спектры поглощения комплекса (триплетного эксиплекса) 9-фенилакридиниевого С-радикала с катион-радикалом дифенила (1), свободного 9-фенилакридиниевого С-радикала (2) и свободного катион-радикала дифенила (3)

При импульсном фотолизе катиона акридинового оранжевого, метиленового голубого, тионина в присутствии донора электрона образуются соответствующие

восстановленные формы красителей и катион-радикалы доноров. В качестве доноров электрона обычно используются амины (тетраметил-*n*-фенилендиамин, трифениламин, анилины), ароматические углеводороды (метоксибензолы, карбазол, нафтол), тиомочевина и др. Доноры электрона, как правило, взаимодействуют с триплетными молекулами красителей:



При этом константы скорости тушения триплетных молекул красителей k_q^T донорами электрона зависят от потенциалов полуволн окисления доноров $E_{1/2}(D/D^+)$. При малых значениях потенциалов окисления доноров k_q^T является диффузионной. На рис.7 приведена типичная зависимость $\lg k_q^T$ от потенциалов окисления доноров при тушении триплетных молекул тионина донорами электрона.

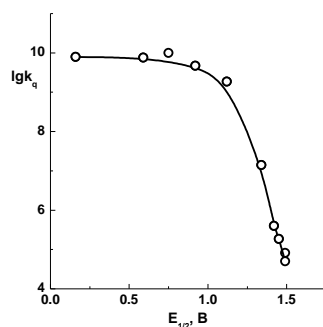
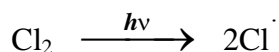
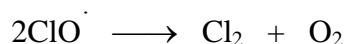
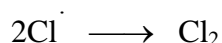
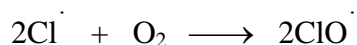


Рис.7. Зависимость констант скорости тушения триплетных молекул тионина от потенциалов окисления доноров.

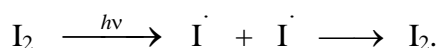
2.2. Свободные радикалы.

Возможности импульсного фотолиза при исследовании короткоживущих продуктов делают этот метод незаменимым при изучении реакций свободных радикалов в различных фотохимических реакциях в растворе и газовой фазе. Методом импульсного фотолиза были зарегистрированы спектры простых (одно-, двух-, трехатомных) радикалов и изучена кинетика их превращений. Так, при импульсном фотолизе смеси кислорода и хлора наблюдается поглощение радикала ClO^{\cdot} , который затем превращается в исходные соединения. При облучении смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ протекают следующие реакции (константа скорости рекомбинации радикалов ClO^{\cdot} равна $8.6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$):





Таким образом, система $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ за несколько миллисекунд после облучения светом возвращается в исходное состояние и только при помощи метода импульсного фотолиза можно непосредственно наблюдать образование короткоживущих радикалов и исследовать их превращения. Другим примером наблюдения простых радикалов может служить образование и гибель атомов йода при облучении молекулярного йода. При поглощении света молекула йода диссоциирует на атомы, которые затем рекомбинируют:

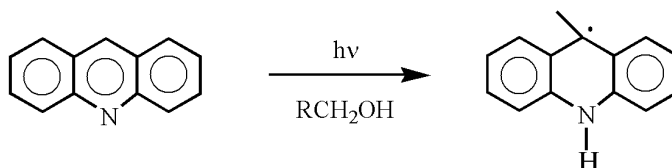


В газовой фазе реакция рекомбинации атомов йода является реакцией третьего порядка, поскольку необходимо присутствие третьей частицы для отвода избытка кинетической энергии. В растворе атомы йода всегда окружены молекулами растворителя, которые могут поглощать избыток кинетической энергии. Константа скорости рекомбинации атомов йода в растворе является диффузионной и в четыреххлористом углероде составляет $6.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

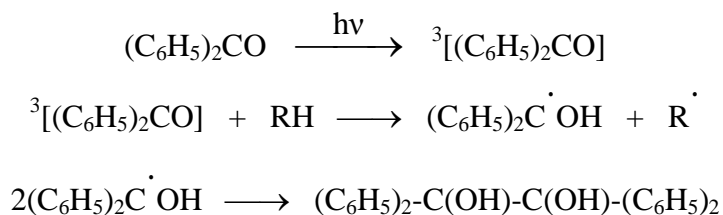
Изучение образования ароматических радикалов и их поведения в растворах важно, поскольку эти радикалы являются промежуточными продуктами в различных химических процессах. Так, например, феноксильные радикалы являются промежуточными продуктами в реакциях окисления фенолов, образуются при ингибировании фенолами реакций окисления углеводородов. Феноксильные радикалы в растворе образуются как при фотодиссоциации О-Н-связи в фенолах, так и при фотоионизации их анионов, образование которых обусловлено сильным уменьшением значения pK фенола в синглетно-возбужденном состоянии. Аналогично феноксильным радикалам при облучении нафтолов образуются нафтоксильные радикалы, спектры поглощения которых перекрываются со спектрами триплет-триплетного поглощения и могут быть зарегистрированы в индивидуальном виде только в присутствии воздуха, то есть при полном тушении триплетных состояний кислородом.

Свободные радикалы образуются при отрыве атомов водорода возбужденными молекулами от молекул, находящихся в основном состоянии. Такие реакции характерны для n, π^* -возбужденных состояний карбонильных, нитро- и

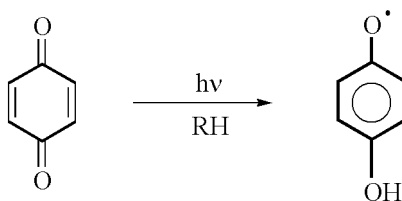
гетероароматических соединений. В частности, с помощью импульсного фотолиза были зарегистрированы радикалы акридина, образующиеся при отрыве атома водорода возбужденным акридином от спиртов:



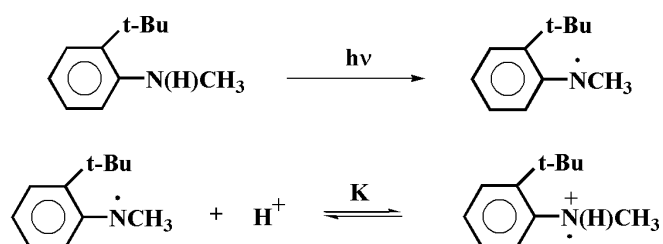
Реакции отрыва атомов подробно исследованы для триплетных состояний ароматических кетонов. Показано, что для них в зависимости от заместителей и растворителя нижнее триплетное состояние может иметь n, π^* -характер с электрофильным кислородом или n, π^* -характер со значительным переносом заряда. Для n, π^* -триплетного состояния карбонильных соединений наблюдается высокий квантовый выход в реакции отрыва атома водорода от спиртов, углеводородов, с образованием в качестве промежуточных продуктов кетильных радикалов.



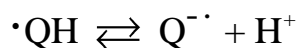
Методом импульсного фотолиза исследовано образование семихиноновых радикалов при фотоокислении гидрохинонов или фотовосстановлении хинонов. При возбуждении хинонов образуются семихиноновые радикалы путем отрыва атома водорода от среды возбужденным хиноном:



Как и в случае триплетных молекул окси- и аминорадикалы могут протонироваться и их спектры зависят от pH среды. При облучении N-метил-*o*-трет-бутиланилина наблюдается образование *o*-трет-бутил-*m*-метилфениламино-радикала. В зависимости от pH раствора наблюдаются разные спектры поглощения: радикал поглощает при $\lambda = 320$ нм, а катион-радикал при $\lambda = 460$ нм. За время жизни радикала устанавливается кислотно-основное равновесие, причем pK его равно 7.0:



Аналогичные изменения спектров поглощения от кислотности раствора наблюдаются при фотолизе нафтиламинов. Так, например, в кислой среде при облучении 2-нафтиламина образуются протонированные 2-нафтиламино-радикалы с максимумом поглощения при 526 нм, в то время как в нейтральной среде 2-нафтиламино-радикалы имеют максимум поглощения при 460 нм. При фотолизе хинонов образуются как семихиноновые радикалы, так и анион-радикалы. В зависимости от pH среды между ними устанавливается равновесие:



Из изменений спектров поглощения при различных pH раствора можно определить pK радикалов. Анион-радикалы хинонов в щелочной среде являются довольно стабильными в отсутствие кислорода, имеют длинноволновую полосу поглощения в области 400-450 нм, а спектры нейтральных радикалов сдвинуты в ультрафиолетовую область и расположены при 370-425 нм.

2.3. Координационные соединения.

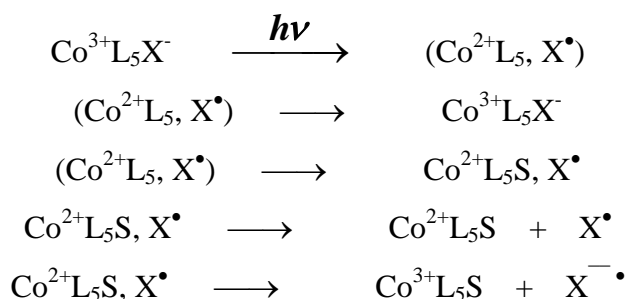
Фотохимические реакции координационных соединений достаточно широко распространены в природе. В качестве примера можно сослаться на реакцию фотосинтеза зеленых растений. Кратко рассмотрим информацию о природе оптического поглощения для координационных соединений переходных металлов.

Существует три типа полос оптического поглощения, связанных непосредственно с комплексообразованием. Малоинтенсивные полосы, обычно находящиеся в видимом диапазоне спектра и в большинстве случаев придающие окраску растворам комплексов, определяются переходами внутри электронной оболочки центрального иона и называются d-d полосами. Если электрон переносится с орбитали, локализованной в основном на лигандах, на орбиталь, принадлежащую практически только центральному иону, полосы, соответствующие таким переходам, получили название - полос переноса заряда с лигандов на металл (ПЗЛМ или CTLM). Если электрон при возбуждении переходит с орбитали металла на разрыхляющие орбитали лигандов, такие полосы обозначаются как полосы переноса заряда с металла

на лиганд (ПЗМЛ или СТМЛ). Эти типы переходов (ПЗМЛ, СТМЛ) обычно характеризуются большой интенсивностью и расположены, как правило, в УФ области спектра.

Фотозамещение лигандов. В соответствии с приведенной классификацией электронных полос поглощения разделяются и типы фотохимических реакций, характерных для координационных соединений ионов переходных металлов. Угловое перераспределение электронной плотности на орбиталях центрального иона при возбуждении в области d-d полос приводит к ослаблению связи металл-лиганд и возможности, либо полного разрыва этой связи, либо внедрения нового лиганда в координационную сферу. В обоих случаях, в итоге, происходит замещение одного лиганда на другой обычно на молекулу растворителя. Процессы фотозамещения лигандов довольно распространенные реакции для комплексных соединений.

Внутрисферные фотохимические процессы. Возбуждение в области полос переноса заряда приводит к существенному радиальному перераспределению электронной плотности, изменению валентности центрального иона и появлению радикальных (ион-радикальных) форм лигандов. Так, например, для комплексов типа $\text{Co}(\text{NH}_5)\text{X}^{2+}$ (X^- - ион галоида) была предложена “модель радикальных пар”, которая рассматривает следующую последовательность реакций:

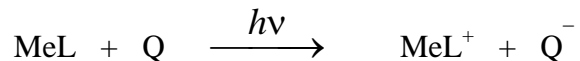


где S – молекула растворителя, $(\text{Co}^{2+}\text{L}_5, \text{X}^\bullet)$ – первичная радикальная пара, а $(\text{Co}^{2+}\text{L}_5\text{S}, \text{X}^\bullet)$ – вторичная, геминальная пара.

Поглощение кванта света в полосе переноса заряда переводит комплекс в синглетное возбужденное состояние с переносом заряда $^1(\text{ПЗ})$, которое может дезактивироваться в основное состояние, в триплетное состояние $^3(\text{ПЗ})$ или перейти в d-d возбужденное состояние $^1(\text{ПЛ})$. Из состояний $^1(\text{ПЗ})$ и $^3(\text{ПЗ})$ возникают соответственно первичные синглетные и триплетные радикальные пары, которые либо могут рекомбинировать, либо превращаться далее с образованием вторичных радикальных пар. К внутрисферным реакциям можно также отнести многочисленные реакции фотоизомеризации координационных соединений.

Внешнесферные фотоокислительно-восстановительные реакции для комплексов.

Внешнесферный процесс переноса электрона является реакцией, в которой не происходит разрыв или образование химических связей, а изменяются только заряды реагирующих частиц

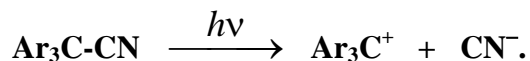


Такие реакции включают несколько стадий, первая из которых – образование промежуточного комплекса $(\text{MeL})^* \dots \text{Q}$. По этой причине внешнесферные фотореакции характерны для комплексов с долгоживущими возбужденными состояниями. При разумных концентрациях Q ($< 0.1 \text{ M}$) диффузия способна доставить тушитель к возбужденному комплексу за время $\tau > 0.1 \text{ нс}$. Такие времена жизни обычно характерны для возбужденных состояний со спином отличным от спина основного состояния.

Применение лазеров в нано-, пико- и фемтосекундном диапазоне времени позволило проводить исследование быстрых и сверхбыстрых реакций внутри координационной сферы и внешнесферных фотопроцессов.

2.4. Карбониевые ионы.

Карбониевые ионы являются важными промежуточными продуктами различных органических реакций. Изучение свойств этих интермедиатов ограничено их малым временем жизни в обычных растворителях. Метод импульсного фотолиза позволяет следить за поведением карбониевых ионов, образующихся в качестве промежуточных продуктов в фотохимических реакциях. Так при фотолизе производных трифенилметана происходит диссоциация на ионы:



Спектры поглощения некоторых триарилкарбониевых ионов представлены рис.8. Время жизни этих карбониевых ионов зависит как от растворителя, так и от заместителей в ароматическом ядре. С увеличением донорной способности заместителя в ряду $(\text{CH}_3)_2\text{N} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$ возрастает время жизни карбониевого иона.

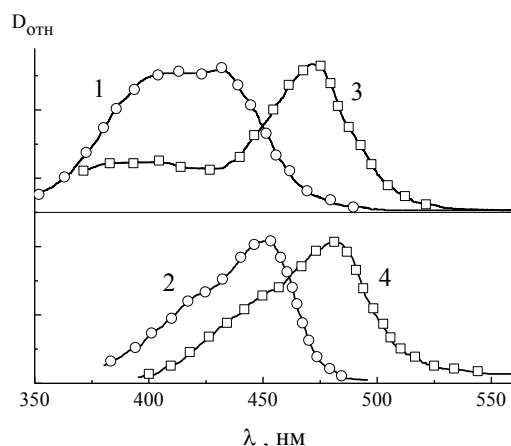
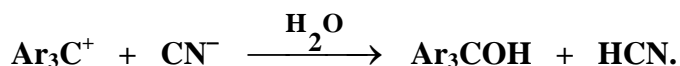
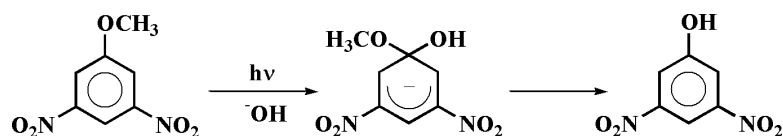


Рис.8. Спектры поглощения наведенного поглощения при импульсном фотолизе (точки): 1 – трифенил; 2 – три(4-метилфенил); 3 – (4-метоксифенил)дифенил; 4 – три(4-метоксифенил)ацетонитрила в водном этаноле (1:1). Спектры поглощения соответствующих карбониевых ионов (линии) были измерены в 57% хлорной кислоте.

В присутствии воды или спирта наблюдается реакция фотозамещения, и карбониевые ионы в данном случае являются промежуточными продуктами в реакции нуклеофильного фотозамещения; скорость их гибели симбатна скорости накопления продукта реакции - карбинола:

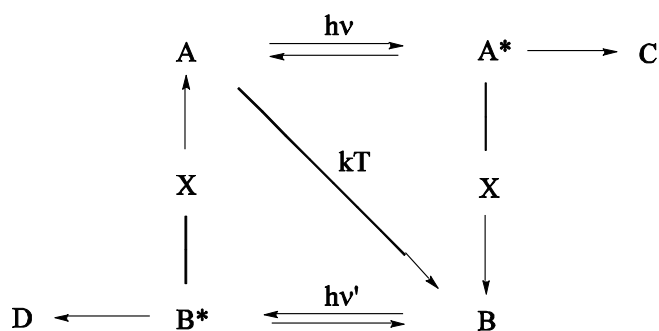


Карбониевые ионы, часто предполагавшиеся в качестве промежуточных продуктов в реакциях гетеролитического замещения в ароматических соединениях, были обнаружены с помощью импульсного фотолиза, например, в реакции фотогидролиза 3,5-динитроанизола:

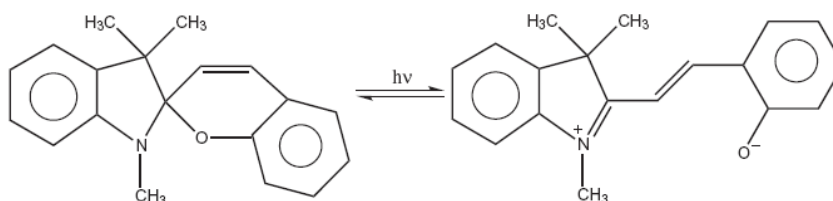


2.5. Фотохромные процессы.

Фотохромизм – индуцированное светом обратимое превращение вещества **A** в продукт **B**, отличающийся от **A** спектром поглощения. Фотохромное изменение веществ **A** и **B** может быть иллюстрировано следующей схемой:



Возбужденное состояние A^* (B^*) может образовать фотохромное состояние через промежуточное состояние X или претерпевать необратимую фотохимическую реакцию в C (D). Методы исследования фотохромных систем определяются временем релаксации фотохромной формы B . При временах релаксации от 1 до 10^{-9} с исследование фотохромных систем проводится с помощью импульсного фотолиза. Классическим примером фотохромных систем являются спиропираны, фотохромизм которых обусловлен гетеролитической фотодиссоциацией:



Фотохромными свойствами обладают *o*-нитробензилпроизводные - *o*-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, *сим*-тринитротолуол. При возбуждении происходит

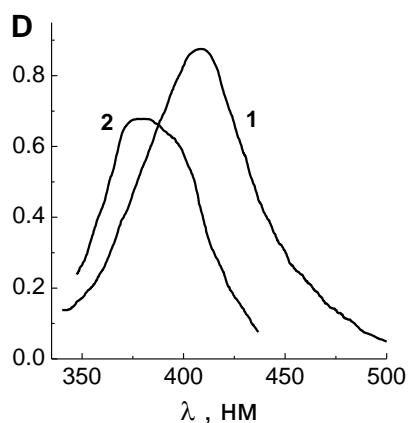
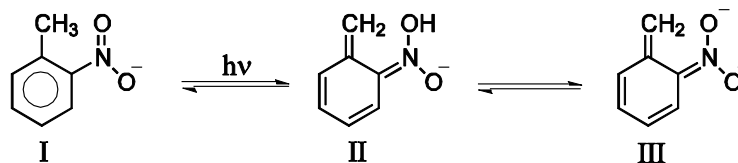


Рис.9. Спектры изомерных форм (II и III), полученные при импульсном фотолизе *o*-нитротолуола в кислом (1) и щелочном (2) растворах соответственно.

фотоперенос водорода от метильной группы на кислород нитрогруппы и образование хиноидной структуры, находящейся в равновесии с окрашенным анионом (рис.7.9):



Исходная форма (I) поглощает в ультрафиолетовой области спектра, а короткоживущие формы (II и III) - в видимой области спектра (400-700 нм).

3. КИНЕТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.

На рис.10 приведена типичная осциллограмма спектральных измерений, характеризующая накопление и гибель промежуточного продукта в экспериментах импульсного фотолиза.

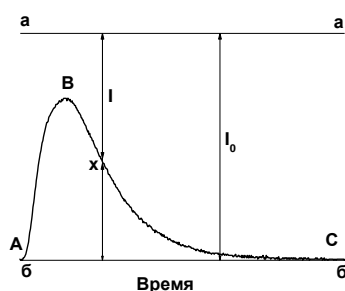


Рис.10. Типичная осциллограмма накопления и гибели промежуточного продукта при импульсном фотолизе.

Линии **аа** и **бб** соответствуют 100% -ному поглощению и полному пропусканию света соответственно. Линия **АВС** является кривой накопления и гибели промежуточного продукта. Концентрацию промежуточного продукта можно определить согласно закону Бугера-Ламберта-Бера. Возьмем любую точку **х** соответствующую времени **t** на кривой **АВС** и определим оптическую плотность (**D**) равную $\lg(I_0/I)$. Концентрация промежуточного продукта при импульсном возбуждении определяется из оптической плотности раствора при экстраполяции ее к моменту вспышки (обычно ко времени 70% излучения энергии вспышки для лампового импульсного фотолиза): $c = D_0/\varepsilon l$.

Если измерение концентрации промежуточного продукта ведется на длине волны, при которой поглощает исходное соединение, то измеряемая оптическая плотность равна разности оптических плотностей образовавшегося промежуточного

продукта и исчезнувшего исходного соединения, то есть $\Delta D = (\varepsilon - \varepsilon_0)cl$, где ε и ε_0 - коэффициенты экстинкции промежуточного продукта и исходного соединения.

Зависимость оптической плотности поглощения промежуточного продукта от времени дает истинную кинетическую кривую образования и гибели промежуточного продукта. Если гибель промежуточного продукта подчиняется уравнению первого порядка, наблюдаемая линейная зависимость $\lg D$ от времени позволяет определить константу скорости гибели промежуточного продукта k_1 согласно уравнению $\lg D = k_1 t / 2.3$. При этом время жизни промежуточного продукта равно $1/k_1$.

Если кинетика гибели промежуточного продукта подчиняется второму порядку, то наблюдается линейная зависимость $1/D$ от времени соответствующая уравнению $1/D - 1/D_0 = k_2 t / \varepsilon l$. Из наклона прямой $1/D$ от времени находят величину $k_2 / \varepsilon l$ и при известном значении ε определяют константу скорости второго порядка k_2 . Если в реакции участвуют две одинаковые молекулы, то уравнение приобретает следующий вид: $1/D - 1/D_0 = 2k_2 t / \varepsilon l$. Точность определения порядка реакции зависит от глубины превращения.

Иногда наблюдается не появление наведенного поглощения, а просветление образца при импульсном возбуждении, например, уменьшение синглет-синглетного поглощения при переходе части молекул в триплетное состояние. Рассмотрим кинетическую кривую, представленную на рис.11 и характеризующую просветление образца после импульсной вспышки. Линия **аа** отвечает полному поглощению, линия **бб** - полному пропусканию света до вспышки и при возвращении системы в исходное состояние после вспышки, а линия **вв** - полному пропусканию света в отсутствие поглощения исходного вещества.

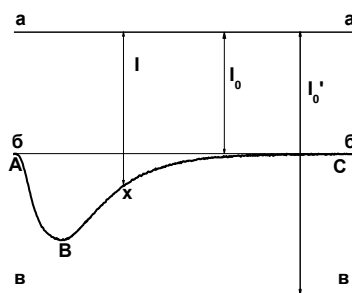


Рис.11. Кинетика изменения поглощения исходного соединения при импульсном фотолизе.

Для расчета кинетики необходимой величиной является $(D_{\infty}-D)$, которая равна:

$$D_{\infty}-D = \lg(I_0'/I_0) - \lg(I_0'/I) = \lg(I/I_0)$$

Для нахождения константы скорости, например, первого порядка, нужно построить зависимость $\lg(D_{\infty}-D)$ от времени и из величины наклона определить константу скорости.

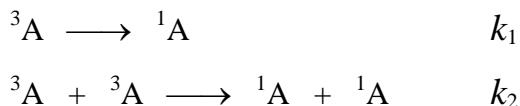
Рассмотрим случай, когда при импульсном возбуждении образуются два продукта, гибнущие по первому порядку и поглощающие в одной и той же области. Оптические плотности этих продуктов следующим образом зависят от времени:

$$D_1 = D_1^0 \cdot e^{-k_1 t} \text{ и } D_2 = D_2^0 \cdot e^{-k_2 t},$$

где D_1 и D_2 - текущие значения оптической плотности для одного и другого продукта; D_1^0 и D_2^0 - начальные оптические плотности соответственно; k_1 и k_2 - константы скорости гибели продуктов 1 и 2. Экспериментально наблюдаемое изменение оптической плотности определяется уравнением:

$$D = D_1^0 \cdot e^{-k_1 t} + D_2^0 \cdot e^{-k_2 t}$$

Рассмотрим кинетику гибели возбужденных молекул или молекул промежуточного продукта, которые гибнут по первому и второму порядкам. Примером такого процесса является гибель триплетных молекул при наличии триплет-триплетной аннигиляции:



Кинетика гибели триплетных молекул в этом случае описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[{}^3\text{A}]}{dt} = k_1[{}^3\text{A}] + 2k_2[{}^3\text{A}]^2.$$

Это уравнение имеет аналитическое решение, и кинетика исчезновения триплетных молекул определяется уравнением:

$$[{}^3\text{A}] = [{}^3\text{A}_0] \frac{e^{-k_1 t}}{1 + [{}^3\text{A}_0] \frac{2k_2}{k_1} (1 - e^{-k_1 t})}.$$

Если время жизни короткоживущих продуктов, наблюдаемых при помощи импульсного фотолиза, мало и близко по величине к времени светового импульса, то

истинная константа скорости гибели промежуточного продукта может быть рассчитана следующим образом. Обозначим через $f(t)$ истинную функцию гибели промежуточного продукта, через $I(t)$ — функцию светового импульса, которая называется аппаратной функцией, поскольку она также зависит от характеристик регистрирующей системы. Тогда экспериментально наблюдаемый вид функции определяется через интеграл:

$$F(t) = \int_0^t I(t)f(t)dt. \text{ Вид функции } I(t) \text{ легко определяется экспериментально, но}$$

никакого удобного аналитического метода, который позволял бы находить функцию $f(t)$ по экспериментально измеряемым функциям $F(t)$ и $I(t)$, не существует. Имеется ряд компьютерных программ, с помощью которых определяется истинная функция $f(t)$. Если все три функции $F(t)$, $f(t)$ и $I(t)$ аппроксимируются экспонентами, для расчета истинной константы можно пользоваться следующим простым приближенным соотношением:

$$(1/k)^2 = (1/k_F)^2 - (1/k_I)^2,$$

где k - истинная константа гибели промежуточного продукта; k_F - константа, рассчитанная из экспериментальной кинетической кривой; k_I - константа затухания светового импульса. Практически k_I определяется непосредственно из кривой затухания вспышки, а k_F - из зависимости ΔD от времени.

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Какие имеются ограничения для обнаружения короткоживущих продуктов фотохимических процессов с помощью импульсного фотолиза?
2. Какую роль выполняют светофильтры в установке импульсного фотолиза?
3. Как можно уменьшить интенсивность рассеянного света и флуоресценции, падающих на фотоумножитель?
4. Почему монохроматор в установке импульсного фотолиза помещается после образца, а не до него?
5. Почему для наносекундного импульсного фотолиза требуется спектральная лампа с большей интенсивностью света, чем в случае лампового импульсного фотолиза?
6. Почему для регистрации триплет-триплетного поглощения растворы предварительно откачивают или продувают аргоном?

7. Почему величина триплет-триплетного поглощения при увеличении энергии вспышки стремится к пределу?
8. Какие имеются способы определения коэффициентов поглощения короткоживущих продуктов (на примере триплет-триплетного поглощения) наблюдаемых при импульсном фотолизе?
9. Как можно определить квантовый выход короткоживущих продуктов при импульсном фотолизе?
10. Как можно измерить ρK триплетных молекул?
11. Почему время жизни триплетных молекул, наблюдаемых при импульсном фотолизе, уменьшается с увеличением энергии вспышки?
12. Можно ли наблюдать поглощение короткоживущих продуктов, если их время жизни меньше времени вспышки?
13. Какова роль триплетных молекул в возникновении замедленной флуоресценции исходных молекул?

5. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ.

5.1. Триплет-триплетный перенос энергии.

1. 9-Цианфенантрен-антрацен [1]. В начале работы приготовить раствор 9-цианфенантрена (С) и антрацена (А) с концентрациями около $4 \cdot 10^{-5}$ М в толуоле. На длине волны лазерного излучения (308 нм) поглощает в основном 9-цианфенантрен. При импульсном возбуждении раствора происходит триплет-триплетный перенос энергии с 9-цианфенантрена (энергия триплетного уровня $E_T = 2.54$ эВ) на антрацен ($E_T = 1.82$ эВ). Раствор перед импульсными экспериментами необходимо продуть аргоном в течение 15 мин для удаления кислорода.

После приготовления растворов производится регистрация кинетики изменения промежуточного поглощения при 430 нм для Т-Т поглощения антрацена и 490 нм для Т-Т поглощения 9-цианантрацена.

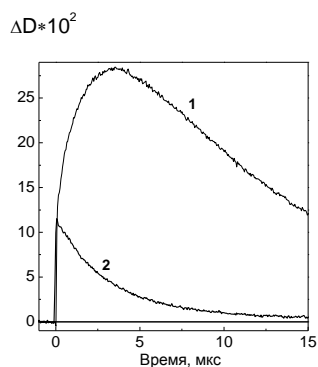
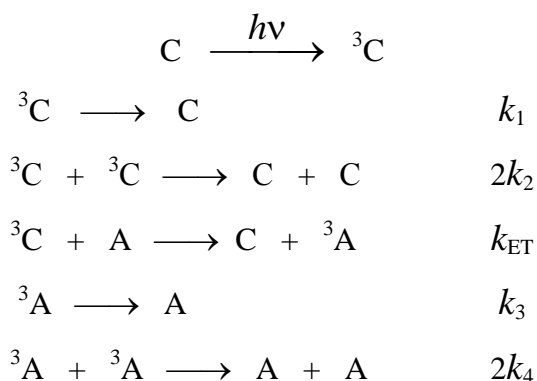


Рис.1. Кинетика гибели триплетных молекул антрацена (1) и 9-цианфенантрена (2) при переносе триплетной энергии.

На рис.13 показаны кинетические кривые гибели триплетных молекул 9-цианантрацена и антрацена в процессе переноса энергии. Обработка кинетических кривых и получение кинетических параметров (константы скорости переноса энергии) могут быть произведены решением дифференциальных уравнений для схемы реакций:



2. Нафталин-антрацен. При импульсном возбуждении нафталина в присутствии

антрацена наблюдается триплет-триплетный перенос энергии, поскольку энергия триплетного уровня нафталина (2.64 эВ) выше энергии триплетного уровня антрацена (1.82 эВ).

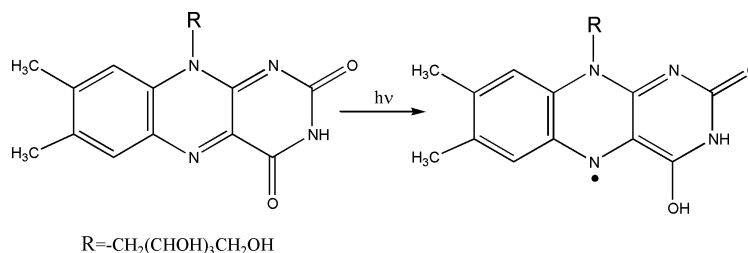
При использовании маловязких растворителей необходимо удалить кислород из раствора. При использовании растворов в глицерине или полиэтиленгликоле можно работать в присутствии воздуха. Практически задача выполняется следующим образом. Готовят раствор нафталина (0.01 М), который разбавляют растворителем в 40 раз с различным содержанием антрацена – 10^{-6} М – 10^{-4} М. Регистрируют кинетику триплет-триплетного поглощения на длине волн 430 нм (для антрацена) и 412 нм (для нафталина). Облучение растворов проводят через светофильтры, которые не пропускают свет с длиной волны, поглощаемой антраценом, например, Hg313 – светофильтр для выделения ртутной линии 313 нм. Определяют константу скорости триплет-триплетного переноса энергии.

3. Бензофенон-нафталин. При импульсном облучении бензофенона в присутствии нафталина происходит триплет-триплетный перенос энергии с бензофенона на нафталин. Поскольку триплетное состояние бензофенона является очень реакционноспособным, его время жизни мало (~5 мкс). Триплетные молекулы бензофенона отрывают атом водорода от растворителя и дают кетильный радикал ($\lambda = 545$ нм). При добавлении нафталина уменьшается выход кетильных радикалов и появляется триплет-триплетное поглощение нафталина ($\lambda = 412$ нм). Используя величину ε_R для кетильных радикалов $3220 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$, по уменьшению оптической плотности на длине волны 545 нм и по величине оптической плотности триплет-триплетного поглощения нафталина определяют коэффициент экстинкции для нафталина: $\varepsilon_H = \varepsilon_R(\Delta D_R/D_H)$, где D_H - оптическая плотность триплет-триплетного поглощения нафталина; ΔD_R - уменьшение оптической плотности поглощения кетильного радикала.

5.2. Импульсный фотолиз рибофлавина.

При импульсном фотолизе рибофлавина (РФ) в присутствии фенолов, аскорбиновой кислоты, индола и других доноров электрона наблюдается образование радикалов РФ (РФН[•]), поглощающих в области 500 – 600 нм. Доноры электрона взаимодействуют с триплетными молекулами РФ и в результате переноса электрона

образуется анион-радикал РФ, который в нейтральной среде превращается в радикал РФН[•], так как его рК равен 8.3.



Водный раствор РФ с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ М облучается через комбинацию светофильтров ЖС-4 и ФС-6. Свет спектральной лампы пропускается через светофильтр ЖС-17. Концентрация доноров электрона варьируется в пределах 10^{-6} - 10^{-3} М. Из кинетической кривой гибели РФН[•], снятой на длине волны 560 нм (рис.14), определяется оптическая плотность в начальный момент времени и строится ее зависимость от концентрации донора (Д).

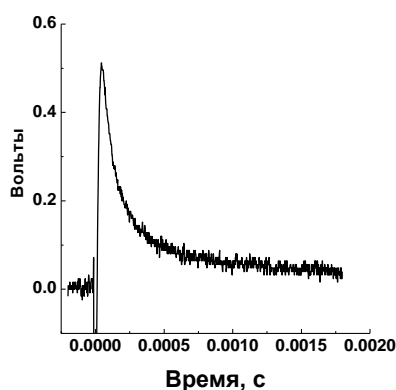


Рис.2. Кинетическая кривая гибели короткоживущего продукта при импульсном фотолизе рибофлавина в присутствии аскорбиновой кислоты.

При этом концентрация РФН[•] пропорциональна квантовому выходу тушения триплетных молекул РФ донорами электрона:

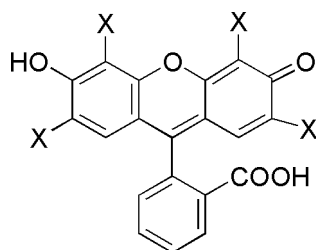
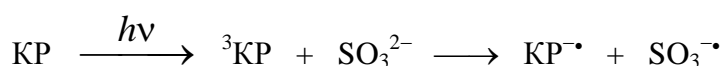
$$\Phi_q = k_q \tau_0 [D] / (1 + k_q \tau_0 [D]),$$

где τ_0 – время жизни триплетных молекул РФ равное $2 \cdot 10^{-5}$ с.

Определив величину концентрации донора $[D]_{0.5}$ при $D = D_{\infty}/2$ из гиперболической зависимости D от $[D]$, находим константу взаимодействия донора электрона с триплетными молекулами РФ $k_q = (1/\tau_0) \cdot [D]_{0.5}$.

5.3. Импульсный фотолиз красителей.

Красители при возбуждении восстанавливаются в присутствии доноров электрона. При импульсном фотолизе ксантеновых красителей (эозин, эритрозин) в водном растворе сульфита натрия наблюдается образование анион-радикала красителя ($KP^{\bullet-}$) в результате переноса электрона с сульфит иона на триплетную молекулу красителя:



X=Br - Эозин

X=I - Эритрозин

Для выполнения практической задачи готовится раствор эозина или эритрозина в 0,1 М растворе сульфита натрия. Концентрация красителя берется такой, чтобы оптическая плотность поглощения раствора в области 500 нм была 0.3 – 0.5 при длине оптического пути в 1 см. Облучение раствора проводится через светофильтр ЗС-1. Кинетика гибели $KP^{\bullet-}$ регистрируется на длине волны 405 нм (максимум поглощения $KP^{\bullet-}$) при двух временах развертки: 1 мс и 1 с.

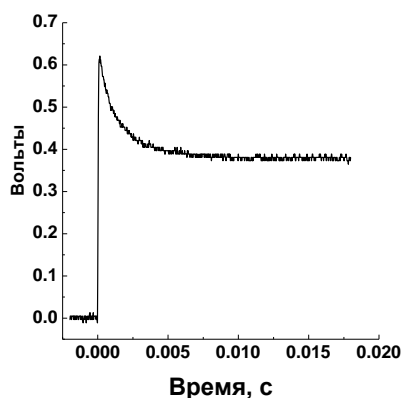
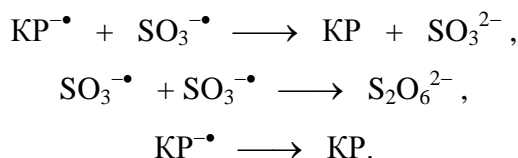


Рис.3. Кинетика образования и гибели анион-радикала эозина при импульсном фотолизе эозина в водном растворе сульфита натрия.

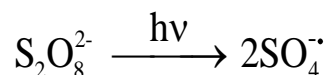
Кинетика гибели $KP^{\bullet-}$ является сложной (рис.15) и определяется следующей реакционной схемой:



Целью работы является определение константы скорости взаимодействия KP^{\bullet} с анион-радикалом сульфита. Константа скорости димеризации анион-радикалов сульфита равна $5.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; коэффициент экстинкции KP^{\bullet} для эозина при 405 нм равен $3.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Константа скорости взаимодействия KP^{\bullet} с $\text{SO}_3^{\bullet-}$ определяется либо численным решением системы дифференциальных уравнений, либо из анализа скорости гибели KP^{\bullet} в начальный момент времени.

5.4. Импульсный фотолиз персульфат-ионов.

Первичным процессом при поглощении света персульфат-ионом является диссоциация О-О связи и образование анион-радикала сульфата.



На рис.16 приведен спектр поглощения анион-радикала $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Оптическая плотность и кинетика гибели $\text{SO}_4^{\bullet-}$ не зависят от pH среды в интервале 1-9.

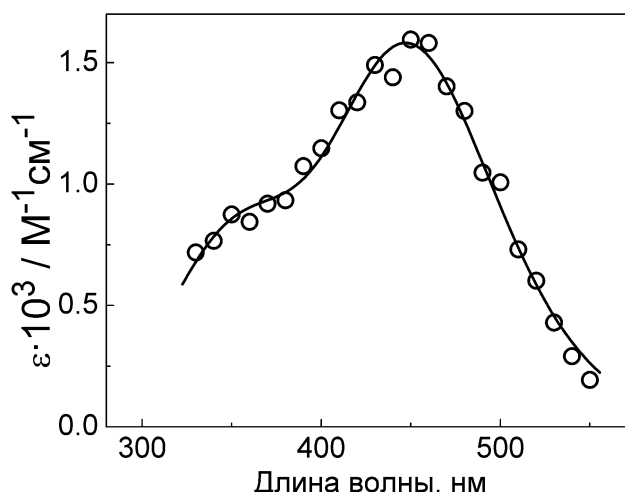
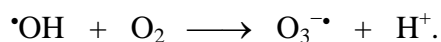
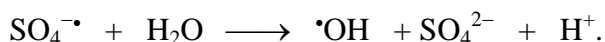


Рис.4. Спектр поглощения анион-радикала сульфата, полученный с помощью импульсного фотолиза

При дальнейшем увеличении pH наблюдается уменьшение оптической плотности $\text{SO}_4^{\bullet-}$. В нейтральном и кислом растворах анион-радикалы сульфата гибнут по второму порядку с константой скорости $3.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. В щелочной среде радикалы гибнут по первому порядку с константой $\sim 10^4 \text{ s}^{-1}$. В щелочном растворе в присутствии воздуха появляется поглощение с максимумом 430 нм, которое обусловлено озонид-

ионом, образующимся вследствие реакции гидроксильных радикалов с кислородом. Радикалы гидроксила образуются при гидролизе $\text{SO}_4^{\cdot-}$:



В присутствии бикарбонат-аниона образуется карбонат анион-радикал, имеющий максимум поглощения 600 нм.

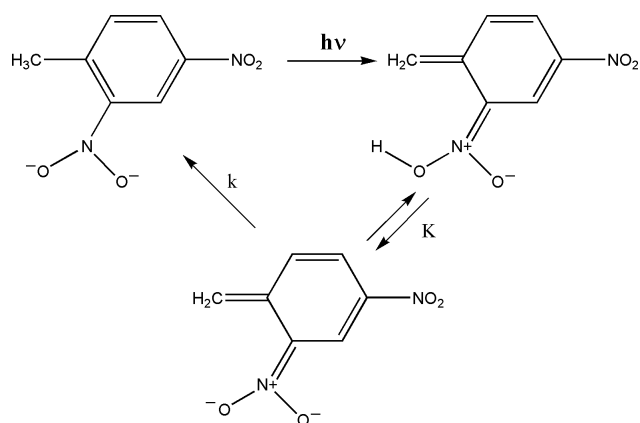


Коэффициент экстинкции для $\text{CO}_3^{\cdot-}$ известен и равен $1830 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 600 нм. По уменьшению оптической плотности $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и появлению поглощения $\text{CO}_3^{\cdot-}$ в зависимости от концентрации HCO_3^- определяют коэффициент экстинкции $\text{SO}_4^{\cdot-}$, константы скорости гибели $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\text{CO}_3^{\cdot-}$ и их спектры поглощения.

Для изучения анион-радикала сульфата готовят исходный 0.1 М раствор персульфата калия, натрия или аммония в воде. Рабочие растворы готовят разбавлением исходного раствора в 10 раз. Облучение растворов проводится через светофильтр УФС-1 или УФС-2. Кинетику гибели $\text{SO}_4^{\cdot-}$ исследуют на длине волны 455 нм. Сравнение оптических плотностей на длине волны 455 нм и 600 нм позволяет найти для $\text{SO}_4^{\cdot-}$ $\varepsilon(455) \approx 1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. В экспериментах с добавками HCO_3^- необходима высокая концентрация бикарбонат-иона, чтобы реакция с ним успешно конкурировала с рекомбинацией $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($2k = 1.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

5.5. Фотоизомеризация орто-нитротолуолов.

1. o-Нитротолуол. При импульсном возбуждении *o*-нитротолуола происходит перенос водорода от метильной группы на нитрогруппу и образуется окрашенный изомер, который быстро переходит обратно в исходную форму. На рис.9 приведены спектры фотоизомерных форм *o*-нитротолуола, полученных с помощью импульсного фотолиза. Перегранный в вакууме *o*-нитротолуол растворяют в спирте. Исходная концентрация – $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Для приготовления рабочих растворов исходный раствор разбавляют в 20 раз 0.1 н NaOH или 1 н HCl. Затем измеряют кинетику затухания короткоживущей формы при различных длинах волн. Определяют константы скорости гибели и строят спектры поглощения изомерных короткоживущих форм.
2. 2,4-Динитротолуол. При импульсном облучении 2,4-динитротолуола аналогично *o*-нитротолуолу наблюдается образование короткоживущих изомерных форм:



В интервале рН 2-13 наблюдается только анионная форма, которая превращается в исходную форму. Кинетика превращения анионной формы в исходную зависит от рН среды и присутствия кислот, осуществляющих общий кислотный катализ. Константа скорости может быть записана в общем виде следующим образом:

$$k_0 = k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{HA}}[\text{HA}]$$

где $k_{\text{H}_2\text{O}}$ - константа скорости гибели изомерной анионной формы в щелочном растворе; k_{H^+} - константа скорости гибели, катализируемая протонами; k_{HA} - константа скорости общего кислотного катализа.

Для определения этих констант проводят измерения кинетики гибели изомерной анионной формы в зависимости от рН среды и от концентрации, например, уксусной кислоты, которая является общим кислотным катализатором данного процесса. На рис.17а приведена зависимость константы скорости превращения анионной формы от рН (HClO_4), из которой можно определить константу k_{H^+} . Из зависимости константы скорости гибели анионной формы от концентрации ацетатного буфера (рис.17б), то есть уксусной кислоты, при одном значении рН находят величину k_{HA} . Для проведения измерений готовят $2 \cdot 10^{-2}$ М раствор 2,4-динитротолуола в спирте. Спиртовой раствор добавляют в рабочий раствор для облучения в количестве 1 % (по объему). Кинетические измерения проводят на длине волны 530 нм с фильтром УФС-1. Готовят следующие исходные растворы: 1 н. раствор NaOH , 0.1 н. раствор HClO_4 и 0.1 н. буферный раствор: уксусная кислота + ацетат натрия (1:1). Исходный раствор хлорной кислоты разбавляется последовательно в 3 раза до 10^{-4} М. Буферный раствор разбавляется до концентраций в интервале $10^{-3} - 10^{-2}$ М.

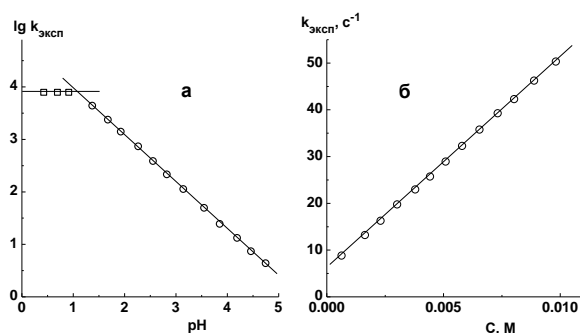


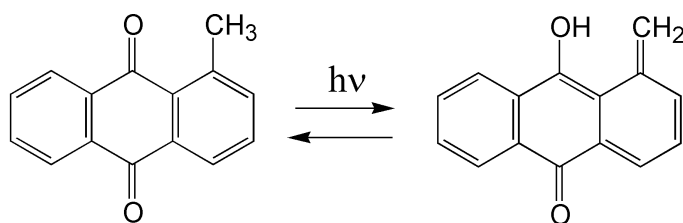
Рис.5. Зависимость константы скорости превращения анионной формы 2,4-динитротолуола от pH среды(а) и от концентрации ацетатного буфера(б).

После проведения измерений проводят кинетическую обработку кинетики изомерной анионной формы, строят зависимости величин констант скорости от pH и концентрации CH_3COOH и определяют константы k_{H^+} и k_{HA} .

В качестве общего кислотного катализатора можно также использовать глицин $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. В этом случае исходный раствор готовят из смеси хлорной кислоты и глицина (1:2) с концентрацией 0.1 M; pH такого раствора равен 2.5.

5.6. Фотохромные превращения производных антрахинона.

Фотохромные превращения производных антрахинона (обратную реакцию переноса атома водорода) можно исследовать нано- или микросекундным импульсным фотолизом. Для 1-метил-9,10-антрахинона фотохромные превращения обусловлены переносом атома водорода от CH_3 -группы к атому кислорода:

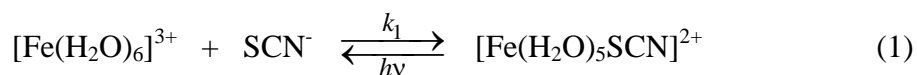


Неокрашенная начальная форма имеет длинноволновую полосу поглощения с максимумом при 376 нм и коэффициентом экстинкции $5750 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$. Для окрашенной формы характерна полоса поглощения в желтой части спектра на 580 нм ($\epsilon = 9300 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$). Квантовый выход фотохромного превращения при облучении в области 300 – 350 нм составляет примерно 0.2.

В начале работы необходимо приготовить раствор 1-метил-9,10-антрахинона в этаноле с концентрацией, которая создаст оптическую плотность порядка единицы на длине волны импульсного облучения. Затем производится регистрация кинетики промежуточного поглощения и по ним строится оптический спектр окрашенной формы. Кинетика ее превращения подчиняется первому порядку. Для 1-метил-9,10-антрахинона в этаноле при комнатной температуре обратная реакция протекает примерно за 160 мкс. Измерения при различных температурах позволят определить энергию активации обратной реакции ($E_{\text{акт}} \sim 45$ кДж/моль).

5.7. Фотолиз комплекса иона железа с роданидом.

Ионы трехвалентного железа образуют комплекс с ионами роданида:



Образующийся комплекс поглощает свет в видимой области спектра и может диссоциировать обратно на свободные ионы под действием видимого света. Цель работы заключается в наблюдении распада комплекса под действием света с последующим его образованием (рис.19).

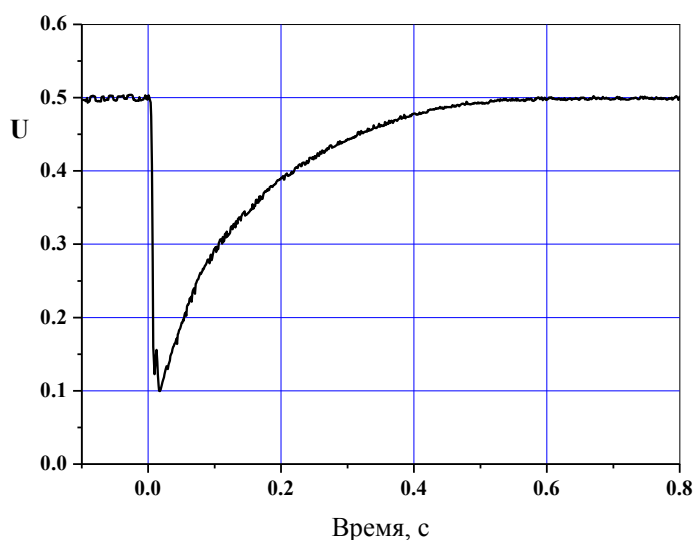
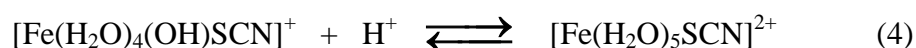
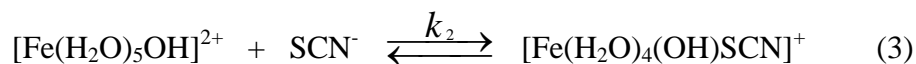


Рис.6. Осциллограмма распада и восстановления комплекса иона железа с ионом роданида при его импульсном фотолизе.

Для проведения эксперимента готовятся следующие растворы: 0.02 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 0.1 М H_2SO_4 , 0.02 М KSCN, 0.1 М H_2SO_4 , 1 М Na_2SO_4 . Раствор для проведения эксперимента готовится с концентрацией $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{SCN}^-] = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{H}^+] = 0.01$ М и $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.2$ М. Приготовленный раствор необходимо держать в темноте. Облучение

раствора осуществляется через светофильтр ЖС-17 или ЖС-18. Изменение поглощения комплекса регистрируется на длине волны 460 нм, при этом свет спектральной лампы пропускается либо через интерференционный фильтр, либо через комбинацию фильтров, например, ЖС-16 + ФС-6.

Реакция образования комплекса зависит от концентрации ионов водорода и определяется следующими уравнениями:



Равновесие реакций (2) и (4) устанавливается быстро, поэтому скорость образования комплекса после его фотохимического распада будет зависеть в основном от констант скорости k_1 k_2 . Скорость образования комплекса можно записать следующим образом:

$$d[\text{FeSCN}]/dt = k_1[\text{Fe}][\text{SCN}] + k_2[\text{FeOH}][\text{SCN}] \quad (5)$$

Для простоты из уравнения (5) исключены внутрисферные молекулы воды. Концентрация $[\text{FeOH}]$ связана с концентрацией $[\text{Fe}]$ уравнением: $K_{\text{OH}} = [\text{FeOH}][\text{H}^+]/[\text{Fe}]$, где $K_{\text{OH}} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}$. Можно показать, что наблюдаемая экспериментально константа скорости образования комплекса k_{exp} после его фотохимического распада будет определяться уравнением:

$$k_{\text{exp}} = (k_1 + \frac{k_2 K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]}) ([\text{Fe}_e] + [\text{SCN}_e] + \frac{1}{K_c}) , \quad (6)$$

Где $[\text{Fe}_e]$ и $[\text{SCN}_e]$ – равновесные концентрации с константой равновесия:

$$K_c = [\text{FeSCN}_e] / [\text{Fe}_e][\text{SCN}_e].$$

Из зависимости величины экспериментальной константы скорости образования комплекса от концентрации ионов водорода можно определить константы k_1 и k_2 . При этом величины K_c , $[\text{Fe}_e]$ и $[\text{SCN}_e]$ определяются из спектра поглощения комплекса с учетом величины коэффициента экстинкции в максимуме его поглощения равной $5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Рекомендуемая литература

1. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т.2. М.: Мир, 1985.
2. Бенсассон Р., Лэнд Э., Траскот Т. Флэш-фотолиз и импульсный радиолиз.
Применение в биохимии и медицинской химии. М.: Мир, 1987.
3. Экспериментальные методы химии высоких энергий. М.: МГУ, 2009.