

Молекулярная фотоника

В. Г. Плотников¹, М. В. Алфимов¹

¹Центр Фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, д. 7А, кор. 1

e-mail: vgplotnikov@mail.ru

Дается обзор положений молекулярной фотоники, в развитие которых внесли вклад сотрудники Центра фотохимии РАН. Обсуждается механизм внутримолекулярных фотофизических процессов в многоатомных молекулах (поглощение света, люминесценция, процессы внутренней и интеркомбинационной конверсии) и зависимость их вероятности от природы перехода и структуры молекулярной системы. Приведены основные спектрально-люминесцентные типы фотостабильных молекул. При рассмотрении фотохимических реакций основное внимание уделяется рассмотрению реакций диссоциации многоатомных молекул с разрывом связей и двухквантовых реакций. Показано, что многие эффективные фотостабилизаторы полимеров относятся к системам, в которых процессы безызлучательной конверсии инициированы адиабатическими фотохимическими процессами, подавляющими двухквантовые процессы.

ВВЕДЕНИЕ

Понятие молекулярная фотоника было введено одним из ее создателей А.Н. Терениным [1]. Предметом изучения молекулярной фотоники является вся совокупность процессов, протекающих в электронно - возбужденных молекулярных системах. Эти процессы разделяются на фотофизические и фотохимические. Фотофизические процессы включают в себя процессы поглощения молекулярной системой энергии поля излучения, процессы спонтанного и стимулированного излучения квантов света (люминесценция) и процессы безызлучательного превращения энергии электронно-колебательного возбуждения системы без ее фотохимических превращений. Последние включают в себя процессы колебательной релаксации, при которых энергия колебательного возбуждения молекулы, запасенная при поглощении света, передается колебаниям окружения (растворителя) или перераспределяется внутри многоатомной молекулы в случае изолированных молекул в газовой фазе, и процессы безызлучательной конверсии, при которых энергия электронного возбуждения переходит в колебательную энергию системы. Фотохимические процессы очень многообразны и приводят к образованию новых химических продуктов. Мы здесь остановимся только на процессах фотодиссоциации химических связей. Отметим, что разделение молекулярных фотопроцессов на фотофизические и фотохимические не всегда применимо, и его нарушение приводит к важным последствиям, которые рассмотрены ниже.

Молекулярная фотоника имеет многочисленные применения. К ним, в частности, относятся: создание эффективных люминофоров и лазерно-активных сред, создание систем записи информации, разработка методов оптической сенсорики микропримесей химических соединений в медицине и экологии, разработка методов повышения фото- и радиационно-химической стабильности молекулярных систем, создание фотосенсибилизаторов химических реакций, в том числе реакций полимеризации, разработка фотостабилизаторов полимеров, исследование процессов фотобиологии, включая процессы фотосинтеза, разработка источников света и др. Решение этих задач невозможно без знания основных закономерностей поведения молекул в электронно-возбужденных состояниях.

Основное внимание ниже уделяется рассмотрению внутримолекулярных процессов. Некоторые межмолекулярные процессы обсуждаются только при рассмотрении процессов двухквантовой фотохимии и механизма фотостабилизации полимеров.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Теоретической основой описания молекулярных систем является адиабатическое приближение или приближение Борна-Оппенгеймера [2], в соответствии с которым волновая функция молекулярной системы представляется в виде произведения электронной волновой функции, параметрически зависящей от координат ядер, и ядерной волновой функции, которая в случае связывающего состояния молекулы описывает колебательные состояния системы. Физической причиной возможности использования такого приближения является большая разница массы электронов и ядер системы, а условием его использования - малая величина частот колебаний ядер по сравнению с частотой электронных переходов. Кроме того, пренебрегается спин-орбитальным взаимодействием и в качестве функций нулевого приближения используются чисто спиновые электронно-колебательные функции. Критерием возможности их использования является малая величина матричных элементов спин-орбитального взаимодействия электронных состояний по сравнению с разницей энергии состояний. Оба эти критерия хорошо выполняются для основного состояния большинства молекул, не содержащих тяжелых атомов [2-4]. Для электронно-возбужденных состояний они всегда нарушаются, что, как будет видно, приводит к важным последствиям.

В соответствии со сказанным, в молекулярных системах, содержащих четное число электронов, могут быть выделены синглетные и триплетные состояния. Синглетные состояния имеют замкнутую электронную оболочку, и электронный спин их равен нулю. В триплетных состояниях электронный спин системы равен единице, и, вследствие магнитных взаимодействий, эти состояния расщепляются на три подуровня, что проявляется в спектрах электронного парамагнитного резонанса. История открытия триплетных состояний А.Н. Терениным, М. Каша и Г. Льюисом изложена в [1, 3].

Существенным аспектом теории спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств многоатомных молекул являются представления об

орбитальной природе их электронно-возбужденных состояний. В плоских π -электронных молекулах, содержащих гетероатомы с неподеленными парами электронов, т.е. электронов валентной оболочки, не принимающих участия в образовании химической связи, кроме связывающих π - и σ -электронов могут быть выделены несвязывающие n -электроны (от английского термина non-bonding). Молекулярные орбитали π -типа формируются из атомных p -орбиталей, ориентированных перпендикулярно плоскости молекулы. Орбитали σ - и n -типов формируются из атомных p - и s -орбиталей, причем p -орбитали ориентированы в плоскости молекулы. Молекулярные π - и σ -орбитали в общем случае делокализованы по молекуле. Орбитали n -типа преимущественно локализованы на гетероатомах O, N, S групп C=O, C=N-C, C=S, NO₂ и других. Этим типам орбиталей соответствуют одноэлектронные уровни, которые в основном электронном состоянии заполнены двумя электронами с противоположно направленными спинами. Основное состояние большинства молекул, поэтому, имеет нулевой полный спин, является синглетным и обозначается индексом S_0 .

Исключением является, например, молекула кислорода, основное состояние которой триплетное. Причина этого состоит в том, что верхняя заполненная орбиталь этой молекулы двукратно вырождена.

Орбитали π и σ могут быть как связывающими, так и разрыхляющими, и в последнем случае обозначаются индексами π^* и σ^* . Переход электронов с орбиталей π , n и σ основного состояния на орбитали π^* и σ^* соответствует электронному возбуждению молекулы. Орбитали σ являются сильно связывающими, а σ^* - сильно разрыхляющими, и переходы с их участием имеют большие энергии (>5-6 эВ) и важны для понимания фотохимических свойств. В случае молекул, не содержащих π -электронов (насыщенные углеводороды и их замещенные), возможны переходы только с участием σ -, n - и σ^* - орбиталей. Возможны также ридберговские переходы с изменением главного квантового числа. Эти переходы расположены в области вакуумного ультрафиолета. Для описания системы нижних электронных состояний π -электронных молекул достаточно учитывать переходы с π - и n -уровней на уровни π^* . Это приводит к возникновению резко отличающихся по своим свойствам состояний $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$. Состояния $\pi\pi^*$ возникают при возбуждении π -электрона с переводом его на π^* -орбиталь, состояния $n\pi^*$ - при переходе одного из n -электронов на π^* -орбиталь. Поскольку возбужденные состояния могут быть как синглетными (S), так и триплетными (T), возможны электронно-возбужденные состояния $T_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$ типов и основное электронное состояние S_0 . Энергии этих возбужденных состояний не превышают ~4,5 эВ, и соответствующие переходы расположены в ультрафиолетовой и во всей видимой части спектра. При этом нижним возбужденным состоянием данной конфигурации, в соответствии с правилом Гунда, является T-состояние.

Вероятности оптических переходов из состояния S_0 в состояние $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{n\pi^*}$ сильно отличаются. Они характеризуются безразмерной величиной, называемой

силой осциллятора f . Величина силы осциллятора для разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов составляет $\sim 0,1-1$. В случае $n \rightarrow \pi^*$ переходов она составляет $\sim 10^{-3}-10^{-2}$. В соответствии с этим резко отличаются и константы скорости излучения (флуоресценции) из этих состояний (k_r) и радиационные времена их жизни (τ_r), причем

$$k_r = \tau_r^{-1} \text{ и}$$

$$k_r = \frac{\nu^2 f}{1,5},$$

где ν - частота перехода в см^{-1} , а k_r имеет размерность с^{-1} . Для $S_{\pi\pi^*}$ -состояний величина k_r составляет $\sim 10^8-10^9 \text{ с}^{-1}$ ($\tau_r \sim 10^{-8}-10^{-9} \text{ с}$), а для $S_{n\pi^*}$ -состояний значение k_r равно $\sim 10^5-10^6 \text{ с}^{-1}$ ($\tau_r \sim 10^{-5}-10^{-6} \text{ с}$). Флуоресценция в первом случае является короткоживущей, и ее поляризация совпадает с плоскостью молекулы, а во втором – относительно долгоживущей, и ее поляризация имеет внеплоскостную составляющую.

Переходы между S- и T-состояниями запрещены по мультиплетности и возникают только при учете спин-орбитального взаимодействия, которое является следствием учета релятивистских эффектов. Установлены следующие правила, которым подчиняются величины этого взаимодействия в плоских молекулах [3-5]: а) в случае взаимодействия состояний одинаковой орбитальной природы $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ или $S_{n\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$ величина спин-орбитального взаимодействия составляет $\sim 0,1-0,3 \text{ см}^{-1}$; б) в случае взаимодействия состояний различной орбитальной природы $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$ или $S_{n\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ эта величина составляет $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, если молекула содержит атомы второго и третьего периодов и значительно больше ($\geq 100 \text{ см}^{-1}$), если в молекулу входят тяжелые атомы (например, Br, I). При этом для сравнения необходимо отметить, что энергии электронных переходов из основного состояния составляют десятки тысяч см^{-1} . Более детальное изложение теории спин-орбитального взаимодействия можно найти в [3-5].

Так как $T_{\pi\pi^*}$ -состояния комбинируют с $S_{n\pi^*}$ -состояниями и с другими состояниями [4, 5], оптические переходы в которые маловероятны, константы скорости излучения (фосфоресценции) из этих состояний малы ($k_r \sim 10^{-10}-1 \text{ с}^{-1}$), а τ_r составляет $\sim 0,1-10 \text{ с}$. Для $T_{n\pi^*}$ -состояний величина τ_r составляет $\sim 10^{-3}-10^{-2} \text{ с}$, а $k_r \sim 10^3-10^2 \text{ с}^{-1}$, поскольку эти триплетные состояния связаны относительно большим спин-орбитальным взаимодействием с $S_{\pi\pi^*}$ -состояниями, оптические переходы в которые из состояния S_0 имеют высокую вероятность. Таким образом, фосфоресценция в первом случае является долгоживущей, и она поляризована под углом, отличным от нуля, по отношению к плоскости молекулы, а во втором – относительно короткоживущей, и ее поляризация совпадает с плоскостью молекулы.

Кроме процессов радиационного распада с излучением фотонов, электронно-возбужденные состояния многоатомных молекул распадаются в результате процессов безызлучательной конверсии. Эти процессы являются следствием того, что при возбуждении молекулы немонахроматическим светом она попадает в нестационарное состояние, которое безызлучательно эволюционирует с переходом

в ниже расположенные электронные состояния под действием неадиабатического или спин-орбитального взаимодействия.

Выделяют следующие три типа безызлучательной конверсии: а) процессы внутренней конверсии, при которых происходит безызлучательный переход между состояниями одинаковой мультиплетности S-S или T-T, б) процессы синглет-триплетной (интеркомбинационной) конверсии (S-T-конверсии), при которых происходит заселение T-состояний, в) процессы T-S-конверсии (деградации) с переходом молекул в основное состояние. При этом, в случае молекул в конденсированной фазе, процессу конверсии в большинстве случаев предшествует процесс колебательной релаксации. Это означает, что процесс конверсии в этих условиях протекают из колебательно-равновесных состояний начального электронного состояния.

Процессы внутренней конверсии происходят вследствие неадиабатического взаимодействия, и значение их константы скорости (k_{ic}) экспоненциально уменьшается с ростом энергии перехода [4]. Если энергия перехода меньше ~ 1 эВ, значение k_{ic} превышает 10^{11} с^{-1} . Это случай перехода между электронно-возбужденными состояниями. Отсюда следует, что процессы внутренней конверсии будут подавлять флуоресценцию из высших синглетных состояний, и тем более, - фосфоресценцию (или фотохимический распад) из высших триплетных состояний (правило Каша). Если энергия перехода превышает ~ 2 эВ, что характерно для переходов между первым синглетным возбужденным и основным состоянием, то значение константы скорости внутренней конверсии $k_{ic} < k_f$ для процесса флуоресценции. В этом случае часто можно пренебречь вкладом процесса внутренней конверсии (правило Ермолаева-Свешниковой). Наконец, в промежуточном случае, когда энергия перехода лежит в интервале 1-2 эВ, значения k_{ic} и k_f для флуоресценции одного порядка. Отметим, что нарушения правила Ермолаева-Свешниковой возможны в сравнительно малоатомных молекулах, когда происходит заметное изменение (уменьшение) длины C-H связей при возбуждении [4], и в системах, в которых протекают адиабатические фотохимические реакции. Последний случай рассмотрен ниже.

Вероятность процессов T-S конверсии зависит от величины спин-орбитального взаимодействия T и S состояний и экспоненциально уменьшается с ростом энергии электронного перехода. Для многих молекул, в которых энергия первого T состояния превышает ~ 2 эВ, значения константы скорости T-S конверсии и k_f фосфоресценции соизмеримы. При этом необходимо отметить, что, вследствие большого времени жизни триплетных состояний в жидкой фазе, возможны также межмолекулярные процессы тушения их. Это делает затруднительным наблюдение фосфоресценции в этом случае.

Для понимания зависимости спектрально-люминесцентных свойств молекул от их строения, в первую очередь, необходимо знать вероятность процессов синглет-триплетной конверсии [4]. Вышеприведенные значения величин спин-орбитального взаимодействия приводят к тому, что процессы конверсии между состояниями $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$, или между $S_{n\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$ имеют константу скорости $k_{ST} \sim 10^6 - 10^9 \text{ с}^{-1}$. Процессы

S-T конверсии между состояниями различной орбитальной природы протекают значительно быстрее, и для них значения $k_{ST} \sim 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Отсюда видно, что при возможности процессов S-T конверсии этого типа выход флуоресценции будет очень мал, поскольку процесс излучения подавляется процессом S-T конверсии.

Установлены следующие закономерности относительного положения $n\pi^*$ и $\pi\pi^*$ -состояний молекул в зависимости от их строения.

1. Величина S-T расщепления $\pi\pi^*$ -состояний в небольших молекулах составляет ~ 1 эВ, а для $n\pi^*$ -состояний - только $\sim 0,3$ эВ. В случае молекул красителей с очень большим числом π -электронов и существенным перераспределением электронной плотности при возбуждении величина S-T расщепления $\pi\pi^*$ -состояний падает до значений $\sim 0,2 - 0,5$ эВ [3].

2. С ростом числа π -электронов молекулы энергия $\pi\pi^*$ -состояний быстро уменьшается. Энергия же $n\pi^*$ -состояний зависит от этого параметра значительно слабее и может даже возрастать.

3. Введение в молекулу электронодонорных заместителей приводит к увеличению энергии $n\pi^*$ -состояний и, чаще всего, к уменьшению энергии $\pi\pi^*$ -состояний, и тем самым, - к возможности изменения их относительного положения.

4. Аналогичный эффект наблюдается при переходе от апротонных растворителей к протонным, способным к образованию водородной связи (специфическое взаимодействие [1]) с молекулой люминофора. Теоретическое рассмотрение [6] показывает, что изменение относительного положения $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -синглетных и триплетных состояний возможно и под действием только универсальных диполь-дипольных взаимодействий при изменении полярности апротонного растворителя. С другой стороны, показано, что вклад образования водородной связи в изменение относительного положения этих состояний соизмерим с вкладом диполь-дипольных взаимодействий с молекулами протонного растворителя. Отсюда следует, что учет влияния только водородной связи на спектрально-люминесцентные свойства молекул возможен в случае газовой фазы и при образовании комплексов $\hat{A} - \hat{I} \cdots \hat{A}$ в неполярном растворителе при малой концентрации протонной молекулы.

5. Поскольку в малоатомных молекулах с n -электронами (например, ацетон) нижними S и T состояниями являются состояния $n\pi^*$ типа, с ростом числа π -электронов молекулы будет происходить их инверсия с $\pi\pi^*$ -состояниями, как это показано на *рис. 1*.

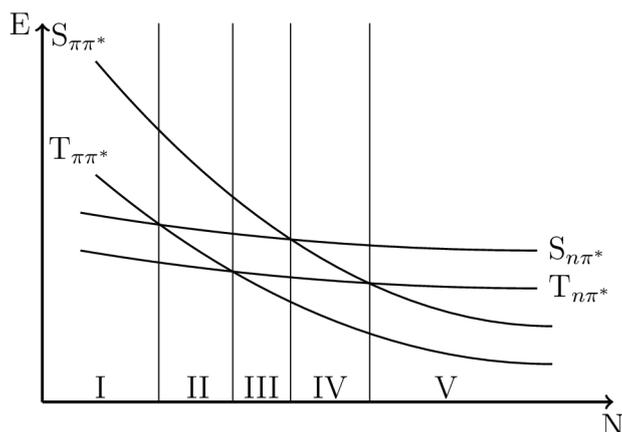


Рисунок 1. Схема зависимости энергии (E) электронно-возбужденных состояний гетероароматических молекул от числа π -электронов (N).

Из сказанного следует возможность существования пяти спектрально-люминесцентных типов молекул, относительное расположение электронно-возбужденных состояний которых показано на *рис. 2* [7].

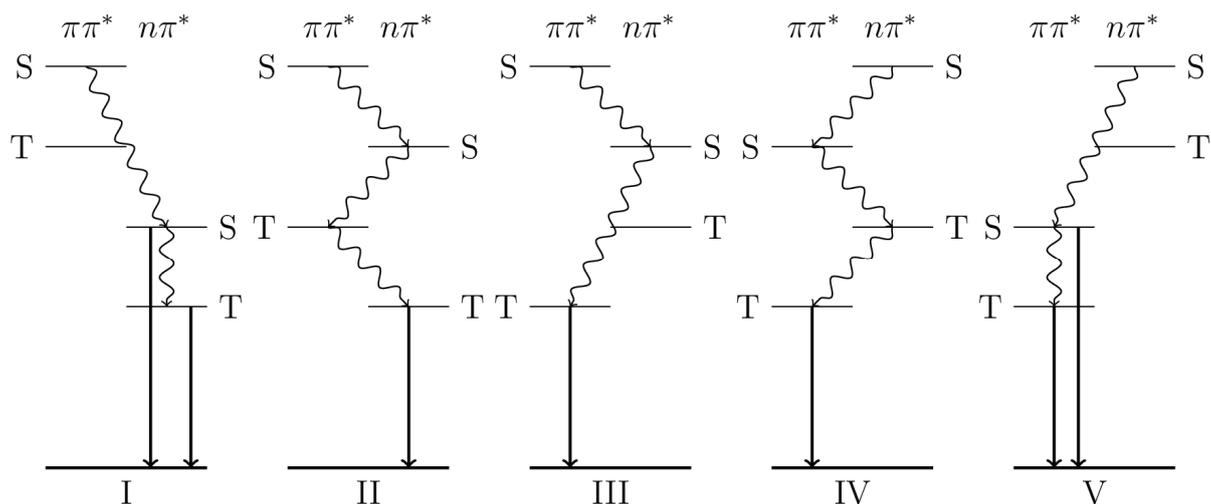


Рисунок 2. Наиболее вероятные излучательные и безизлучательные переходы в молекулах пяти спектрально-люминесцентных типов.

I тип. Последовательность состояний: S_0 , $T_{n\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$. Эти молекулы могут иметь долгоживущую флуоресценцию из $S_{n\pi^*}$ -состояний и короткоживущую фосфоресценцию из $T_{n\pi^*}$ -состояний. Примером таких молекул являются молекулы формальдегида, диацетила, тиобензофена.

II тип. Последовательность состояний: S_0 , $T_{n\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$. Молекулы этого типа могут иметь только короткоживущую фосфоресценцию из $T_{n\pi^*}$ -состояния. Примером таких молекул являются молекулы ацетофена, нафтохинона, антрахинона.

III тип. Последовательность состояний: S_0 , $T_{\pi\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$. В молекулах этого типа возможна только относительно долгоживущая фосфоресценция из $T_{\pi\pi^*}$ -состояний. Примерами молекул этого типа являются молекулы бензойной кислоты, фталевого ангидрида и др.

IV тип. Последовательность состояний: S_0 , $T_{\pi\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$. В этих молекулах также может наблюдаться только фосфоресценция из $T_{\pi\pi^*}$ -состояний, но в отличие от молекул третьего спектрально-люминесцентного типа, в спектре поглощения не наблюдается полоса $n \rightarrow \pi^*$ перехода, которая перекрыта интенсивной полосой $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода. Кроме того, вследствие небольшого энергетического интервала между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{n\pi^*}$ -состояниями ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$), эти молекулы могут быть переведены в пятый тип при образовании уже слабой водородной связи или при увеличении полярности растворителя. Примером их является молекула акридина в неполярных растворителях.

Поскольку фосфоресценция наблюдается только при определенных условиях (твердая фаза, низкие температуры, отсутствие растворенного кислорода), молекулы II - IV типов не являются эффективными люминофорами.

V тип. Последовательность состояний: S_0 , $T_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$. Эти молекулы могут иметь как интенсивную флуоресценцию, так и фосфоресценцию. К этому типу принадлежат молекулы эффективных люминофоров с развитой цепью π -сопряжения.

Молекулы II типа являются фотосенсибилизаторами многих химических процессов, поскольку, во-первых, они могут участвовать в реакции дегидрирования молекул окружения, и, во-вторых, некоторые из них с хорошим квантовым выходом образуют радикалы, являющиеся инициаторами процессов полимеризации. Молекулы III типа, в которых квантовый выход долгоживущего $T_{\pi\pi^*}$ -состояния равен единице, - это эффективные доноры в процессах триплет-триплетного переноса энергии, который также используется для сенсibilизации химических процессов. Представители молекул IV типа могут использоваться как флуоресцентные сенсоры для определения присутствия протон-донорных и полярных примесей, под действием которых происходит перевод системы в V тип с активацией флуоресценции. Отметим, что в большинстве молекул между нижними $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{n\pi^*}$ -состояниями расположены $T_{\pi\pi^*}$ -состояния других конфигураций, но это не изменяет общего числа спектрально-люминесцентных типов гетероароматических плоских молекул. Учет детальной картины расположения $T_{\pi\pi^*}$ -состояний, необходим при описании свойств молекул V типа и ароматических углеводородов [5].

Детальное рассмотрение изложенных теоретических вопросов можно найти в обзорах [4-6,8] и в цитированных там работах. Большое число экспериментальных данных приведено в монографиях [9,10].

ПРОЦЕССЫ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАСПАДА МОЛЕКУЛ

Одной из наиболее распространенных фотохимических реакций является реакция диссоциации химических связей молекул, которая приводит к образованию радикалов. Именно этой реакцией часто определяется фотохимическая и радиационно-химическая стабильность молекулярных систем и полимеров.

Можно выделить несколько механизмов фотодиссоциации многоатомных молекул, но общим для них является положение о том, что диссоциация таких молекул в конденсированной фазе происходит непосредственно в электронно-возбужденном состоянии [11, 12]. Альтернативный механизм, основанный на предположении о том, что на первой стадии происходит переход электронной энергии возбуждения в колебательную энергию молекулы в состоянии S_0 с последующей ее концентрацией на разрываемой связи, противоречит экспериментальным данным, хотя и не исключен для малоатомных молекул в газовой фазе. Достаточно сказать, что направление фотолиза многоатомных молекул и в газовой, и в конденсированной среде, отличается от направления пиролиза (термического распада), который протекает через термически возбуждаемые колебательные состояния основного электронного состояния. Так, при пиролизе молекул насыщенных углеводородов происходит разрыв наиболее слабых С–С связей (крекинг нефти), а при фотолизе их практически единственной реакцией является реакция образования водорода, хотя энергия диссоциации С–Н связей на ~ 1 эВ превышает энергию диссоциации С–С связей. Поэтому ниже рассматривается распад молекул непосредственно из электронно-возбужденных состояний.

Первый механизм диссоциации называется неадиабатическим и заключается в переходе энергии электронного возбуждения в энергию разрыва связи и кинетическую энергию разлета продуктов реакции. Молекула переходит из дискретного электронно-возбужденного состояния в непрерывный спектр основного электронного состояния, расположенный выше предела диссоциации (D) разрываемой связи (рис. 3).

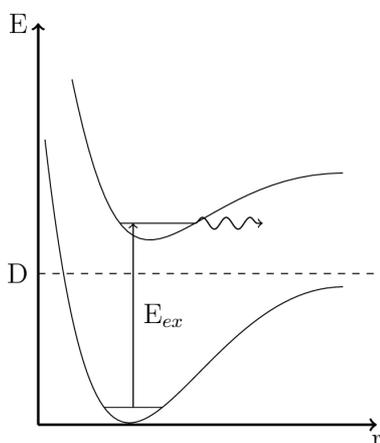


Рисунок 3. Вид термов неадиабатического механизма распада.

Этот переход происходит вследствие неадиабатического взаимодействия электронных состояний одинаковой мультиплетности, чем и определяется его название.

Главный вывод теоретического рассмотрения этого механизма состоит в том, что вероятность диссоциации связи экспоненциально уменьшается с ростом энергии диссоциации в соответствии с выражением:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{4D}{\omega} \ln 2\right) \quad (1)$$

где k_0 – некоторый параметр, слабо зависящий от D и кинетической энергии продуктов, и обратно пропорциональный приведенной массе разрываемой связи, а ω – частота валентных колебаний этой связи. В молекулах углеводородов и их замещенных величина D для С–Н связей превышает $\sim 3,5$ эВ, а величина ω на порядок меньше. Поэтому для таких систем значение k очень мало. Этим объясняется высокая стабильность молекулы бензола ($D \sim 4,5$ эВ) и несколько меньшая стабильность молекулы толуола ($D \sim 3,7$ эВ) при возбуждении в области ближнего ультрафиолета. Величина D мала для многих радикалов органических молекул и катион-радикалов алифатических углеводородов ($D \leq 1,5$ эВ), чем и определяется их малая фотостабильность. Для катион-радикалов ароматических молекул эта величина больше ($D \sim 3$ эВ) и они значительно более фотостабильны.

Второй механизм носит название преддиссоциативного и сводится к переносу электронной энергии возбуждения, делокализованной по молекуле в начальном состоянии, на отталкивательную потенциальную кривую (отталкивательный терм) локального электронно-возбужденного состояния диссоциирующей связи (рис. 4).

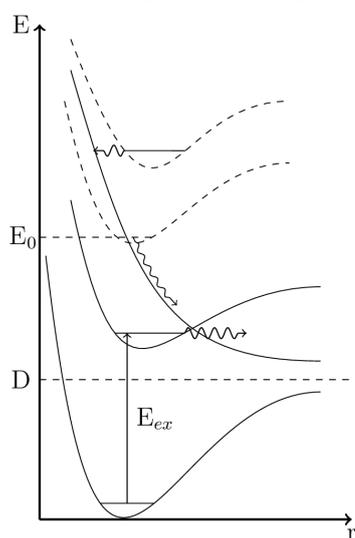


Рисунок 4. Схема термов преддиссоциативного механизма распада.

В случае одинарных связей С–С, С–Н, В–Н, Si–Н этот отталкивательный терм может быть только триплетным $T_{\sigma\sigma^*}$, переход на который запрещен из возбуждаемого при поглощении света синглетного состояния, и может происходить только при учете относительно слабого спин-орбитального взаимодействия и,

следовательно, маловероятен. Если начальное состояние триплетное, образование которого возможно вследствие процессов S–T конверсии и при некоторых способах возбуждения (см. ниже), миграция энергии по молекуле протекает под действием электронного (обменного) взаимодействия, величина которого значительно больше спин-орбитального. В связи с этим и вероятность диссоциации этих связей в триплетных состояниях значительно больше.

По-иному обстоит ситуация в случае связей, когда один или оба атома ее содержат неподеленные пары электронов. К ним относятся связи O–H, N–H, S–H, O–O, N–N, S–S, C–N, C–O, C–S, C–Hal и другие. Вследствие наличия n-электронов у атомов этих связей возможны относительно низколежащие отталкивательные, и триплетные, и синглетные термы $T_{\sigma\sigma^*}$, $S_{n\sigma^*}$ и $T_{n\sigma^*}$ и др. Диссоциация этих связей, следовательно, может протекать как из синглетных, так и триплетных состояний.

Кроме мультиплетности состояния вероятность диссоциации (преддиссоциации) зависит от относительного положения связывающего состояния, соответствующего делокализации энергии электронного возбуждения по молекуле и отталкивательного, локализованного на связи. Теоретическое выражение для константы скорости можно представить в виде:

$$k = a \exp\left[-b(E_{ex} - E_0)^2\right] \quad (2)$$

где a – некоторый параметр, величина которого зависит от величины взаимодействия (спин-орбитального или электронного) состояний; b – параметр, величина которого пропорциональна произведению частоты валентных колебаний ω и приведенной массе μ разрываемой связи; E_0 – энергия перехода из основного состояния на отталкивательную кривую; E_{ex} – энергия электронного возбуждения.

Величина E_0 при этом всегда больше (часто значительно больше) величины D . Отсюда следует, что вероятность диссоциации достигает максимума при $E_{ex} = E_0$ и уменьшается с уменьшением и с возрастанием величины E_{ex} от этого значения. Поскольку параметр b содержит произведение $\omega\mu$, процесс диссоциации имеет изотопический эффект, величина которого также зависит от E_{ex} . Для отношения константы скорости отщепления атома водорода k_H к константе скорости отщепления атома дейтерия k_D можно приближенно записать:

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left[b\left(2^{\frac{1}{2}} - 1\right)(E_0 - E_{ex})^2\right] \quad (3)$$

Отсюда видно, что величина изотопического эффекта минимальна ($\frac{k_H}{k_D} \approx 1$) при $E_{ex} = E_0$ и возрастает при уменьшении, и при возрастании E_{ex} от этого значения.

Возможен еще один механизм фотодиссоциации многоатомных молекул, называемый «прямым». Он реализуется в системах, имеющих отталкивательные синглетные термы. Поскольку оптический переход на такие термы разрешен из основного состояния, молекула при поглощении фотона расщепляется за время одного колебания ($\sim 10^{-14}$ с). Примером таких молекул являются галоген замещенные насыщенные углеводороды. Вероятность поглощения света описывается кривой с максимумом, расположенным при энергии поглощаемого

кванта, близкой к энергии вертикального перехода на отталкивательный терм E_0 . Малое время жизни молекулы на отталкиваемом терме означает, что единственным механизмом светостабилизации таких систем является механизм оптической экранировки, когда молекула фотостабилизатора поглощает свет, предотвращая переход стабилизируемой молекулы на отталкивательный терм.

Приведем теперь экспериментальные данные, подтверждающие изложенные представления. Начнем с фотодиссоциации связи C–H.

1) При фотолизе насыщенных углеводородов и полимеров (например, полиэтилен), которые поглощают свет в области вакуумного ультрафиолета, выход атомарного водорода мал, что является следствием запрещенности реакции отщепления водорода в начальных синглетных состояниях. Главным продуктом фотолиза является молекулярный водород H_2 , поскольку эта реакция разрешена в S-состояниях [12].

2) С целью проверки выводов теории было установлено, что при вакуумном фотолизе, когда может происходить ионизация полиэтилена, атомарный водород и соответствующие радикалы возникают только после рекомбинации электронов и катионов, при которой преимущественно образуются триплетные возбужденные состояния [13], минуя синглетные.

3) Сенсibilизированный распад алифатических углеводородов высоковозбужденными в $T_{\text{пл}}^*$ -состояниях ароматическими молекулами приводит к диссоциации C–H связи с образованием радикалов.

4) Сенсibilизированный триплетными возбужденными атомами ртути распад молекул углеводородов также приводит к диссоциации C–H связи.

5) Известно, что при воздействии ионизирующих излучений на молекулы алифатических углеводородов и соответствующих полимеров, в отличие от фотолиза, выход молекулярного и атомарного водорода примерно одинаков. Это связано с возможностью образования триплетных состояний без образования синглетных в процессах электронной рекомбинации и прямого их возбуждения медленными электронами [13]. Радиационно-химическая стабильность систем, обусловленная диссоциацией C–H связей, коррелирует с положением нижнего T-состояния: она высока для ароматических молекул, где энергия диссоциации связи больше энергии нижнего T-состояния и низка для молекул алифатических углеводородов с обратным соотношением этих значений. В первом случае распад может протекать только из высоковозбужденных T-состояний и эффективно подавляется процессами безызлучательной конверсии в нижнее T-состояние, во втором - диссоциация возможна и из нижнего T-состояния. Описанная закономерность близка к концепции Молина - Воеводского с уточнением мультиплетности состояния.

6) Модель с отталкивательным триплетным $T_{\sigma\sigma}^*$ -термом C–H связи, описанная выше, использовалась также для объяснения изотопического эффекта и относительной вероятности диссоциации C–H связи молекул углеводородов при сенсibilизации возбужденными триплетными атомами ртути. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

Имеются прямые экспериментальные доказательства преддиссоциативного механизма распада триплетных возбужденных молекул углеводородов. Они получены в работе [14], где была исследована зависимость вероятности отщепления атома водорода и величины изотопического эффекта от энергии возбужденного триплетного состояния молекулы трифенилметана.

Результаты измерения (точки) и теоретические кривые приведены на *рис. 5*.

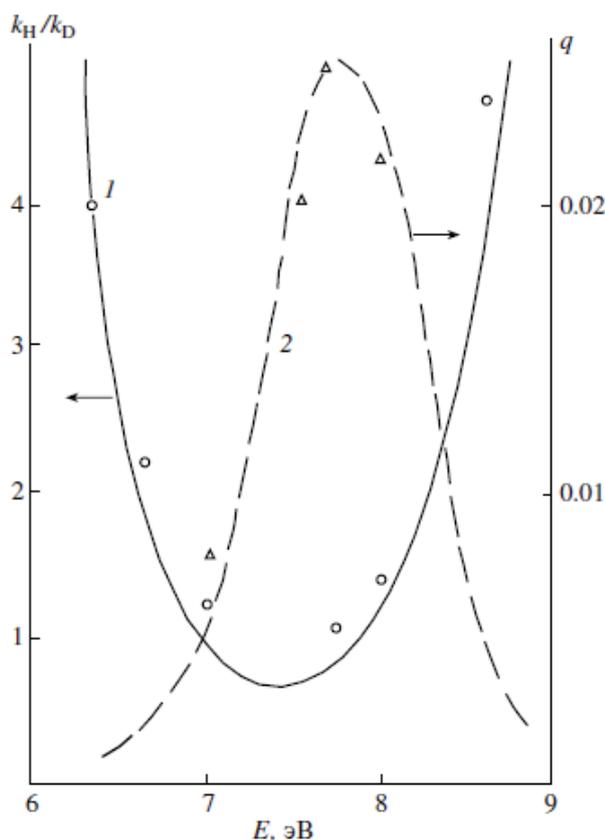


Рисунок 5. Зависимость квантового выхода q и изотопического эффекта фотореакции отщепления атома водорода от энергии триплетного возбужденного состояния молекулы трифенилметана.

Видно хорошее совпадение теоретических кривых с экспериментальными данными.

Кратко остановимся на фотодиссоциации других связей. Относительно большая масса фрагментов, образующихся при диссоциации С-С связей, делает маловероятным протекание этой фотореакции, если в процессе распада системе необходимо преодолеть потенциальный барьер. В таком случае реакция может протекать только активационным образом. Тогда при низких температурах в конденсированной фазе процесс будет полностью подавляться. Примером являются молекулы нормальных парафинов и полиэтилена, где реакция диссоциации С-С связи имеет очень малую вероятность. Высота барьера будет снижаться с

уменьшением энергии С-С связи в основном состоянии, что приводит к понижению энергии отталкивательного $T_{\sigma\sigma^*}$ -терма и при локализации возбуждения вблизи какой-либо С-С связи. Некоторая локализация наблюдается в молекулах, содержащих боковые СН₃-группы, следствием чего является повышение вероятности отщепления таких групп, как это и наблюдается экспериментально.

Особенно велика вероятность диссоциации С-С связи в случае ароматических карбонильных соединений, у которых энергия диссоциации С-С связи в основном состоянии менее 2,8 эВ. Эти молекулы диссоциируют из $T_{\pi\pi^*}$ -состояния с разрывом С-С связи, и являются эффективными фотосенсибилизаторами процессов полимеризации. Для молекул алифатических карбонильных соединений эта реакция в конденсированной фазе имеет малую вероятность, поскольку энергия диссоциации высока (~3,5 эВ), но протекает в газовой фазе активационным образом.

Фотохимические свойства замещенных алифатических соединений, содержащих группы N-H, O-H, S-H, отличаются от свойств соответствующих углеводов. В соответствии с тем, что в замещенных соединениях разрешен распад связей N-H, O-H, S-H в синглетных состояниях, фотореакция образования атомарного водорода конкурирует с процессом образования молекулярного водорода (спирты), либо становится преобладающей (амины, меркаптаны). В случае ароматических соединений с группами O-H и NH₂ (фенол, анилин) наблюдаются необычные люминесцентные свойства. С ростом энергии возбуждения при достижении некоторой критической величины (~5 эВ) происходит падение выхода флуоресценции и ступенчатый рост выхода образования атомарного водорода (нарушение закона Вавилова). Это связано с тем, что в этой области энергий располагается $S_{n\sigma^*}$ отталкивательное состояние N-H и O-H связей. Такого типа явления не наблюдаются для молекул ароматических углеводов, поскольку они не имеют отталкивательных синглетных термов С-Н связей, а переход из возбуждаемых $S_{\pi\pi^*}$ -состояний на триплетные отталкивательные термы маловероятен и подавляется процессами внутренней конверсии. Возможно, уменьшение величины выхода флуоресценции должно наблюдаться и у ароматических соединений с S-H группой, но эти соединения, по-видимому, детально не исследовались.

Существование синглетных отталкивательных термов связей С-О, С-S, С-N приводит к тому, что при фотолизе алифатических соединений, содержащих эти группы, наблюдается их фотодиссоциация. В случае ароматических соединений, содержащих С-О связи, также наблюдалось падение выхода флуоресценции с ростом энергии возбуждения (хромены).

Диссоциация связей O-O, N-N, S-S наблюдается как при прямом фотолизе соединений, содержащих эти связи, так и в процессах сенсibilизированного распада при синглет-синглетном и триплет-триплетном межмолекулярном переносе энергии. Это обстоятельство подтверждает существование синглетных и триплетных отталкивательных термов этих связей. При этом для ароматических

дисульфидов была обнаружена зависимость выхода разрыва S-S связи от энергии возбуждения, аналогично тому, как это было описано для O-H и N-H связей.

Особый интерес представляет фотолиз молекул ароматических азидов Ar-N₃ с образованием молекулы азота N₂ и нитрена Ar-N: в связи с возможностью его практическим применением для фотохимической записи информации. В соответствии с вышесказанным, диссоциация N-N по механизму преддиссоциации разрешена как в синглетных так и в триплетных состояниях. Исследования закономерностей этого процесса [15] показало, что при прямом возбуждении молекул азидов преддиссоциация N-N связи, обусловленная переносом электронной энергии на отталкивательный терм этой связи происходит в синглетных состояниях. Об этом говорит зависимость квантового выхода процесса от энергии возбуждения. Эта зависимость имеет двухступенчатый характер, что, по-видимому, связано с существованием двух отталкивательных синглетных термов в области возбуждения.

Очень большое число экспериментальных работ было посвящено исследованию фотолиза галогензамещенных углеводородов. При этом однозначно было доказано, что при возбуждении алифатических замещенных в длинноволновой полосе поглощения (7,2 эВ для CH₃-Cl, 6,1 эВ для CH₃-Br и 4,8 эВ для CH₃-I) происходит переход на отталкивательный S_{nc*}-терм с прямым расщеплением связи C-Hal. Первичный квантовый выход диссоциации при этом составляет единицу. В случае ароматических галогенсодержащих соединений распад протекает из начальных S_{nl*}-состояний с участием S_{nc*} или T_{nc*} отталкивательных термов, в зависимости от энергии возбуждения. При этом, при возбуждении в длинноволновой области, где расположены только T_{nc*} термы, вероятность диссоциации определяется величиной спин-орбитального взаимодействия, которая растет в ряду Cl→Br→I. В этом же направлении уменьшается фотостабильность этих соединений.

Из изложенного следует, что развитые представления о механизме фотодиссоциации многоатомных молекул дают возможность понять основные экспериментальные закономерности. Детальное изложение рассмотренных вопросов и ссылки на экспериментальные и теоретические работы можно найти в обзорах [11-13]. Большое число экспериментальных данных приведено в фундаментальной монографии [16].

ДВУХКВАНТОВЫЕ ПРОЦЕССЫ.

С момента зарождения современной фотохимии одним из ее классических положений, сформулированных Р. Штарком (1908) и А. Эйнштейном (1912), является утверждение о том, что каждая молекула, участвующая в фотохимической реакции, поглощает один квант света, который вызывает реакцию [16]. Физическая причина этого утверждения – малая величина времени жизни молекул в электронных возбужденных состояниях, а следствие – линейная зависимость

выхода фотохимической реакции от интенсивности света возбуждения. Условием его выполнения является относительно малая интенсивность светового потока.

Однако уже в 1923 г. П. Принсгеймом было высказано предположение о возможности поглощения возбужденной молекулой второго кванта света с последующей фотохимической реакцией. После открытия существования в молекулах долгоживущих триплетных возбужденных состояний с временем жизни в конденсированной фазе вплоть до ~ 1 с и более стало возможным реализовать поглощение молекулой в нижнем триплетном состоянии второго кванта света с переводом ее в высоковозбужденные триплетные состояния, недостижимые другим путем, уже при относительно малых интенсивностях ($\sim 10^{16}$ фотон/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)) (рисунк 6).

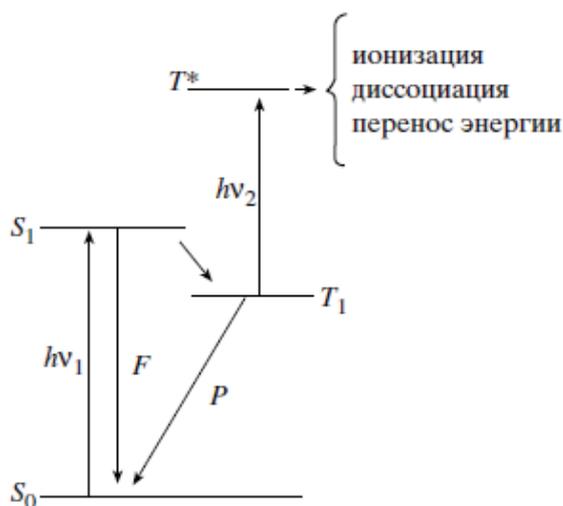


Рисунок 6. Схема электронных переходов двухквантовой фотохимии

Предположения о возможности протекания такого типа процессов высказывались уже в работах М. Каша, и Г. Льюиса, и А.Н. Теренина.

Кинетическим признаком двухквантовых процессов должна быть квадратичная зависимость квантового выхода фотореакции от интенсивности света возбуждения. Впервые квадратичная зависимость квантового выхода от интенсивности света была продемонстрирована в работах Х.С. Багдасарьяна и соавторов [17] на примере фотохимической реакции образования радикалов растворителя при двухквантовой ионизации молекул ароматических аминов в замороженном этиловом спирте.

Однако квадратичная зависимость может наблюдаться и в случае процессов, протекающих через другие промежуточные продукты (короткоживущие комплексы, нестабильные радикалы, другие частицы, способные к реакциям). Однозначное доказательство того, что процесс протекает через промежуточное триплетное состояние и является двухквантовым, было получено в этих же работах с использованием прерывистого облучения. Было показано, что процесс протекает через промежуточное состояние, время жизни которого равно времени жизни триплетного состояния молекулы ароматического амина.

С целью подтверждения сказанного рассмотрим кинетику процесса. Для оптически тонкого слоя (поглощение не превышает 20% падающего света) кинетическое уравнение для заселенности триплетного возбужденного состояния T1 имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = \sigma_S I Q_T (n_0 - n) - \frac{n}{\tau} - \sigma_T I \gamma n \quad (4)$$

а уравнение для скорости двухквантовой реакции:

$$\frac{d[R]}{dt} = \sigma_T \gamma I n \quad (5)$$

Здесь: I - интенсивность возбуждающего света, который поглощается и основным состоянием молекулы и нижним триплетным, QT –квантовый выход нижнего триплетного состояния, τ - его время жизни, σS и σT – сечение поглощения света при электронных переходах S0 - S1 и T1 - T*, n0 - число молекул в основном состоянии, γ - квантовый выход реакции в возбужденном триплетном состоянии T* и γ - квантовый выход всех процессов превращения состояния T* кроме возвращения в состояния T1. С использованием (4) и (5) для стационарной скорости двухквантовой реакции можно записать:

$$\left(\frac{d[R]}{dt} \right)_{st} = \frac{n_0 \sigma_S \sigma_T \gamma Q_T I^2}{1 + \sigma_S Q_T \tau I} \quad (6)$$

Из выражения (6) видно, что при малых интенсивностях возбуждающего света, скорость двухквантовой реакции пропорциональна квадрату его интенсивности. При использовании прерывистого освещения, когда времена θ освещения и затемнения равны, для отношения скоростей реакции при прерывистом Vп и непрерывном освещении Vн можно записать:

$$\frac{V_p}{V_n} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\tau}{\theta} \text{th} \frac{\theta}{2\tau} \right) \quad (7)$$

Из выражения (7) видно, что это отношение описывается универсальной зависимостью от времени жизни промежуточного состояния. Обе эти закономерности и были обнаружены экспериментально, что явилось убедительным доказательством двухквантовой природы реакций, протекающих через промежуточное триплетное состояние.

Эти работы стимулировали интерес к исследованию двухквантовых реакций. Обзор полученных результатов для различных химических классов соединений можно найти в [1,17]. Физический механизм двухквантовых процессов рассмотрен в недавнем обзоре авторов и В.А. Смирнова [18].

Из всего многообразия двухквантовых процессов остановимся только на некоторых. Изложенные выше результаты исследования изотопического эффекта и квантового выхода реакции фотоотщепления атома водорода от молекулы трифенилметана были получены с использованием двухквантового возбуждения, при котором варьировалась энергия второго кванта возбуждения. То же относится и к реакциям фотосенсибилизированного распада молекул алифатических соединений высоковозбужденными ароматическими соединениями. Более подробное изложение можно найти в [18].

В цикле работ [13] был обнаружен и доказан спектроскопическими методами межмолекулярный триплет-триплетный перенос энергии из высоковозбужденных триплетных состояний. Была обнаружена также миграция энергии триплетного возбуждения, которая сопровождает процесс переноса энергии от двукратно возбужденных молекул [19]. В качестве молекулы донора энергии была использована молекула хризена. Акцептором электронной энергии служил дифенил. Миграция триплетной энергии наблюдалась, если в качестве растворителя использовался толуол. Механизм процесса иллюстрируется *рисунком 7*.

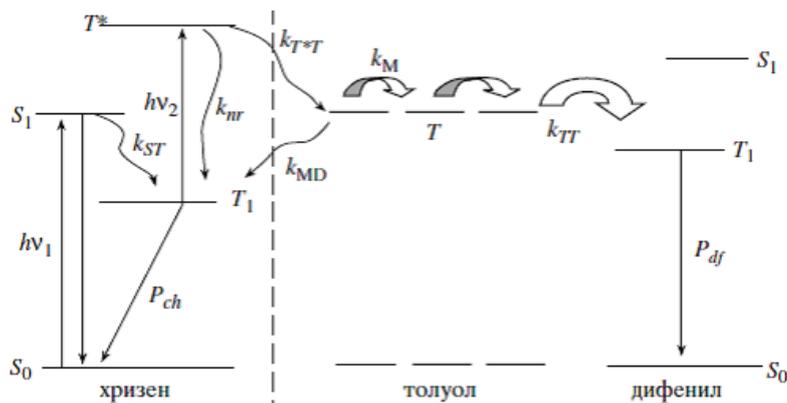


Рисунок 7. Схема переноса и миграции энергии в растворе толуола от высоковозбужденной молекулы хризена к молекуле дифенила.

При использовании в качестве растворителя молекул насыщенных соединений (спирт, диэтиловый эфир), триплетные состояния которых имеют энергию больше, чем энергия состояния T^* хризена, миграции энергии не наблюдается.

Другим процессом, имеющим важное значение в двухквантовой фотохимии, является процесс ионизации высоковозбужденных триплетных молекул с переносом электрона на молекулы акцептора или переходом электрона в зону проводимости в квазисвободное состояние. Последствием этого процесса может быть реакция диссоциативного присоединения электрона с образованием аниона и радикала и рекомбинационная люминесценция. Подробное изложение результатов исследования этих процессов можно найти в [13,17,18].

Однако поскольку, как уже было сказано во введении, нашей основной задачей является рассмотрение внутримолекулярных процессов, перейдем к обсуждению фотофизических свойств фотостабилизаторов полимеров.

ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ.

К фотостабилизаторам полимеров физического механизма действия относят соединения, защитный эффект которых является следствием процессов переноса электронной энергии от молекулы полимера к молекуле фотостабилизатора с последующей деградацией ее (тушители), или/и заключается в процессе

оптического экранирования, когда свет поглощается только молекулами фотостабилизатора, не возбуждая молекулы полимера (УФ-адсорберы). Фотостабилизаторы химического механизма действия вступают в химические реакции с продуктами фотолиза полимеров (чаще всего с радикалами), прерывая цепь превращений молекул полимера.

Изложенные в предыдущем разделе представления позволяют понять причины и механизм фотодеструкции многих полимеров в естественных условиях. Длинноволновая граница собственного поглощения большинства широко используемых полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат, полихлорвинил и др.) короче 300 нм. Интенсивность солнечного излучения в этой спектральной области очень мала, и такие полимеры должны были бы обладать высокой устойчивостью к воздействию солнечного света на поверхности Земли, чего, однако, не наблюдается на практике. Причина этого в том, что выпускаемые в промышленности полимеры всегда содержат специально введенные добавки или случайно попавшие примеси органических молекул (термо- и фотостабилизаторы, антиоксиданты, пластификаторы, адсорбированные из атмосферы ароматические продукты сгорания горючего и др.), собственное поглощение которых расположено в области длин волн более 300 нм. Если эти добавки имеют долгоживущие нижние триплетные состояния, они вместо стабилизирующего воздействия могут выступать как фотосенсибилизаторы деструкции полимера.

Двухквантовая фотосенсибилизированная молекулами нафталина- d_8 деструкция полиметилметакрилата (ПММА) была продемонстрирована в работе [20]. С использованием кинетических приемов двухквантовой фотохимии было показано, что фотодеструкция ПММА в присутствии нафталина- d_8 , вещества, молекулы которого являются очень фотостабильными, резко ускоряется вследствие поглощения молекулой нафталина- d_8 второго кванта света в нижнем триплетном состоянии. Энергия из высшего триплетного состояния передается на молекулу ПММА, приводя к ее деструкции, что регистрировалось по уменьшению молекулярного веса полимера.

Как следует из приведенного кинетического рассмотрения, необходимо выполнение хотя бы одного из условий для подавления двухквантовой сенсбилизации через триплетные состояния [21]: 1) квантовый выход нижнего триплетного состояния должен быть как можно меньше; 2) время жизни нижнего триплетного состояния молекулы должно быть минимальным. Этим двум условиям должны удовлетворять эффективные, фотостабилизаторы полимеров физического механизма действия¹.

Рассмотрение общих закономерностей процессов конверсии, проведенное выше, показывает, что в большинстве фотостабильных молекул хотя бы одно из условий не выполняется. Молекулы, электронные спектры поглощения которых

¹ Очевидно, что кроме этих условий необходимо выполнение еще ряда требований к оптическим (энергии и вероятности переходов в спектре поглощения) и химическим (совместимость, малая токсичность) свойствам молекул фотостабилизаторов. Естественно, что эти соединения не должны претерпевать необратимых фотопревращений, поскольку предполагается их долговременное использование.

удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фотостабилизаторам, имеют достаточно высокий квантовый выход триплетных состояний, и в конденсированной фазе время жизни их относительно велико. Причин этого несколько, и одной из главных является малая величина константы скорости внутренней конверсии из первого синглетного состояния в основное. Это и приводит к неизбежному заселению триплетных состояний.

Ситуация, однако, может измениться, если в системе протекают обратимые адиабатические фотохимические реакции. Адиабатические фотохимические реакции происходят без изменения электронного состояния системы, и обычным способом их описания является использование уравнения движения по одной потенциальной поверхности из минимума (области) исходной системы в минимум (область) продуктов реакции. Длительность перехода при этом равна обратной величине константы скорости перехода.

В случае неадиабатических реакций длительность перехода между термами обычно на несколько порядков меньше величины обратной константы скорости (вероятности) перехода. В случае протекания адиабатической фотохимической реакции вероятности всех фотофизических процессов становятся зависящими от координаты реакции (x) и обычное кинетическое рассмотрение эволюции системы становится невозможным. Полезно отметить аналогию этой ситуации с процессом переноса энергии электронного возбуждения между диффундирующими молекулами, когда константа скорости переноса зависит от расстояния между движущимися молекулами.

Рассмотрим возможные случаи, когда эта зависимость может проявиться особенно сильно. Для определенности вначале будем иметь в виду процессы внутренней S_1 - S_0 конверсии. Возможность протекания фотохимической реакции в S_1 -состоянии за время меньшее $\sim 10^{-8}$ с означает, что потенциальная поверхность возбужденного состояния либо не имеет максимума, отделяющего исходное состояние от продуктов реакции, либо высота этого максимума мала. Поскольку в основном состоянии система стабильна, потенциальная поверхность $U_0(x)$ имеет глубокий минимум при некотором равновесном значении x . Этот минимум отделен высоким (~ 1 эВ) потенциальным барьером от состояния продуктов реакции в основном электронном состоянии. Схематически вид потенциальных кривых показан на *рисунке 8, а* (сплошные кривые). Можно привести другой тип потенциальных поверхностей (*рисунок 8, б*), когда реакция невозможна в основном состоянии, но протекает в возбужденном. К первому типу относятся реакции изомеризации, переноса протона или другого фрагмента и пр., ко второму - реакции образования эксиплексов или эксимеров.

В конденсированной фазе величина константы скорости колебательной релаксации превышает константы скоростей всех других процессов и движение системы по координате реакции может быть представлено в виде последовательности переходов через ряд квазиравновесных состояний (штриховые кривые на *рисунке 8, а*).

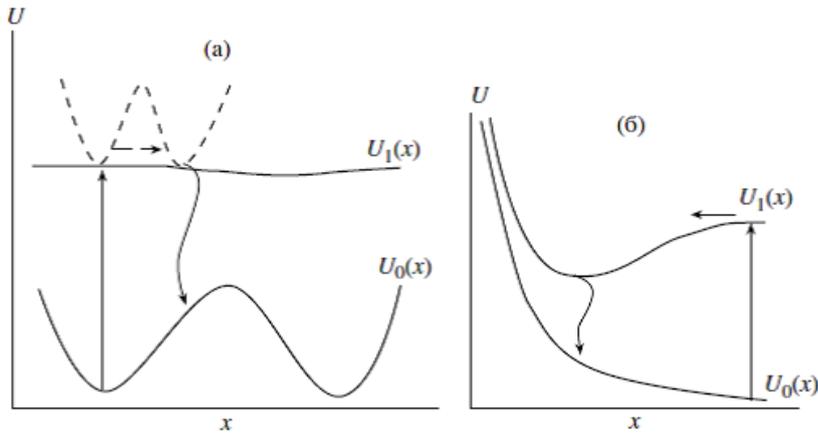


Рисунок 8. Вид потенциальных кривых реакций изомеризации (а) и комплексообразования (б) в основном и возбужденном состояниях

Их квазиравновесие обусловлено тем, что время между прыжками системы, определяемое временем ориентационной и трансляционной релаксации растворителя, превышает $\sim 10^{-11}$ с и значительно больше периода колебаний атомов молекулы. В связи с этим процесс конверсии должен рассматриваться происходящим из таких квазиравновесных состояний (двойное адиабатическое приближение). В этом состоит принципиальное отличие механизма конверсии, протекающего в ходе адиабатической фотореакции, от механизма конверсии в фотостабильных системах, когда переход происходит между одной парой потенциальных поверхностей.

Уменьшение энергетического интервала между потенциальными кривыми $U_0(x)$ и $U_1(x)$ приводит к росту величины k_{ic} . Величина уменьшения энергии перехода может быть определена из данных о величинах энергии активации реакции в основном состоянии (реакции изомеризации) или из спектроскопических данных (реакции образования эксиплексов) и эта энергия достигает 1 - 1,5 эВ. Вычисления показывают, что если в исходном состоянии системы величина k_{ic} составляет $\sim 10^6$ с $^{-1}$ ($E_{if}^0 \sim 3$ эВ), а вкладом процессов внутренней S_1-S_0 – конверсии в отсутствие фотореакции можно пренебречь, то при протекании фотореакции возможно тушение флуоресценции и подавления синглет - триплетной конверсии. Еще более существенную роль этот эффект играет при меньших значениях E_{if}^0 , когда величина k_{ic} в ходе фотореакции становится равной 10^{10} - 10^{11} с $^{-1}$.

Достаточно простым, и в то же время позволяющим проанализировать поведение системы, является уравнение для вероятности W нахождения системы на терме исходного состояния в точке x ко времени t :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - v \frac{\partial W}{\partial x} - [k_r + k_{st} + k_{ic}(x)]W \quad (17)$$

которое следует из более общего уравнения Фоккера–Планка. Здесь параметр D характеризует диффузионное движение системы на терме, v - скорость движения по терму под действием силы, обусловленной зависимостью терма от x , которая предполагается линейной, k_r и k_{st} - константы скорости радиационного распада

состояния и синглет-триплетной конверсии, которые предполагаются не зависящими от x . Анализ показывает [22], что в случае, если минимальный энергетический интервал между термами составляет 2 - 2,5 эВ, процесс инициированной внутренней конверсии подавляет не только процесс излучения и синглет-триплетной конверсии, но и фотохимическую реакцию, не допуская ее завершения.

Адиабатические фотохимические реакции могут также инициировать процессы T-S – конверсии, приводя к уменьшению времени жизни триплетных состояний. Что касается процессов S-T– конверсии, то причиной их инициирования может быть, кроме изменения энергии перехода, изменение относительного положения электронных состояний и величины спин-орбитального взаимодействия в ходе реакции.

С использованием этих результатов дана интерпретация фотостабилизирующей эффективности [21]:

- а) соединений с внутримолекулярной водородной связью (производные бензофенона, бензотриазола, салициловой кислоты и др.),
- б) соединений, в которых происходят реакции цис-транс изомеризации (арилазосоединения, халконы, стильбены),
- в) систем, в которых возможны реакции образования эксимеров и эксиплексов, в том числе - внутримолекулярных (производные акриловой кислоты, бензолиденмалоаты, ароматические производные фосфорной кислоты).

Для всех этих соединений характерным является инициирование процессов конверсии адиабатической фотореакцией. Многие из этих соединений широко используются на практике.

К другому типу принадлежат молекулы с тяжелыми атомами, в которых квантовый выход триплетных состояний не мал, но время жизни их очень мало. Примером таких соединений являются хелаты ионов тяжелых металлов. Эти соединения являются тушителями не только возбужденных макромолекул, но и молекул кислорода в синглетном состоянии, которые участвуют в процессах окисления полимеров.

Отметим еще, что необычные люминесцентные свойства оснований нуклеиновых кислот в водных растворах (экстремально малое время жизни (~10-12 с) флуоресценции, ее малый выход и малый выход триплетных состояний) объяснены в работе [23] инициированием процессов внутренней конверсии обратимыми реакциями переноса протона в возбужденных состояниях. Это приводит к подавлению возможных необратимых фоторпревращений оснований нуклеиновых кислот, и самих кислот, и тем самым - к повышению их фотостабильности. Высокая фотостабильность названных систем является одним из условий возникновения их в концентрациях, необходимых для зарождения жизни и сохранения генетической информации в течение многих поколений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение показывает многообразие процессов молекулярной фотоники. Тем не менее, их закономерности могут быть поняты на основе квантово-механических представлений о природе электронно-возбужденных состояний многоатомных молекулярных систем и их взаимодействий с полем излучения. Хотя мы здесь ограничились рассмотрением только внутримолекулярных процессов, это относится и к межмолекулярным процессам. Молекулярная фотоника является теоретической основой молекулярной люминесценции и фотохимии. Большое значение молекулярная фотоника имеет для понимания процессов радиационной химии и фотобиологии. Нет сомнения, что развитие представлений молекулярной фотоники и в дальнейшем будет способствовать развитию многих областей науки и техники, включая нанофотонику, фотонику супрамолекулярных систем, молекулярную оптическую сенсористику [24], разработку методов записи информации, создание фотонных кристаллов, фотовольтаических и электролюминесцентных материалов.

Отметим еще одно направление, связанное с фотохимическим восстановлением оксидов графита, механизм которого обсуждается в работе [25] на основе модели предложенной ранее для процесса фотоотщепления молекулы H_2 от молекул углеводородов [12]. Этот процесс может быть использован для получения графена и его производных.

Авторы выражают благодарность П.В. Комарову за помощь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов И.И., Петров П.П. // Название статьи. Журнал. 2000. Т. 0. № 0. С. 0000-0000.
2. Сидоров С.С. Введение в написание статей. М: Мир, 2000.
1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Ленинград. Наука. 1967.
2. Давыдов А.С. Квантовая механика. Москва. ГИФМЛ. 1963.
3. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Москва. Мир. 1972.
4. Плотников В.Г. // Теоретические основы спектрально-люминесцентной систематики молекул. Успехи химии. 1980. Т. 49. № 2. С. 327 – 361.
5. Майер Г.В., Данилова В.И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск. Изд-во Томского университета, 1984.
6. Комаров П.В., Плотников В.Г., Артюхов В.Я., Майер Г.В. // О зависимости относительного положения электронно-возбужденных состояний и люминесцентных свойств молекулярных систем от полярности растворителя. Доклады РАН. 2010, Т.431, №5, С. 63-66; Комаров П.В., Плотников В.Г. // Межмолекулярные взаимодействия и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул. Настоящий сборник, С. 2--1
7. Нурмухаметов Р.Н., Плотников В.Г., Шигорин Д.Н. // Природа возбужденных состояний и люминесценция молекул. Журнал физической химии. 1966. Т.39. № 5. С. 1154 - 1158 .
8. Plotnikov V.G. // The regularities of the processes of radiationless conversion in polyatomic molecules. International J. Quantum Chemistry. 1979. V.16. Suppl. С. 527 – 541.
9. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Москва. Химия. 1971.
10. Аношин А.Н., Валькова Г.А., Гаспилович Е.А. и др. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами, под ред. Я.М. Колотыркина и Д.Н. Шигорина. Москва. Наука. 1984.
11. Плотников В.Г., Овчинников А.А. // Фото- и радиационно-химическая устойчивость молекул. Реакции мономолекулярного отщепления атома водорода. Успехи химии. 1978. Т. 47, № 3. С. 444 – 476.
12. Плотников В.Г., Смирнов В.А., Алфимов М.В. // Фотофизические процессы и фотодиссоциация химических связей в многоатомных молекулах. Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 166 – 188.
13. Алфимов М.В. Перенос энергии и двухступенчатые процессы с участием триплетного состояния: Дис. докт. физ.-мат. наук. Москва. ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, 1972.
14. Смирнов В.А., Плотников В.Г., Завьялов Ю.А., Алфимов М.В. // Преддиссоционный механизм распада электронно-возбужденных молекул углеводов. Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33, № 3. С. 230 – 237.
15. Смирнов В.А. Алфимов М.В. // Фотодиссоциация органических молекул. Успехи научной фотографии. 1978. Т. 19, № 3. С. 168-177.

16. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Москва. Мир, 1968.
17. Багдасарьян Х.С. Двухквантовая фотохимия. Москва. Наука. 1976.
18. Плотников В.Г., Смирнов В.А., Алфимов М.В. // Двухквантовые фотопроеессы в молекулярных системах. Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 4. С. 291 – 307.
19. Алфимов М.В., Батеха И.Г., Смирнов В.А.// Перенос энергии от высоковозбужденных триплетных молекул. Доклады АН СССР. 1969. Т. 185. № 3. С. 626 – 630.
20. Батеха И.Г., Шекк Ю.Б., Крысанов С.А., Алфимов М.В. // Перенос энергии с высших триплетных уровней как причина фотодеструкции полимеров. Доклады АН СССР. 1971. Т. 197. № 3. С. 614 – 617.
21. Плотников В.Г., Ефимов А.А. // Светостабилизаторы полимеров. Фотофизические свойства и стабилизирующая эффективность. Успехи химии. 1990. Т. 59. № 8. С. 1362 – 1385.
22. Плотников В.Г., Майер Г.В. // Об иницировании процессов внутренней конверсии фотохимическими реакциями. Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47, № 2. С. 113 – 119.
23. Плотников В.Г. // Основания ДНК-системы с аномально быстрым процессом внутренней S1-S0 конверсии. Доклады АН СССР. 1990. Т. 310. № 9. С. 1403 – 1407.
24. Плотников В.Г., Сажников В.А., Алфимов М.В. // Межмолекулярные взаимодействия и спектрально-люминесцентные свойства оптических молекулярных сенсоров. Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 5. С. 349 – 362.
25. Плотников В.Г., Смирнов В.А., Алфимов М.В., Шульга Ю.М. // О механизме фотовосстановления оксида графита. Химия высоких энергий. 2011. Т.45 №5. С. 445 - 449.