

Лекции

«Избранные разделы молекулярной фотоники»

член-корреспондент РАН
профессор

А.К. Чибисов

Москва
2015 г.

Фотóника — дисциплина, занимающаяся фундаментальными и прикладными аспектами работы с оптическими сигналами, а также созданием на их базе устройств различного назначения (Википедия).

Введение

Фотопроцессы, составляющие предмет **молекулярной фотоники**, протекающие в разнообразных соединениях и веществах, можно разделить на 2 группы: **фотофизические** (ф/ф) и **фотохимические** (ф/х).

Ф/ф процессы, т.е. процессы, не приводящие к количественному или качественному изменению вещества, **включают в себя**:

- а) поглощение света и образование электронно-возбужденных (ЭВ) состояний;
- б) излучательные и безызлучательные процессы потери энергии электронного возбуждения;
- в) миграцию (между одинаковыми молекулами) и перенос (между различными молекулами) энергии электронного возбуждения.

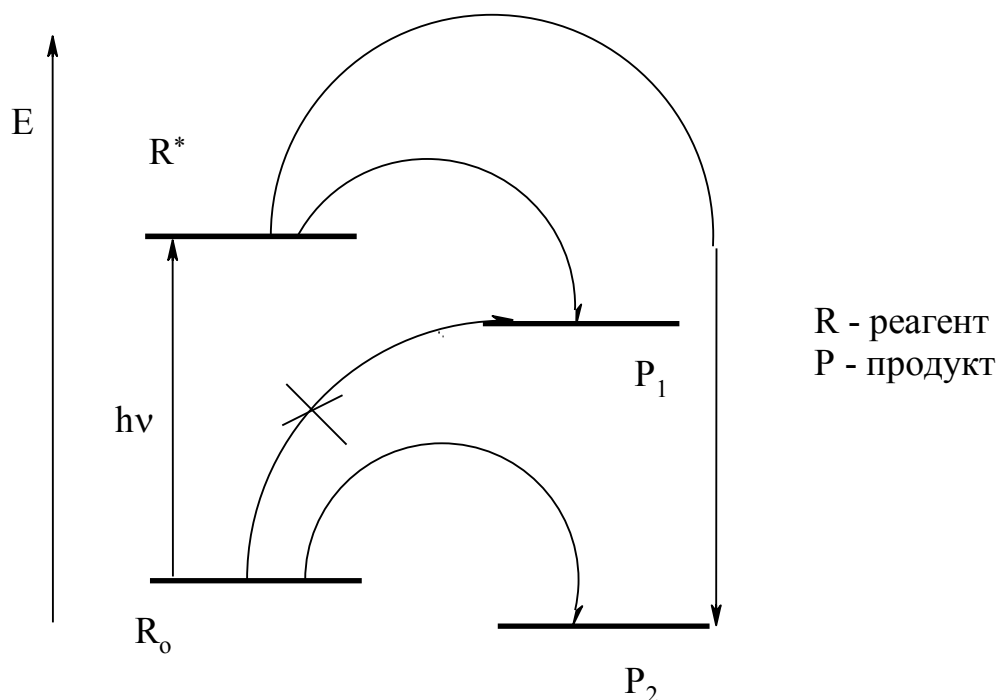
Ф/х реакции тесно связаны с ф/ф процессами, т.к. **в основе любой ф/х реакции лежит поглощение света веществом и образование ЭВ состояний**. Т.о. ф/х реакции следует рассматривать как реакции молекул в ЭВ состояниях и в целом **фотохимию следует рассматривать как химию ЭВ молекул**.

Ф/х процессы включают в себя:

- а) **первичные** — реакции молекул в ЭВ состояниях, приводящих к образованию ЭВ молекул (например, эксиплексы) или продуктов (обычно короткоживущих, например, ион-радикальные пары, свободные радикалы) в основном (невозбужденном) состоянии.

б) **вторичные** (темновые) - превращения продуктов первичных реакций.

Ф/х реакции могут приводить к продуктам, принципиально отличным от продуктов темновой реакции.



ЭВ состояния могут образовываться в результате темновых реакций. Пример, **хемилюминесценция**. Хемилюминесценция есть следствие темновых химических реакций, приводящих к образованию ЭВ молекул с последующим излучением света. Существует выражение **«Фотохимия в темноте»**. С позиций современного определения **фотохимии как химии ЭВ состояний** выражение **«Фотохимия в темноте»** вполне оправдано.

Поглощение света. Образование электронно-возбужденных состояний

В основе любой ф/х реакции лежит поглощение света веществом. Любая ф/х реакция начинается с поглощения света. Это положение лежит в основе **1-го закона фотохимии**

«Фотохимические превращения происходят только под действием того света, который поглощается веществом»

Свойства света

Свет - электромагнитное излучение, которое ведет себя как волна и как частица.

Основные характеристики света:

Длина волны - λ

Частота колебания световой волны - ν

Энергия кванта света - E

Фундаментальные соотношения:

$$1) \lambda \nu = c_0$$

$$2) E = h\nu = hc_0/\lambda = h\omega c_0$$

c_0 - скорость света

$\omega = 1/\lambda$ - волновое число

Размерность: $[\lambda]$ - нм; $[\nu]$ - с^{-1} ; $[\omega]$ - см^{-1}

Константы: постоянная Планка $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж.с

скорость света $c_0 = 3 \cdot 10^{10}$ см/с (в вакууме).

Единицы

$$1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль} = 23,1 \text{ ккал/моль} = 1240 \text{ нм} = 8070 \text{ см}^{-1}$$

1 Эйнштейн - Энергия 1 моля квантов ($N_o h\nu$) (N_o - число Авогадро $6.02 \cdot 10^{23}$)

Свет, применяемый для проведения фотохимических реакций:

Дальний УФ: 200 - 330 нм (вакуумный УФ: $\lambda < 185$ нм)

Ближний УФ: 330 - 380 нм

Видимый: 390 - 690 нм

Ближний ИК: 700 - 1100 нм

Примеры расчетов:

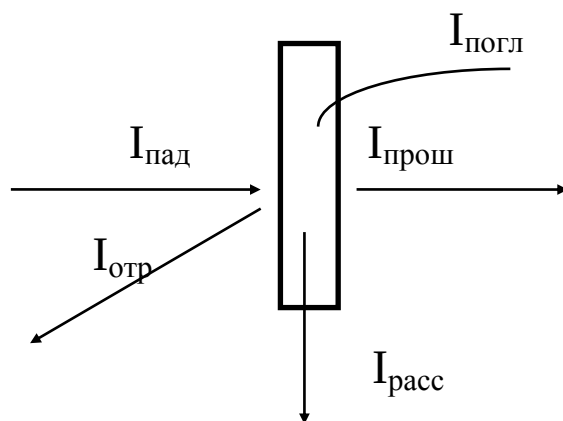
$$E_{1 \text{ Эйнштейн}}^{400 \text{ нм}} = 1200 \cdot 10^2 / 400 = 300 \text{ кДж}$$

$$E_{1 \text{ кванта}}^{400 \text{ нм}} = 3 \cdot 10^5 / 6,02 \cdot 10^{23} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Важно установить

1. количественную меру поглощения света;
2. причины поглощения света;
3. с чем связана способность молекул вещества поглощать свет в разных спектральных областях и с разной интенсивностью.

Количественная мера поглощения света



Из закона сохранения энергии следует, что

$$I_{\text{пад}} = I_{\text{отр}} + I_{\text{погл}} + I_{\text{прош}} + I_{\text{расс}}$$

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}} - I_{\text{прош}}$$

Связь между $I_{\text{прош}}$ и $I_{\text{пад}}$ устанавливается законом Б-Л-Б.

Закон Бугера-Ламберта-Беера (Б-Л-Б)

$$I_{\text{прош}} = I_{\text{пад}} e^{-k c l}$$

k - молярный коэффициент поглощения.

На практике пользуются десятичным логарифмом

$$I_{\text{прош}} = I_{\text{пад}} 10^{-0.434 k c l}$$

или

$$I_{\text{прош}} = I_{\text{пад}} 10^{-\varepsilon c l}$$

где $\varepsilon = 0.434 k$ - десятичный молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции).

Размерность: произведение $\varepsilon c l$ - безразмерная величина, и следовательно

$$[\varepsilon] = 1 / [c][l] = \text{л. см. моль}^{-1}$$

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}} - I_{\text{прош}}$$

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\varepsilon c l})$$

Величина ε зависит от длины волны и, следовательно $I_{\text{погл}}(\lambda)$ имеет вид

$$I_{\text{погл}}(\lambda) \approx I_{\text{пад}}(\lambda) (1 - 10^{-\varepsilon(\lambda) c l})$$

Сечение поглощения $\sigma(\lambda)$

$$\sigma(\lambda)/\text{cm}^2 = (3.8236 \times 10^{-21}/\text{mol}) \times [\varepsilon(\lambda)/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}].$$

Оптическая плотность

По определению оптическая плотность **D** есть

$$D = \varepsilon c l$$

Поскольку

$$I_{\text{прош}} = I_{\text{пад}} 10^{-\varepsilon c l} = I_{\text{пад}} 10^{-D}$$

то

$$D = \lg (I_{\text{пад}}/I_{\text{прош}})$$

интенсивность поглощенного света

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\varepsilon c l})$$

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}} (1 - 10^{-D})$$

Частные случаи,

$$D \gg 1$$

Очевидно, что $1 - 10^{-D} \approx 1$ и следовательно

$$I_{\text{погл}} \approx I_{\text{пад}}$$

Весь падающий свет поглощается веществом.

$$D \ll 1$$

После разложения в ряд, имеем

$$1 - 10^{-D} \approx 1 - 1 + 2.3 D$$

и, следовательно

$$I_{\text{погл}} \approx 2.3 I_{\text{пад}} D$$

Падающий свет частично поглощается веществом.

Поглощение света

Молекула подобно атому может находиться в различных энергетических состояниях E_1 , E_2 , E_3 и т.д. Устойчивое состояние соответствует минимальной энергии, E_1 . Переход из состояния с E_1 в состояния с E_2 , E_3 и т.д. происходит при подводе энергии ΔE . Состояния с E_2 , E_3 и т.д. являются возбужденными и неустойчивыми.

В общем случае поведение молекулы описывается волновой функцией ψ , которая в приближении Борна-Оппенгеймера имеет вид

$$\psi = \psi_0 \chi S,$$

где

ψ_0 - электронная волновая функция, описывающая электронную конфигурацию,

χ - ядерная (колебательная) волновая функция, описывающая ядерную конфигурацию,

S - спиновая волновая функция, описывающая спиновую конфигурацию.

В результате подвода к молекуле энергии в виде, например, кванта света энергия молекулы возрастает на ΔE . При этом, вообще говоря, возрастает электронная, колебательная и вращательная энергии на соответствующие величины

$$\Delta E = \Delta E_{\text{элект}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}}$$

Если молекула может находиться в определенных энергетических состояниях E_1 , E_2 и т.п., то условием поглощения света является

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc_0/\lambda$$

(условие резонанса)

Экспериментально значения ΔE находят из **спектра поглощения**, который представляет собой **зависимость $D(\lambda)$ или $D(\omega)$ или же $\varepsilon(\lambda)$ или $\varepsilon(\omega)$** .

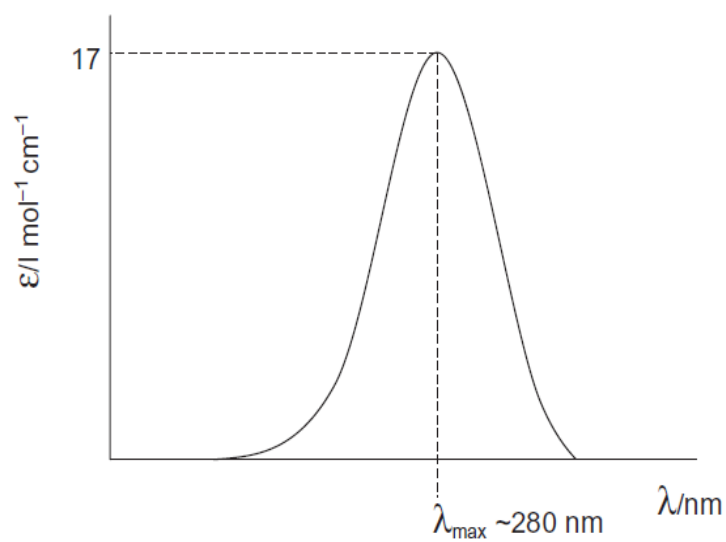
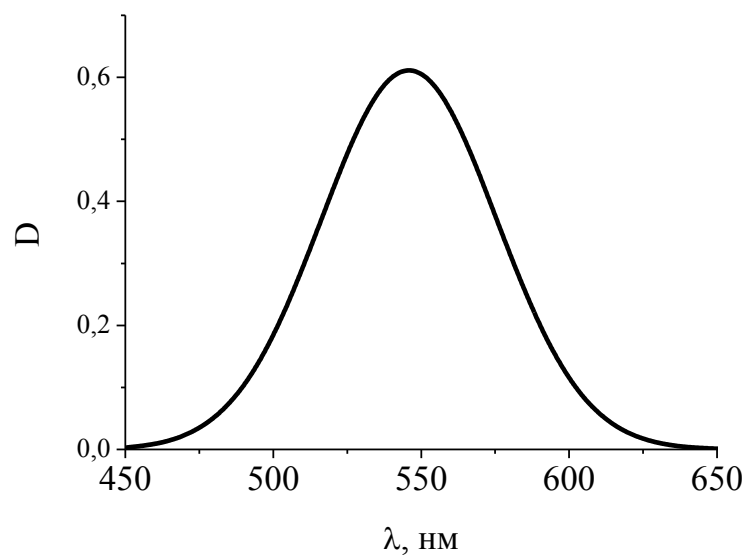
Термин "Спектр поглощения"

Набор частот или длин волн света (эл-магн излучения), которые молекула поглощает.

Форма полосы поглощения

Симметричная полоса поглощения

Гаусс

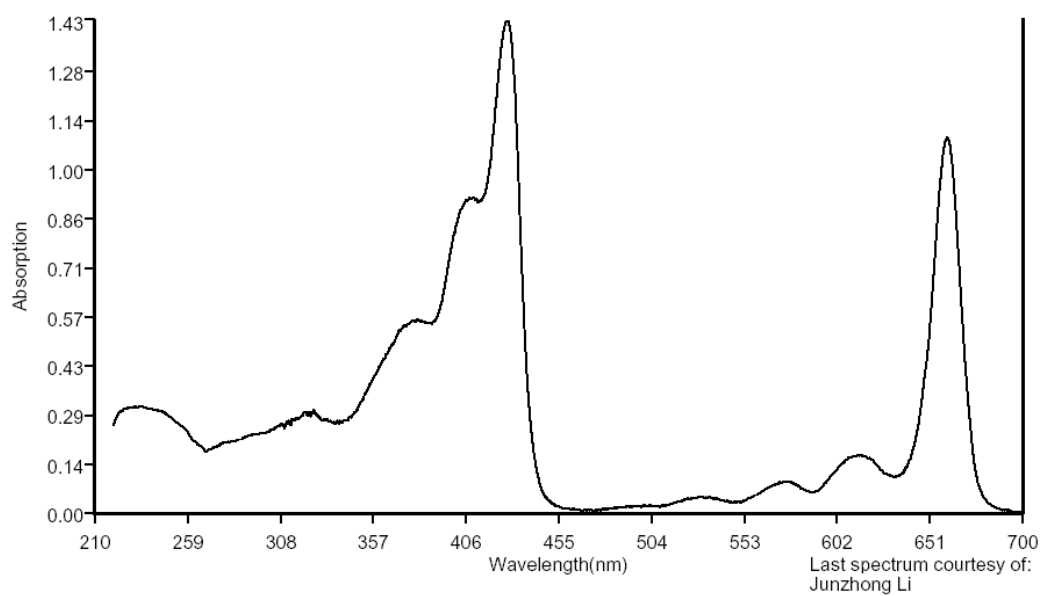


1 Absorption spectrum of propanone (acetone)

Асимметричная полоса поглощения

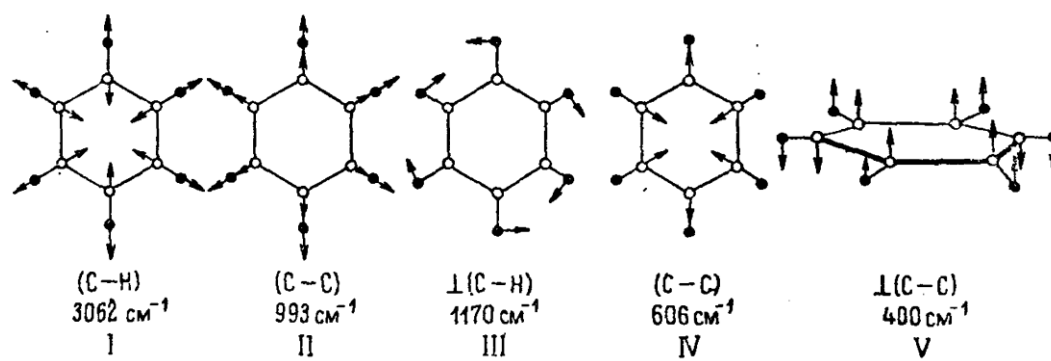
Наличие колебательной структуры

Хлорофилл

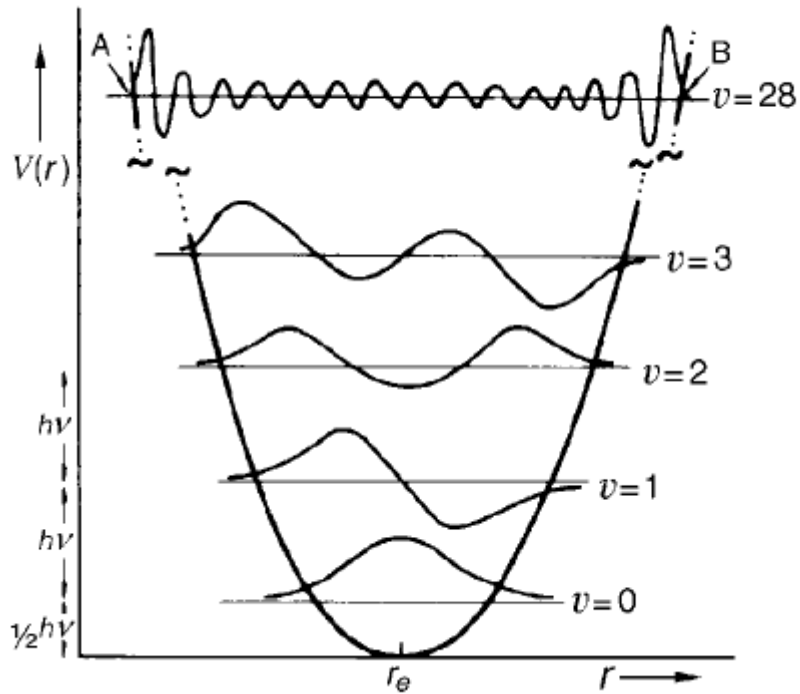


Виды колебаний

Бензол



Гармонический осциллятор



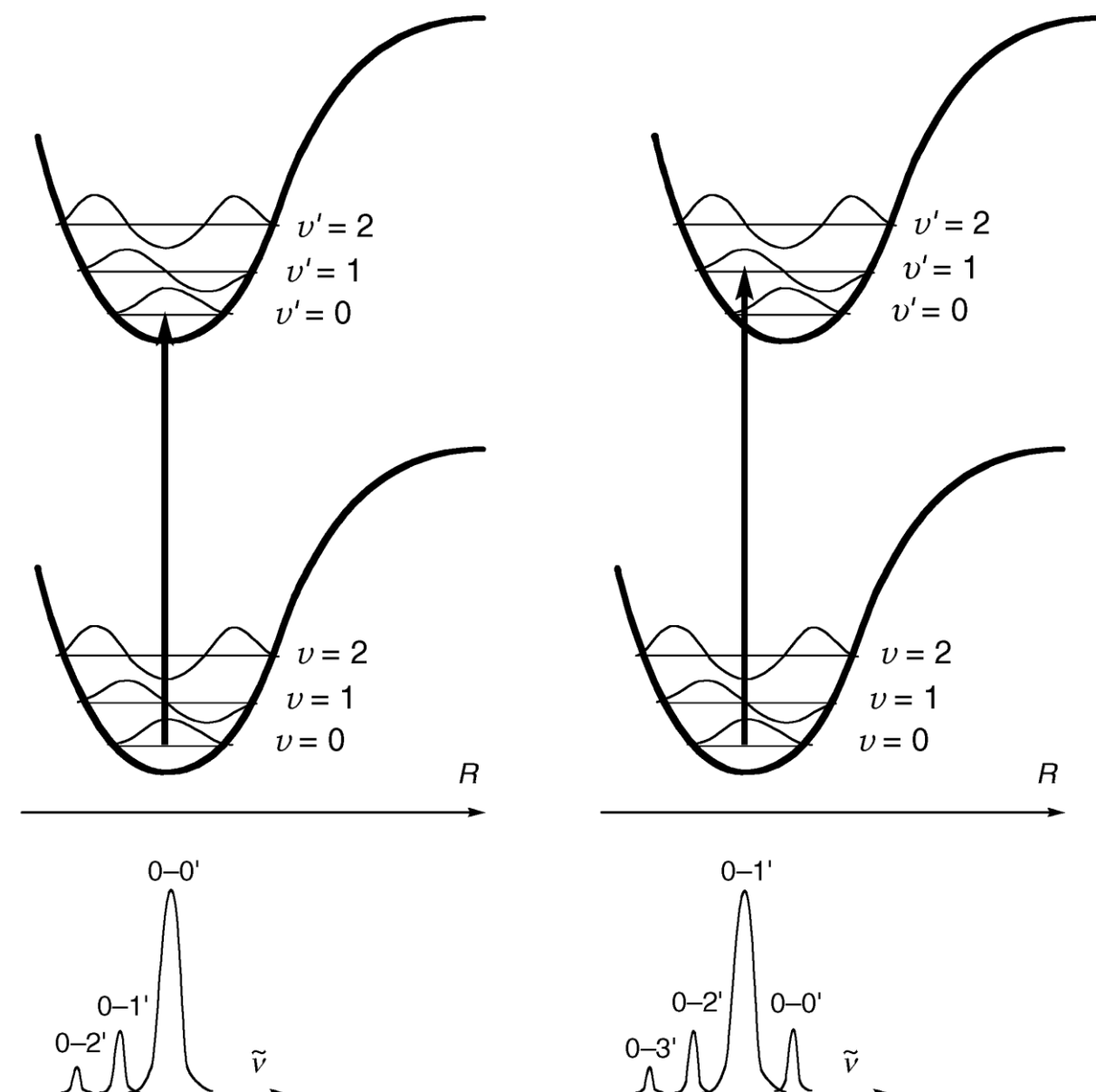
$$V(r) = h\omega (v + 1/2)$$

$$\omega = (k/m)^{1/2}$$

m - приведенная масса
 k – силовая постоянная

Принцип Франка-Кондона

Интенсивности полос в СП



Электронно-колебательный (вибронный) спектр поглощения

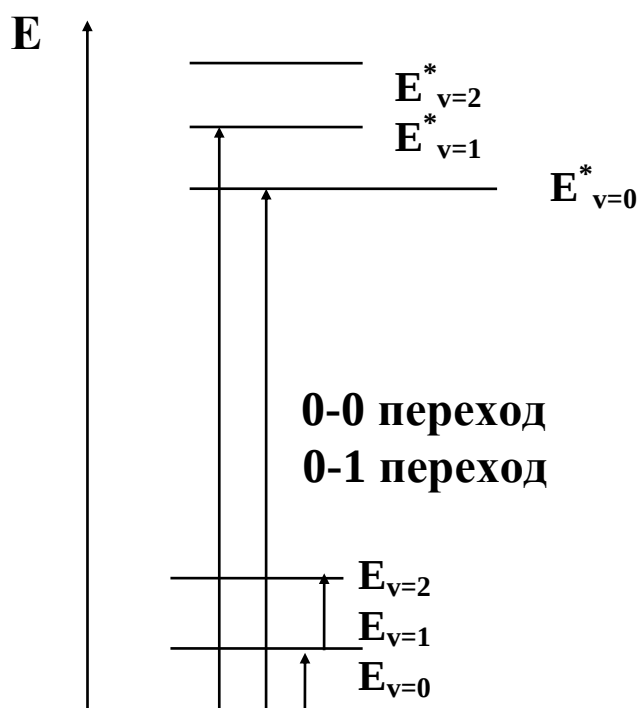
В результате подвода к молекуле энергии в виде кванта света энергия молекулы возрастает на ΔE , равная сумме **электронной, колебательной и вращательной** энергий на соответствующие величины $\Delta E_{\text{элект}}$, $\Delta E_{\text{кол}}$ и $\Delta E_{\text{вращ}}$.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{элект}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}},$$

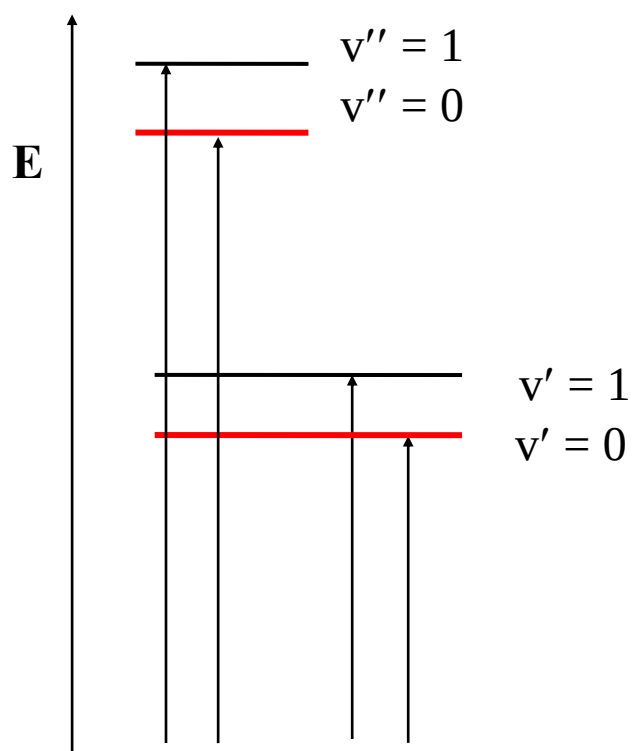
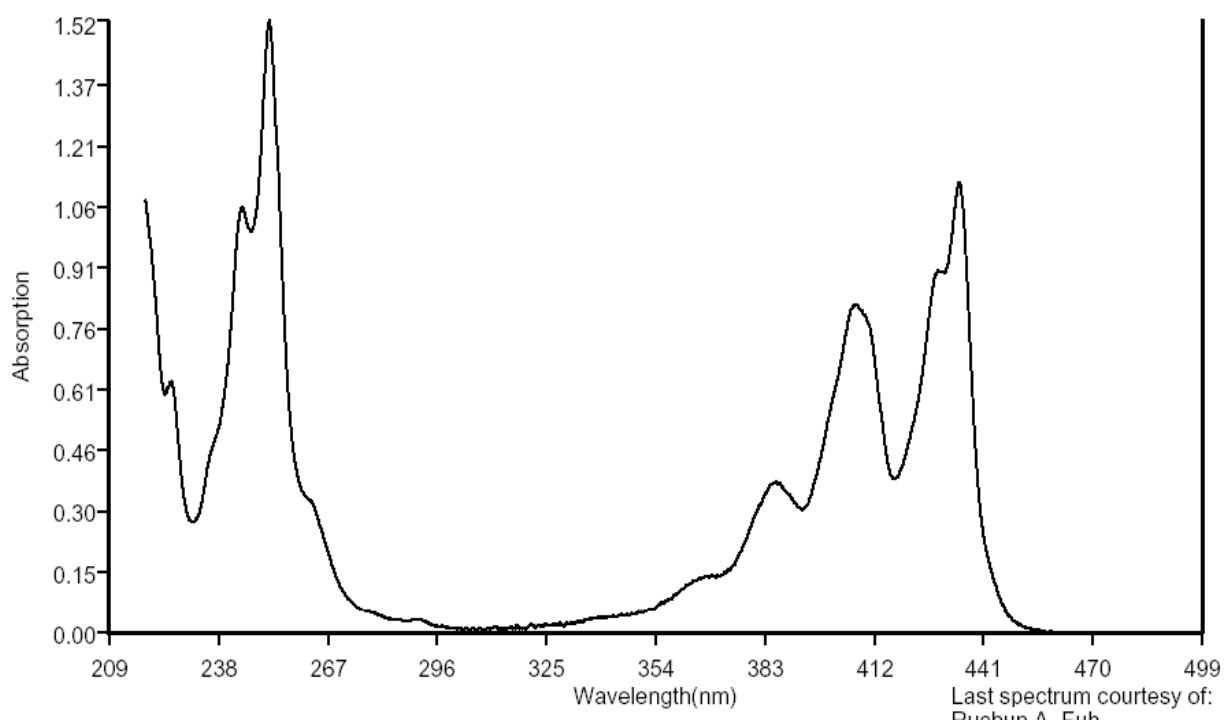
поскольку

$$\Delta E_{\text{вращ}} \ll \Delta E_{\text{кол}}, \text{ то}$$

$$\Delta E \approx \Delta E_{\text{элект}} + \Delta E_{\text{кол}}$$

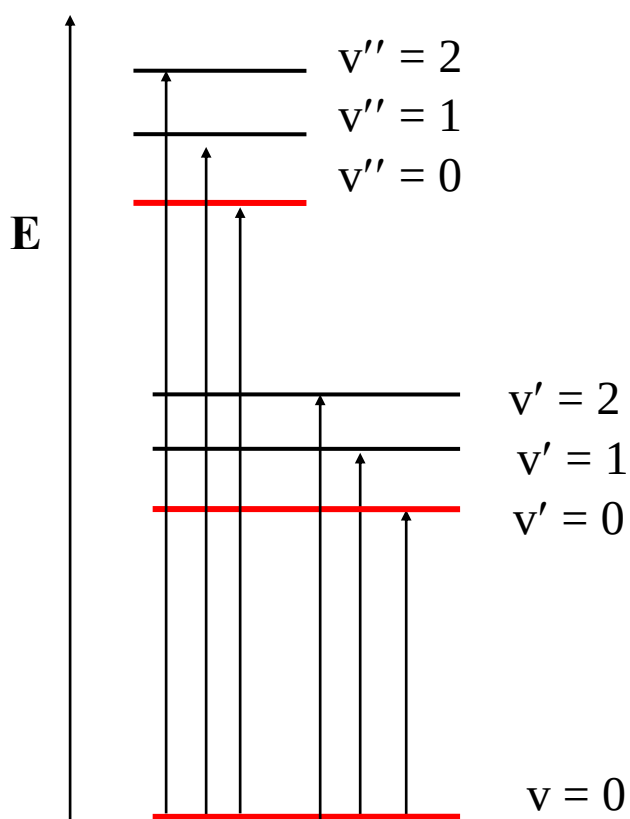
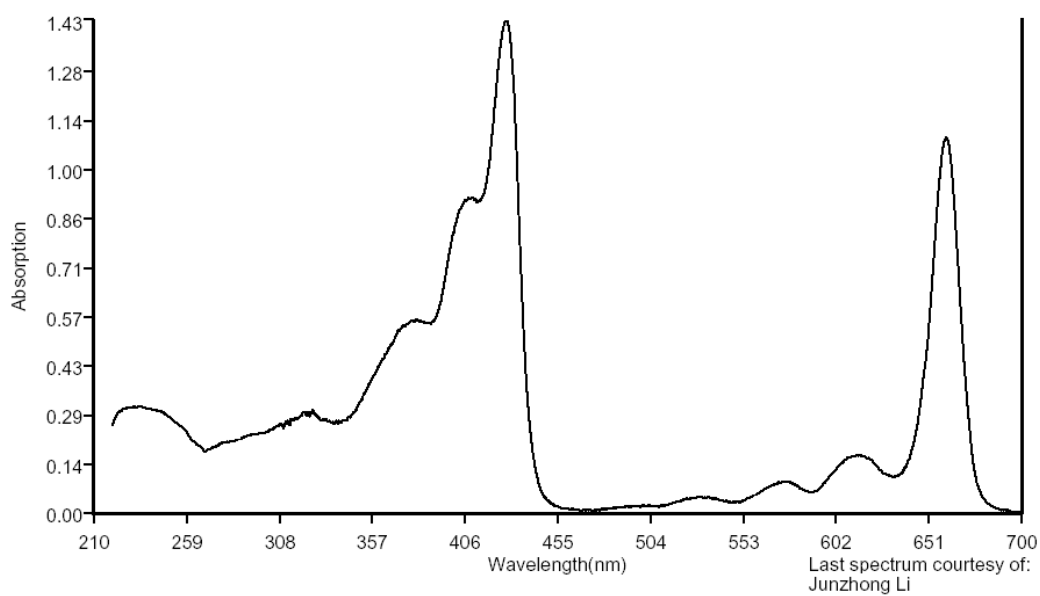


Перилен



$v = 0$

Хлорофилл



Нахождение коэффициента экстинкции ϵ

Из линейной зависимости D от c в соответствии

$$D = \epsilon c l$$

Максимальные значения ϵ не превышают $(3-5) \times 10^5$ л / (моль см).

Tab. 2.1. Examples of molar absorption coefficients, ϵ (at the wavelength corresponding to the maximum of the absorption band of lower energy). Only approximate values are given, because the value of ϵ slightly depends on the solvent

<i>Compound</i>	$\epsilon/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	<i>Compound</i>	$\epsilon/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Benzene	≈ 200	Acridine	$\approx 12\,000$
Phenol	$\approx 2\,000$	Biphenyl	$\approx 16\,000$
Carbazole	$\approx 4\,200$	Bianthryl	$\approx 24\,000$
1-Naphthol	$\approx 5\,400$	Acridine orange	$\approx 30\,000$
Indole	$\approx 5\,500$	Perylene	$\approx 34\,000$
Fluorene	$\approx 9\,000$	Eosin Y	$\approx 90\,000$
Anthracene	$\approx 10\,000$	Rhodamine B	$\approx 105\,000$
Quinine sulfate	$\approx 10\,000$		

Интенсивности полос в электронном спектре поглощения

Сила осциллятора f

$$f = \frac{8\pi^2 m \nu}{3 h e^2} |\langle \Psi_1 | \mathbf{M} | \Psi_2 \rangle|^2$$

$\mathbf{M}$ - оператор дипольного момента

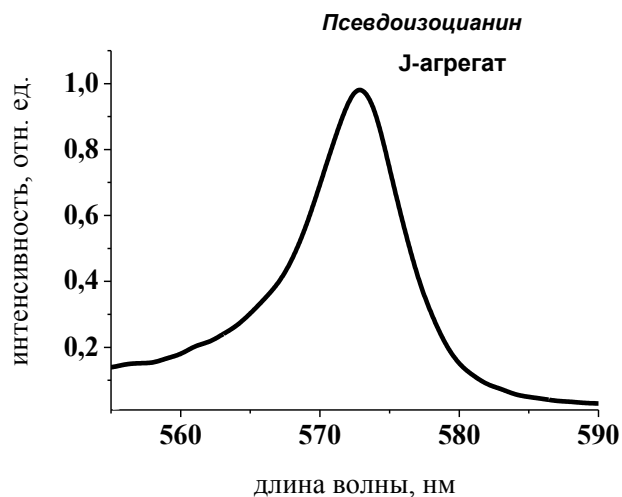
$$\mathbf{M} = \sum e r_j$$

$\langle \Psi_1 | \mathbf{M} | \Psi_2 \rangle$ - матричный элемент

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu \quad \Rightarrow \quad f \sim (\varepsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2}) / 2.5 \times 10^8$$

Для J-агрегата **псевдоизоцианина** $\Delta\nu_{1/2} = 500 \text{ см}^{-1}$ $f = 1$

$$\varepsilon_{\max} = 5 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1}$$



Хромофоры

Chromophore	System	λ max (nm)					
		200	250	300	350	400	
acetylide (alkyne)	-C$\equiv$C-						
sulfone	-SO₂						
oxime	>C=NOH						
azido	>C=N-						
alkene	>C=C<						
ketone	>C=O						
thioketone	>C=S						
ester	-COOR						
aldehyde	-CHO						

$\epsilon_{\max} = \leq 50$

$\epsilon_{\max} = 6,000$

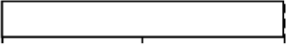
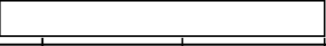
$\epsilon_{\max} = 1,000$

$\epsilon_{\max} = 8,000$

$\epsilon_{\max}$ is variable

$\epsilon_{\max} = 5,000$

$\epsilon_{\max}$ is high

Chromophore	System	λ_{max} (nm)				
		200	250	300	350	400
carboxyl	-COOH					
sulfoxide	>S-O					
nitro	-NO ₂					
nitrite	-ONO					
azo	-N=N-					
nitroso	-N=O					
nitrate	-ONO ₂					
acyclic conjugated	-(C=C) ₂ -					
conjugated	-(C=C) ₃ -					

 $\epsilon_{\text{max}} = 3-25$

 $\epsilon_{\text{max}} = 1,000-2,000$

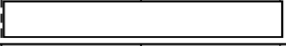
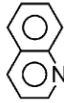
 $\epsilon_{\text{max}} = 50-70$

 $\epsilon_{\text{max}} = 21,000$

 ϵ_{max} is high

 $\epsilon_{\text{max}} = 100$

 $\epsilon_{\text{max}} = 35,000$

Chromophore	System	λ_{max} (nm)				
		200	250	300	350	400
conjugated	-(C=C) ₄ -					
conjugated	-(C=C) ₅ -					
alicyclic conjugated	-(C=C) ₂ -					
conjugated	>C=C-C $\equiv$ C-					
conjugated	>C=C-C=N-					
conjugated	>C=C-C=O					
conjugated	>C=C-NO ₂					
quinoline						

 ϵ_{max} is weak

 $\epsilon_{\text{max}} = 3,000-8,000$

 $\epsilon_{\text{max}} = 10,000-20,000$

 $\epsilon_{\text{max}} = 52,000$

 $\epsilon_{\text{max}} = 2,750$

 $\epsilon_{\text{max}} = 6,500$

 $\epsilon_{\text{max}} = 23,000$

 $\epsilon_{\text{max}} = 118,000$

 $\epsilon_{\text{max}} = 3,600$

 $\epsilon_{\text{max}} = 9,500$

 $\epsilon_{\text{max}} = 37,000$

Chromophore	System	$\lambda_{\max}$ (nm)				
		200	250	300	350	400
ether	-O-					
thioether	-S-					
amine	-NH ₂					
amide	-CONH ₂					
thiol (mercaptan)	-SH					
disulfide	-S-S-					
bromide	-Br					
iodide	-I					
nitrile	-C≡					

$\epsilon_{\max} \leq 50$

$\epsilon_{\max} = 6,000$

$\epsilon_{\max} = 1,000$

$\epsilon_{\max} = 8,000$

$\epsilon_{\max}$ is variable

$\epsilon_{\max} = 5,000$

$\epsilon_{\max} = 5,500$

Интенсивности полос в вибронном спектре поглощения Сила осциллятора f

$$f \sim |\langle \psi_1 | M | \psi_2 \rangle|^2 < \chi_1 | \chi_2 \rangle|^2$$

где $|\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle|^2$ - франк-кондоновский фактор, характеризующий перекрывание колебательных функций.

Правила отбора

1. Дипольный переход

При переходе молекулы из основного в электронно-возбужденное состояние происходит перераспределение электронной плотности и изменение дипольного момента. Поэтому вероятны только те переходы, которые вызывают изменение распределения электронной плотности. Молекула может не

иметь дипольного момента в основном состоянии, но он должен возникать в возбужденном, тогда такая молекула поглощает свет.

2. Спиновой отбор

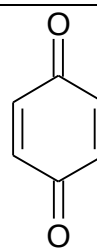
Разрешены переходы между состояниями одинаковой мультиплетности.

3. Отбор по перекрыванию орбиталей

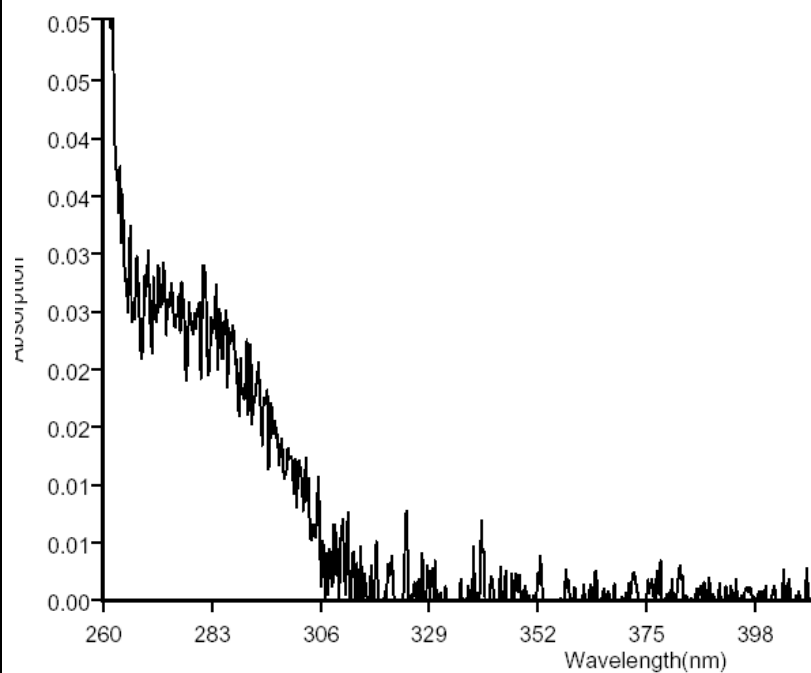
n и π^* - орбитали слабо перекрываются в отличие от π и π^* и интенсивность $n \rightarrow \pi^*$ перехода много меньше, чем $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода.

$\varepsilon \approx 0.1 - 10$ (л моль⁻¹ см⁻¹) - запрещенный переход

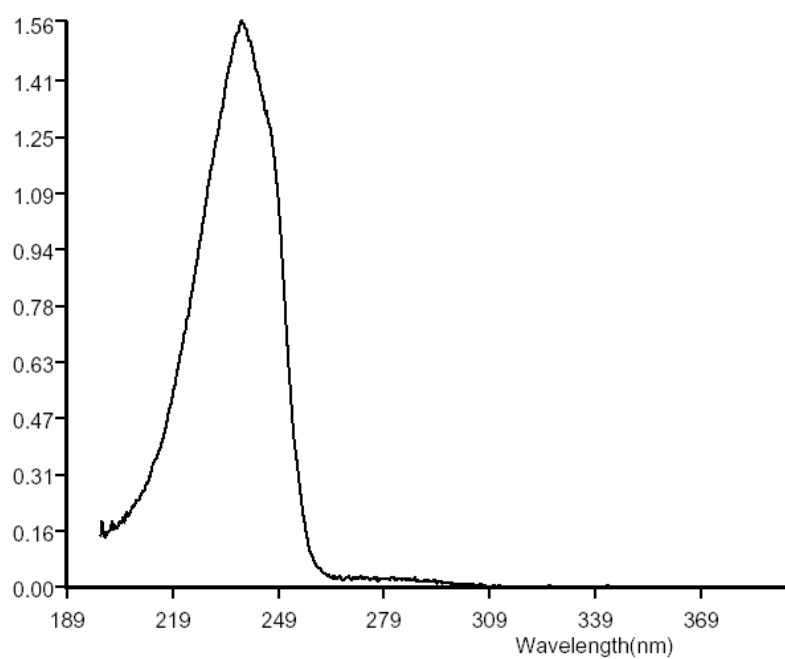
$\varepsilon \approx 10^3 - 10^4$ (л моль⁻¹ см⁻¹) - разрешенный переход



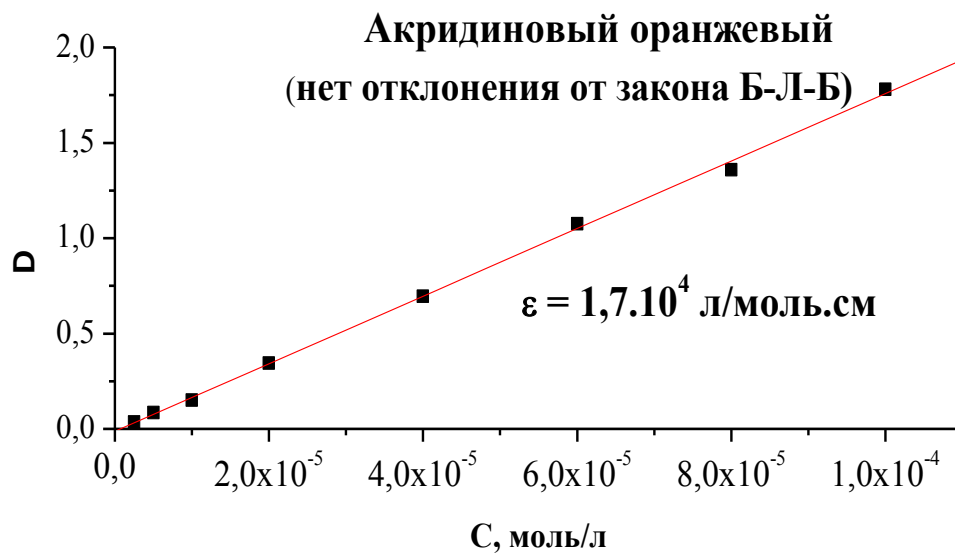
↓ $n \rightarrow \pi^*$ переход



↓ $\pi \rightarrow \pi^*$ переход



Подчинение закону Б-Л-Б



Отклонение от закона Б-Л-Б

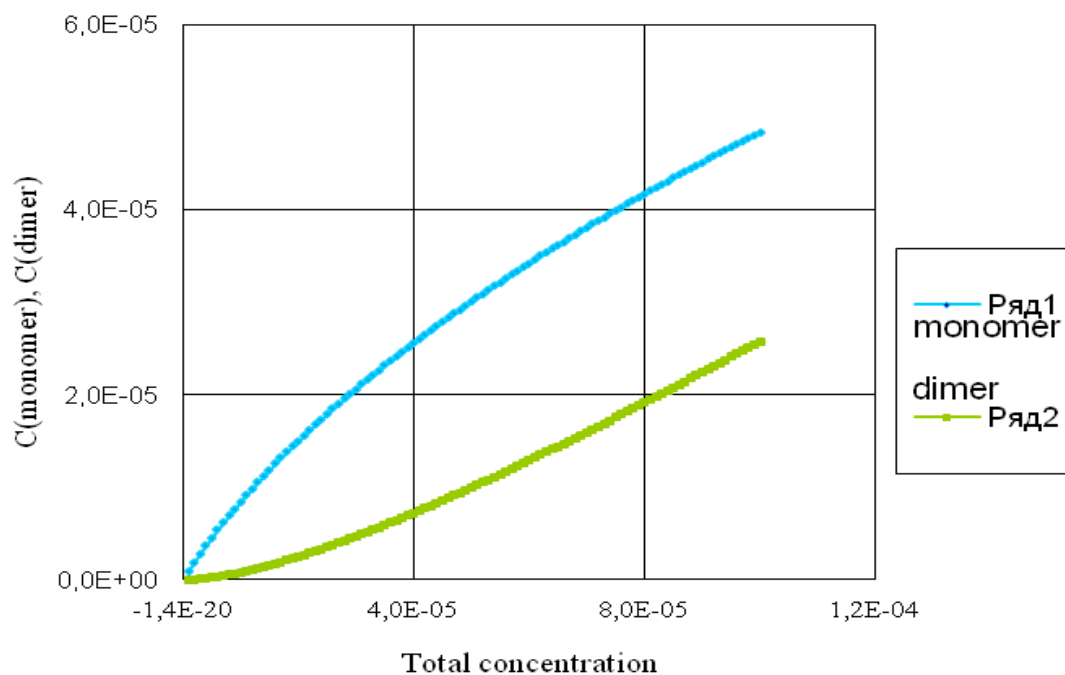
Димеризация

$$c_{\text{total}} = c_m + 2c_d$$

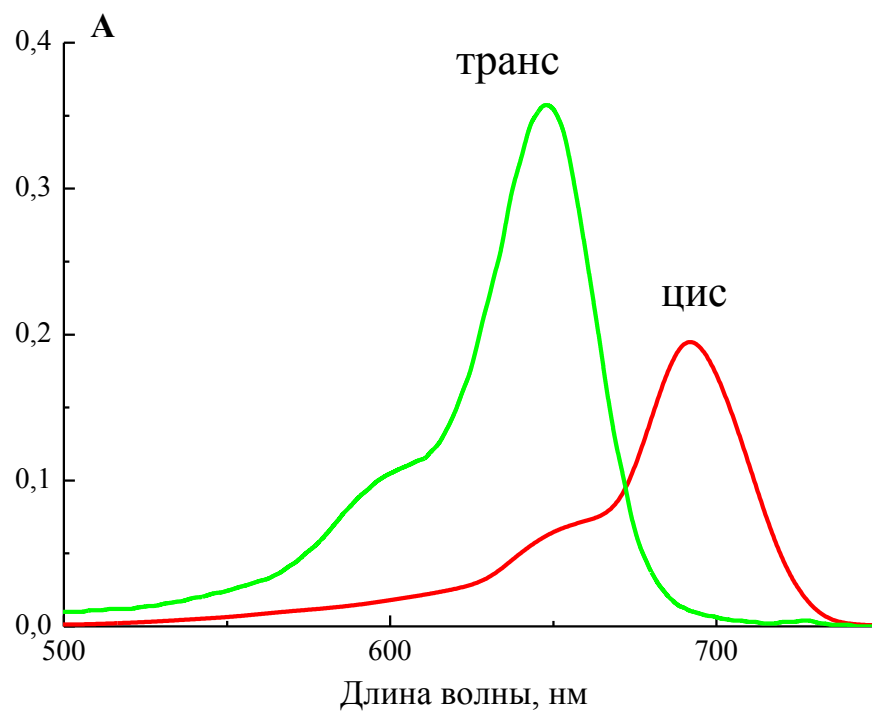
$$K = c_d / c_m^2$$

$$c_m = \sqrt{\frac{c_{\text{total}}}{2K} + \frac{1}{16K^2}} - \frac{1}{4K}$$

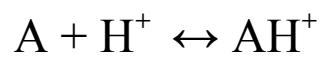
$$c_d = \frac{1}{2} \left(c_{\text{total}} + \frac{1}{4K} - \sqrt{\frac{c_{\text{total}}}{2K} + \frac{1}{16K^2}} \right)$$



Транс-цис изомеризация

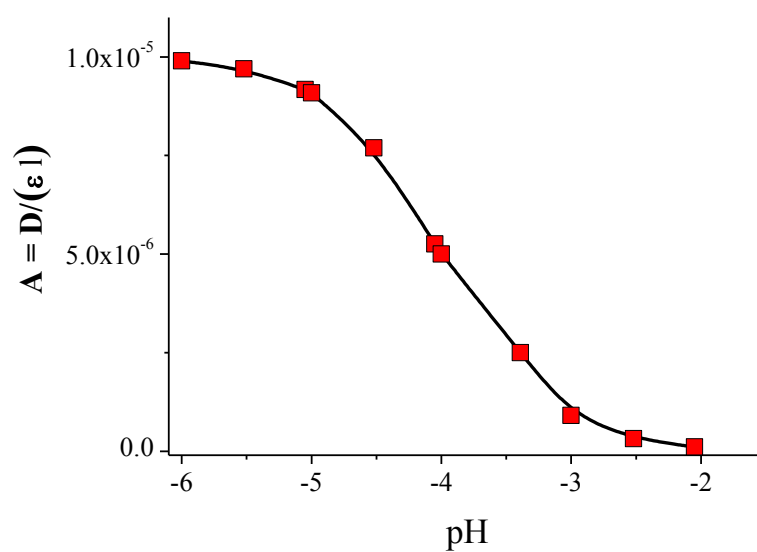
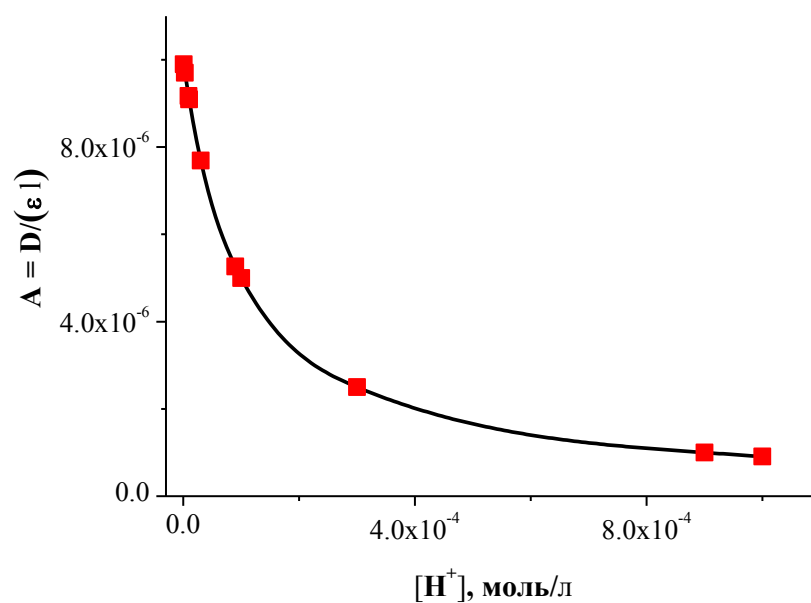


Кислотно-основное (протолитическое) равновесие

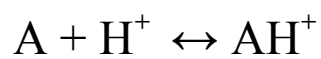


$$K = [AH^+] / [A] \times [H^+]$$

$$[A] = [A_o] / (1 + K \times [H^+])$$



Изобестическая точка



$$A + AH^+ = A_0$$

$$D_A + D_{AH^+} = D_0$$

$$(\varepsilon_A [A] + \varepsilon_{AH^+} [AH^+])l = D_0$$

если

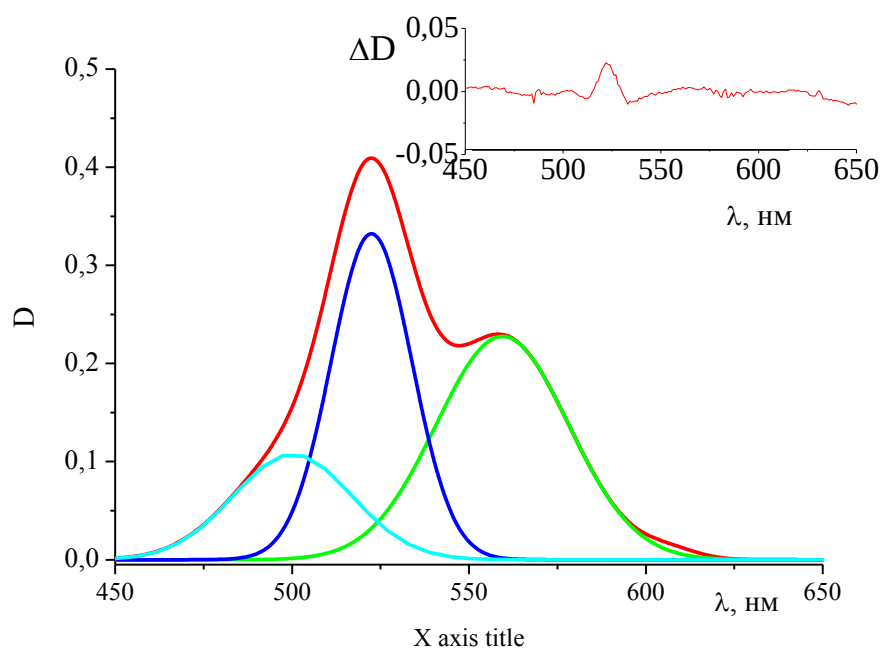
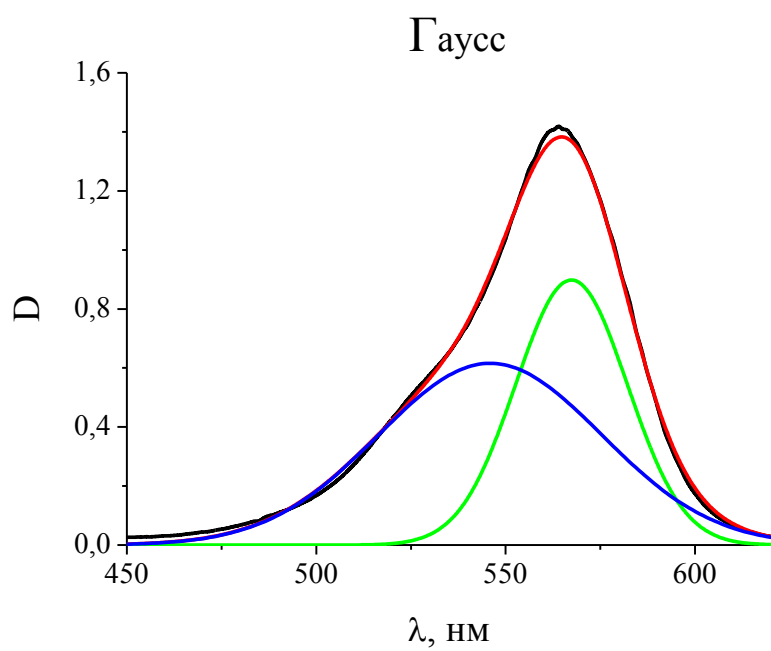
$$\varepsilon_A = \varepsilon_{AH^+} = \varepsilon(\lambda_{\text{изоб.т.}}),$$

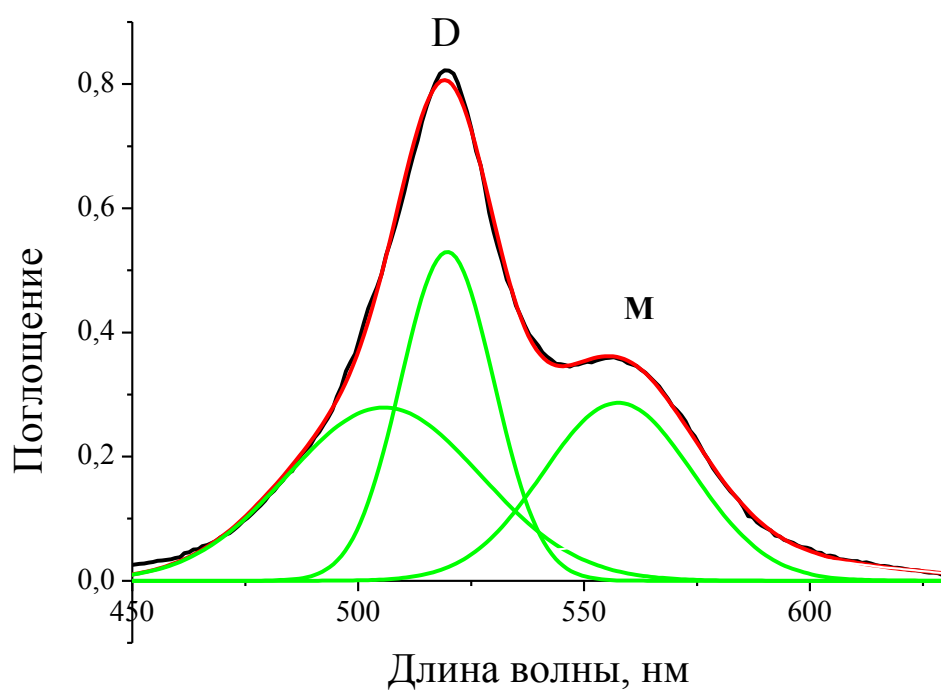
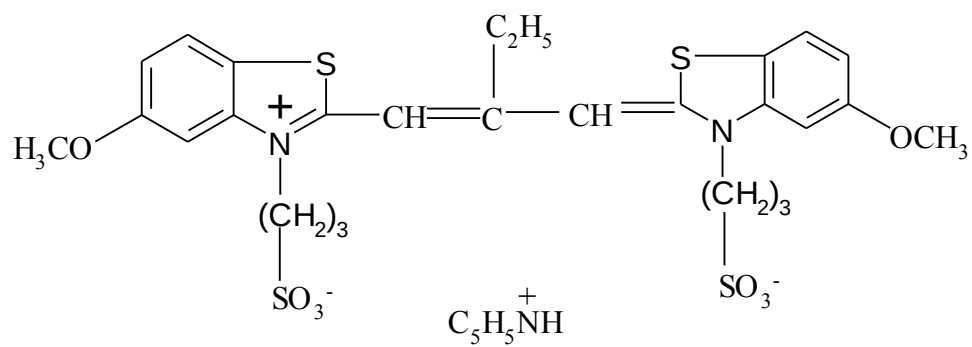
то

$$\varepsilon(\lambda_{\text{изоб.т.}})[A]_0 l = D_0(\lambda_{\text{изоб.т.}})$$

где $\lambda_{\text{изоб.т.}}$ – изобестическая точка

Разложение спектральной кривой на составляющие





Влияние растворителей и концентрации на электронные спектры поглощения.

Сравнивая эл спектры в-в в растворе и г.ф. можно отметить следующие различия:

ЭВ состояние обладает в общем большей поляризуемостью, чем основное и поэтому больше стабилизируется растворителем, что приводит к батохромному сдвигу.

Вследствие взаимодействия с растворителем запреты некоторых переходов снимаются и их интенсивность увеличивается.

С увеличением полярности полоса $n-\pi^*$ перехода смещается в синюю область (голубой сдвиг), тогда как $\pi-\pi^*$ перехода в красную область (красный сдвиг).

Агрегация с ростом концентрации в растворе и ее спектральное проявление.

Типы электронных переходов

Молекула подобно атому может находиться в различных энергетических состояниях E_1 , E_2 , E_3 и т.д. Устойчивое состояние соответствует минимальной энергии, E_1 . Переход из состояния с E_1 в состояния с E_2 , E_3 и т.д. происходит при подводе энергии ΔE . Состояния с E_2 , E_3 и т.д. являются возбужденными и неустойчивыми.

В результате подвода к молекуле энергии в виде кванта света возрастает электронная, колебательная и вращательная энергии на соответствующие величины.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{элект}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}}$$

Если молекула может находиться в определенных энергетических состояниях, например, E_1 и E_2 , то условием поглощения света является

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc_0/\lambda$$

Если известны значения E_1 , E_2 , то можно рассчитать ν и λ . Значения электронной энергии молекулы определяется значением энергии электронов. Расчет энергии электронов проводится в результате **решения уравнения Шредингера**, представляя волновую функцию Ψ (молекулярная орбиталь, МО) в виде линейной комбинации атомных орбиталей, ЛКАО.

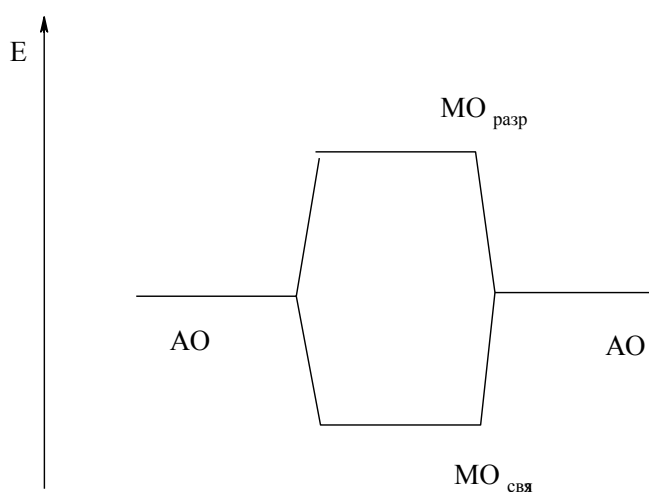
Связывающие и разрыхляющие МО

$$\Psi_{\text{связ}} = a \varphi_a + b \varphi_b$$

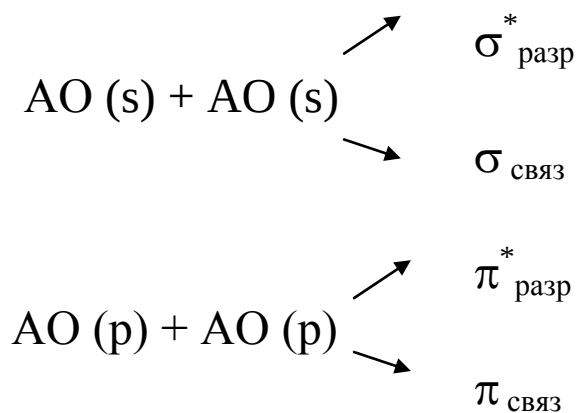
$$\Psi_{\text{разр}} = a \varphi_a - b \varphi_b$$

где φ_a и φ_b - АО электронов, участвующих в образовании связи.

$$E(\Psi_{\text{связ}}) < (E(\varphi_a) + E(\varphi_b)); \quad E(\Psi_{\text{разр}}) > (E(\varphi_a) + E(\varphi_b))$$



Из s АО получают σ МО ($\sigma_{\text{связ}}$ и $\sigma_{\text{разр}}^*$), а из p АО получают π МО ($\pi_{\text{связ}}$ и $\pi_{\text{разр}}^*$).



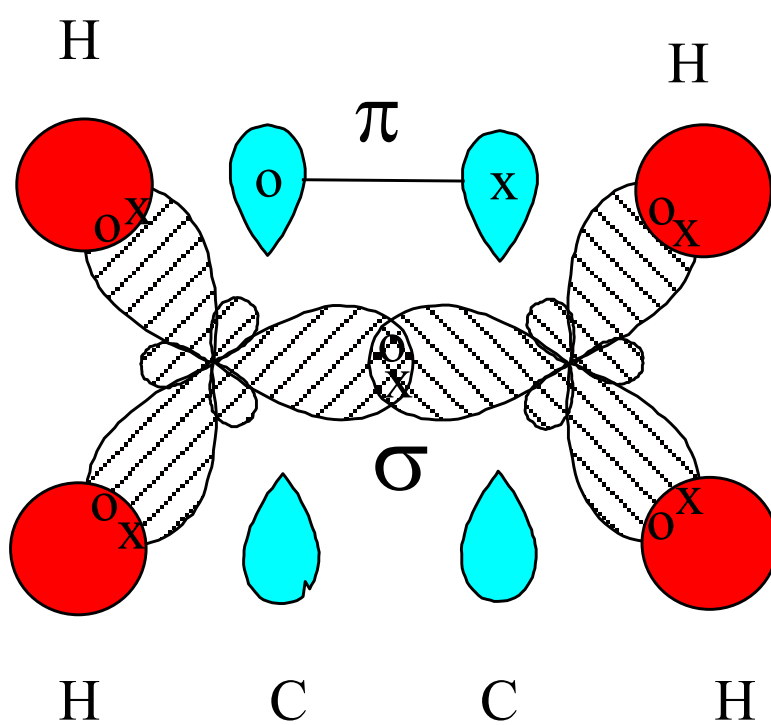
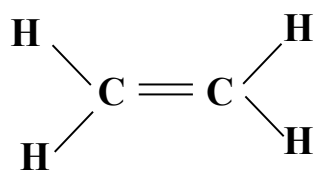
Типы орбиталей в молекулах

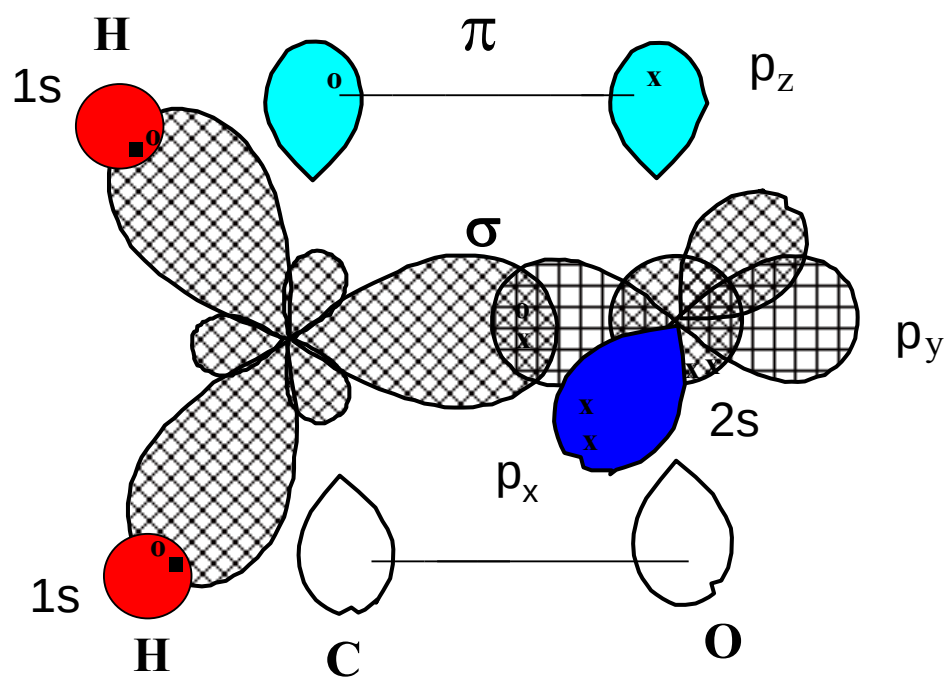
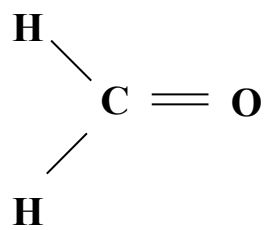
АО - часто расположенная глубоко по энергии и не принимающая участие в образовании хим. связи

МО_{связ} (π , σ) - получается из р и s АО

МО_{разр} (π^* , σ^*)

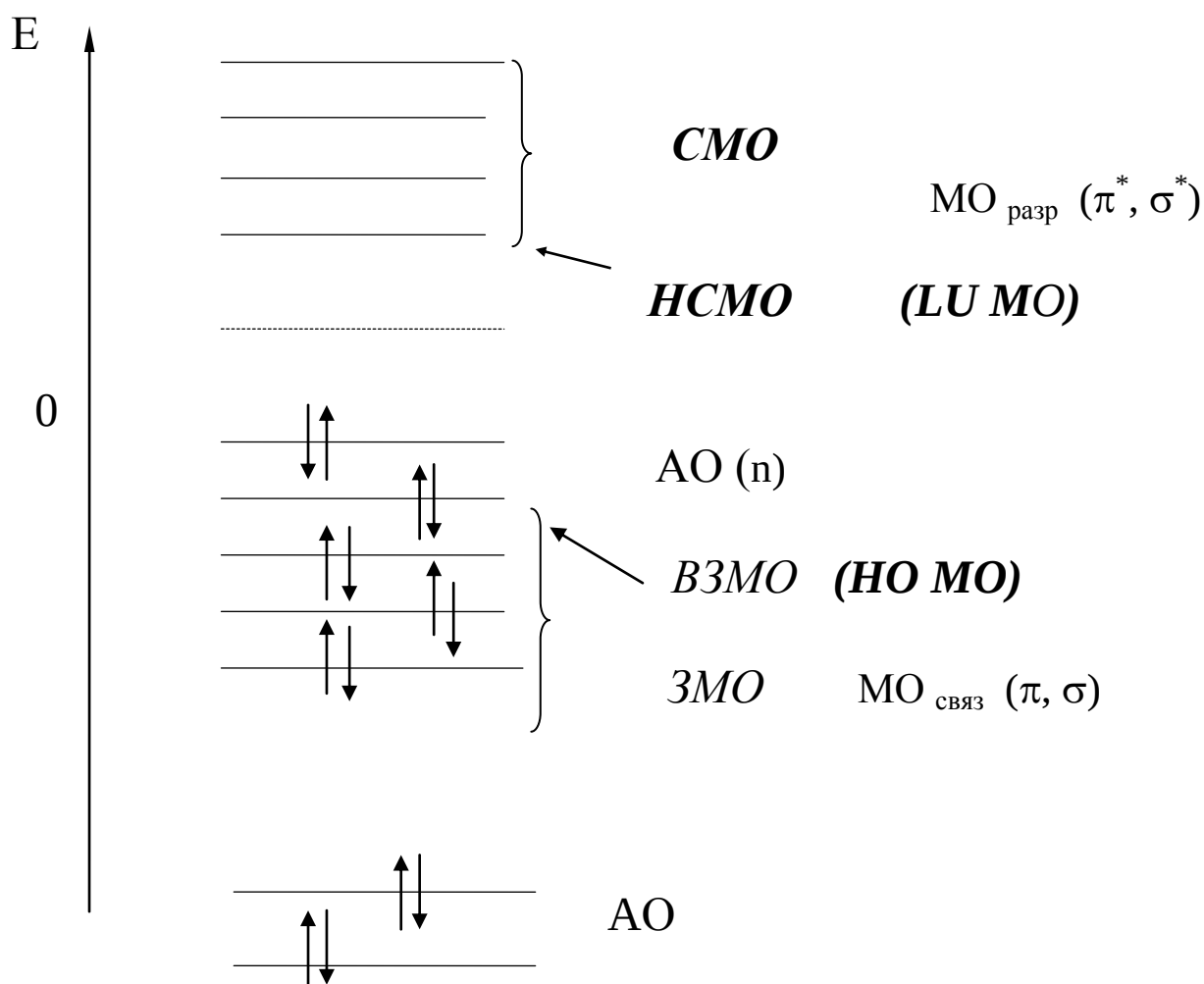
Несвязывающая орбиталь (n) - получается из р АО; расположена высоко по энергии, не принимает участие в образовании хим. связи из-за недостаточного (слабого) перекрывания орбиталей.





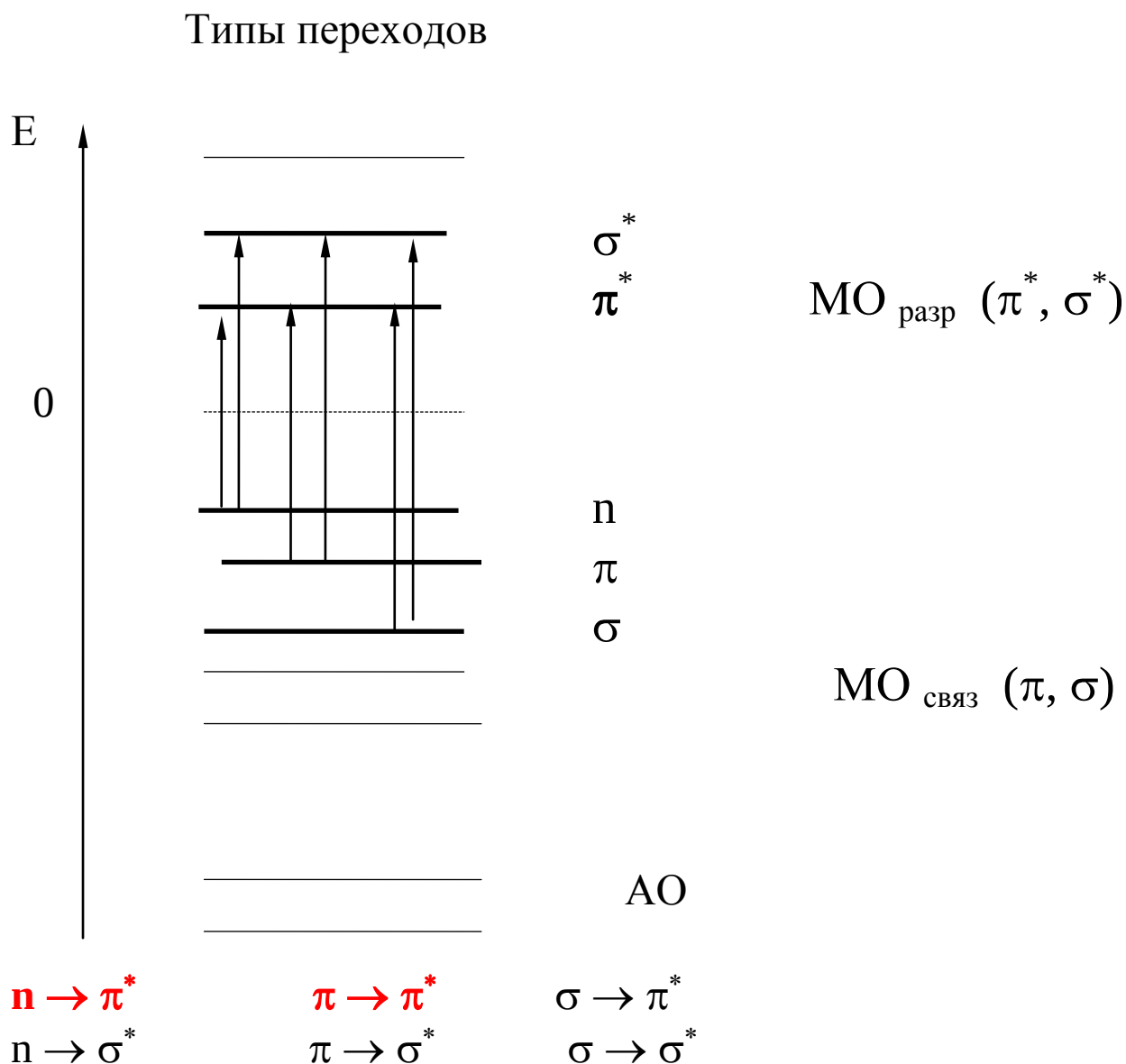
Итак, электроны в молекуле могут находиться на σ и π -МО-орбиталях, принимая участие в образовании связи, и на р-АО орбитали, не принимая участие в образовании связи (п-электроны).

Расположение орбиталей по энергии и заполнение орбиталей электронами (принцип Паули)



При подведении к молекуле энергии в виде кванта света электрон переходит с $MO_{\text{связ}}$ на $MO_{\text{разр}}$

Под действием света **возможны следующие типы переходов.**



Переходы в молекуле формальдегида

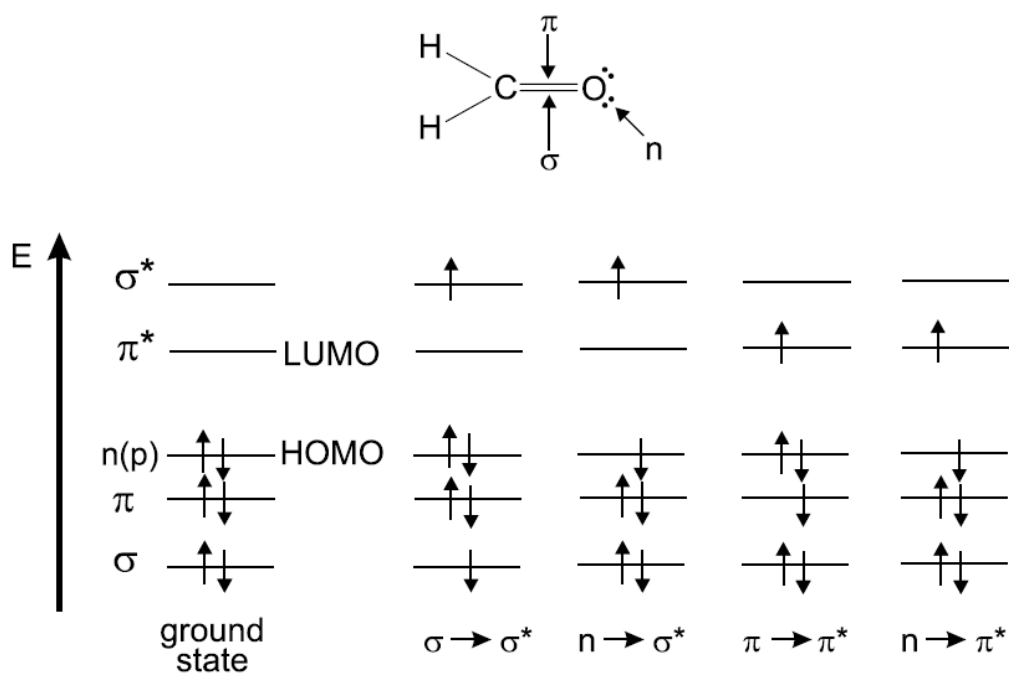
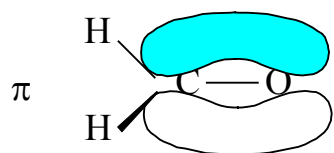
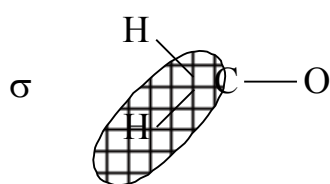
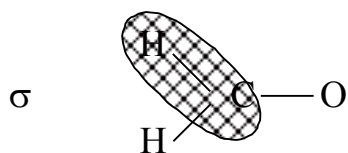
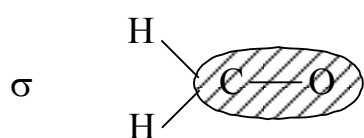
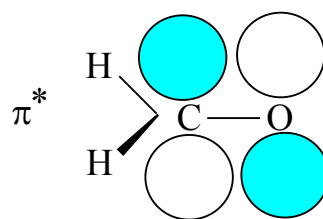
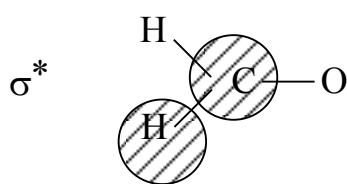
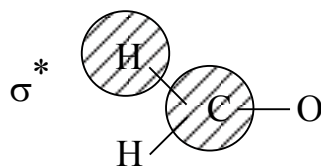
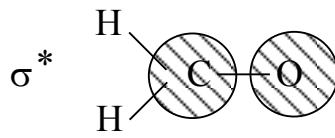


Fig. 2.1. Energy levels of molecular orbitals in formaldehyde (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbitals; LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) and possible electronic transitions.

Форма молекулярных орбиталей формальдегида

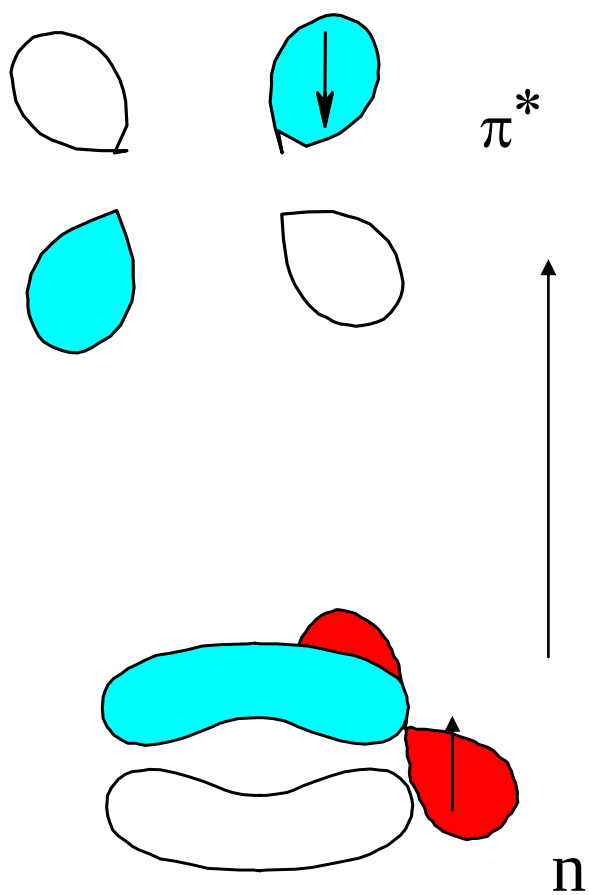
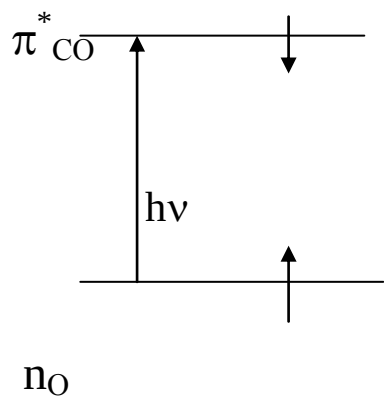


МО_{связ}

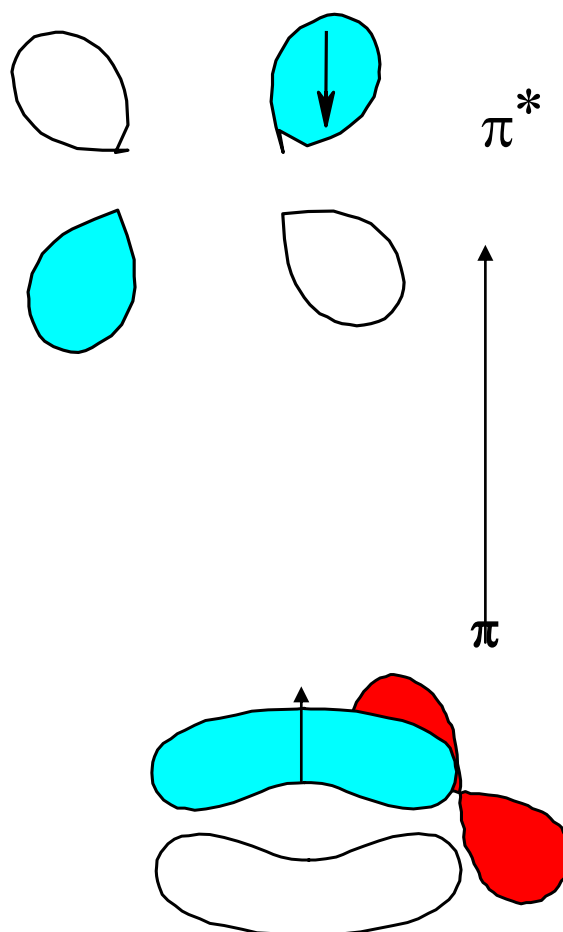
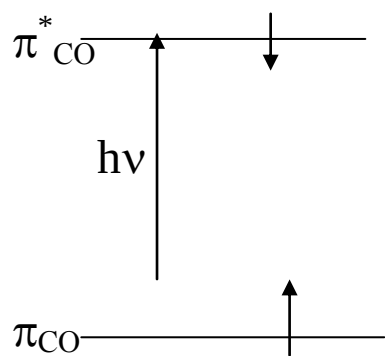


МО_{разр}

$\mathbf{n} \rightarrow \pi^*$ переход ($n_O \rightarrow \pi^*_{CO}$)



$\pi \rightarrow \pi^*$ переход ($\pi_{\text{CO}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$)

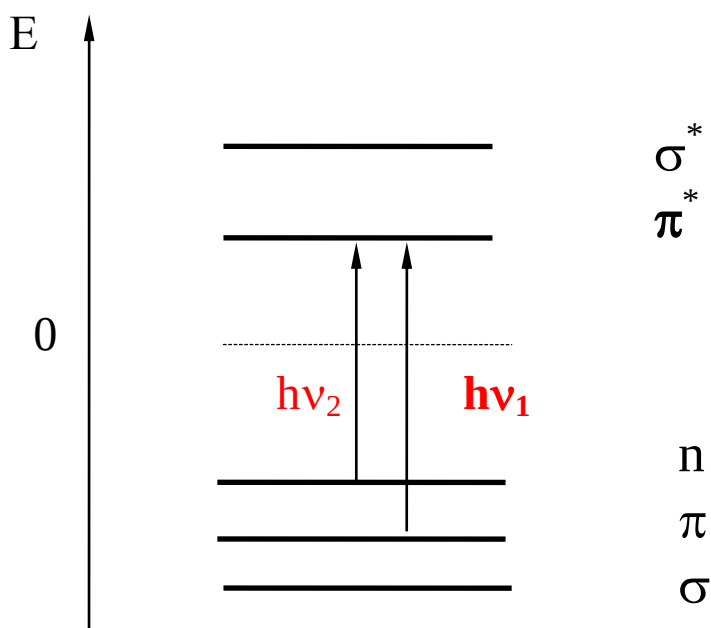


Итак, переход электрона (σ , π , π^*) с ЗМО на СМО происходит в результате поглощения света.

Пусть энергия молекулы E_0 , тогда переход электрона с σ - орбитали на π^* - орбиталь ($\sigma \rightarrow \pi^*$ переход) происходит в результате поглощения $h\nu_1$ и молекула переходит в энергетическое состояние E_1 . Переход электрона с π -орбитали на π^* - орбиталь ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход) происходит в результате поглощения $h\nu_2$, и молекула переходит в энергетическое состояние E_2 и т.д. Поглощение света происходит при выполнении условия

$$E_1 - E_0 = h\nu_1$$

$$E_2 - E_0 = h\nu_2$$



Что дает знание спектра поглощения для фотохимии?

Диапазон длин волн света, в котором происходит поглощение. Это позволяет правильно выбрать источник света и светофильтры для выделения необходимого спектрального интервала.

Интенсивность полосы поглощения (ϵ) - указание на тип перехода (какие электроны участвуют в переходе) и ожидаемая реакционная способность. Например, $n \rightarrow \pi^*$ переход (возникновение дырки).

Из подчиняемости (или отклонения) закону Б-Л-Б следует вывод о состоянии молекул в растворе (агрегация, другие равновесия).

Нахождение $I_{\text{погл}}$ через $I_{\text{пад}}$ (актинометрия) и D .

Аналитическое приложение - нахождение C через D и ϵ .

Процессы диссипации энергии электронно-возбужденных состояний

Судьба кванта света после его поглощения молекулой:

а) энергия кванта используется для ф/реакции

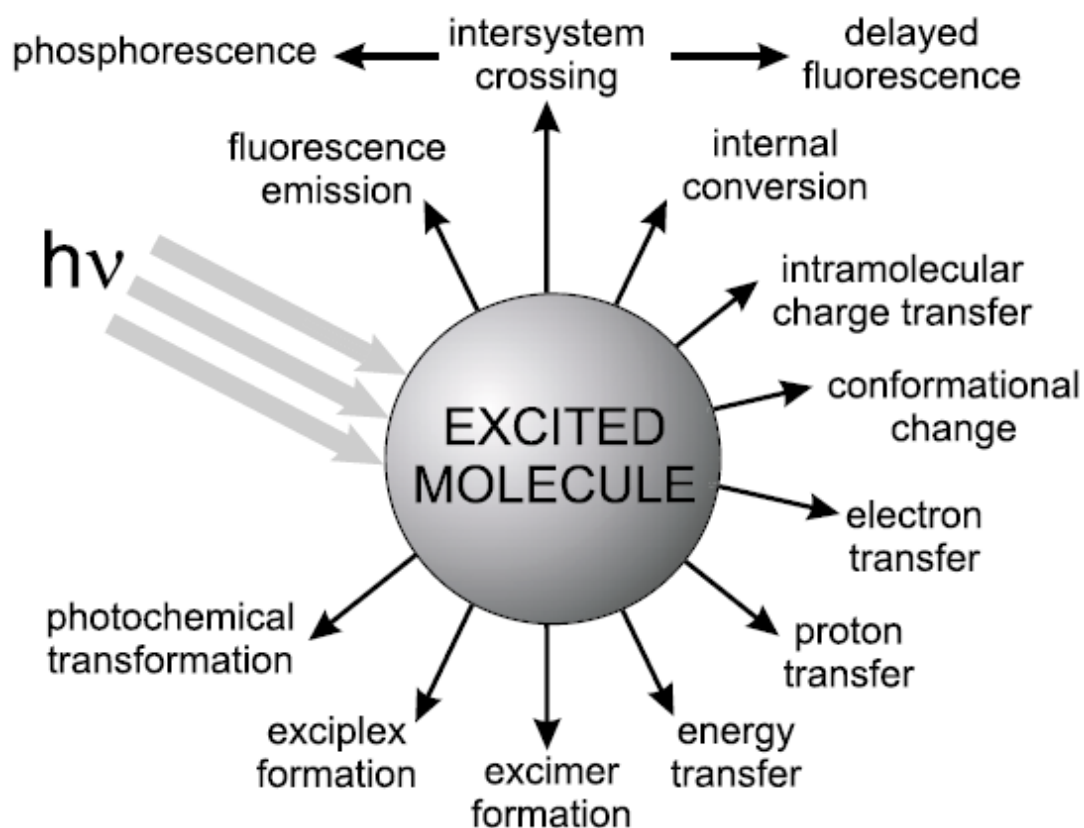
б) энергия кванта теряется безвозвратно.

Если путь «б» существенно более эффективен, чем «а», то эффективность ф/х реакции крайне низка и наоборот.

Излучательные
переходы

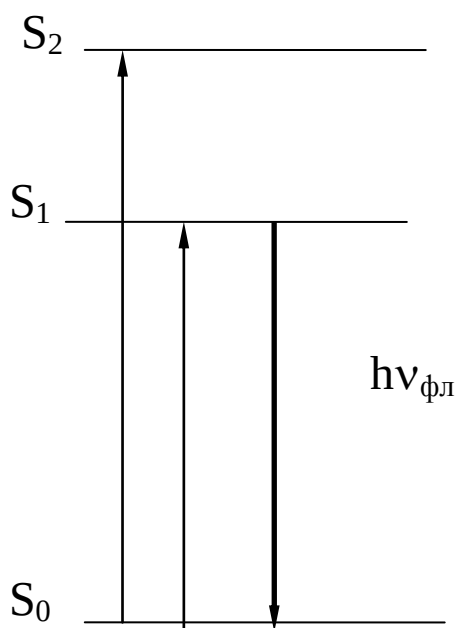
Безызлучательные
переходы

Перенос энергии



Излучательные переходы: флуоресценция и фосфоресценция

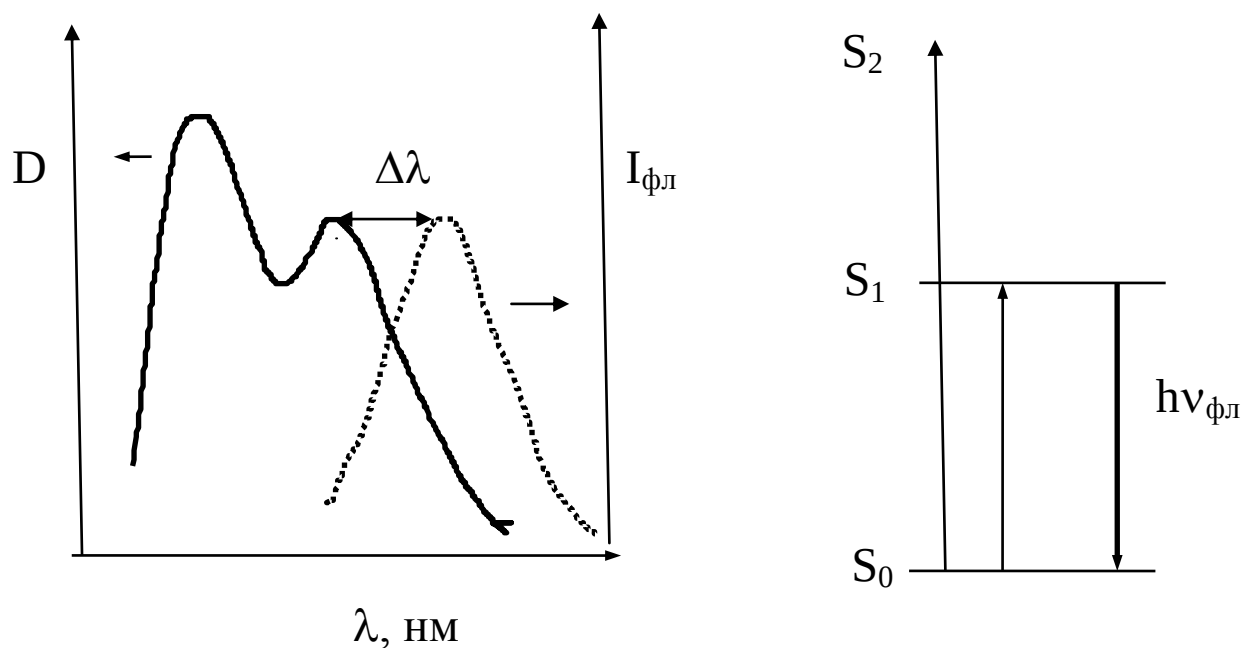
Флуоресценция - излучение света в результате перехода между состояниями одинаковой мультиплетности (чаще всего $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фл}}$)



Характеристики флуоресценции:

1. Спектр флуоресценции
2. Квантовый выход
3. Время жизни

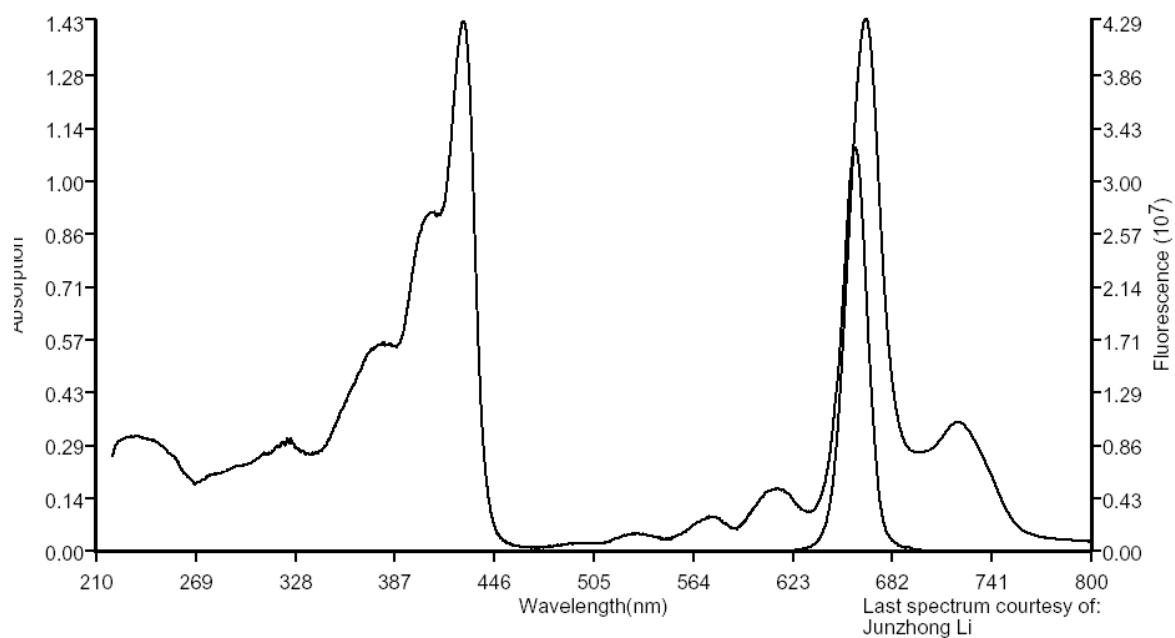
Спектр флуоресценции - зависимость интенсивности флуоресценции $I_{\text{фл}}$ от длины волны.



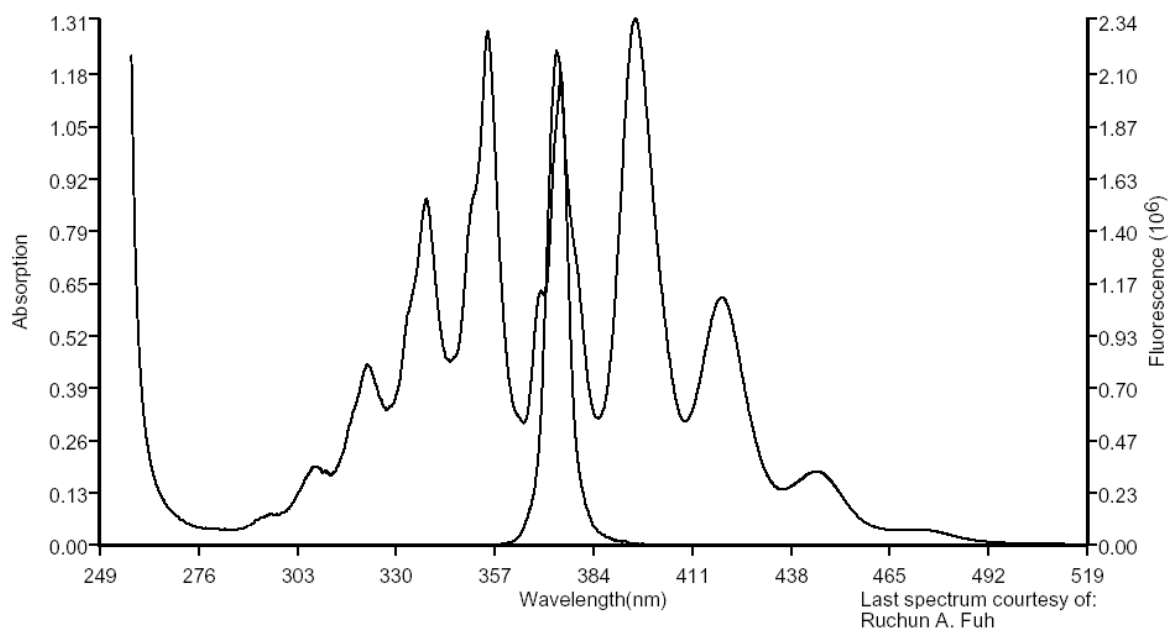
Упрощенный спектр, т.к. не учитывается колебательная структура. Спектр флуоресценции состоит только из одной полосы в отличие от спектра поглощения (две полосы). Стоксов сдвиг - $\Delta\lambda$.

Реальный спектр. Учитывается колебательная структура.

Хлорофилл



Антрацен



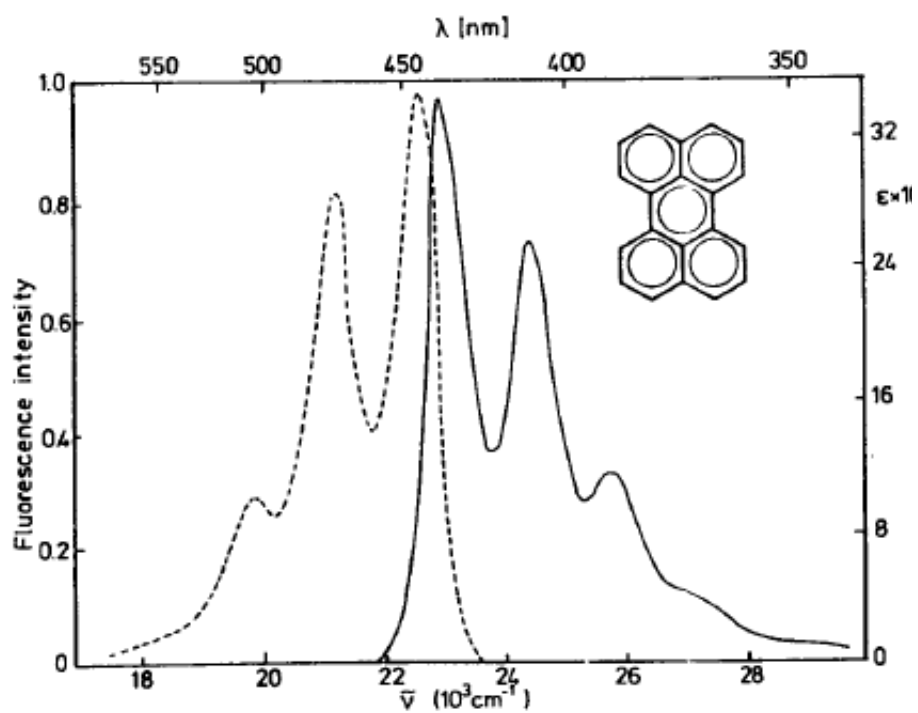
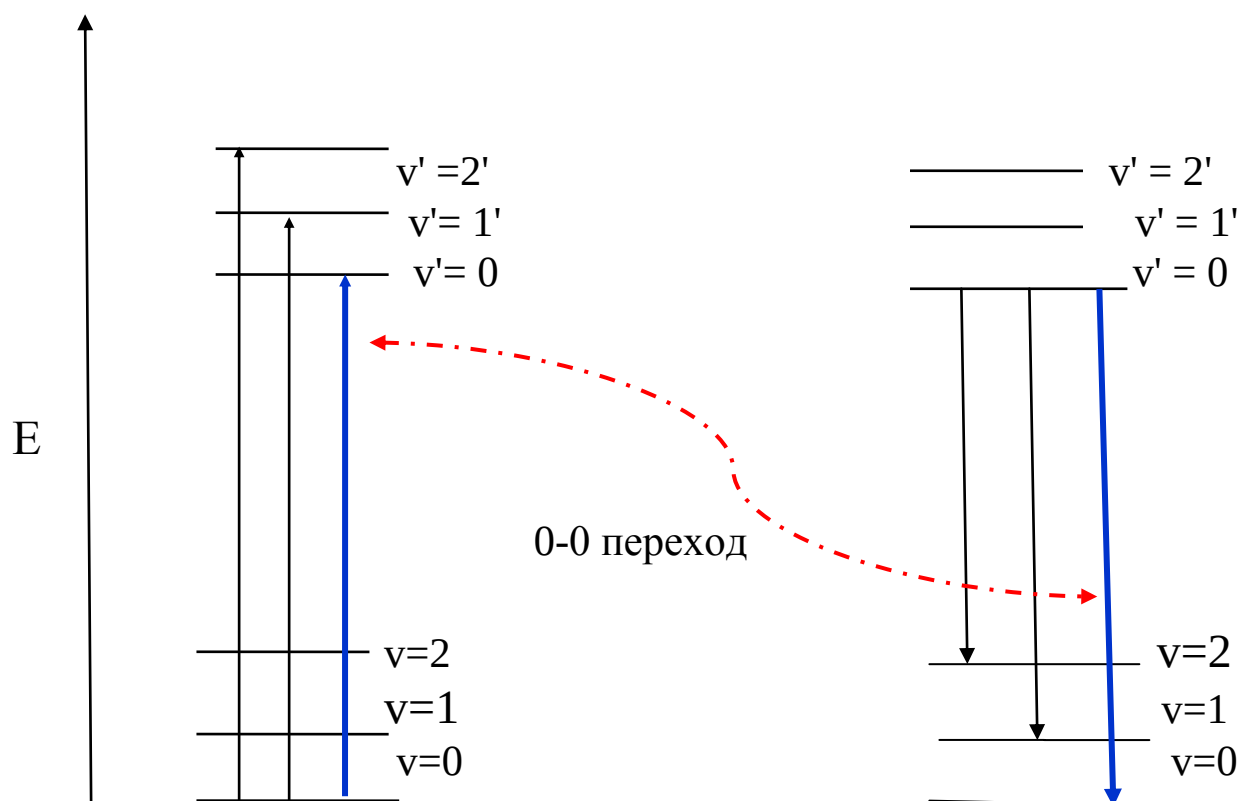


Figure 5.10. Absorption and fluorescence spectrum of perylene in benzene



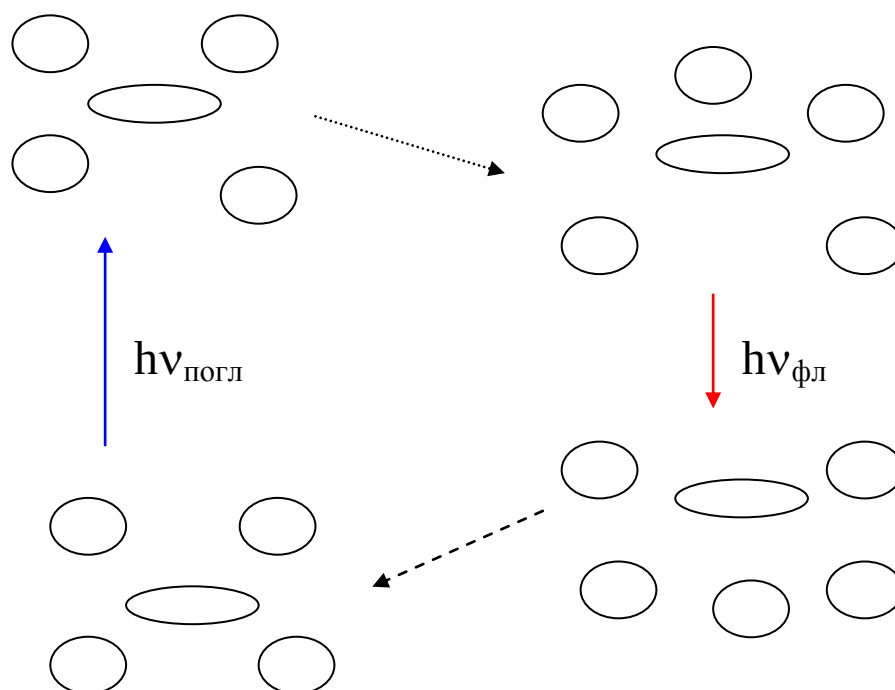
Характеристики реального спектра флуоресценции:

- а) Наличие колебательной структуры в спектре флуоресценции;
- б) Наличие Стоксова сдвига (10 - 50 нм);
- в) Спектр флуоресценции зеркально симметричен по отношению к спектру поглощения (правило Левшина)

Часто 0-0 переходы в поглощении и испускании не совпадают. Причина состоит в отличии сольватации в основном и возбужденном состоянии

Неустойчивая конфигурация
возбужденного состояния

Устойчивая конфигурация
возбужденного состояния



Устойчивая конфигурация
основного состояния

Неустойчивая конфигурация
основного состояния

Переход электрона происходит много быстрее, чем пересольватация молекулы в возбужденном и основном состояниях

Квантовый выход - отношение скорости испускания к скорости поглощения света.

Пусть $n_{\text{погл}}$ - число квантов света, поглощенных за время t ;
 $n_{\text{фл}}$ - число квантов света, испущенных за время t ,

тогда квантовый выход флуоресценции $\varphi_{\text{фл}}$ есть

$$\varphi_{\text{фл}} = \frac{\frac{dn_{\text{фл}}}{dt}}{\frac{dn_{\text{погл}}}{dt}}$$

где $\frac{dn_{\text{фл}}}{dt}$ - скорость испускания света

$\frac{dn_{\text{погл}}}{dt}$ - скорость поглощения света

или после интегрирования

$$\varphi_{\text{фл}} = \frac{\int_0^t \frac{dn_{\text{фл}}}{dt} dt}{\int_0^t \frac{dn_{\text{погл}}}{dt} dt} = \frac{n_{\text{фл}}}{n_{\text{погл}}}$$

- отношение числа квантов, испущенных в виде флуоресценции, к числу поглощенных квантов за одно и то же время.

Существует **связь между интенсивностью флуоресценции и коэффициентом экстинкции**. Поскольку $\phi_{\text{фл}}$ есть отношение интенсивности флуоресценции, $I_{\text{фл}}$ (скорость испускания света) к интенсивности поглощенного света, $I_{\text{погл}}$ (скорость поглощения свет), то

$$I_{\text{фл}} = \phi_{\text{фл}} I_{\text{погл}} = \phi_{\text{фл}} I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\epsilon c l})$$

Для малых D ($\ll 1$) – случай разбавленного раствора

$$I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\epsilon c l}) \approx 2.3 I_{\text{пад}} \epsilon c l$$

и

$$I_{\text{фл}} \approx 2.3 \phi_{\text{фл}} I_{\text{пад}} \epsilon c l$$

Таким образом, **интенсивность флуоресценции для разбавленных растворов пропорционально коэффициенту экстинкции**.

Для $n \rightarrow \pi^*$ перехода ϵ значительно меньше, чем для $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода. Следовательно $I_{\text{фл}}$ при возбуждении в n, π^* полосе будет меньше, чем при возбуждении в π, π^* полосе.

Квантовый выход $\phi_{\text{фл}}$ изменяется в пределах

$$1 \geq \phi_{\text{фл}} \geq 0$$

Причина необходимости измерения $\phi_{\text{фл}}$:

если $\phi_{\text{фл}} = 1$, то вся энергия поглощенного света расходуется только путем флуоресценции, и эффективность ф/х реакции $\Rightarrow 0$.

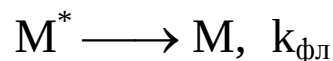
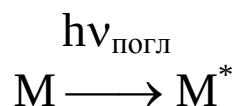
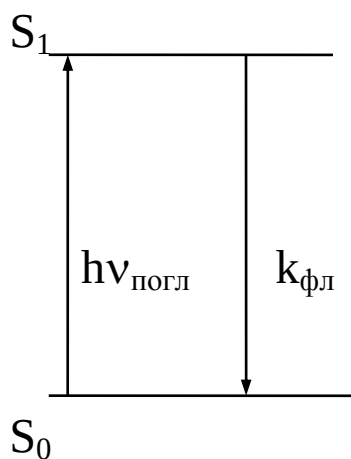
Время жизни. Часто говорят «время жизни флуоресценции» - это принятый жаргон. Правильно сказать «время жизни молекул в синглетно-возбужденном состоянии» или «длительность свечения в виде флуоресценции».

Экспериментально установлено (импульсное возбуждение, длительность импульса 10^{-12} с), что интенсивность флуоресценции уменьшается по экспоненциальному закону

$$I_{\text{фл}}^t = I_{\text{фл}}^0 \exp(-k_{\text{фл}} t), \quad (1)$$

где $k_{\text{фл}}$ - константа скорости флуоресценции (с^{-1}) - число актов испускания в единицу времени.

Вывод уравнения (1). Пусть дезактивация возбужденной молекулы M^* происходит только за счет флуоресценции.



$$-d[M^*]/dt = k_{\text{фл}} [M^*]$$

откуда

$$[M^*] = [M^*]_0 \exp(-k_{\text{фл}} t)$$

Интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна $[M^*]$,

$$I^{\text{фл}}_t = \alpha [M^*]$$

Получаем (1), где $I^{\text{фл}}_0 = \alpha [M^*]$ и α - коэффициент пропорциональности

По определению $k_{\text{фл}} = 1/\tau_{\text{фл}}$ (время затухания флуоресценции), и следовательно

$$I^{\text{фл}}_t = I^{\text{фл}}_0 \exp(-t/\tau_{\text{фл}}),$$

откуда

$$\ln (I^{\text{фл}}_0/I^{\text{фл}}_t) = t/\tau_{\text{фл}}$$

Время $\tau_{\text{фл}}$ ($1/k_{\text{фл}}$) определяется как время, за которое интенсивность флуоресценции уменьшается в «е» - раз (2.7).

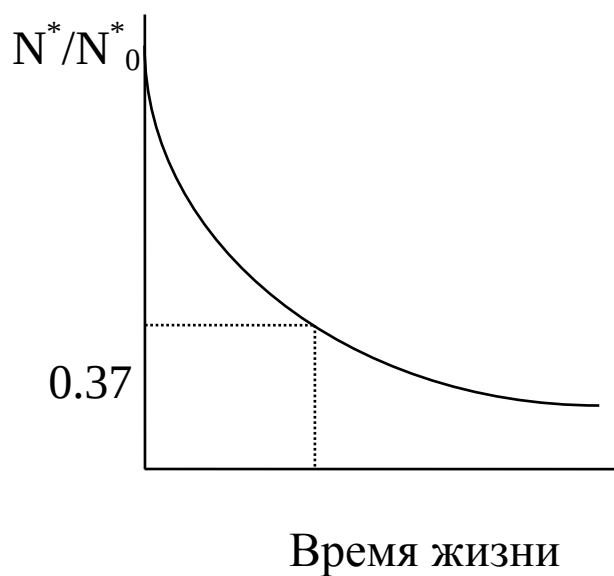
$$k^0_{\text{фл}} = 3 \times 10^{-9} \nu^2 \int \epsilon d\nu \cong \nu^2 f$$

$k^0_{\text{фл}}$ - радиационная константа скорости затухания,

$k^0_{\text{фл}} = 1/\tau^0$ - радиационной время жизни

ν - (волновое число) измеряется в максимуме полосы поглощения.

Экспоненциальный характер затухания флуоресценции отражает Больцмановское распределение возбужденных молекул



$$k_{\text{фл}} \sim |\langle \psi_1 | M | \psi_2 \rangle|^2 < \chi_1 | \chi_2 \rangle|^2 < S_1 | S_2 \rangle|^2 -$$

следствие "золотого правила Ферми"

Влияние структуры флуорофора и свойств среды на флуоресценцию

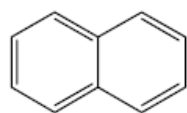
Структура

Наличие тяжелых атомов (с большой атомной массой) приводит к падению квантового выход флуоресценции. Результат спин-орбитального взаимодействия (эффект тяжелого атома), приводящий к усилению синглет-триплетного перехода и соответственно ослаблению флуоресценции.

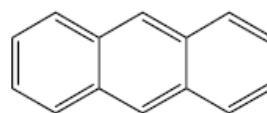
Tab. 3.3. Heavy atom effect on emissive properties of naphthalene (from Wehry, 1990)

	Φ_F	k_{isc}/s^{-1}	Φ_P	τ_T/s
Naphthalene	0.55	1.6×10^6	0.051	2.3
1-Fluoronaphthalene	0.84	5.7×10^5	0.056	1.5
1-Chloronaphthalene	0.058	4.9×10^7	0.30	0.29
1-Bromonaphthalene	0.0016	1.9×10^9	0.27	0.02
1-Iodonaphthalene	<0.0005	$>6 \times 10^9$	0.38	0.002

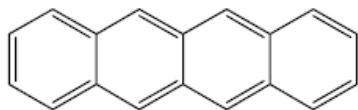
Наличие ароматических ядер. С увеличением сопряжения имеет место рост квантового выход флуоресценции и длиноволновое смещение максимума спектра флуоресценции.



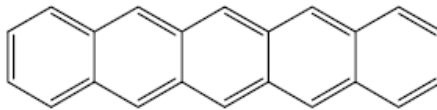
naphthalene



anthracene



naphthacene



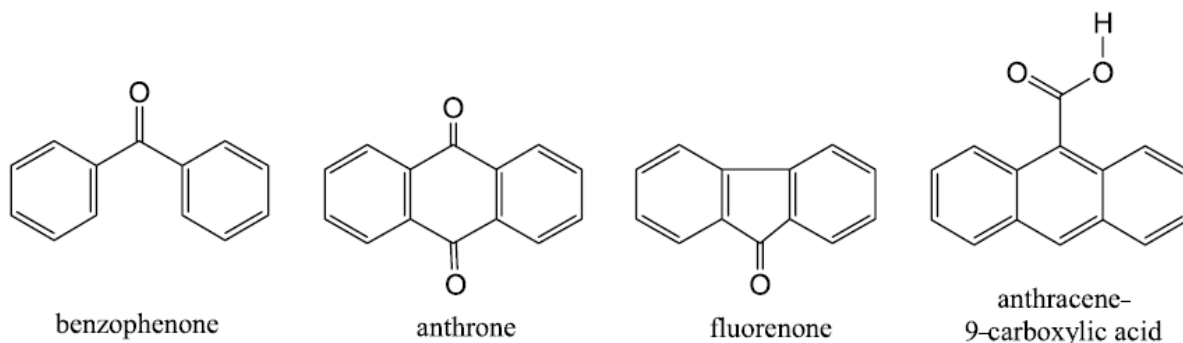
pentacene

Tab. 3.1. Quantum yields and lifetimes of some aromatic hydrocarbons

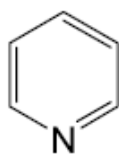
Compound	Formula	Solvent (temp.)	Φ_F	τ_S (ns)	Φ_{isc}	Φ_P	τ_T (s)
Benzene		Ethanol (293 K) EPA ^{a)} (77 K)	0.04	31		0.17	7.0
Naphthalene		Ethanol (293 K) Cyclohexane (293 K) EPA (77 K)	0.21 0.19	2.7 96	0.79	0.06	2.6
Anthracene		Ethanol (293 K) Cyclohexane (293 K) EPA (77 K)	0.27 0.30	5.1 5.24	0.72		0.09
Perylene		n-Hexane Cyclohexane (293 K)	0.98 0.78		0.02		
Pyrene		Ethanol (293 K) Cyclohexane (293 K)	0.65 0.65	410 450	0.35		
Phenanthrene		Ethanol (293 K) n-Heptane (293 K) EPA (77 K) Polymer film	0.13 0.16 0.12		0.85	0.31	3.3 0.11

Наличие электроно-донорных заместителей -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂. В целом эти группы способствуют увеличению коэффициента экстинкции и сдвигу максимума спектров поглощения и флуоресценции. Свободная пара электронов на атоме кислорода фенола и азота гетероциклического соединения (*l* -электроны, Каша) отличается от таковой на карбонильной группе (*n* -электроны) тем, что она вовлечена в π - связь. Для плоских ароматических аминов и фенолов имеет место внутримолекулярный перенос заряда с *l*- орбитали на π -систему. В результате спектры флуоресценции широкие и не имеют структуры.

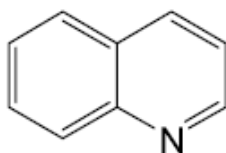
Наличие электроно-акцепторных заместителей. Карбонильные и нитросоединения. Многие ароматические альдегиды и кетоны имеют низко лежащий n, π^* - уровень, что демонстрирует низкий квантовый уровень флуоресценции. Основным путем дезактивации является переход в Т-состояние.



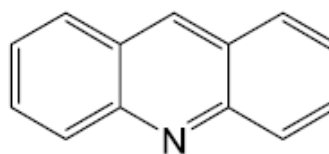
Гетероциклические соединения. Соединения, содержащие гетероциклический атом/атомы азота имеют низко расположенный n, π^* - уровень и низкий выход флуоресценции в углеводородах. В протонных растворителях (спирты) образуется водородная связь между азотом и растворителем и приводит к инверсии n, π^* и π, π^* - уровней и разгоранию флуоресценции.



pyridine



quinoline



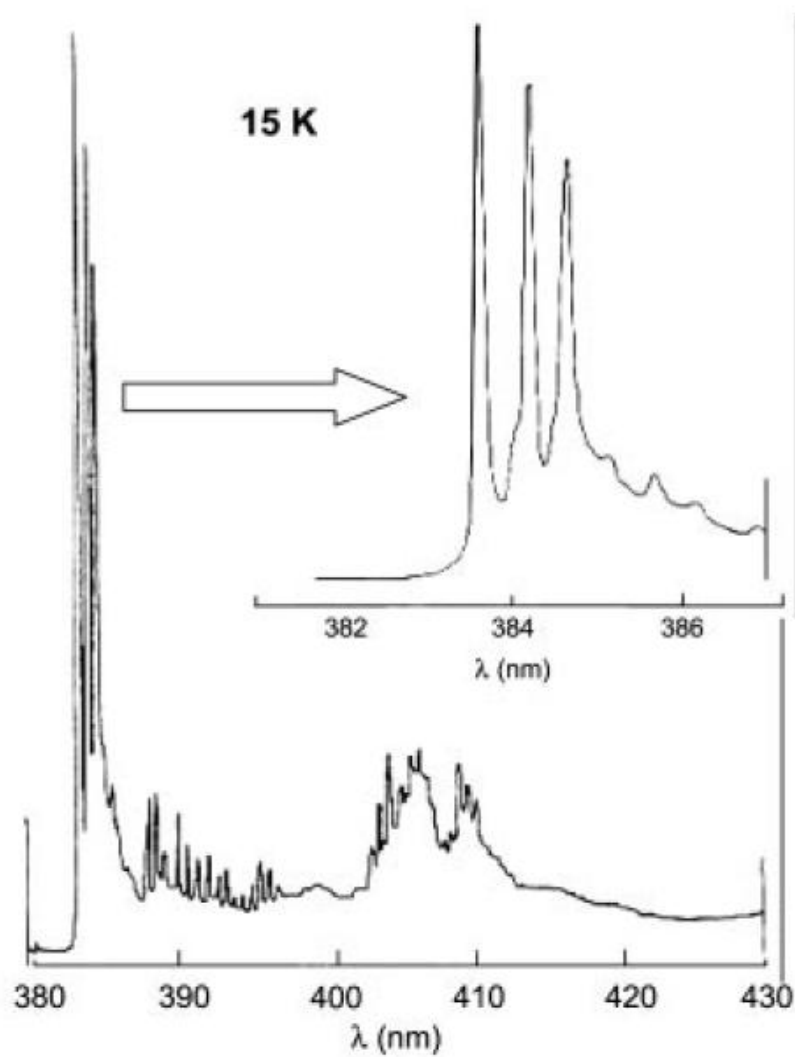
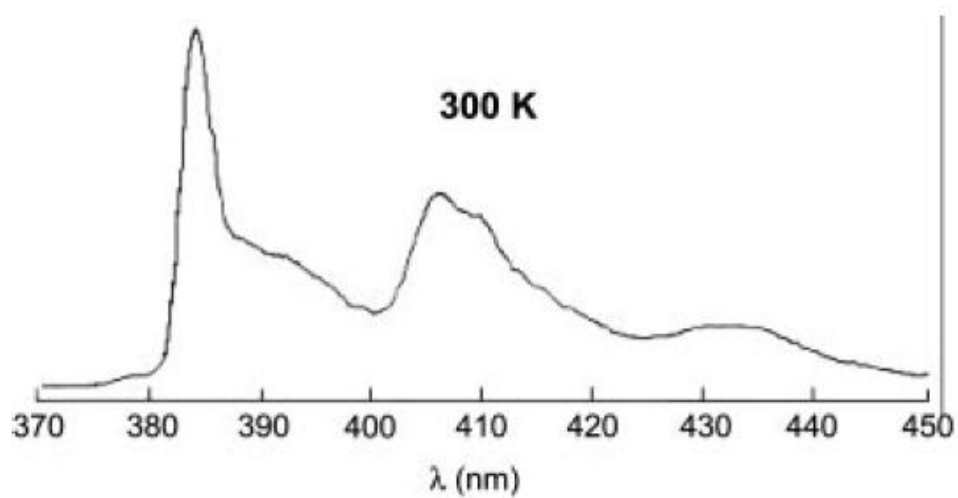
acridine

Table 4.1 Fluorescence properties of some representative compounds. The fluorescence quantum yields are measured in solution at room temperature

Compound	Structure	Nature of S_1	$E(S-T)/\text{kJ mol}^{-1}$	ϕ_f
naphthalene		(π, π^*)	132	0.19
benzophenone		(n, π^*)	21	1×10^{-6}

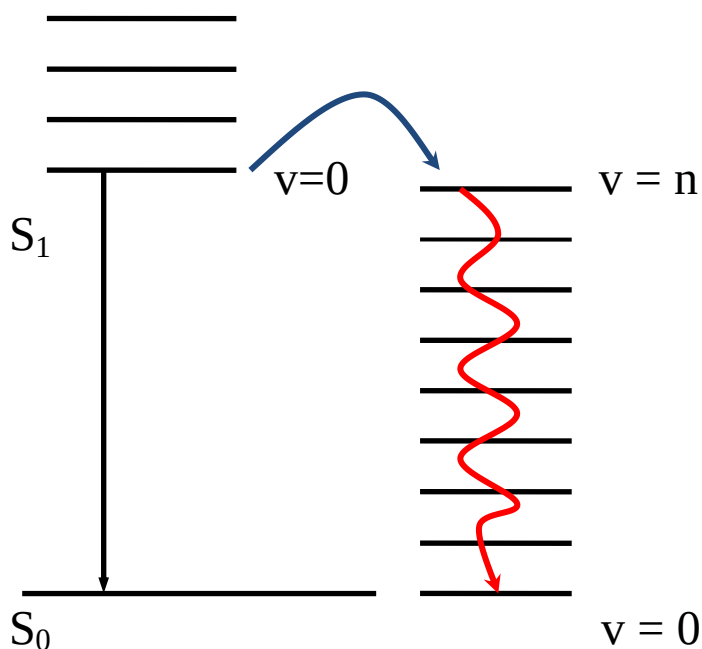
Эффект Шпольского

Бензантрацен



Безызлучательные переходы: внутренняя и интеркомбинационная конверсия

Внутренняя конверсия (ВК) - безызлучательный переход между состояниями одной мультиплетности ($S_n - \rightarrow S_{n-1}$, $S_1 - \rightarrow S_0$; $T_n - \rightarrow T_1$)



$S_1 (v = 0) - \rightarrow S_0 (v = n)$ – собственно внутренняя конверсия
 $S_0 (v = n) - \rightarrow S_0 (v = 0)$ - колебательная релаксация

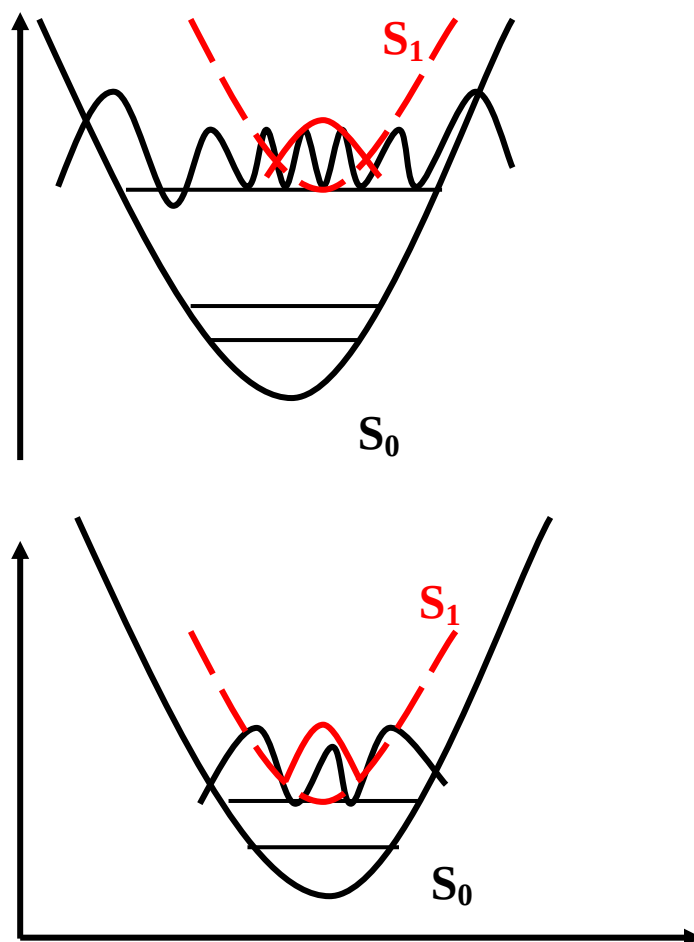
Константа скорости $k_{\text{ВК}}$ внутренней конверсии пропорциональна произведению величины перекрытия главным образом колебательных волновых функций.

$$k_{\text{ВК}} \sim (\langle \rho \chi_{1i} | \chi_{2j} \rangle)^2$$

- колебательный интеграл перекрытия (фактор Франка-Кондона, ФК) i -го колебательного уровня начального состоя-

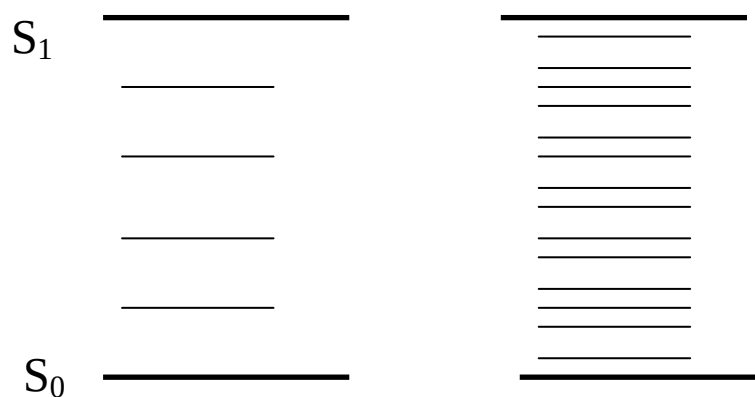
ния и j -го колебательного уровня конечного состояния, ρ - плотность состояний.

Происхождение внутренней конверсии



Правило энергетического интервала: чем меньше разность энергий S_1 и S_0 состояний, тем быстрее внутренняя конверсия, т.к. перекрывание колебательных волновых функций в S_1 и S_0 будет сильнее.

Эффект дейтерирования



$$\omega (\text{C-H}) = 2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$$

$$\omega (\text{C-D}) = 2000 \text{ см}^{-1}$$

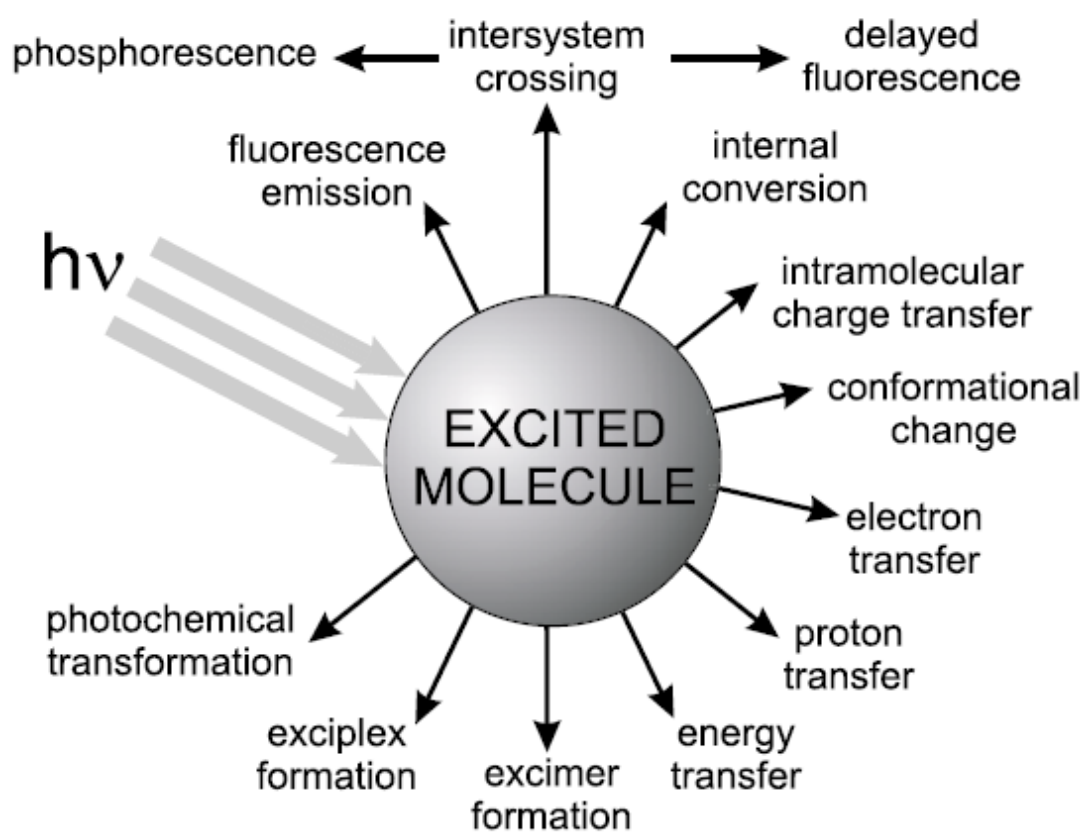
Перекрытие колебательных волновых функций для С-Н будет лучше, чем для С-D.

Правило Вавилова - спектр флуоресценции не зависит от длины волны возбуждения. Это значит, что флуоресценция происходит только из S_1^* -состояния. Безызлучательный переход $S_2 \rightarrow S_1$ происходит очень эффективно и подавляет возможную флуоресценцию из $S_2 \rightarrow S_0$. Исключение - азулен, где расстояние (по энергии) между S_2 и S_1 больше, чем для других известных соединений.

Факторы, ограничивающие скорость безызлучательных переходов:

1. Спиновый запрет
2. Величина энергетического интервала.

Для большинства молекул органических соединений, имеющих S_1 и S_2 возбужденные состояния, флуоресценция имеет место в результате $S_1 \rightarrow S_0$ перехода. Переходы $S_2 \rightarrow S_1$ являются безызлучательными. Это является следствием того, что $\Delta (S_2 - S_1) < \Delta (S_1 - S_0)$. Исключение составляет Азулен, для которого $\Delta (S_2 - S_1) > \Delta (S_1 - S_0)$, т.е. $S_2 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фл}}$, тогда как $S_1 \rightarrow S_0 + \text{тепло}$ (внутренняя конверсия)



Интеркомбинационная конверсия

Триплетное состояние

Мультиплетность

Основное состояние молекул органических веществ – синглетное. Мультиплетность $M = |2S + 1|$.

$M = 1, S = 0$.

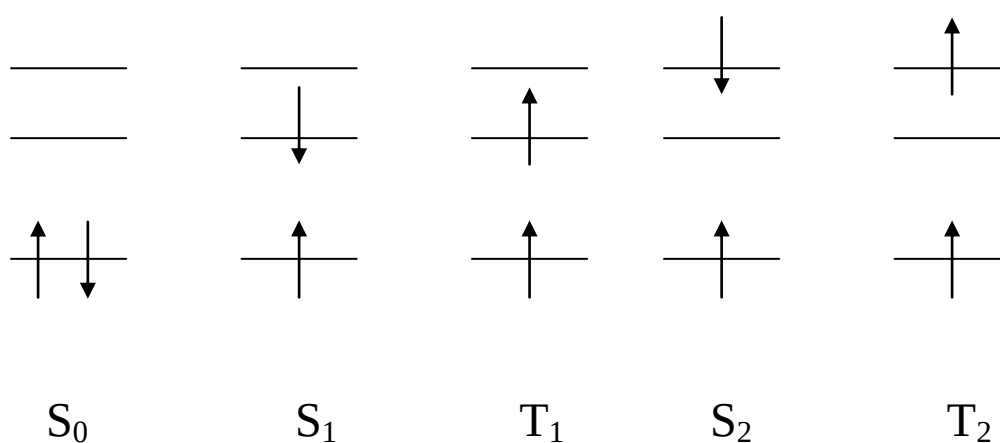
$M = 3, S = 1$

При поглощении света возможно образование как синглетно-возбужденного S_1 , так и триплетного состояния T_1 состояний.

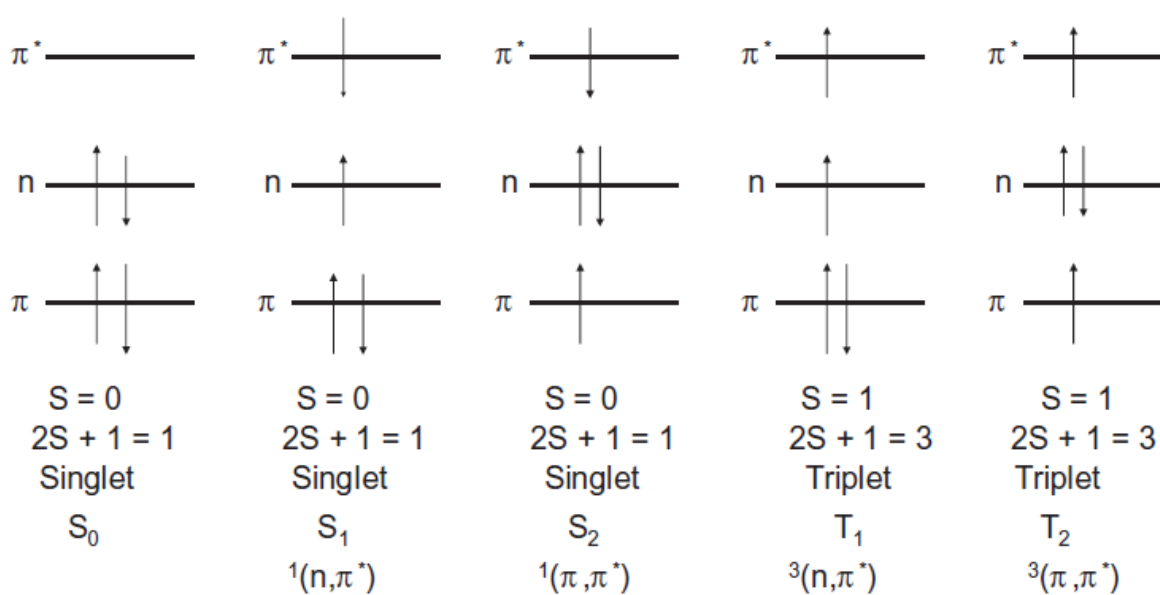
Т.о. в молекулах в молекулах имеется одно основное состояние S_0 и два различающихся по мультиплетности возбужденных состояния S_1 и T_1 . Возбужденных состояний несколько $S_1, T_1, S_2, T_2 \dots$

Правило Паули. Заселение синглетных и триплетных уровней

Для ароматических углеводородов



Для карбонилсодержащих соединений



Заселение T-состояния происходит 3-я путями:

1. $S_0 \rightarrow T$ - при поглощении света (излучательный переход).
2. $S^* \rightarrow T$ - безызлучательный переход.
3. $T - T$ - перенос энергии.

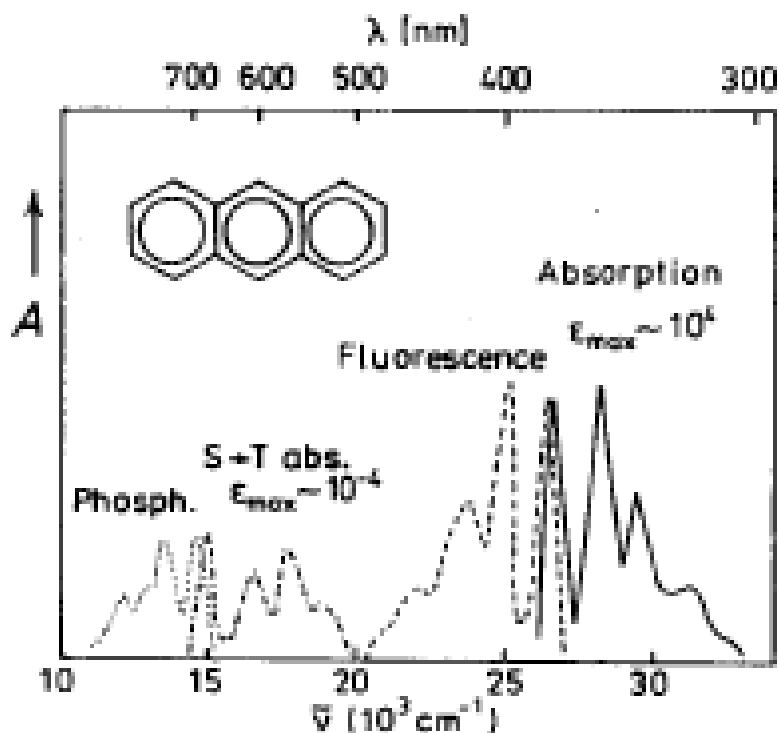
Путь 1 - мало вероятен из-за спинового запрета.

Для $S_0 \rightarrow T$ ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход) $\epsilon_{\text{макс}}$ имеет порядок
 $10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$,

тогда как для $S_0 \rightarrow T$ ($n \rightarrow \pi^*$ переход)

$$\epsilon_{\text{макс}} = 10^2 - 10^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$$

.



Absorption and emission spectra of anthracene (t

$S_0 \rightarrow T$ переход облегчается в присутствии тяжелых атомов.

Путь **2** - также запрещен по спину, однако более вероятен.

Путь **3** - спин разрешенный переход

Путь 2 $S^* \rightarrow T$ - безызлучательный переход.

Расположение энергетических уровней для S_0 , S_1 и T_1 .

$S_1 > S_0$ – всегда (это очевидно)

$T_1 > S_0$ – всегда (это очевидно)

$S_1 > T_1$ – всегда (это не очевидно).

А) $S_1 > T_1$ в соответствии с правилом Хунда (максимальный спин при заполнении орбиталей), т.е. энергия системы минимальна для максимального спина.

Б) Из экспериментальных данных ($\lambda_{\text{фосф}} > \lambda_{\text{флуор}}$)

В) Теоретическое рассмотрение.

На примере этилена и формальдегида.

Рассмотрим энергии синглетно-возбужденного E_S и триплетного E_T состояний

Этилен

$$E_S = E_0 (\pi, \pi^*) + K (\pi, \pi^*) + J (\pi, \pi^*)$$

$$E_T = E_0 (\pi, \pi^*) + K (\pi, \pi^*) - J (\pi, \pi^*)$$

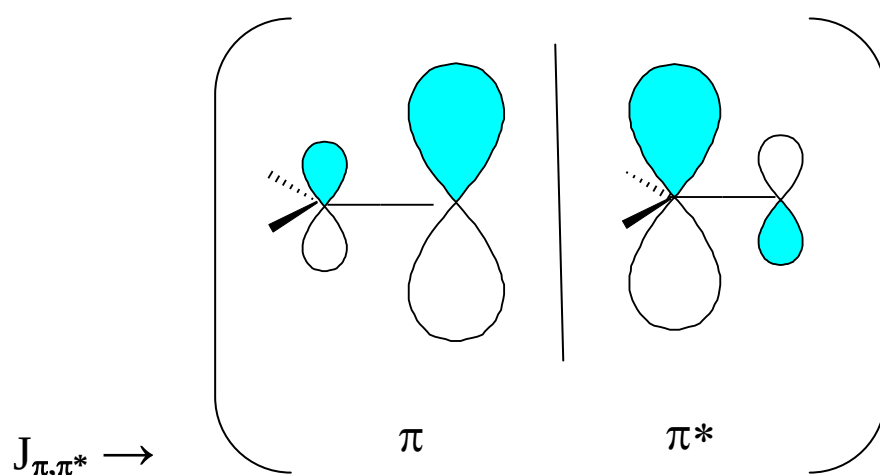
$$\Delta E_{ST} = 2 J (\pi, \pi^*)$$

где **K** - матричный элемент для электронного отталкивания под действием кулоновских сил;

J - матричный элемент для электронного отталкивания при обмене электронами.

J (π, π^*) отражает величину интеграла перекрывания орбиталей, участвующих в переходе электрона.

Перекрывание π и π^* орбиталей этилена



Формальдегид

$$E_S = E_0(n, \pi^*) + K(n, \pi^*) + J(n, \pi^*)$$

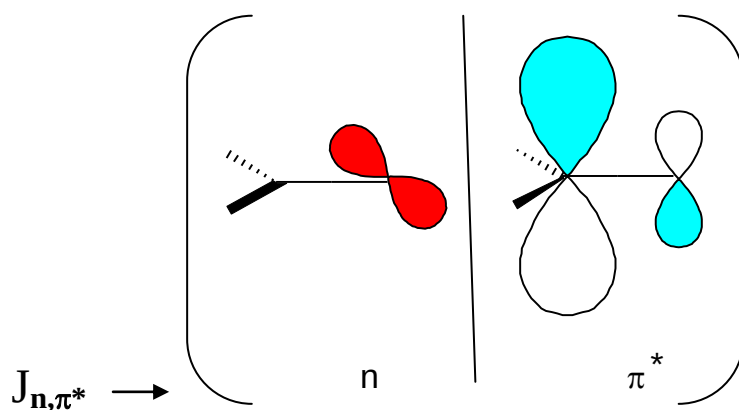
$$E_T = E_0(n, \pi^*) + K(n, \pi^*) - J(n, \pi^*)$$

$$\Delta E_{ST} = 2 J(n, \pi^*)$$

$J(n, \pi^*)$ отражает величину интеграла перекрывания орбиталей, участвующих в переходе электрона.

$$2 J_{\pi, \pi^*} \sim 70 \text{ ккал/моль для этилен}$$

Перекрывание n и π^* орбиталей формальдегида

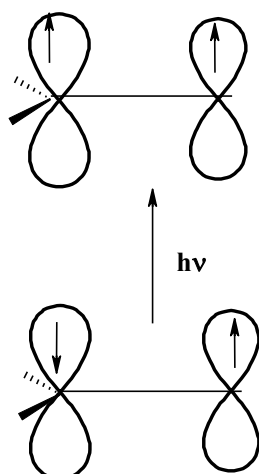


$$2 J_{\pi, \pi^*} \sim 7 \text{ ккал/моль для формальдегида}$$

$S^* \rightarrow T$ - запрещенность перехода

Спин-запрещенный переход **не имеет место** если **не сохраняется полный момента количества движения** (орбитальное и спиновое).

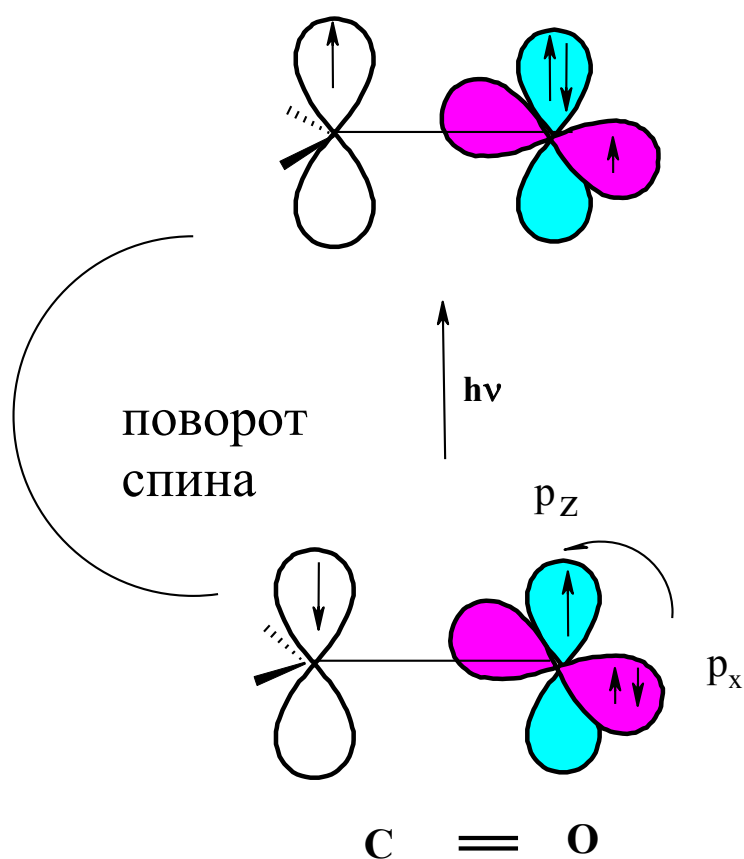
$S_0 \rightarrow T$ π - π^* переход (запрещен !)



$C = C$

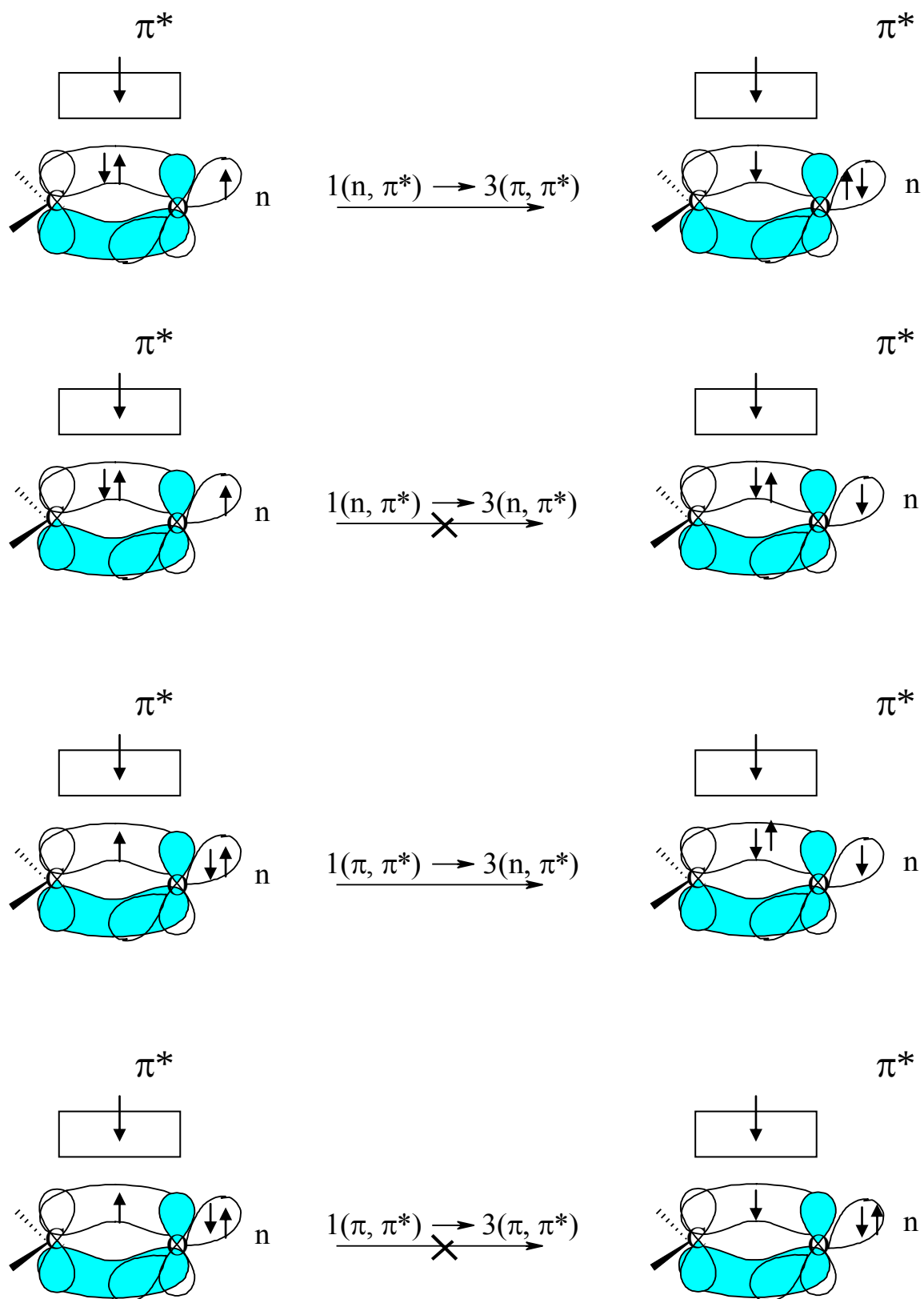
Спин-запрещенный переход **имеет место при условии сохранения полного момента количества движения** (орбитальное и спиновое).

$S_0 \rightarrow T$ n - π^* переход (разрешен)



В интеркомбинационных переходах важную роль играет закон сохранения полного момента количества движения электрона (орбитального и спинового). Изменение спинового момента компенсируется изменением орбитального момента (переход с одной орбиты на другую для p-орбиталей).

Интеркомбинационная конверсия для $\mathbf{n} \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов



Правила Эль-Саяда:

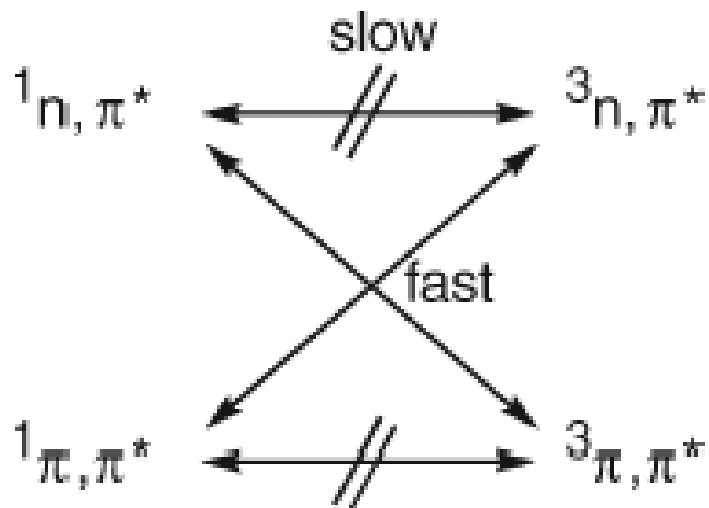
Переходы между состояниями

$^1(n, \pi^*) \Leftrightarrow ^3(\pi, \pi^*)$ разрешены

$^3(n, \pi^*) \Leftrightarrow ^1(\pi, \pi^*)$ разрешены

$^1(n, \pi^*) \Leftrightarrow ^3(n, \pi^*)$ запрещены

$^1(\pi, \pi^*) \Leftrightarrow ^3(\pi, \pi^*)$ запрещены



Реализация $S^* \rightarrow T$ перехода.

Почему происходят синглет-триплетные переходы? Причина - наличие спин-орбитальной связи.

Волновая функция для триплетного состояния представляется в виде

$$\Psi_T = \Psi_T^0 + \lambda \Psi_S^0,$$

где Ψ_T^0 и Ψ_S^0 - волновые функции "чистых" триплетных и синглетных состояний, где λ отражает вклад синглетного состояния в триплетную волновую функцию

$$\lambda = \left| \frac{\int \Psi_T^0 H_{SO} \Psi_S^0 d\tau}{E_T - E_{S^*}} \right|$$

H_{SO} - оператор спин-орбитального взаимодействия

$$H_{SO} = \xi (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$$

$\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ - операторы орбитального момента количества движения электрона и спин-ового момента,

ξ - константа спин-орбитального взаимодействия, пропорциональная заряду ядра ($\xi \sim Z^4$).

Таким образом, синглет-триплетный переход тем вероятнее, чем больше ξ и меньше $(E_T - E_{S^*})$.

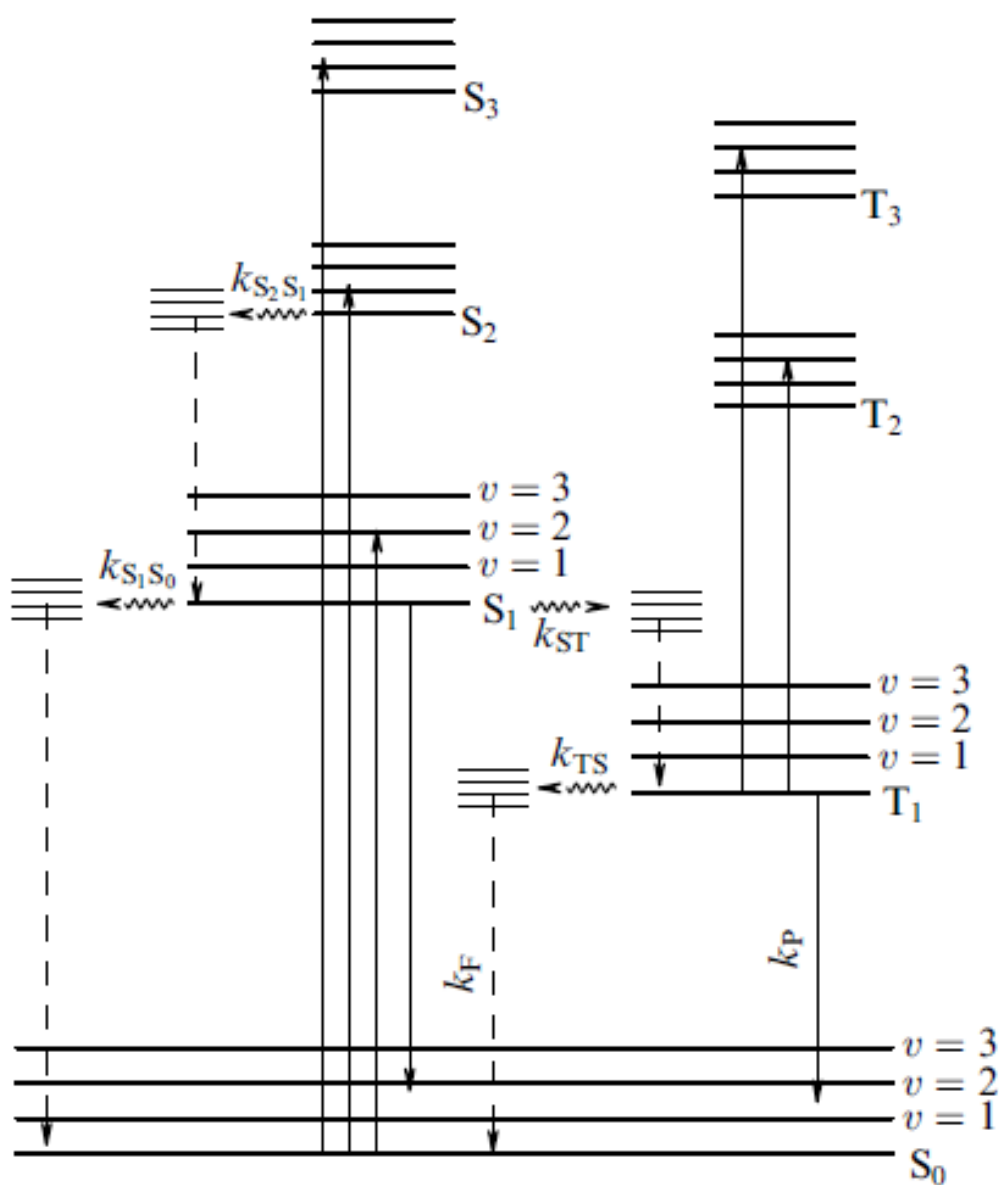
Спин-орбитальное взаимодействие обуславливает магнитную силу (следствие орбитального движения электрона), способную изменить направление магнитного момента спина электрона.

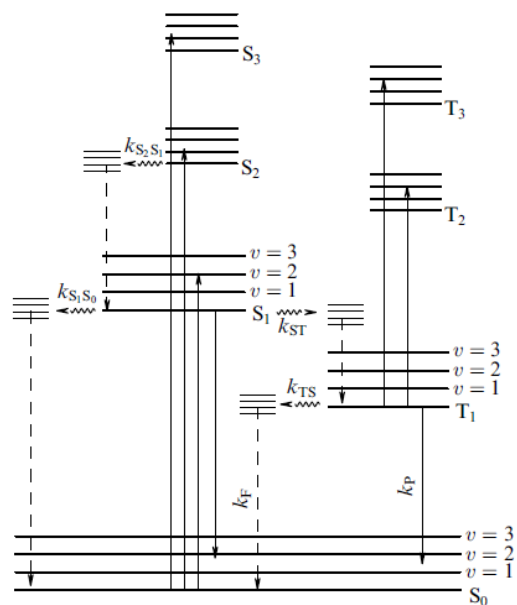
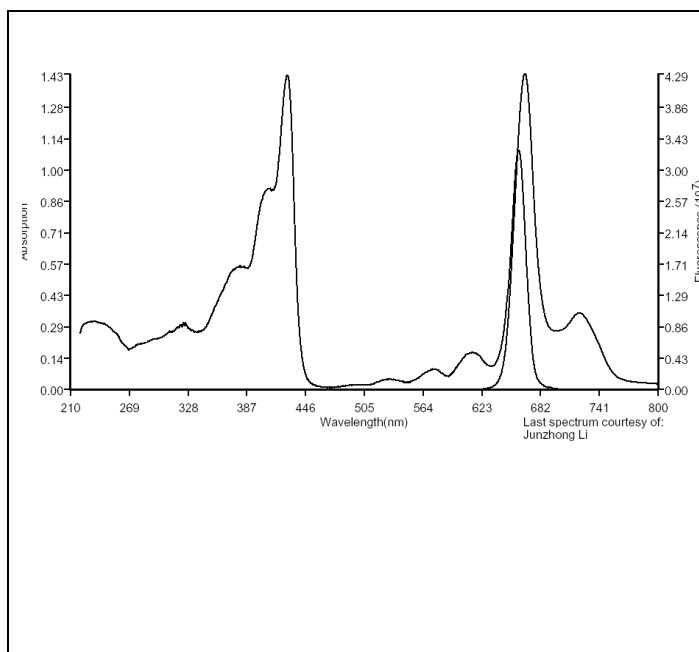
Параметры спин-орбитального взаимодействия

Элемент	Заряд ядра Z	Константа ξ (ккал моль ⁻¹)
H	1	<0.1
C	6	0.1
N	7	0.2
O	8	0.4
F	9	0.8
Cl	17	2
Br	35	7
I	53	14

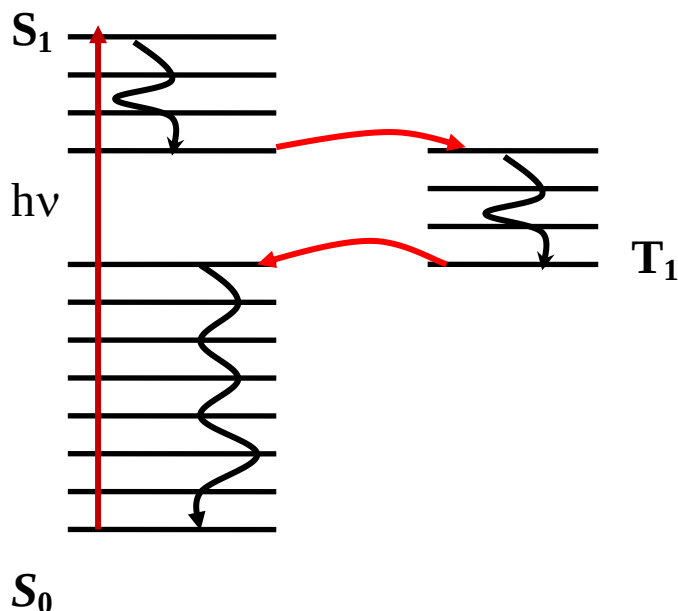
Внутренний и внешний эффект тяжелого атома.

Схема расположения энергетических уровней и фотофизических процессов (Схема Яблонского)





Интеркомбинационная конверсия - безызлучательный переход между состояниями разной мультиплетности ($S_n \rightarrow T_n$; $T_n \rightarrow S_n$; $T_1 \rightarrow S_0$).



Здесь два типа интеркомбинационных переходов:

- 1) $S_1 \rightarrow T_1$
- 2) $T_1 \rightarrow S_0$ - этот процесс часто называют интеркомбинационной деградацией.

Интеркомбинационные переходы можно представить в виде последовательности следующих стадий:

$S_1 (v = n) \rightarrow S_1 (v = 0)$ - колебательная релаксация

$S_1 (v = 0) \rightarrow T_1 (v = n)$ - интеркомбинационный переход

$T_1 (v = n) \rightarrow T_1 (v = 0)$ - колебательная релаксация

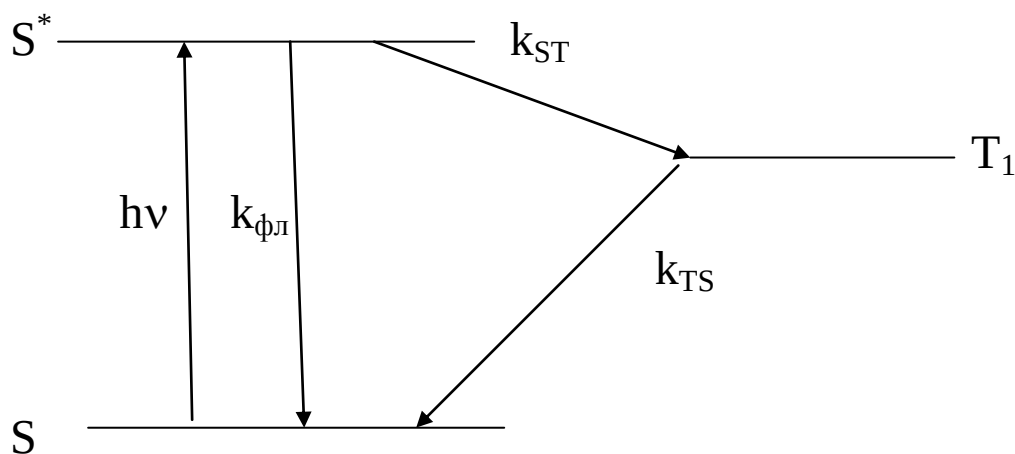
$T_1 (v = 0) \rightarrow S_0 (v = n)$ - интеркомбинационный переход

$S_0 (v = n) \rightarrow S_0 (v = 0)$ - колебательная релаксация

Поскольку $\Delta E (S_1 - T_1) \ll \Delta E (S_1 - S_0)$, то можно было бы ожидать очень эффективного процесса интеркомбинационной конверсии. Однако спиновый запрет ограничивает скорость, и следовательно интеркомбинационный переход конкурирует с внутренней конверсией и флуоресценцией.

Квантовый выход интеркомбинационной конверсии.

Упрощенная (3-х уровневая) схема фотопроцессов



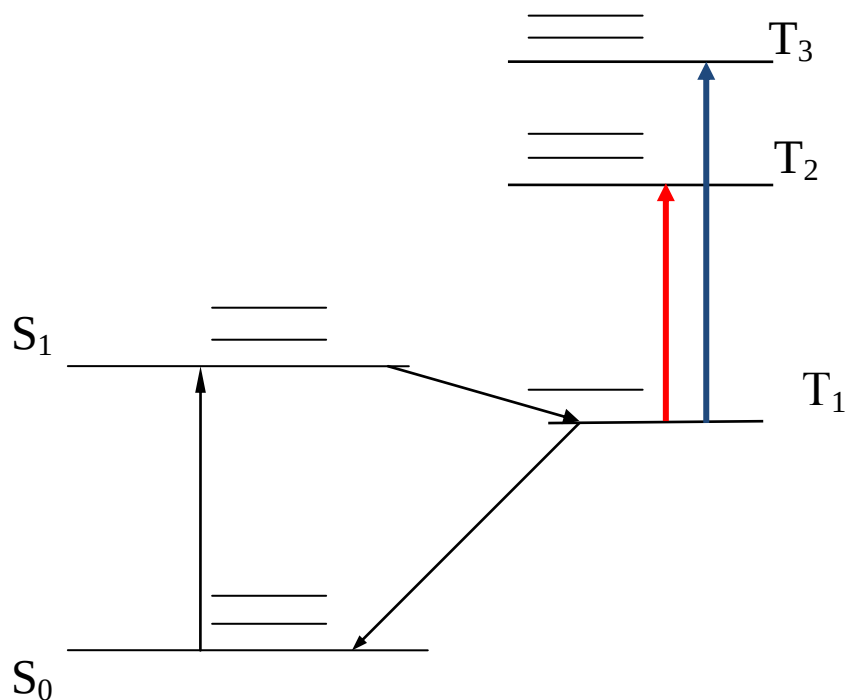
$$\varphi_{ST} = k_{ST} / (k_{\text{фл}} + k_{ST})$$

$$0 \leq \varphi_{ST} \leq 1$$

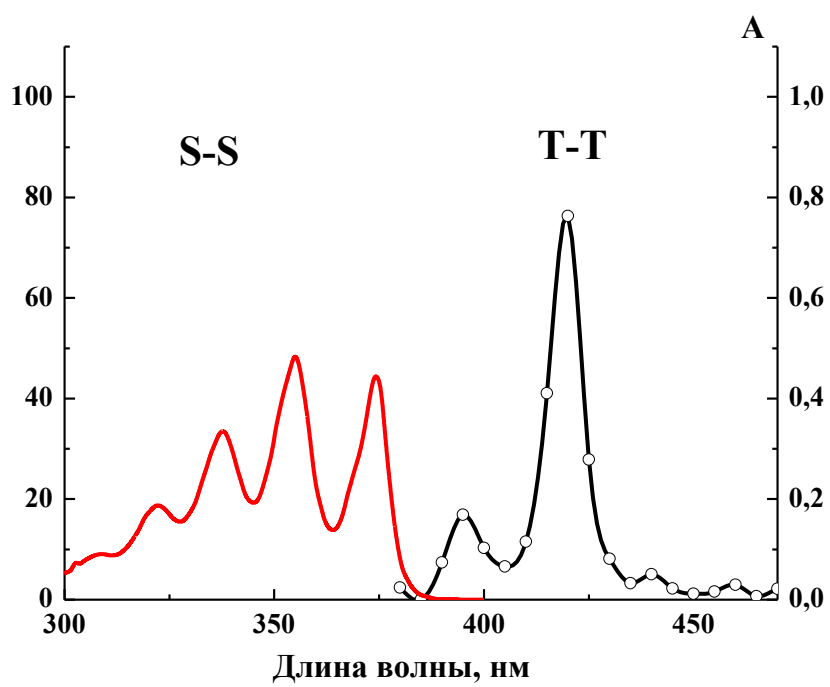
Таблица значений Φ_{ST}

Молекула (Конфигурация S_1)	Φ_{ST}
Бензол (π, π^*)	0.25
1,3 -диметилбензол (π, π^*)	0.65
Нафталин (π, π^*)	0.80
Антрацен (π, π^*)	0.30
Тетрацен (π, π^*)	0.65
Пентацен (π, π^*)	0.15
Азулен (π, π^*)	низкий
Ацетон (n, π^*)	~ 1.0
Биацетил (n, π^*)	~ 1.0
Бензофенон (n, π^*)	~ 1.0
Циклобутанон (n, π^*)	0.0

Поглощение триплетных молекул (триплет-триплетное поглощение)



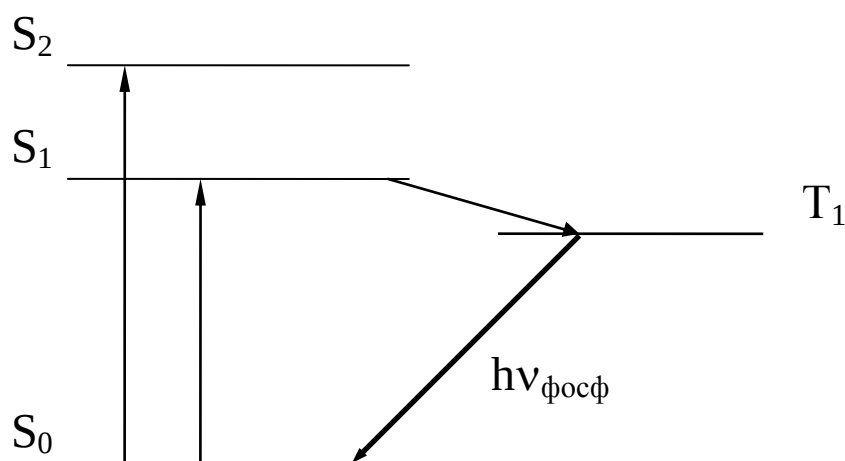
Антрацен



Излучательные переходы $T \rightarrow S_0$ фосфоресценция, замедленная флуоресценция

Фосфоресценция - излучение света в результате перехода между состояниями различной мультиплетности (чаще всего $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фосф}}$)

$$k_{\text{фосф}} \sim |\langle \psi_1 | M | \psi_2 \rangle|^2 < \chi_1 | \chi_2 \rangle|^2 < S_1 | S_2 \rangle|^2$$



Характеристики фосфоресценции:

Спектр фосфоресценции

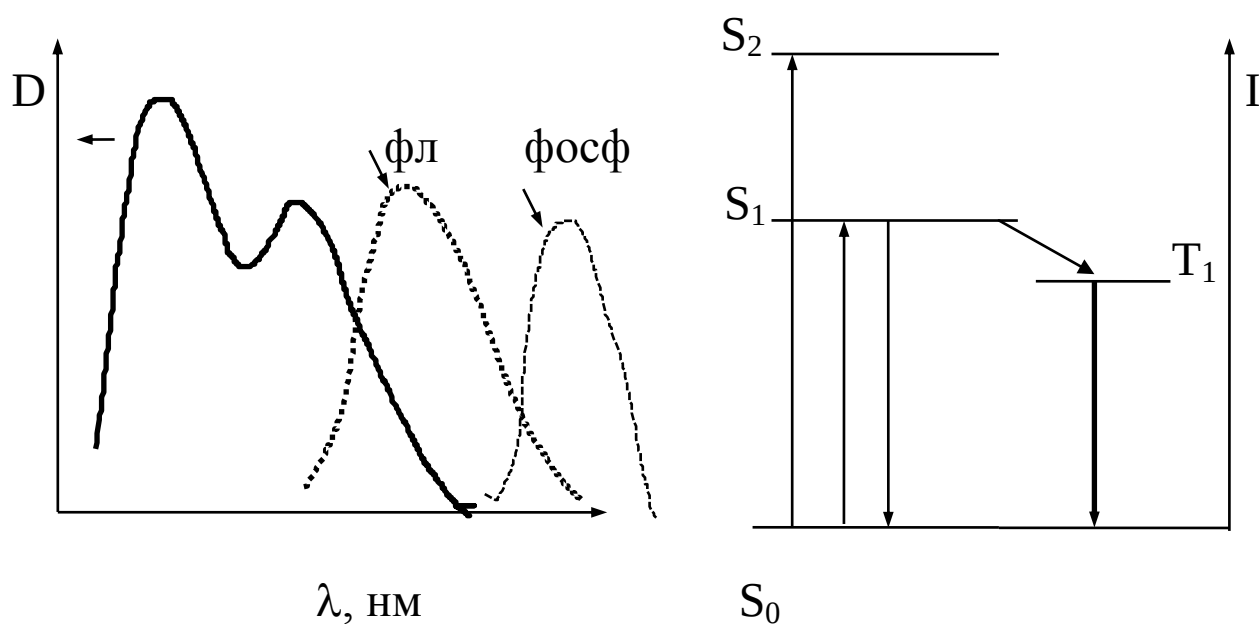
Квантовый выход

Время жизни

Спектр фосфоресценции - зависимость интенсивности фосфоресценции от длины волны

$$H_{SO} = \xi (L S)$$

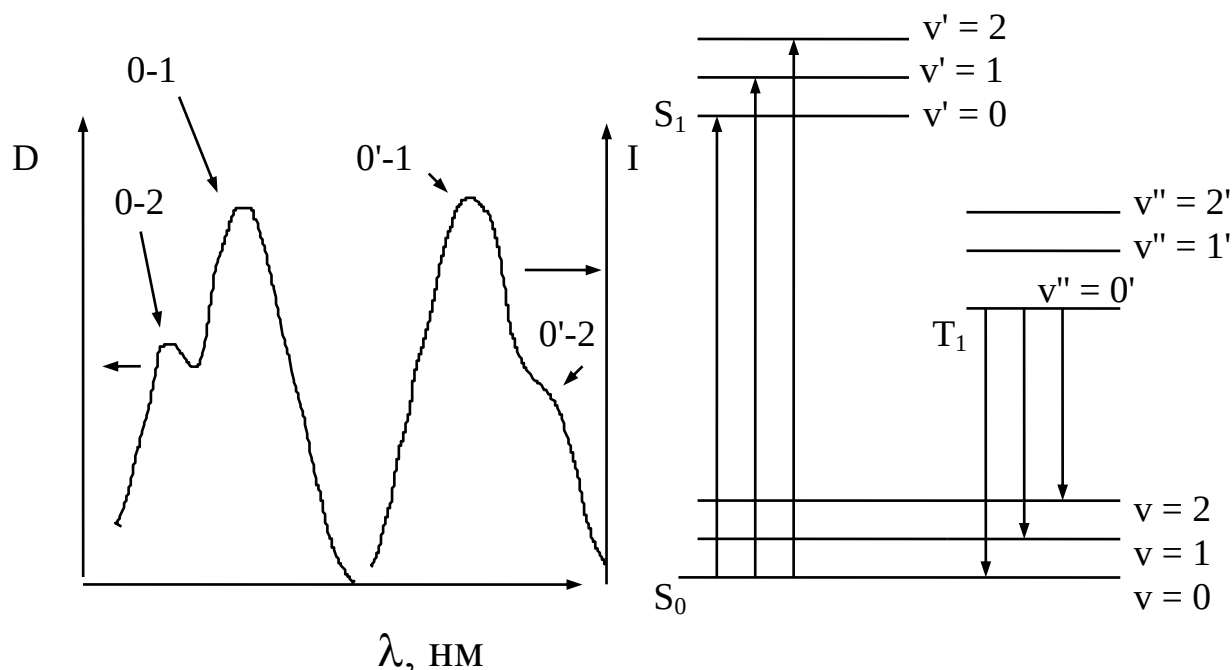
Происхождение спектра фосфоресценции



Упрощенный спектр (не учитывается колебательная структура).

Длинноволновое смещение максимума фосфоресценции - результат синглет-триплетного расщепления.

Происхождение колебательной структуры в спектре флуоресценции



Связь между интенсивностью флуоресценции, коэффициентом экстинкции. Поскольку $\phi_{\text{фосф}}$ есть отношение скорости испускания света в виде флуоресценции, т.е. интенсивности, $I_{\text{фосф}}$, к скорости поглощения света, т.е. интенсивности поглощенного света, $I_{\text{погл}}$, то

$$I_{\text{фосф}} = \phi_{\text{фосф}} I_{\text{погл}} = \phi_{\text{фосф}} I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\epsilon c l}).$$

Для малых D ($\ll 1$) – разбавленный раствор

$$I_{\text{пад}} (1 - 10^{-\epsilon c l}) = 2.3 I_{\text{пад}} \epsilon c l$$

и

$$I_{\text{фосф}} = 2.3 I_{\text{пад}} \epsilon c l \phi_{\text{СТ}}$$

Квантовый выход - отношение скорости испускания к скорости поглощения.

Пусть $n_{\text{погл}}$ - число квантов света, поглощенных за время t ;
 $n_{\text{фосф}}$ - число квантов света, испущенных за время t

тогда квантовый выход флуоресценции $\varphi_{\text{фосф}}$ есть

$$\varphi_{\text{фосф}} = \frac{\frac{dn_{\text{фосф}}}{dt}}{\frac{dn_{\text{погл}}}{dt}}$$

где $\frac{dn_{\text{фосф}}}{dt}$ - скорость испускания света

$\frac{dn_{\text{погл}}}{dt}$ - скорость поглощения света

или после интегрирования

$$\varphi_{\text{фосф}} = \frac{\int_0^t \frac{dn_{\text{фосф}}}{dt} dt}{\int_0^t \frac{dn_{\text{погл}}}{dt} dt} = \frac{n_{\text{фосф}}}{n_{\text{погл}}}$$

- отношение числа квантов, испущенных в виде флуоресценции, к числу поглощенных квантов за одно и то же время.

Квантовый выход $\varphi_{\text{фосф}}$ изменяется в пределах

$$1 \geq \varphi_{\text{фосф}} \geq 0$$

Причина необходимости измерения $\phi_{\text{фосф}}$:

если $\phi_{\text{фосф}} = 1$, то вся энергия поглощенного света расходуется только путем фосфоресценции, и эффективность ϕ/χ реакции $\Rightarrow 0$.

Время жизни. Часто говорят «время жизни фосфоресценции» - это принятый жаргон. Правильно сказать «время жизни молекул в триплетном состоянии» или «длительность свечения в виде фосфоресценции».

Экспериментально установлено (импульсное возбуждение, длительность импульса 10^{-12} с) , что интенсивность фосфоресценции уменьшается по экспоненциальному закону

$$I_t = I_0 \exp(-k_{\text{фосф}} t),$$

где $k_{\text{фосф}}$ - константа скорости фосфоресценции (с^{-1}) - число актов испускания в ед.времени.

По определению $k_{\text{фосф}} = 1/\tau_{\text{фосф}}$ (время затухания фосфоресценции), и следовательно

$$I_t = I_0 \exp(-t/\tau_{\text{фосф}}),$$

откуда

$$\ln (I_0/I_t) = t/\tau_{\text{фосф}}$$

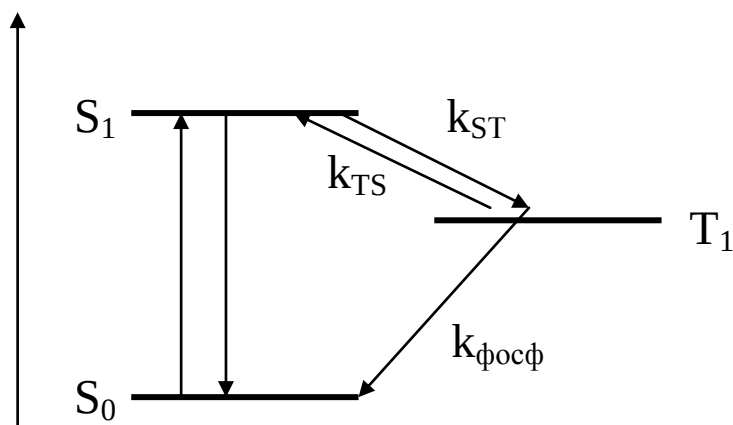
Время $\tau_{\text{фосф}}$ определяется как время, за которое интенсивность фосфоресценции уменьшается в e -раз (2.7).

Вывод ур-я (1) аналогичен выводу уравнения для флуоресценции.

Замедленная флуоресценция: типы Е и Р.

Тип Е

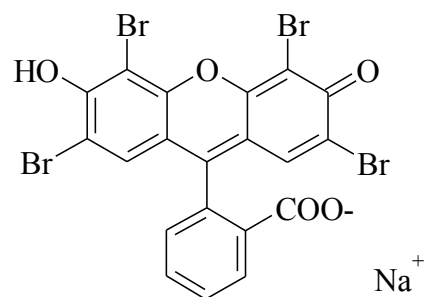
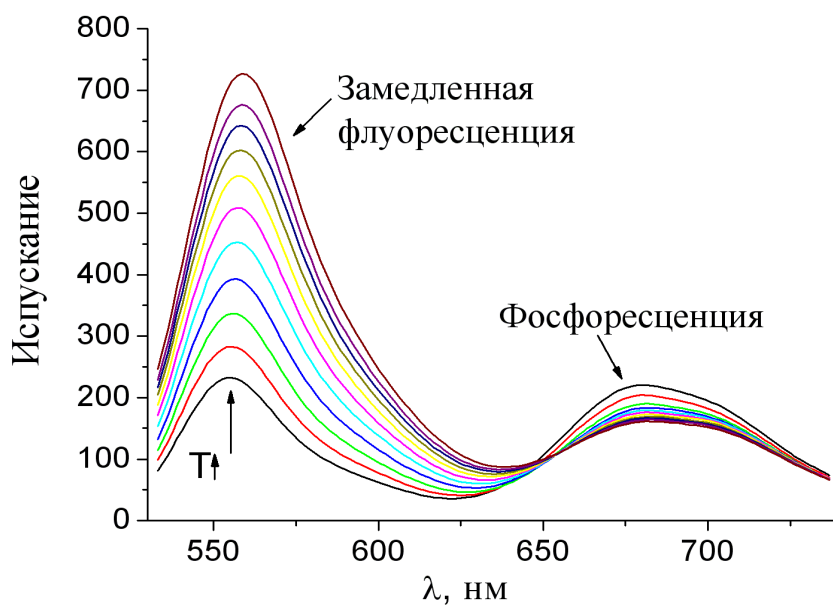
Е – eosin – термически активированная флуоресценция



$$k_{TS} = k_{ST} \exp(-\Delta E_{ST}/RT)$$

$$I_{з.фл}/I_{фосф} = \phi_{фл} k_{TS}/k_{фосф}$$

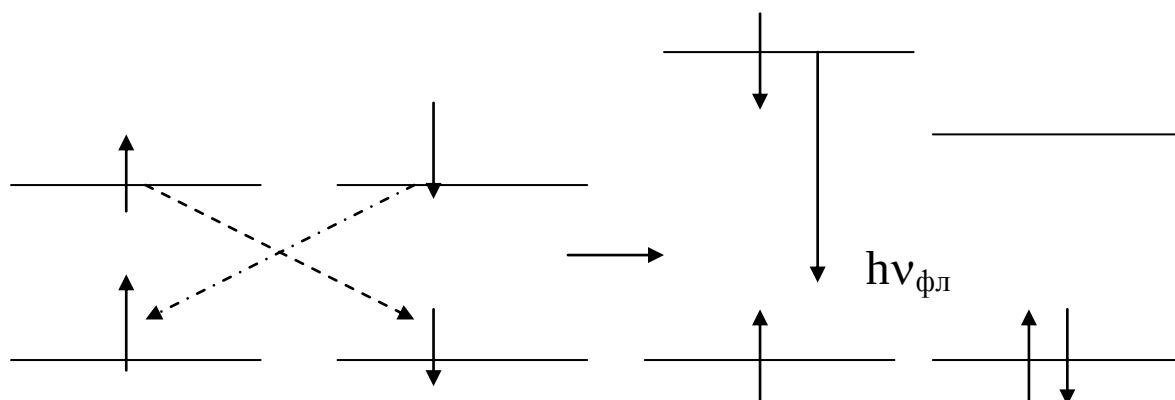
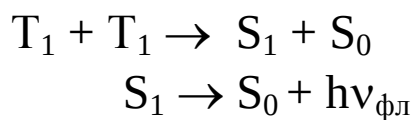
$$\ln(I_{з.фл}/I_{фосф}) = \text{const} - \Delta E_{ST}/RT$$



Зависимость спектров фосфоресценции эозина от температуры

Тип Р

Р – пирен – аннигиляционная флуоресценция:



$$-\frac{d[T]}{dt} = k_1[T] + k_2[T]^2$$

При использовании стационарных источников фотовозбуждения концентрация триплетов низка и $k_1[T] > k_2[T]^2$. В этом случае $[T] = [T]_0 \exp(-k_1[T])$.

Экспериментально определяется по кинетике исчезновения Т-Т - поглощения. Люминесцентные измерения отражают только член $k_2[T]^2$. Поскольку $I_{\text{з.фл}} \sim [T]^2 = [T]_0^2 \exp(-2k_1[T])$, то время затухания Т-Т - поглощения будет в 2 раза больше, чем времена затухания флуоресценции.

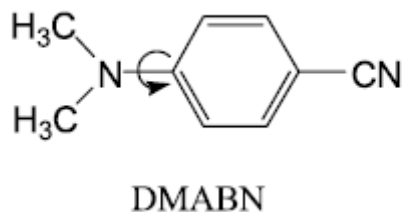
Внутримолекулярный перенос заряда (ICT)

Intramolecular Charge Transfer

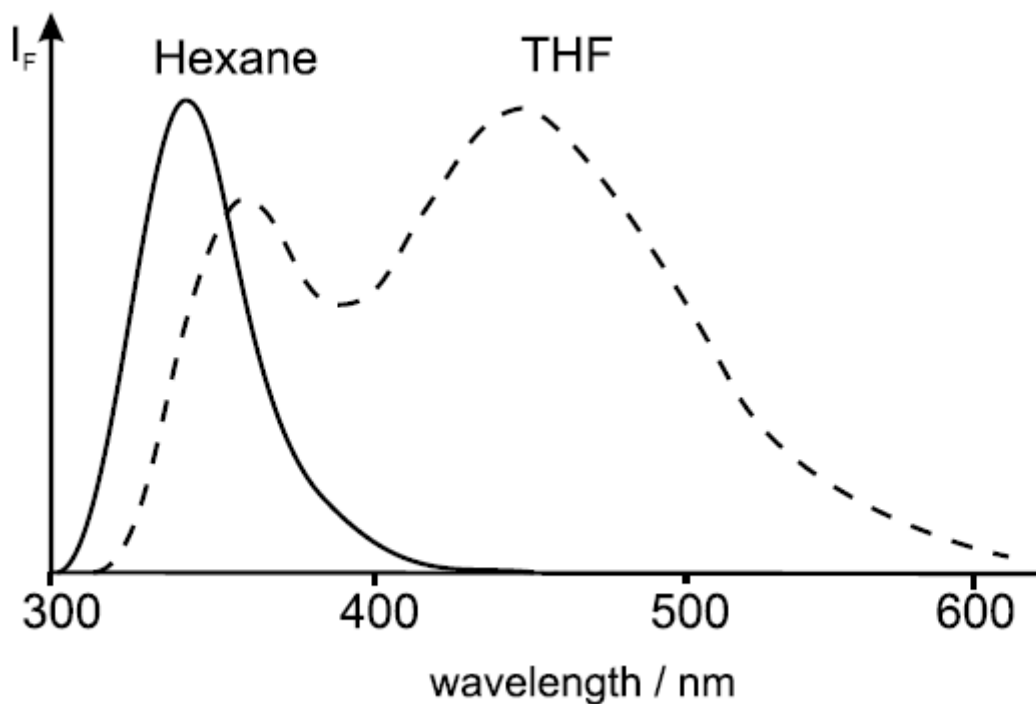
При фотовозбуждении молекулы образуется Франк-Кондоновское состояние (оно же локально возбужденное, LE). Если в молекуле имеются электрон-донорные ($-\text{NH}_2$, $-\text{NMe}_2$, $-\text{CH}_3\text{O}$) и электрон-акцепторные группы ($>\text{C}=\text{O}$, $-\text{CN}$), то образующееся возбужденное состояние LE в полярной среде не находится в равновесии с молекулами растворителя. Молекулы растворителя вращаются вокруг возбужденной молекулы флуорофора до тех пор пока не установится термодинамическое равновесие. Образующееся релаксированное состояние носит название состояние с внутримолекулярным переносом заряда (ICT). Релаксация молекул растворителя объясняет рост красного сдвига максимума полосы флуоресценции с увеличением полярности растворителя.

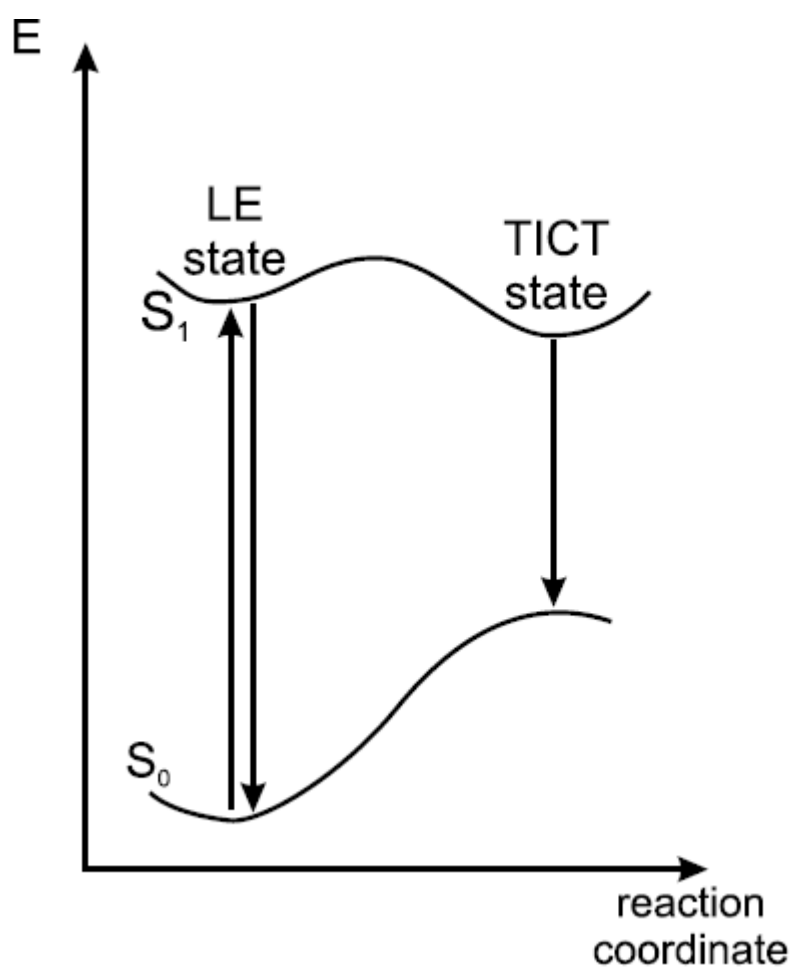
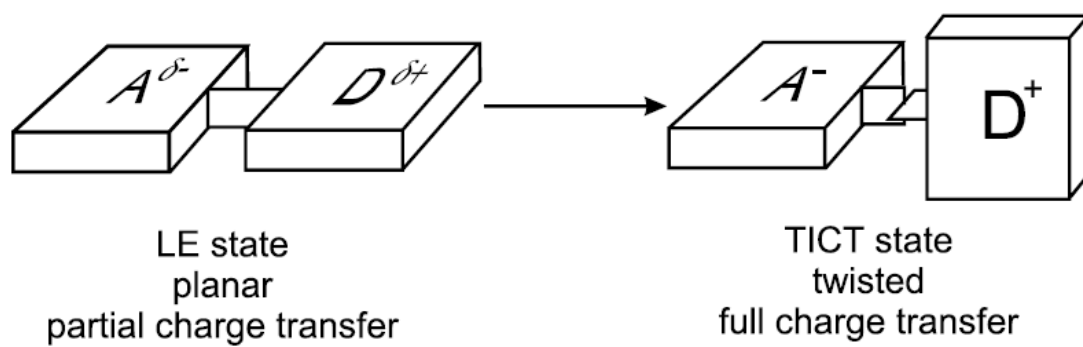
TICT - twisted intramolecular charge state

Релаксация может сопровождаться внутренним вращением групп флуорофора. Например вращение аминогруппы имеет место в 4-N,N-диметиламинобензонитриле (DMABN).

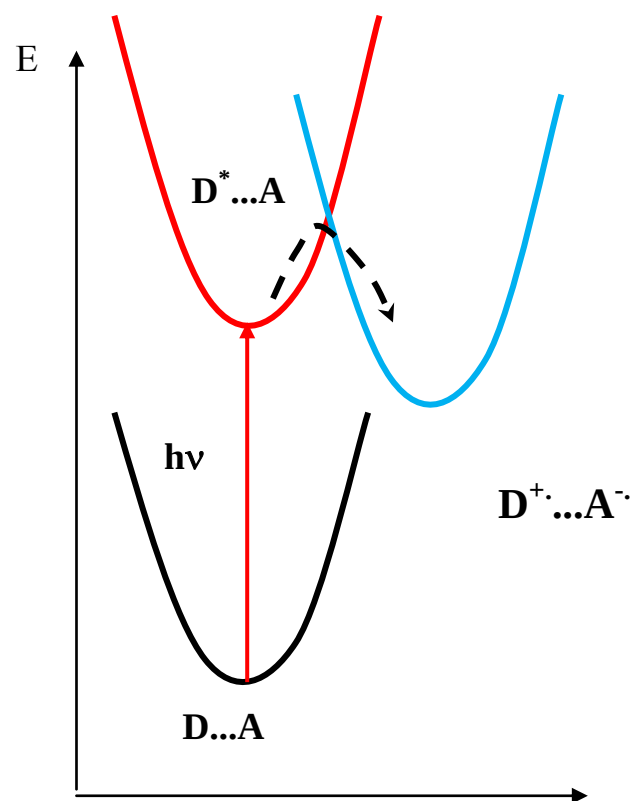


В основном (невозбужденном) состоянии молекула является плоской. В неполярных растворителях в спектре флуоресценции наблюдается одна полоса, тогда как в полярных растворителях, например, THF наблюдаются две полосы флуоресценции.





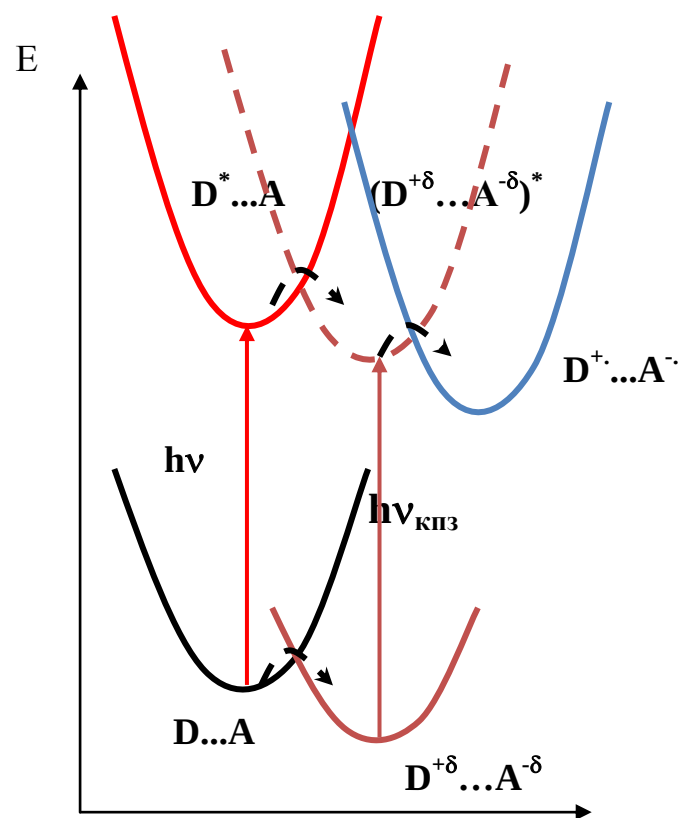
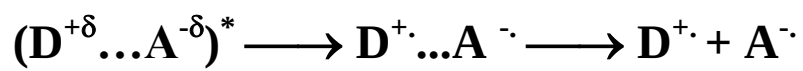
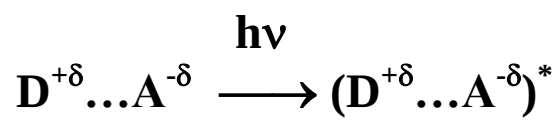
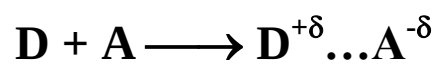
Комплексы с переносом заряда (КПЗ)
Charge Transfer Complex (CTC)



Координата реакции

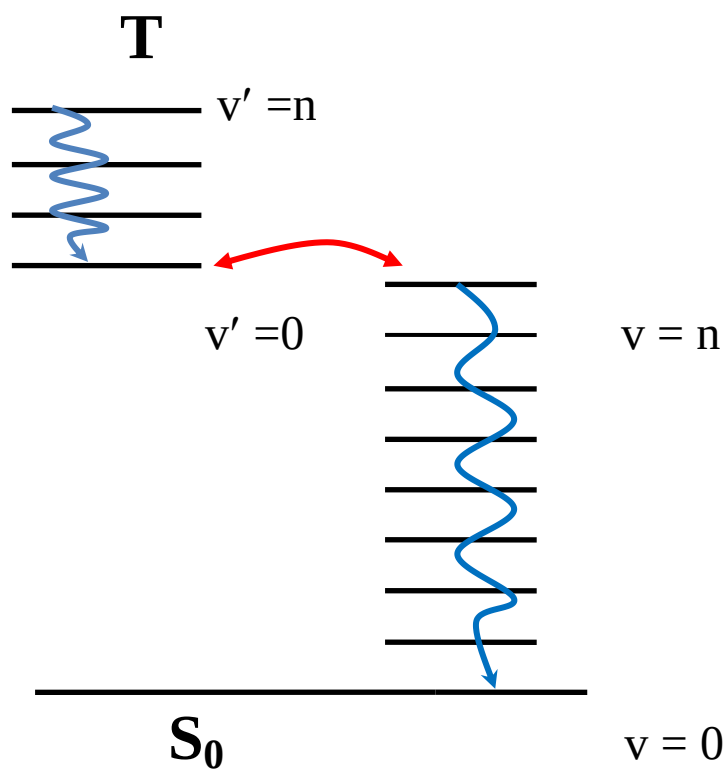
Случай, когда фотохимическая реакция протекает, но с относительно большой энергией активации.

Пусть D и A образуют комплекс с частичным переносом заряда в основном состоянии



Кордината реакции

Безызлучательные переходы $T \rightarrow S_0$



$T (v' = n) - \rightarrow T (v' = 0)$ - колебательная релаксация

$T (v' = 0) - \rightarrow S_0 (v = n)$ – интеркомбинационная конверсия

$S_0 (v = n) - \rightarrow S_0 (v = 0)$ - колебательная релаксация

$$k_{TS} \sim \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle^2 \langle S_1 | S_2 \rangle^2$$

Внутренний эффект тяжелого атома

$$k_{TS} \sim \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle^2 \langle S_1 | S_2 \rangle^2$$

$$S_2 = S_2^0 + \lambda S_2$$

где λ отражает вклад спин-орбитального взаимодействия.

L и **S** - операторы орбитального момента количества движения электрона и спинового момента,

ξ - константа спин-орбитального взаимодействия, пропорциональная заряду ядра ($\xi \sim Z^4$).

Параметры спин-орбитального взаимодействия

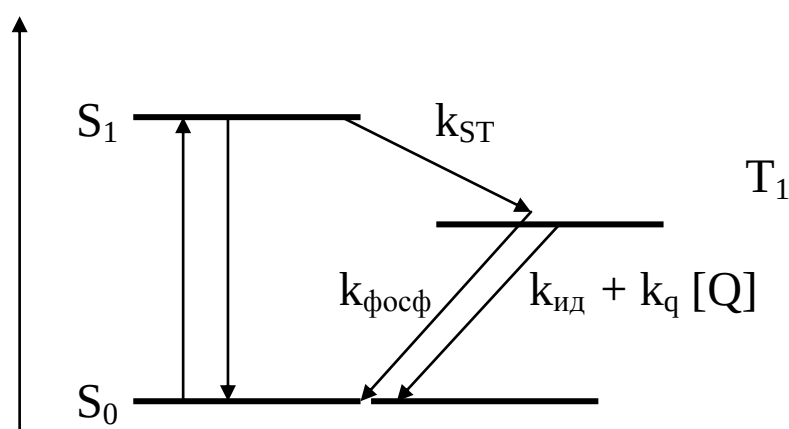
Элемент	Заряд ядра Z	Константа ξ (ккал моль ⁻¹)
F	9	0.8
Cl	17	2
Br	35	7
I	53	14

Таблица 1. Вероятности дезактивации состояния T_1 нафталина и его 1-галогенпроизводных [24]

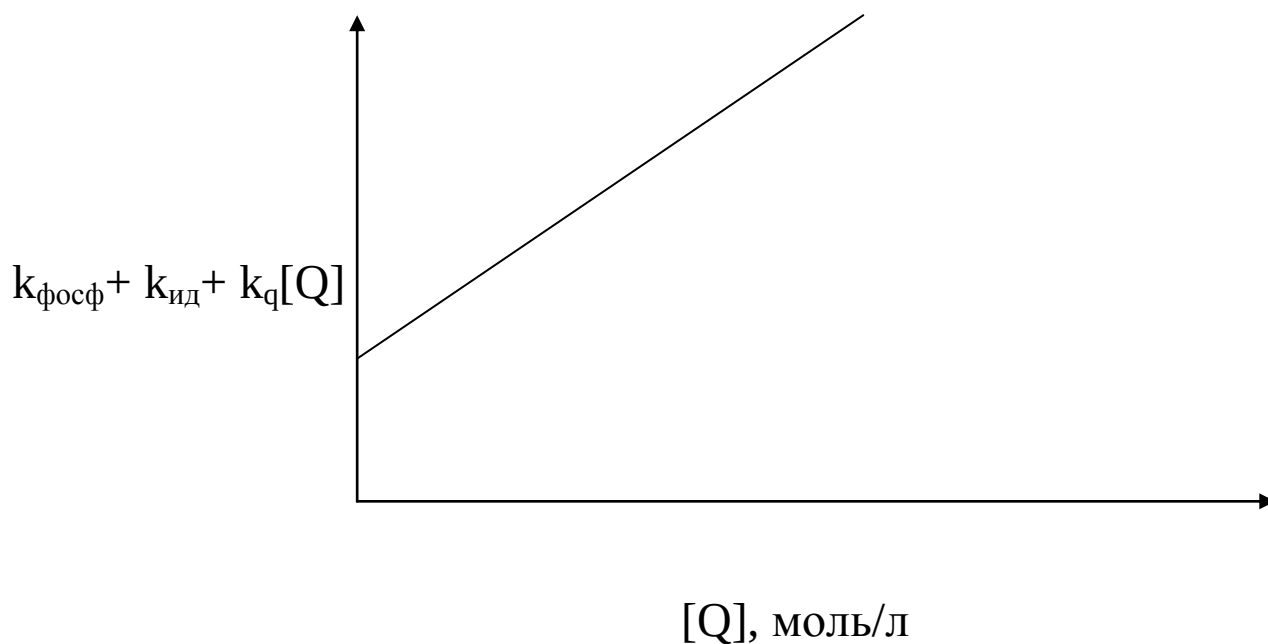
Соединение	$k_P, \text{с}^{-1}$	$k_{TS}, \text{с}^{-1}$
Нафталин	$1,6 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-1}$
1-фторнафталин	$3,6 \times 10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-1}$
1-хлорнафталин	$5,7 \times 10^{-1}$	2,7*
1-бромнафталин	7,0	$4,3 \times 10$
1-йоднафталин	$1,0 \times 10^2$	$4,0 \times 10^2$

* В работе [24] дано значение $1,7 \text{ с}^{-1}$, но это, по-видимому, опечатка, так как сумма $k_P + k_{TS}$ не соответствует τ_P по [22, 27].

Внешний эффект тяжелого атома



$$-\frac{d[T]}{dt} = (k_{\text{фосф}} + k_{\text{ид}} + k_q [Q])[T]$$



$$k_q \sim \langle \psi_1 | \mathbf{H}_{\text{SO}} | \psi_2 \rangle^2 = \langle \psi_1 | \mathbf{S} \mathbf{L} | \psi_2 \rangle^2$$

$\mathbf{H}_{\text{SO}}$ - оператор спин-орбитального взаимодействия

$\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ - операторы орбитального момента количества движения электрона и спинового момента,

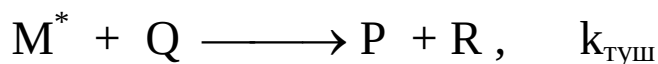
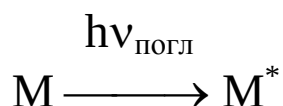
ξ - константа спин-орбитального взаимодействия, пропорциональная заряду ядра тушителя, содержащего тяжелый атомы ($\xi \sim Z^4$).

Тушение синглетно-возбужденных состояний

Уравнение Штерна-Фольмера

В присутствии посторонних молекул (тушителей) часто происходит падение интенсивности флуоресценции/фосфоресценции и сокращение времени жизни возбужденного состояния молекулы. Такой процесс называется тушением возбужденных состояний. Возможно тушение под действием молекул-тушителей того же сорта (самотушение или концентрационное тушение).

Анализ процесса тушения позволяет найти константу скорости тушения и часто сделать вывод о процессе, лежащем в основе тушения (перенос электрона или др. реакции). Количественная связь между наблюдаемым падением интенсивности флуоресценции/фосфоресценции (сокращением времени жизни возбужденного состояния) под действием молекул-тушителей и константой скорости тушения устанавливается уравнением Штерна-Фольмера.



Используя принцип стационарных концентраций, получаем

$$\frac{I_{\text{фл}}^0}{I_{\text{фл}}} = 1 + k_{\text{туш}} \tau_S^* [Q]$$

Уравнение (1) (Штерна-Фольмера) позволяет найти $k_{\text{туш}}$.
Значение $k_{\text{туш}}$ находят из графика линейной зависимости $I_{\text{фл}}^0/I_{\text{фл}}$ от $[Q]$.

$$\frac{\tau_S^{0*}}{\tau_S^*} = 1 + k_{\text{туш}} \tau_S^* [Q]$$

Т.о. тушение флуоресценции сопровождается сокращением времени жизни синглетного возбужденного состояния (тушение 1-го рода, или динамическое тушение).

Тушение 2-го рода.

Пусть флуоресцирующие молекулы М образуют в невозбужденном состоянии с молекулой-добавкой Q нефлуоресцирующие комплексы MQ



то

$$\frac{I_{\text{фл}}^0}{I_{\text{фл}}} = 1 + K [Q]$$

и при этом τ_S^* остается неизменным.

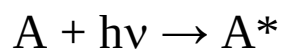
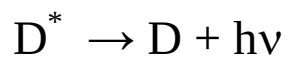
Этот случай тушения флуоресценции называется тушением 1-го рода, или статическим тушением.

В общем случае тушения 1-го и 2-го рода выражения для падения интенсивности флуоресценции и сокращения времени жизни имеют вид

$$\frac{I_{\text{фл}}^0}{I_{\text{фл}}} = (1 + K [Q])(1 + k_{\text{туш}} \tau_S^* [Q])$$

$$\frac{\tau_S^{0*}}{\tau_S^*} = 1 + k_{\text{туш}} \tau_S^* [Q]$$

Излучательный (тривиальный) механизм переноса энергии



Безызлучательный механизм переноса энергии

Тушение 1-го рода -
безызлучательный перенос энергии

В общем случае

$$k_{ET} \sim [\psi(D^*) \psi(A) | H_{dd} | \psi(D) \psi(A^*)]^2 + \\ [\psi(D^*) \psi(A) | H_{ex} | \psi(D) \psi(A^*)]^2$$

Индуктивно-резонансный перенос энергии (Фёрстер).

FRET (Förster Resonance Energy Transfer)



$$k_{ET} \sim [\psi(D^*) \psi(A) | H_{dd} | \psi(D) \psi(A^*)]^2$$

Энергия взаимодействия двух электрических диполей связана с величиной этих диполей и расстоянием между ними следующим образом:

$$E \text{ (диполь-диполь)} \sim (\mu_D \mu_A) / R_{DA}^3$$

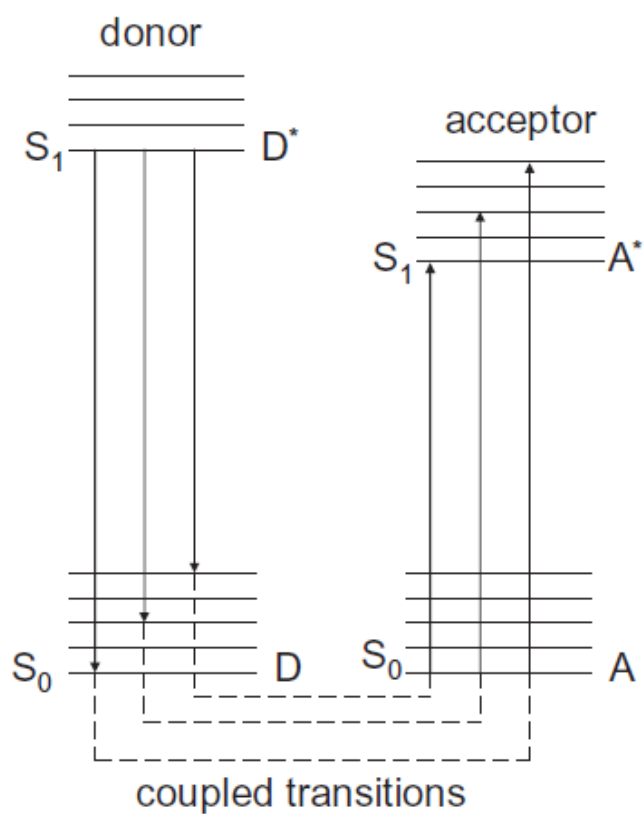
Фёрстер идентифицировал μ_D и μ_A с силой осциллятора для излучательных $D^* \Leftrightarrow D$ и $A \Leftrightarrow A^*$ переходов. Фёрстер показал, что константа скорости переноса энергии k_{ET} по диполь-дипольному механизму связана с E^2 , откуда

$$k_{ET} \rightarrow E^2 \sim \frac{(\mu_D \mu_A)^2}{(R_{DA}^3)^2} = \frac{\mu_D^2 \mu_A^2}{R_{DA}^6}$$

и окончательно

$$k_{ET} = 1,25 \cdot 10^{17} \left(\frac{\phi_{\Pi}}{n^4 \tau_D R^6} \right) \int F_D(\omega) \varepsilon_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}$$

ω - волновое число.



Перенос энергии происходит на расстояние до 10 нм.

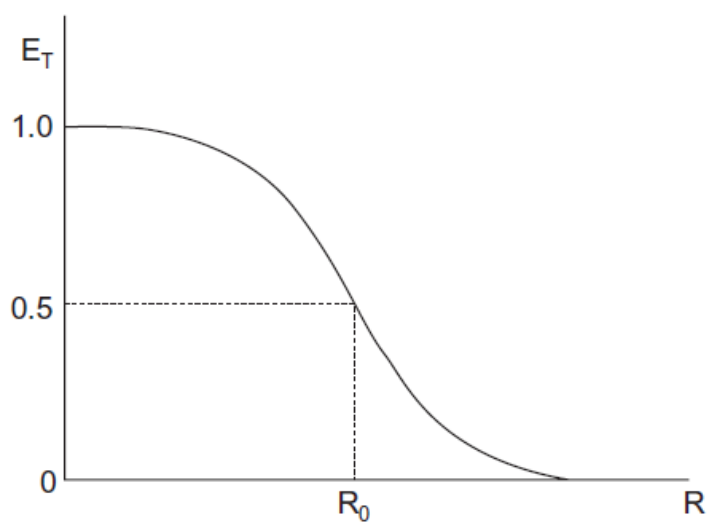


Figure 6.11 The dependence of the efficiency of energy transfer, E_T , on the donor-acceptor distance, R , according to the Förster theory

Состояние возбужденного донора	Состояние невозбужденного акцептора	Состояние невозбужденного донора	Состояние возбужденного акцептора	Название переноса
S_1	S_0	S_0	S_1	S-S (++)
T_1	S_0	S_0	S_1	T-S (+)
T_1	S_0	S_0	T_1	T-T (-)
S_1	S_0	S_0	T_1	S-T (-)

Особенности:

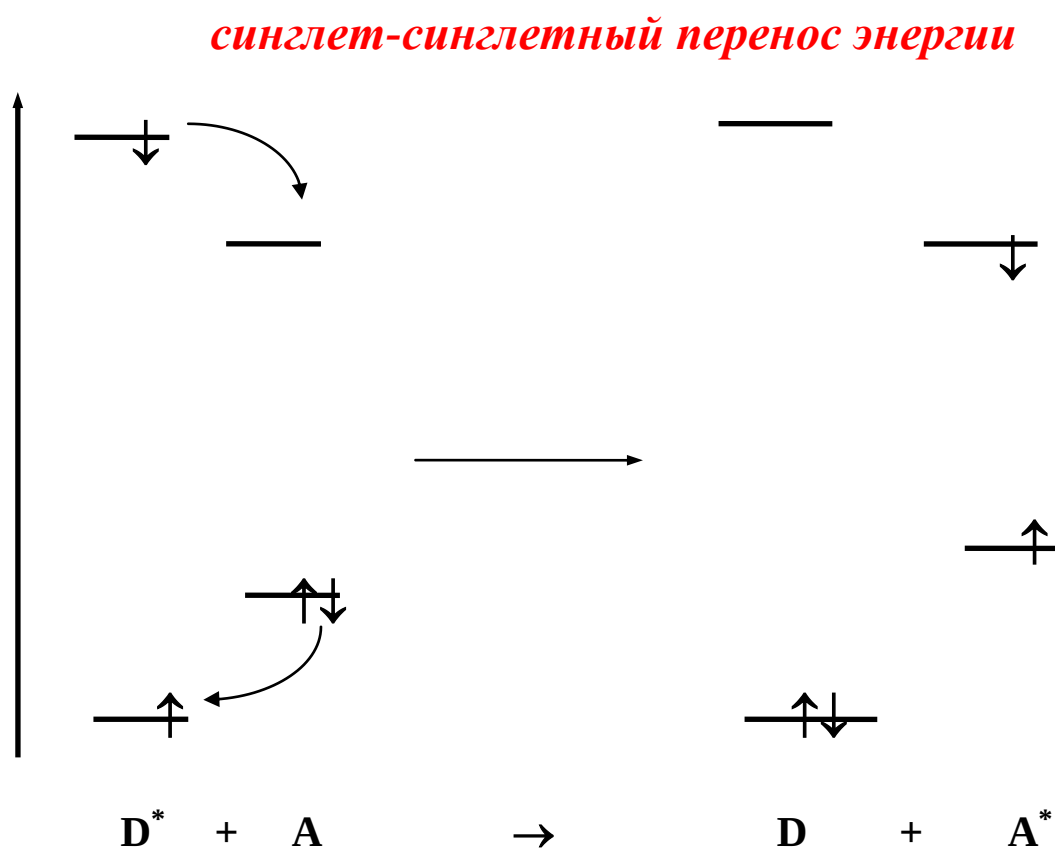
1. происходит на расстояниях, превышающих сумму радиусов молекул D и A;
2. не зависит от скорости диффузии молекул и следовательно вязкости растворителя;

Обменно-резонансный перенос энергии (Декстер).

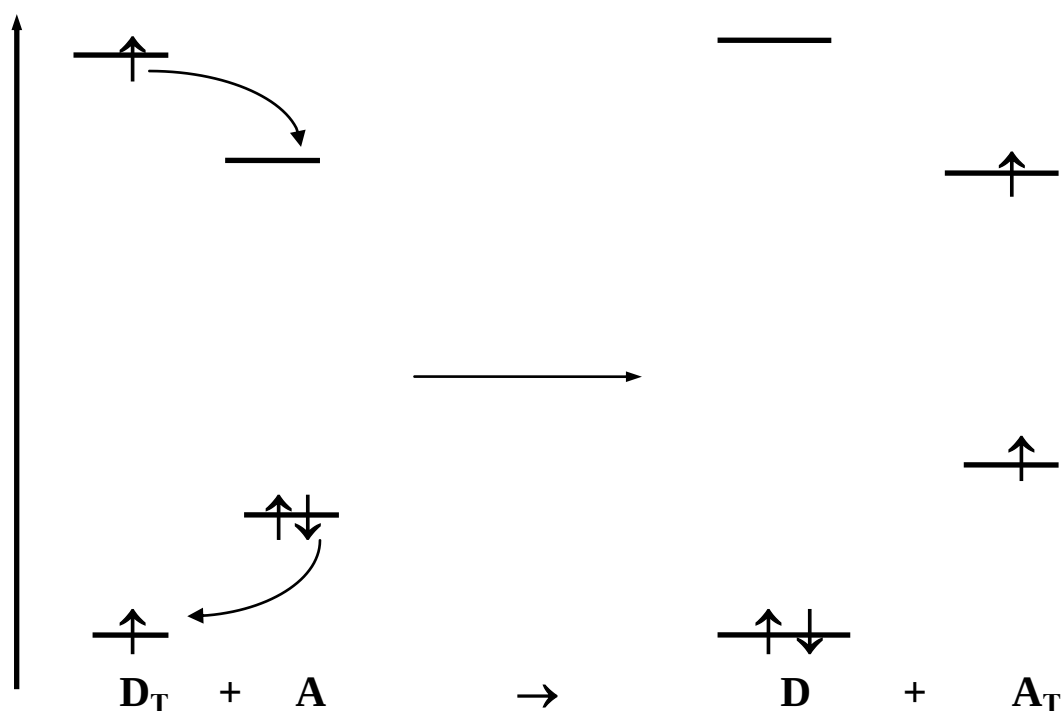
DRET (Dexter Resonance Energy Transfer)

$$k_{ET} \sim [\psi(D^*) \psi(A) | H_{ex} | \psi(D) \psi(A^*)]^2$$

Перенос энергии происходит при перекрывании электронных оболочек



триplet-триpletный перенос энергии



Согласно Декстеру k_{ET} дается выражением

$$k_{ET} = (2\pi/h) J \exp(-2R_{DA}/L)$$

$$J = \int_0^{\infty} I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) d\lambda$$

L - средний радиус Бора.

В отличие от FRET скорость переноса энергии по DRET не зависит от ϵ .

Особенности тушения триплетных состояний

правило Вигнера

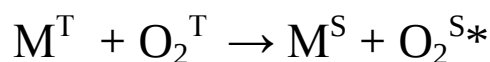
Если S_a и S_b - спины исходных триплетной молекулы и молекулы тушителя, а S_c и S_d - спины молекул продуктов тушения, то суммарный спин может принимать следующие значения:

$$|S_a + S_b|, |S_a + S_b - 1|, |S_a + S_b - 2|, \dots |S_a - S_b| \quad (1)$$

и

$$|S_c + S_d|, |S_c + S_d - 1|, |S_c + S_d - 2|, \dots |S_c - S_d| \quad (2)$$

Тушение имеет место, если оба набора (1) и (2) имеют хотя бы одно общее значение.

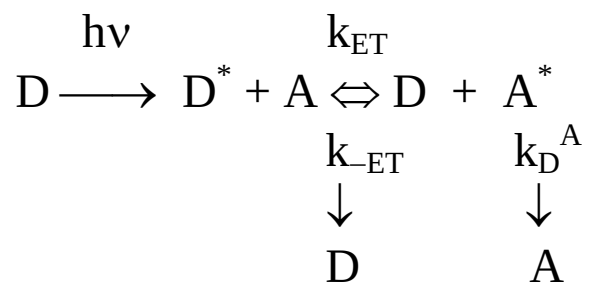


спины реагентов 1+1, 1, **0**

спины продуктов **0**

т.о. тушение имеет место.

Обратимый перенос энергии



$$k_{ET}^{\text{набл}} = k_{ET} \frac{k_D^A}{k_D^A + k_{-ET} [D]} = k_{ET} \frac{1}{1 + k_{-ET} [D] / k_D^A}$$

Отношение $k_{-ET} [D] / k_D^A \gg 1$ или $\ll 1$ определяет отношение $k_{ET}^{\text{набл}} / k_{ET}$.

Спин-статистический фактор

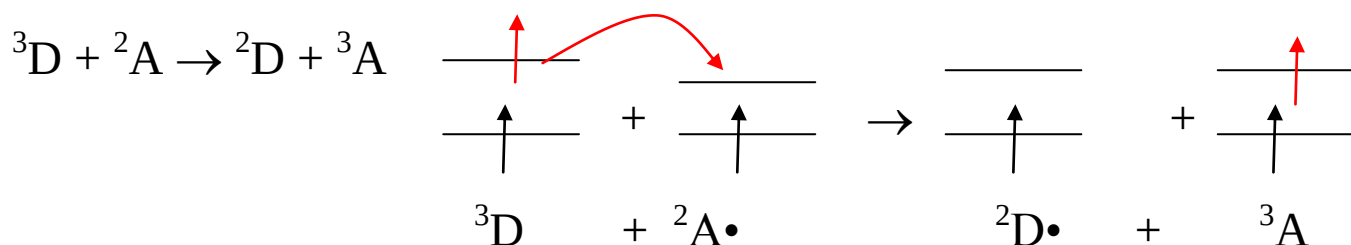
Тушение возбужденной молекулы, имеющей мультиплетность **m**, молекулой, имеющей мультиплетность **n**.

Мультиплетность продуктов тушения есть **q** и **r**.



Спин-статистический фактор есть **s = (q r)/(m n)**, при условии что m, n > 1.

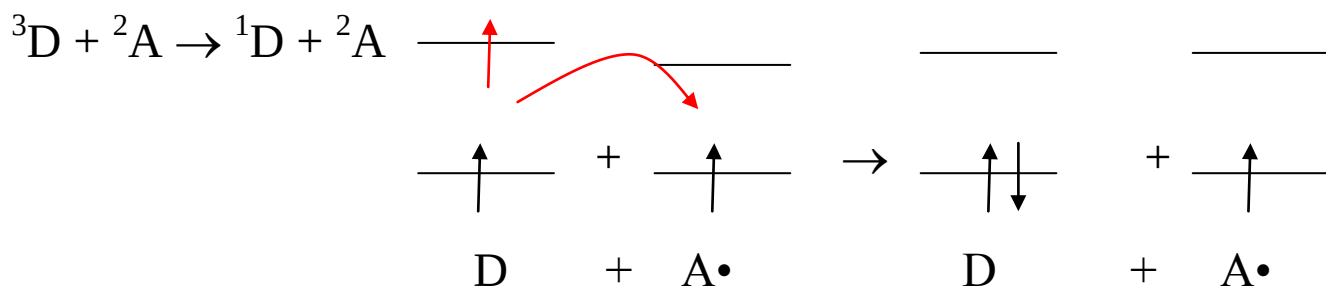
Например, тушение триплетного состояния радикалом.



Вигнер

$$\begin{array}{ccc} |1+1/2|, & |1+1/2-1|, & |1-1/2| \\ 3/2, & 1/2 & 1/2 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} |1+1/2|, & |1+1/2-1|, & |1-1/2| \\ 3/2, & 1/2 & 1/2 \end{array}$$



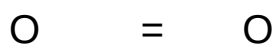
Вигнер

$$\begin{array}{cc} |0+1/2|, & |1-1/2| \\ 1/2 & 1/2 \end{array}$$

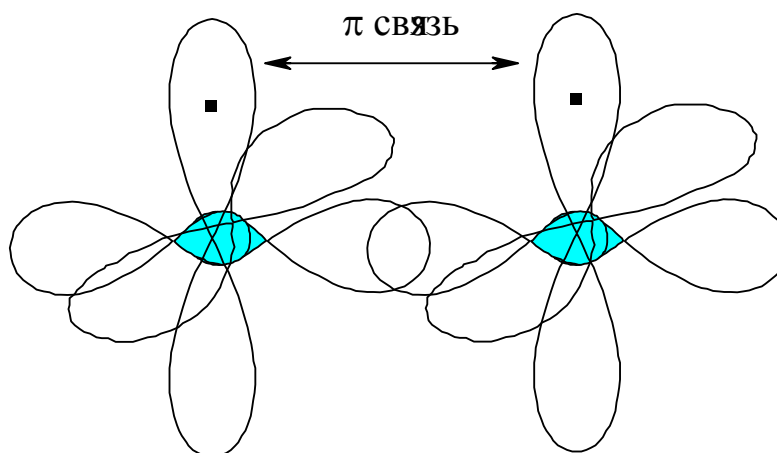
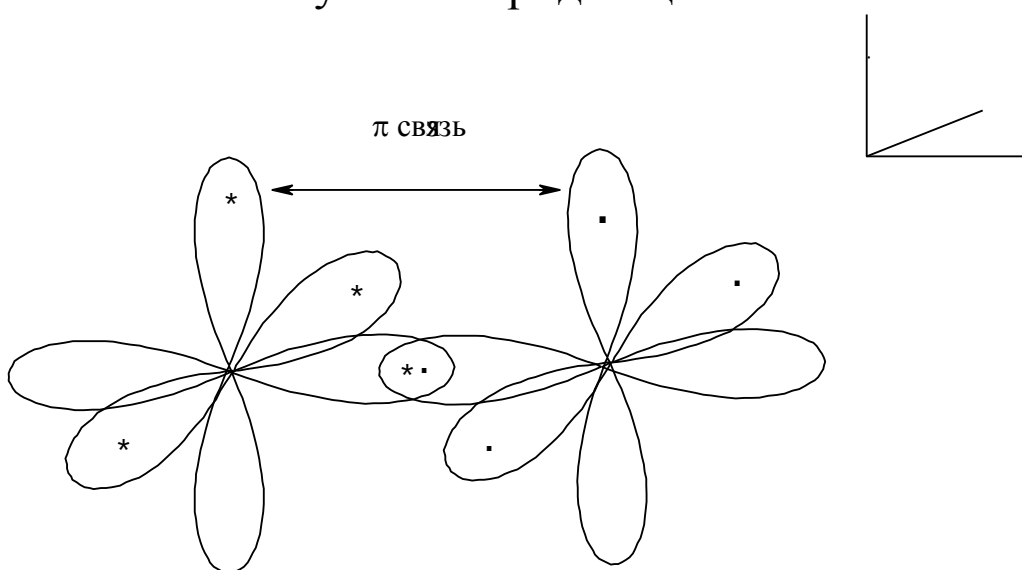
$$\begin{array}{cc} |0|, & |0-1/2| \\ 0 & 1/2 \end{array}$$

Тушение молекулярным кислородом

1. Молекулярный кислород в триплетном состоянии

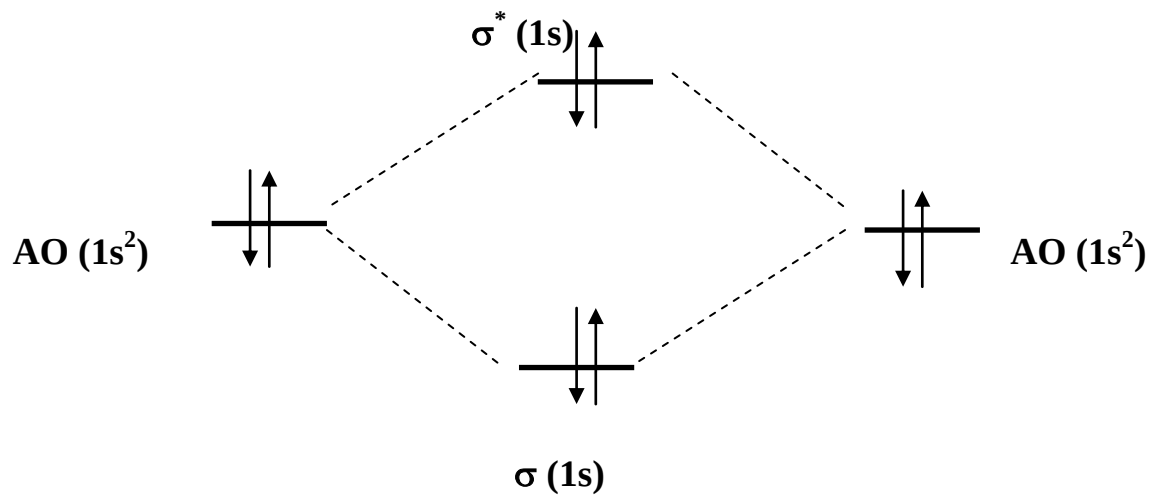
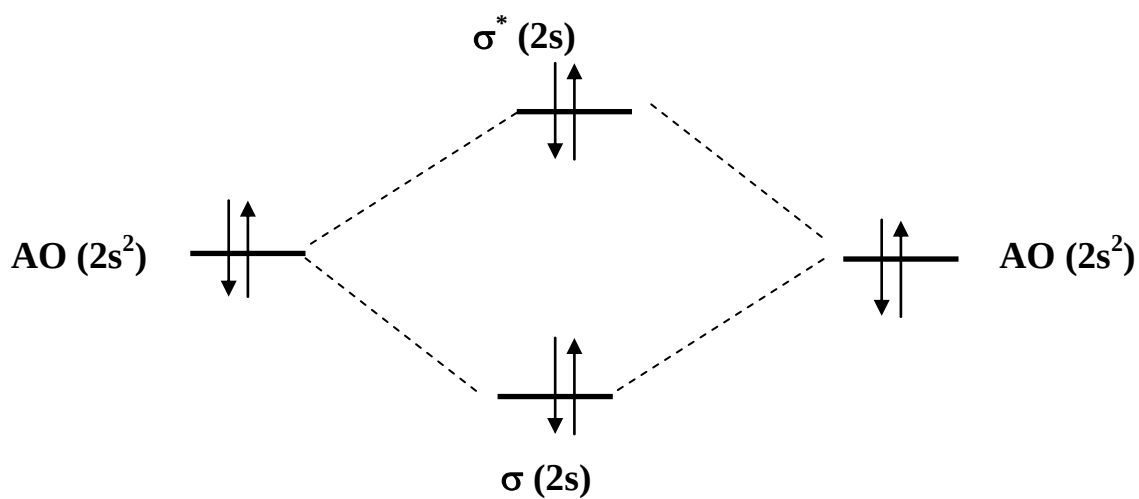
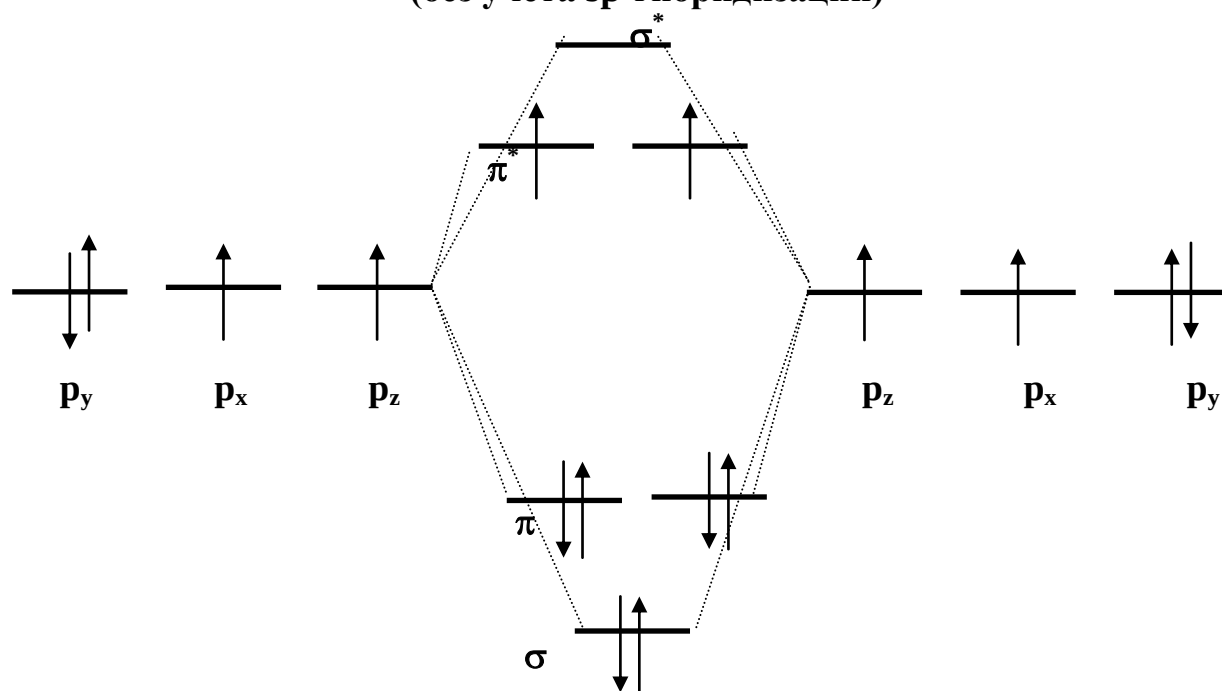


Без учета гибридизации

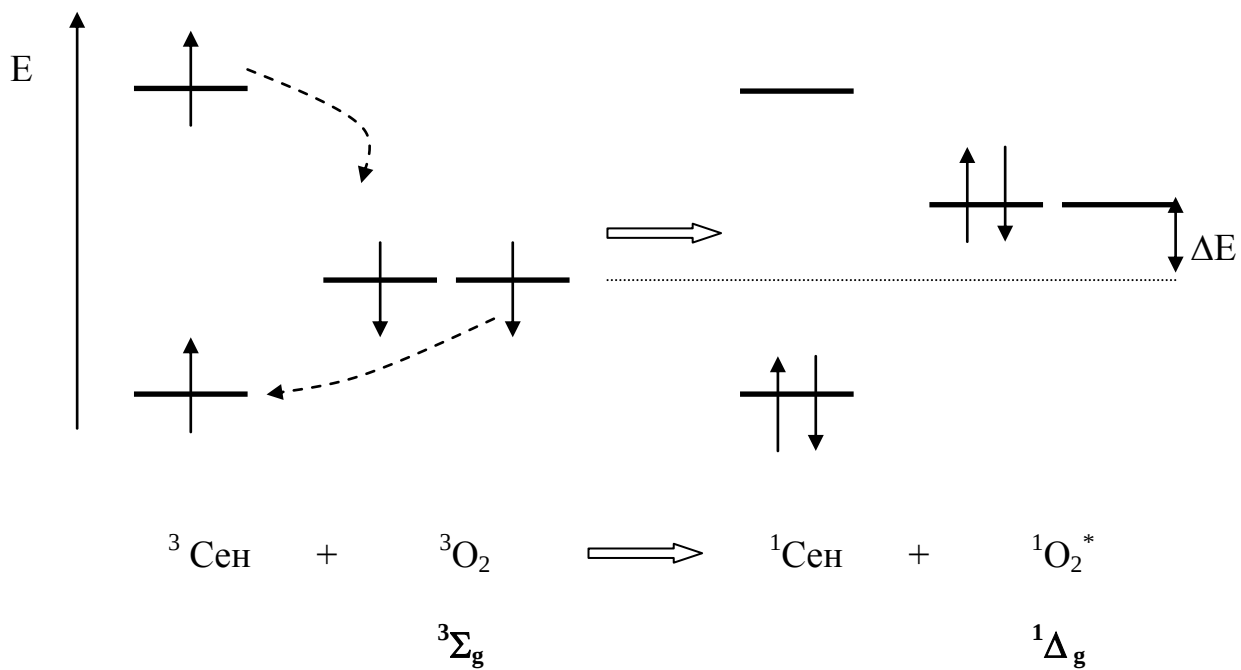


С учетом гибридизации (sp)

Молекулярные орбитали триплетного кислорода
(без учета sp-гибридизации)

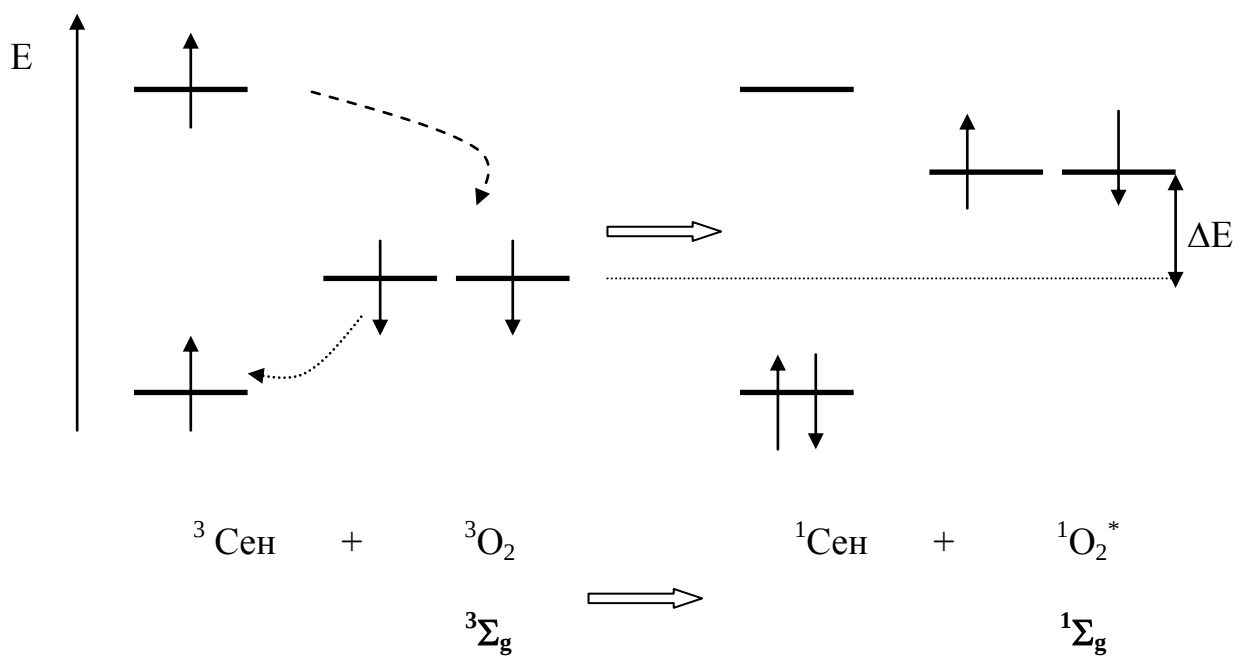


Образование синглетного кислорода $^1\Delta_g$



$$\Delta E = E(^1\Delta_g) - E(^3\Sigma_g) = 94.4 \text{ кДж/моль}$$

Образование синглетного кислорода $^1\Sigma_g$

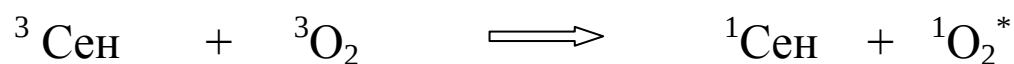


$$\Delta E = E(^1\Sigma_g) - E(^3\Sigma_g) = 157 \text{ кДж/моль}$$

Время жизни синглетного кислорода

Электронное состояние	Время жизни, с	
	Фаза	
	газовая	жидкая
$^1\Delta_g$	3000	10^{-3}
$^1\Sigma_g$	7 – 12	10^{-9}

Итак, реакция образования синглетного кислорода сопровождается тушением триплетного состояния донора энергии



при этом константа скорости тушения $k_q = 1/9 k_{\text{дифф}}$.

Спин-статистический фактор равен 1/9

Для реагентов (^3CeH , $^3\text{O}_2$) имеем

Для продуктов (^1CeH , $^1\text{O}_2^*$)

$$\begin{array}{l} \uparrow 1 \\ \uparrow 1 \end{array} = 2 \quad 2s+1 = 5$$

$$\begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array} = 0 \quad 2s+1 = 1$$

$$\begin{array}{l} \uparrow 1 \\ \rightarrow \end{array} = 1 \quad 2s+1 = 3$$

$$\begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array} = 0 \quad 2s+1 = 1$$

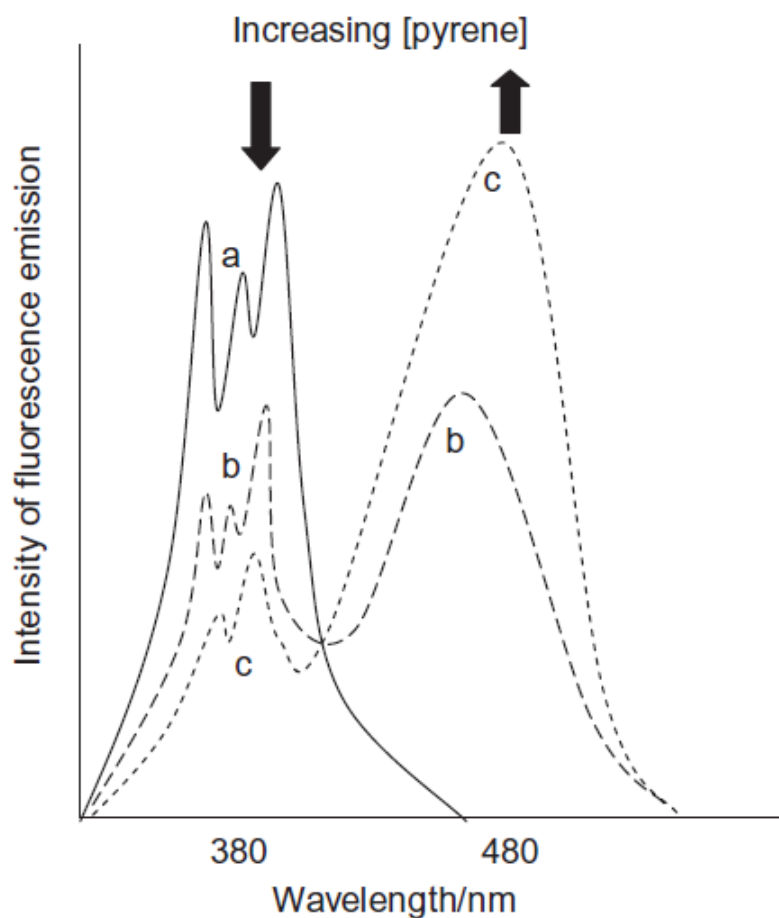
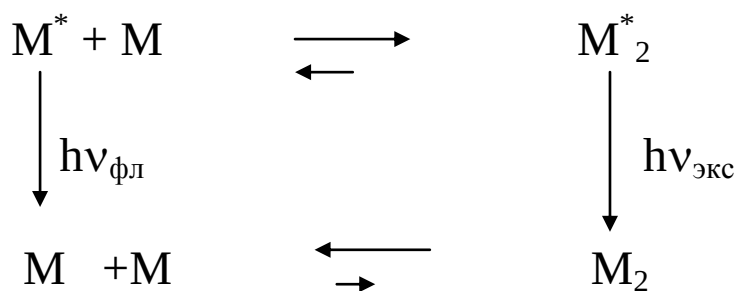
$$\Sigma = 9$$

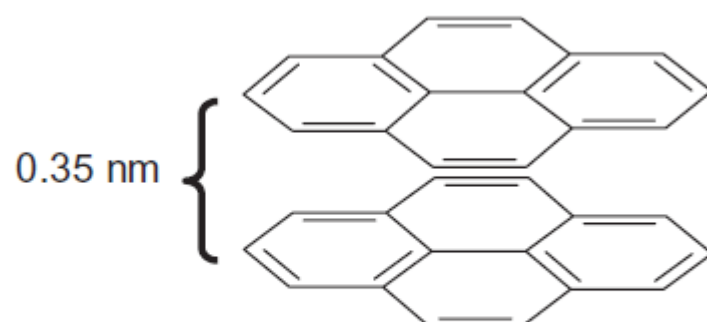
Откуда спин-статистический фактор равен 1/9 и

$$k_q = 1/9 k_{\text{дифф.}}$$

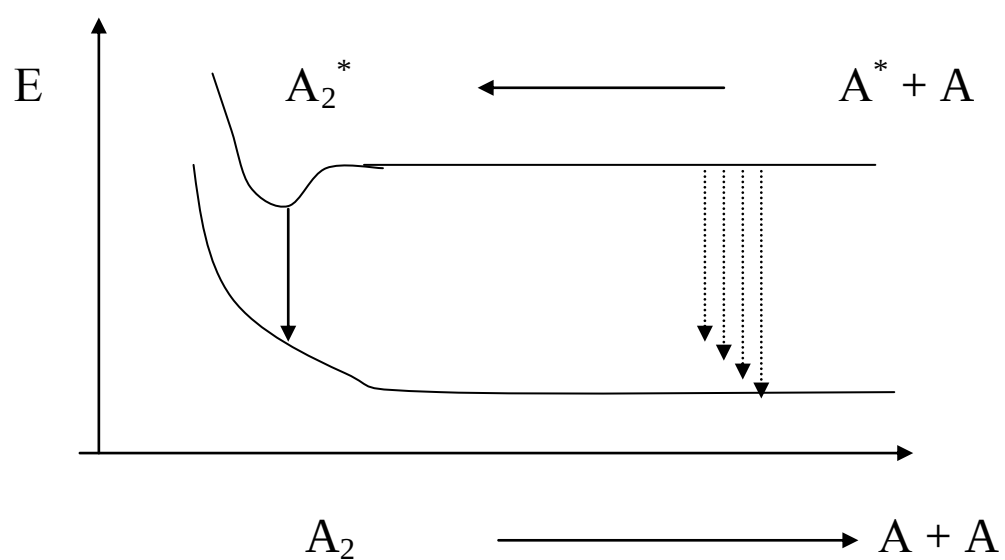
Эксимер

С ростом концентрации флуорофора наблюдается тушение флуоресценции – концентрационное тушение в результате образования возбужденных димеров – эксимеров (excited dimer)





‘Sandwich’ structure of the pyrene excimer



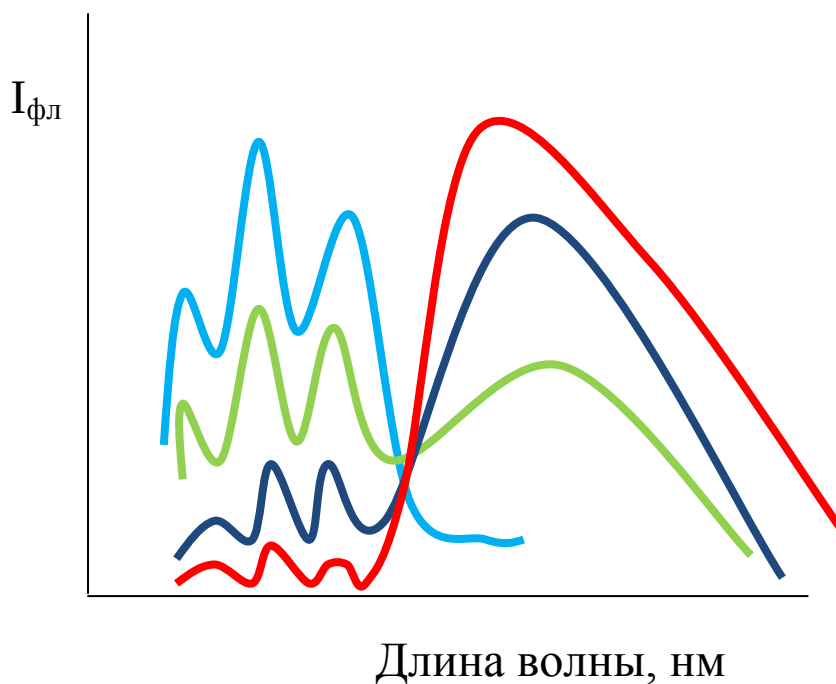
Экциплексы

Экциплексы – это возбужденные комплексы (excited complex). Возбужденные комплексы можно получать 2-я способами:

В результате поглощения света комплексом, образованным между молекулами реагентов в основном состоянии.

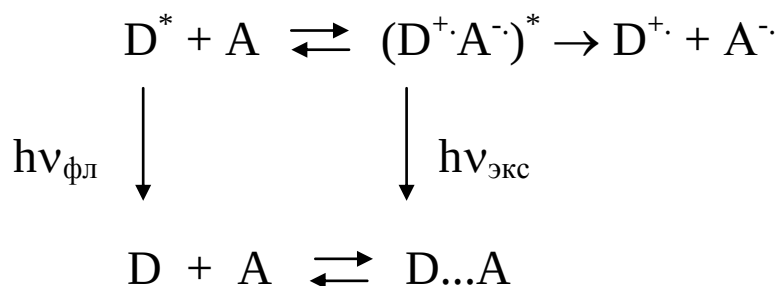
В результате диффузионных встреч возбужденной молекул реагента с невозбужденной молекулой партнера – *экциплекс*.

Обнаружение экциплекса. По спектрам флуоресценции

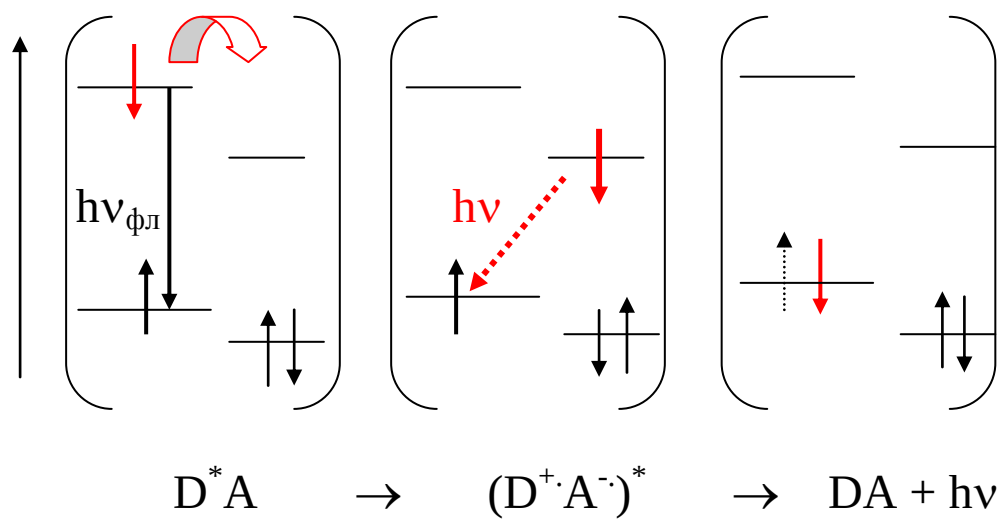


Спектр флуоресценции **антрацена** без и в присутствии **ди-этиланилина** (**0.005**; **0.025** и **0.1** М)

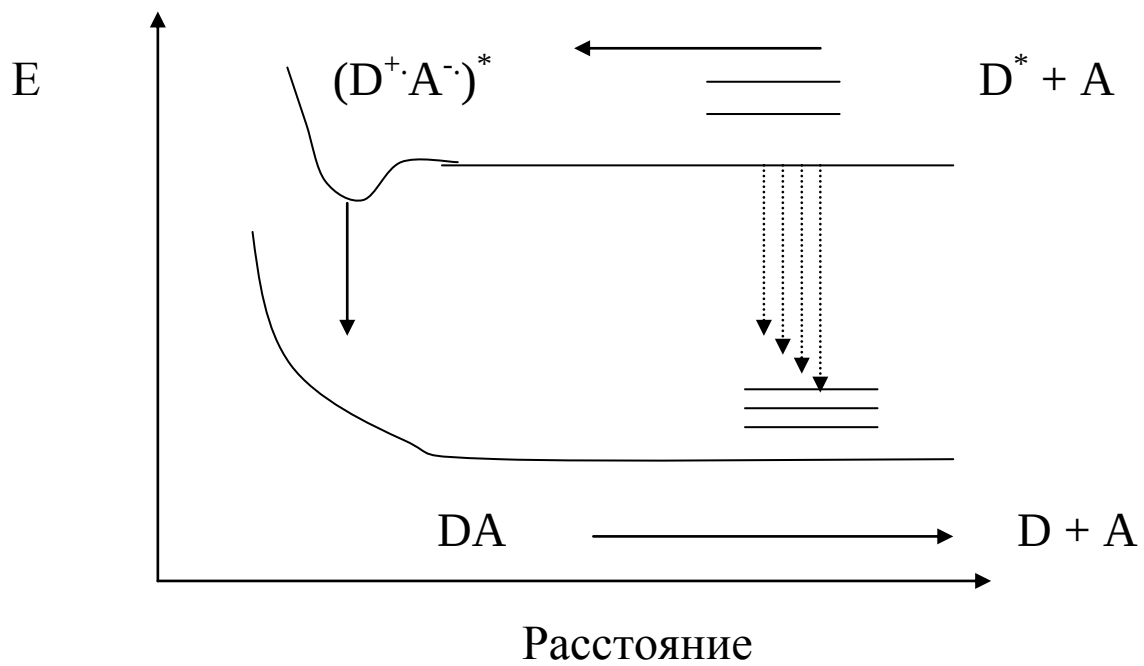
Часто эксиплекс имеет структуру контактной ион-радикальной пары, получаемой в результате фотопереноса электрона



Происхождение флуоресценции можно объяснить с привлечением схемы граничных МО

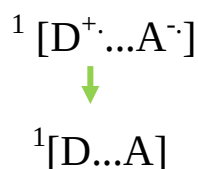
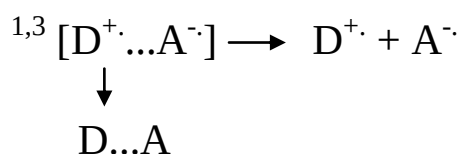


В спектре флуоресценции эксиплекса отсутствует колебательная структура

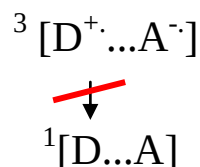


Спиновый эффект в ИРП

При протекании реакции через S^* состояние образующаяся ИРП находится в S^* -состоянии, тогда как при протекании реакции через Т-состояние образующаяся ИРП находится в Т-состоянии и выход сольватированных ион-радикалов будет больше.

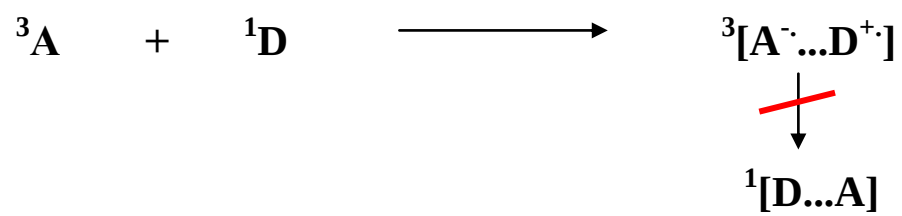
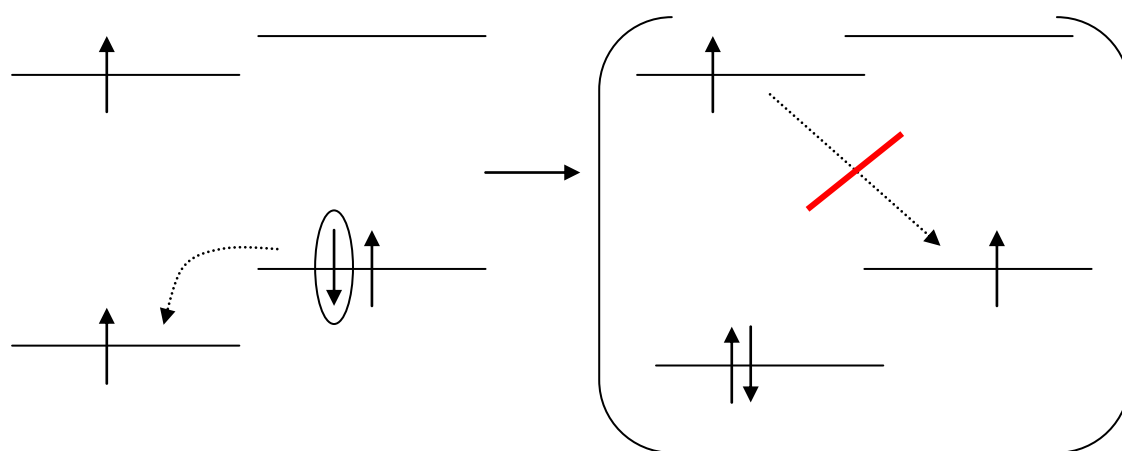


спин-разрешенный переход



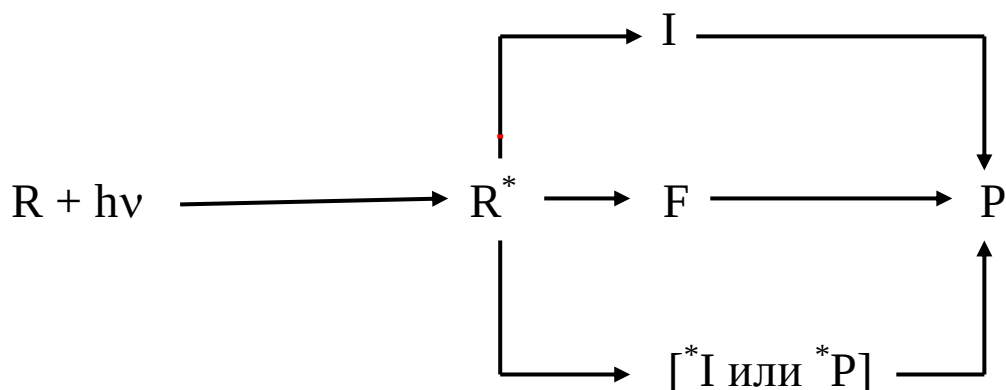
спин-запрещенный переход

Электронная конфигурация ИРП в Т-состоянии



Фотохимические реакции

Общая схема путей протекания реакций в органической фотохимии



R - реагент

I - интермедиат в основном состоянии, например, радикал или радикальная пара

F - "funnel" коническое сечение поверхности, например, безызлучательный переход в основное состояние

*I или *P - возбужденный интермедиат, например эксиплекс, или продукт P

Классы фотохимических реакций

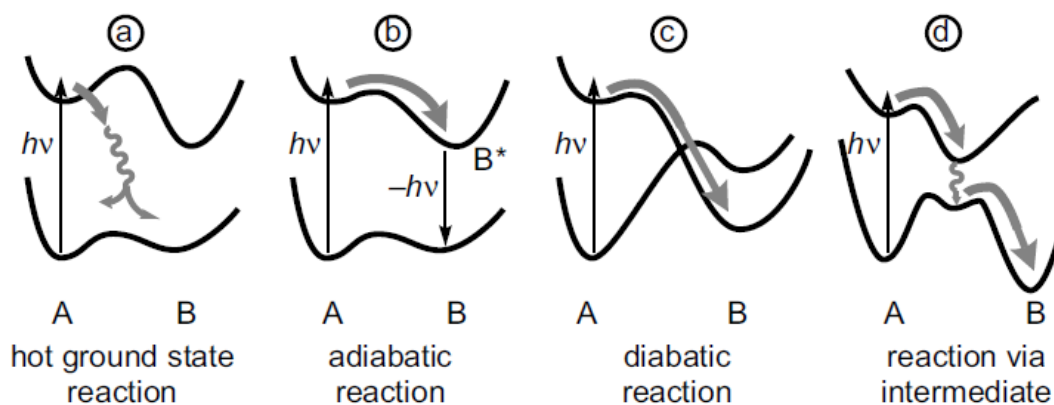


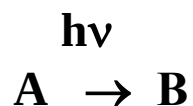
Figure 2.27 Four classes of photoreactions

Типы реакций:

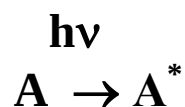
1. Адиабатические и диабатические
2. Одно и двух квантовые фотореакции
3. Фотосенсибилизированные реакции
4. Цепные

1. Адиабатические и диабатические

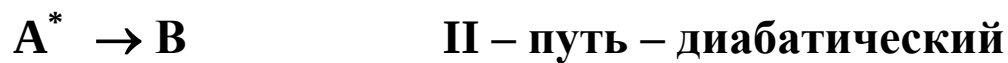
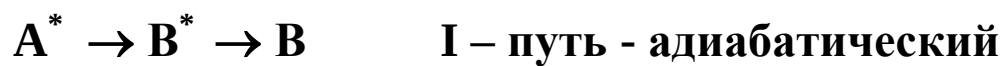
Рассмотрим фотореакцию



В ней **первая стадия** – поглощение света и образование A^*

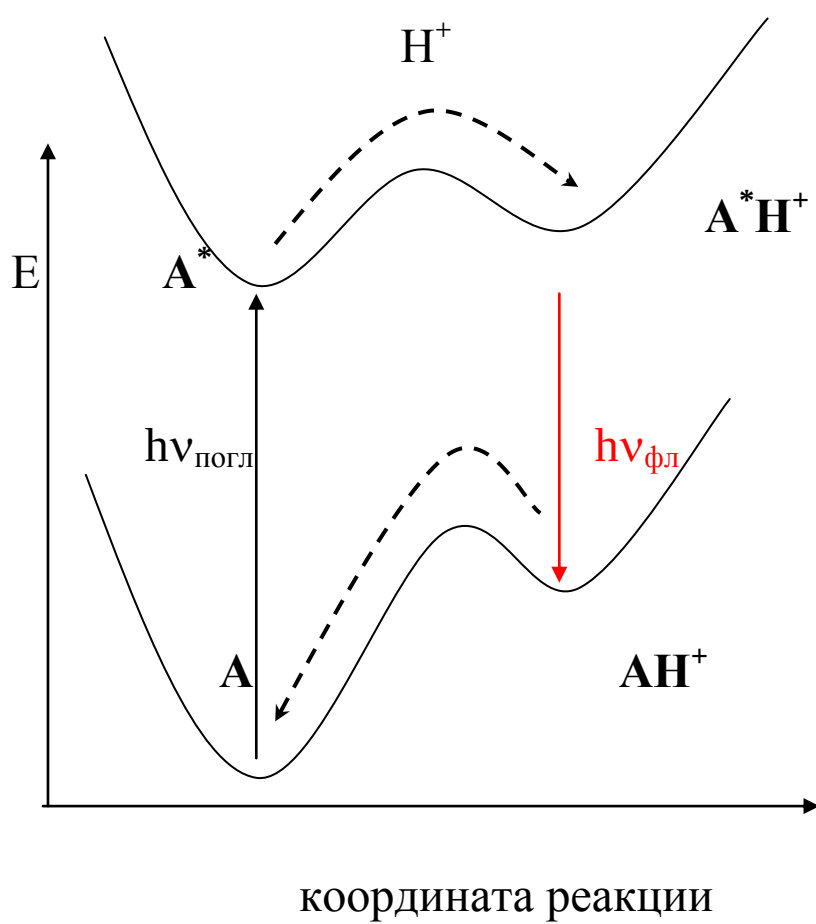
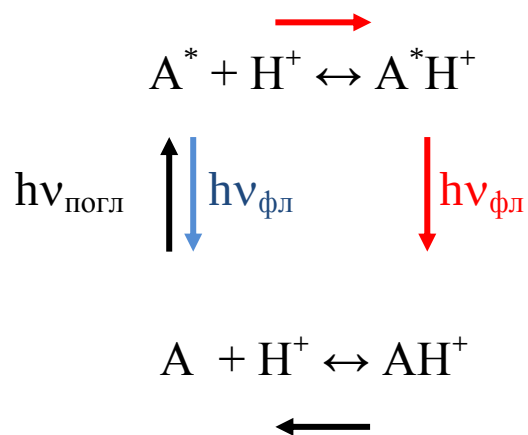


Далее, образование **B** возможно **по двум путям**:

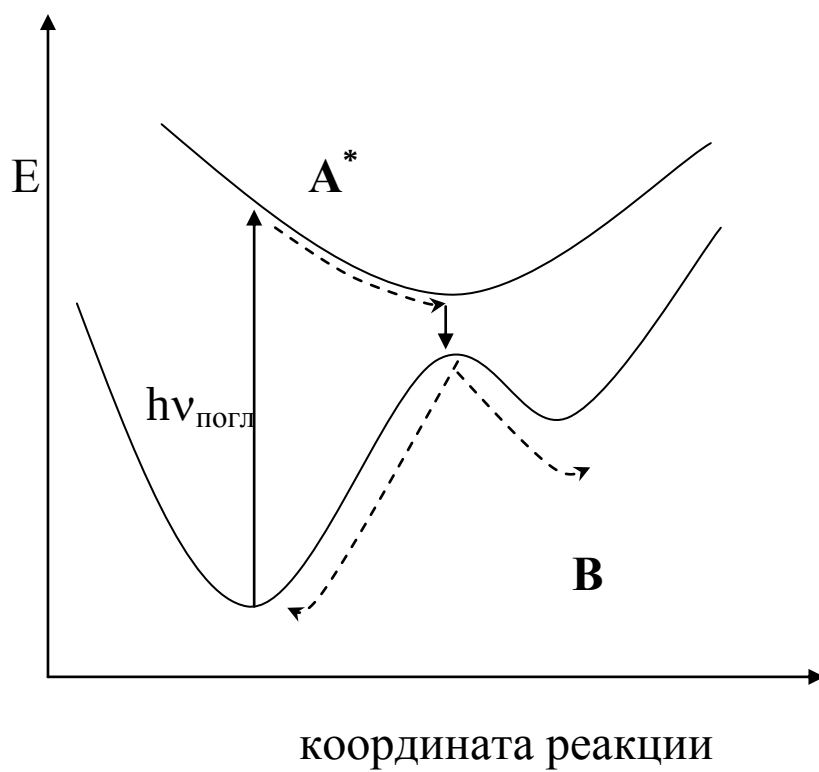


Адиабатический путь – реакция протекает без потери энергии возбужденного реагента A^* .

Пример. Фотоперенос протона



Диабатический путь – реакция протекает с потерей энергии возбужденного реагента A^* .



2) Одно и двух квантовые фотореакции

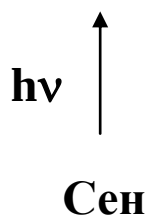
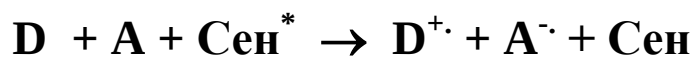


$$\frac{d[B]}{dt} \approx I_{\text{пад}}$$



$$\frac{d[B]}{dt} \approx I_{\text{пад}}^2$$

3) Фотосенсибилизированные реакции



4) Простые и цепные фоторекции

Для простых $\phi \leq 1$

Для цепных $\phi > 1$

Классификация фотохимических реакций

1. Реакция фотопереноса электрона (redox реакция)
2. Реакция *транс-цис* фотоизомеризации
3. Реакция фотоприсоединения
(циклоприсоединения)
4. Фотореакция димеров
5. Реакция фотохромных превращений
6. Реакция фотодимеризации (эксимеры)



7. Реакция фотодиссоциации
8. Реакция фотополимеризации
9. Реакция фотозамещения
10. Реакция фотопереноса протона
11. Реакции фотодеструкции
12. Реакции фотокатализа
13. Реакция отрыва атома водорода

Установление механизма фотохимических реакций

Включает ответы на следующие вопросы:

1. Адиабатичность.
2. Одно или 2-х квантовые фотореакции. Вид зависимости от интенсивности света.
3. Простые и цепные. Квантовый выход.
4. Фотосенсибилизация. Присутствие добавки - сенсибилизатора.

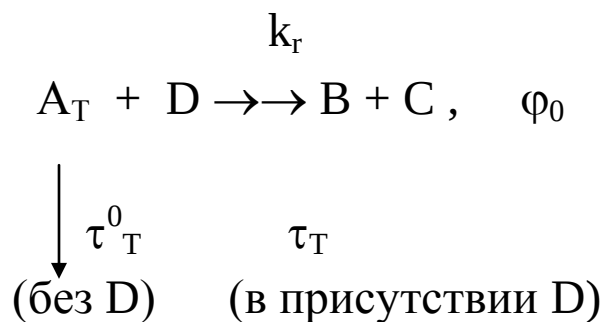
Экспериментальные подходы:

Ф/х реакция может протекать через S^* - и Т-состояния.

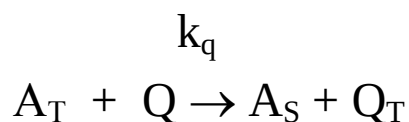
Если **реакция** (бимолекулярная) протекает через S^* -состояние, то

1. Для флуоресцирующих молекул реагента должно быть тушение флуоресценции (1-го рода, динамическое).
2. Для нефлуоресцирующих молекул реагента за динамическим тушением можно проследить по убыли во времени интенсивности S^*-S^{**} поглощения, используя ps-flash photolysis.
3. Можно оценить принципиальную возможность протекания реакции при данной концентрации тушителя. Необходимо сопоставить время жизни возбужденной молекулы со временем полупревращения в предположении, что реакция контролируется диффузией и, следовательно, константа скорости реакции равна диффузионной.

Если **реакция** (бимолекулярная) предположительно **протекает через Т- состояние**, то доказательство участия Т-состояния следует из **конкурентного тушения**.



В присутствии конкурентного тушителя Q



квантовый выход φ будет падать в соответствии с уравнением

$$\varphi_0/\varphi = 1 + k_q \tau_T [Q]$$

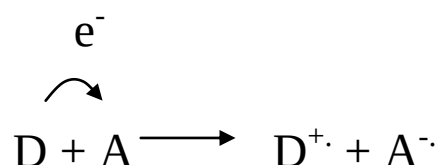
Сенсибилизированное заселение Т-уровня.

Свет как реагент:

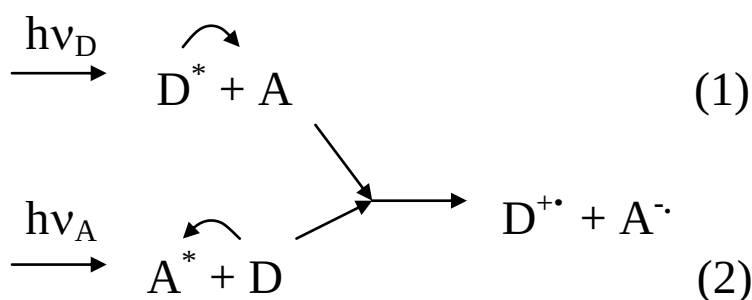
1. Можно легко изменять интенсивность света (аналогия с переменной концентрацией вещества)
2. Можно изменять длину волны света – энергию кванта
3. Можно облучать прерывистым и импульсным светом (аналогия с быстрым вводом в систему в-ва – stop flow)
4. Можно быстро включать и выключать свет – прерывать протекание реакции.

Реакция фотопереноса электрона (redox реакция)

1. Реакция, в которой происходит перенос электрона от молекулы восстановителя (донор e^-) к молекуле окислителя (акцептор e^-) называется окислительно-восстановительной (ОВР).



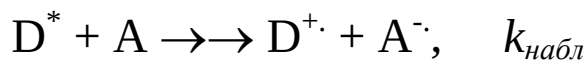
2. Окислительно-восстановительной фотореакцией называется такая, в которой перенос электрона происходит с участием Э.В. состояния одного из партнеров (реагентов)



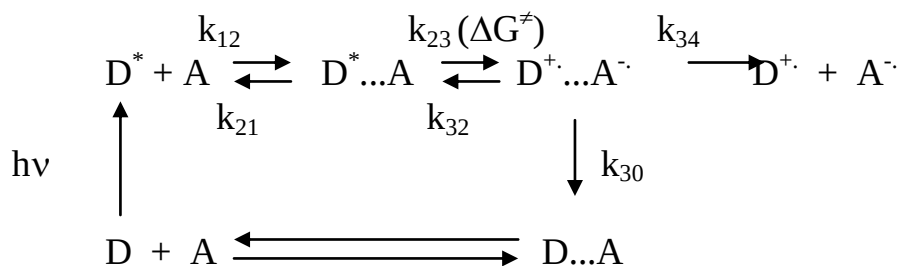
Реакция (1) – фотоокисление (окисление возбужденной молекулы)

Реакция (2) – фотовосстановление (восстановление возбужденной молекулы).

Рассмотрим бимолекулярную реакцию фотопереноса электрона



Реакцию можно записать через промежуточные стадии

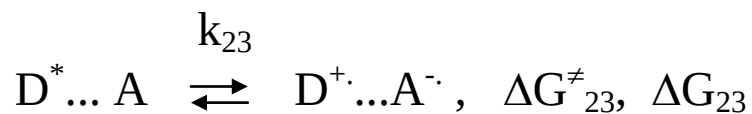


Используя метод стационарных концентраций, выражаем $k_{набл}$ через k_i

$$k_{набл} = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}} \left(1 + \frac{k_{32}}{k_{30} + k_{34}}\right)} \quad [\text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}]$$

$$k_{23} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{23}}{RT}\right) \quad [\text{с}^{-1}]$$

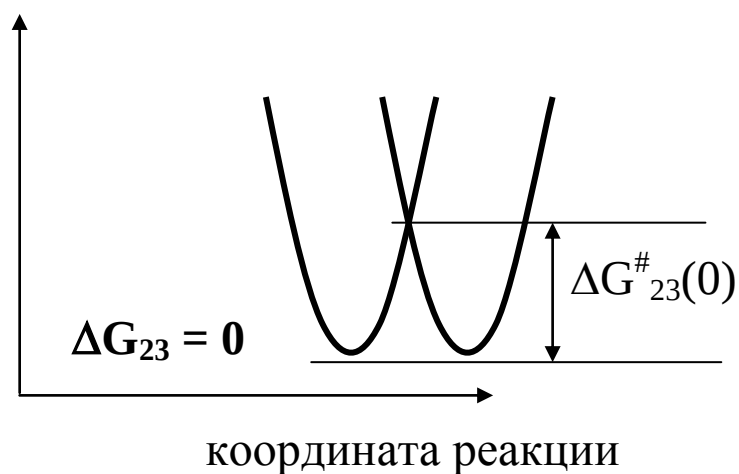
Энергетический профиль фотореакции



Согласно **Weller** существует эмпирическое соотношение между $\Delta G_{23}^{\neq}$ и ΔG_{23} .

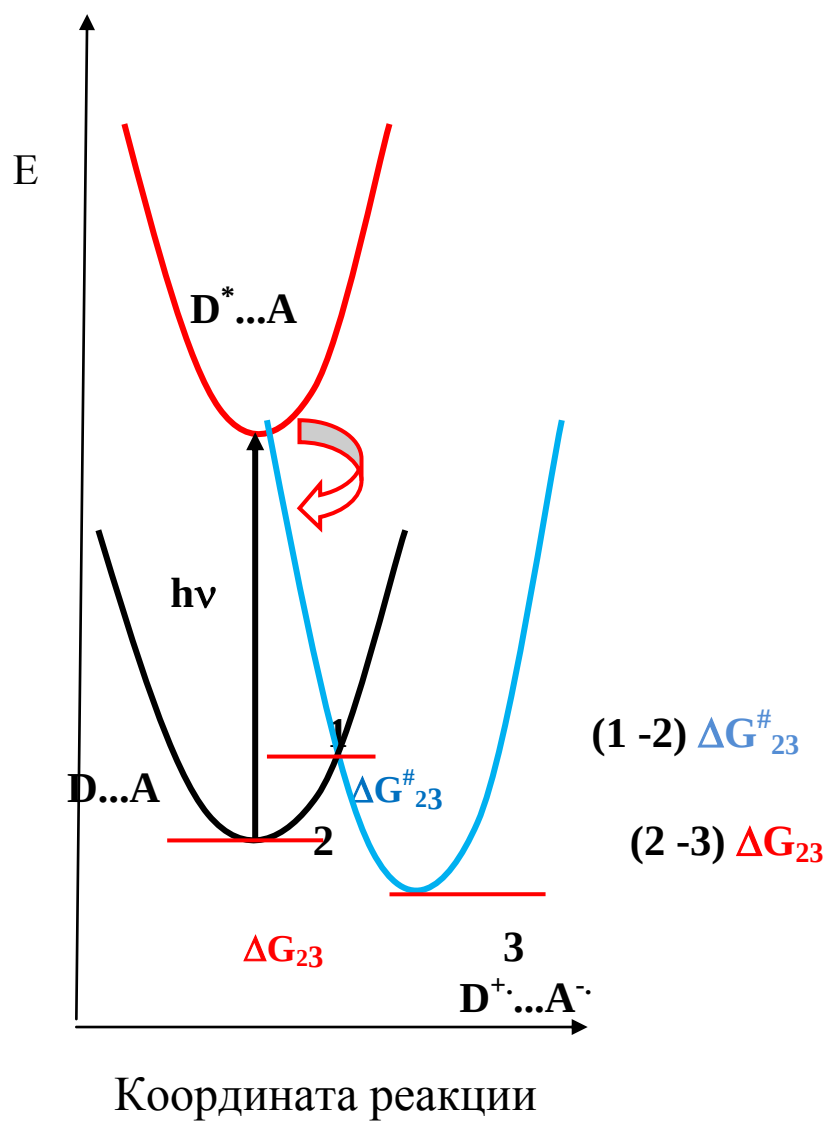
$$\Delta G_{23}^{\neq} = \frac{\Delta G_{23}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{23}}{2}\right)^2 + (\Delta G_{23}^{\neq}(0))^2}$$

где $\Delta G_{23}^{\neq}(0)$ – собственный барьер реакции (когда $\Delta G_{23} = 0$)



Случай

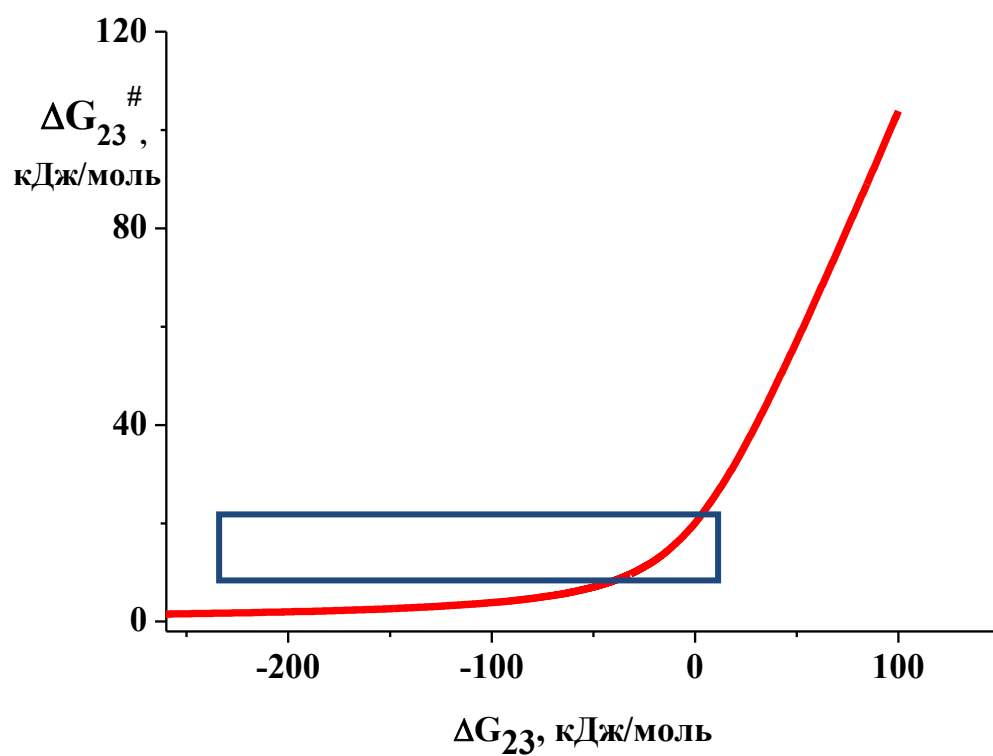
$$\Delta G_{23} < 0$$



$$\Delta G_{23}^\ddagger = \frac{\Delta G_{23}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{23}}{2}\right)^2 + (\Delta G_{23}^\ddagger(0))^2}$$

$$\Delta G_{23}^\ddagger \rightarrow 0 \text{ при}$$

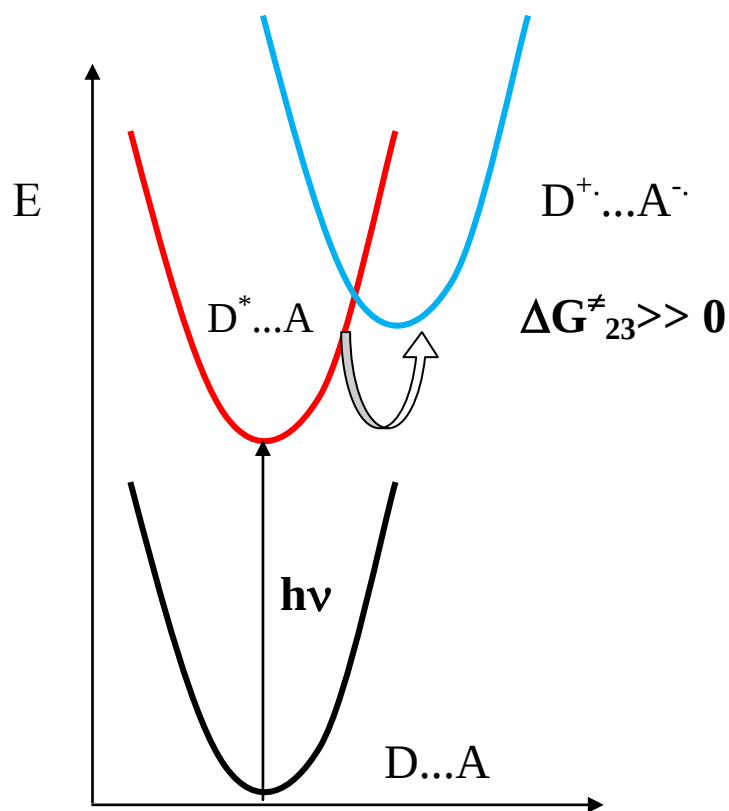
$$\Delta G_{23}^{\#}(0) \rightarrow 0$$



$$\Delta G_{23}^{\#}(0) = 20 \text{ кДж/моль.}$$

Случай

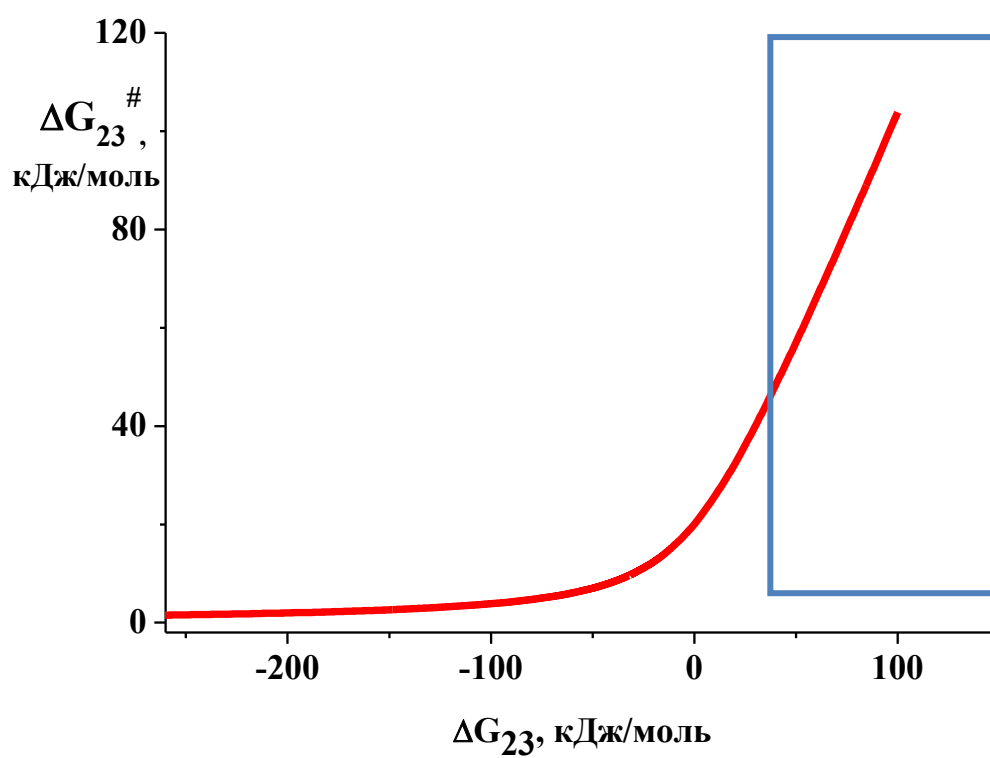
$$\Delta G_{23} > 0$$



Координата реакции

$$\Delta G_{23}^{\ddagger} = \frac{\Delta G_{23}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{23}}{2}\right)^2 + (\Delta G_{23}^{\ddagger}(0))^2}$$

$$\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) = 20 \text{ кДж/моль.}$$



Теория Маркуса

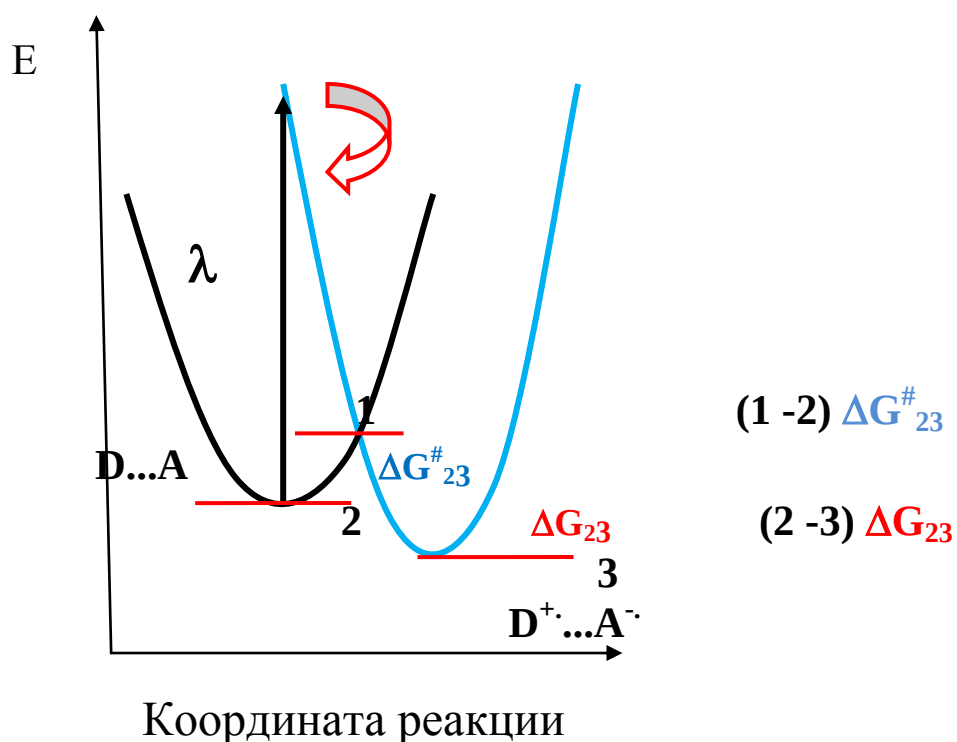
Согласно **Маркусу** между $\Delta G_{23}^\ddagger$ и ΔG_{23} существует другое соотношение

$$\Delta G_{23}^\ddagger = \Delta G_{23}^\ddagger(0) \left(1 + \frac{\Delta G_{23}}{4\Delta G_{23}^\ddagger(0)}\right)^2$$

или в обозначениях Маркуса

$$\Delta G_{23}^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{23}}{\lambda}\right)^2,$$

где $\lambda = 4 \Delta G_{23}^\ddagger(0)$

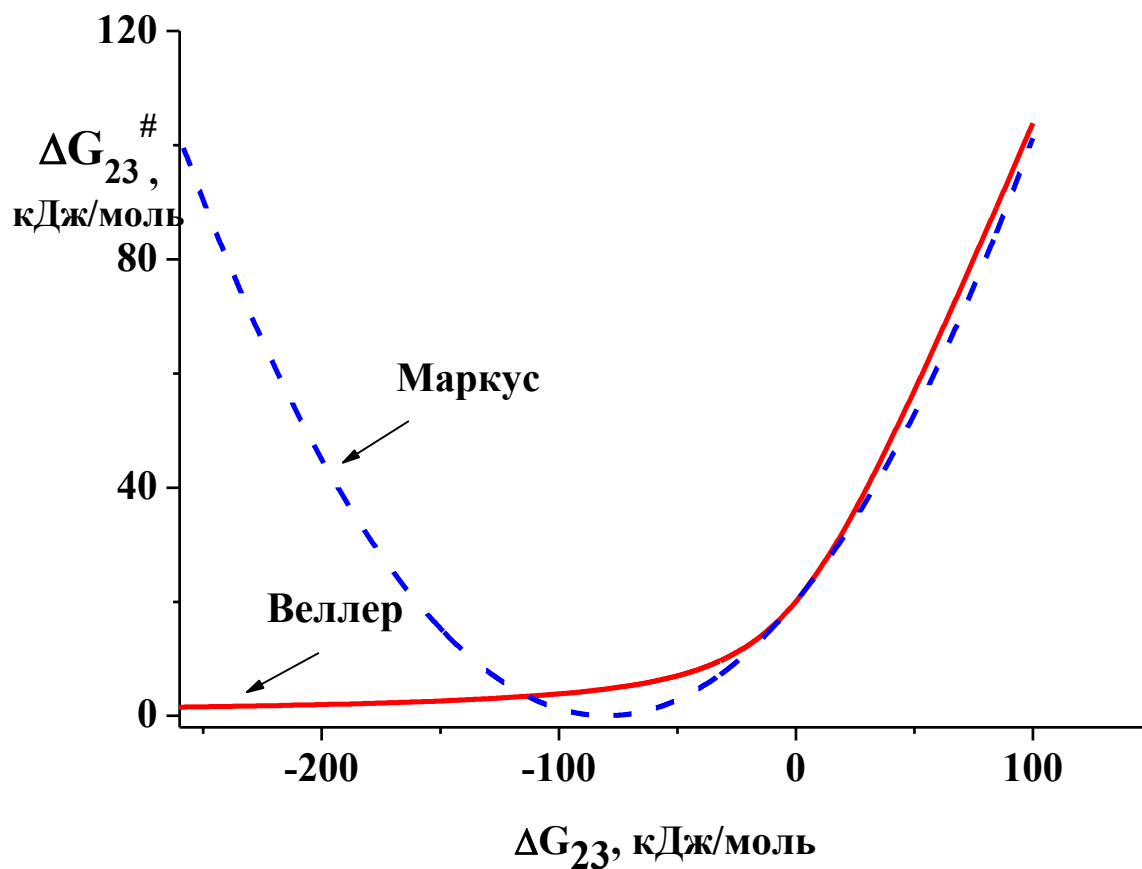


Ход зависимости $\Delta G_{23}^\ddagger$ от ΔG_{23} по выражениям Weller(a) и Маркуса имеет вид

$$\Delta G_{23}^\ddagger = \frac{\Delta G_{23}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{23}}{2}\right)^2 + (\Delta G_{23}^\ddagger(0))^2}$$

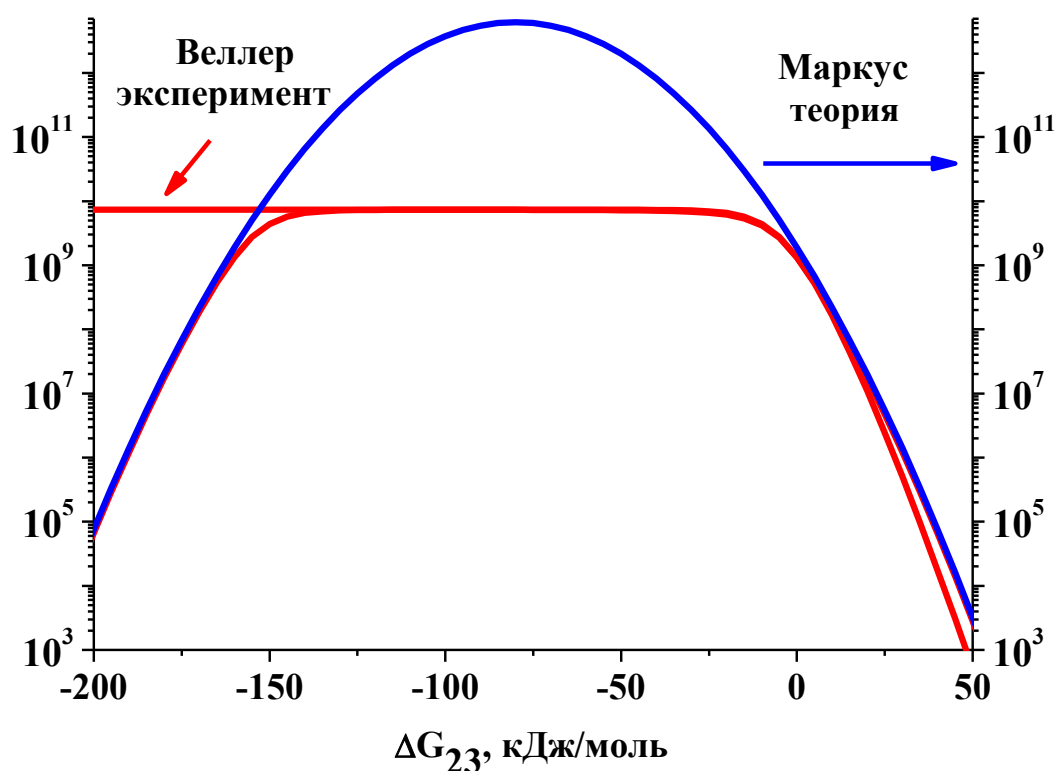
$$\Delta G_{23}^\ddagger = \Delta G_{23}^\ddagger(0) \left(1 + \frac{\Delta G_{23}}{4\Delta G_{23}^\ddagger(0)}\right)^2$$

Пусть ΔG_{23} изменяется от 100 до -260 кДж/моль и $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 20$ кДж/моль.

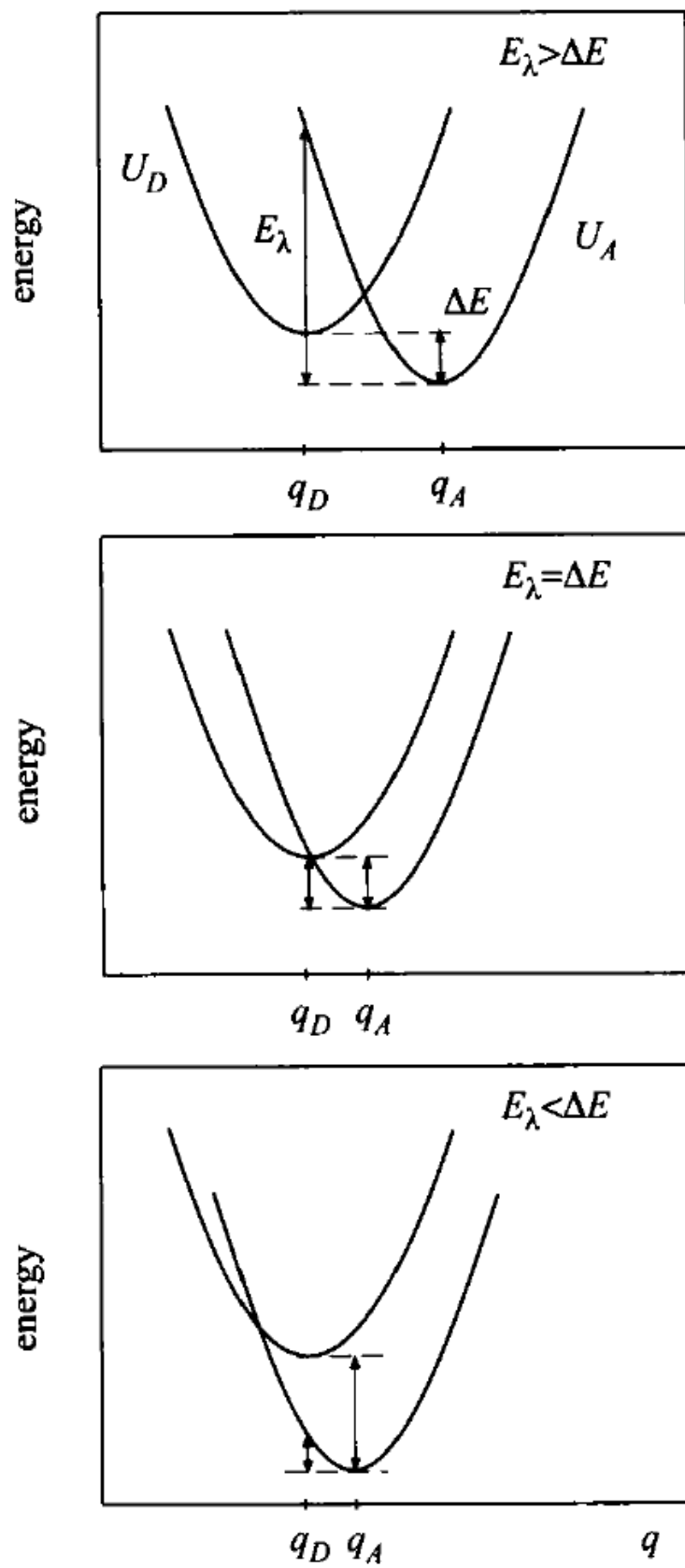


Зависимость $\Delta G_{23}^\ddagger$ от ΔG_{23} по Маркусу описывается параболической зависимостью с $\Delta G_{23}^\ddagger = 0$ при $\Delta G_{23} = -4 \Delta G_{23}^\ddagger(0)$.

Зависимости $\Delta G_{23}^\ddagger$ от ΔG_{23} по Маркусу и Веллеру практически совпадают при $\Delta G_{23} > 0$ и сильно различаются при $-\Delta G_{23} < 4 \Delta G_{23}^\ddagger(0)$ (инвертированная область Маркуса).

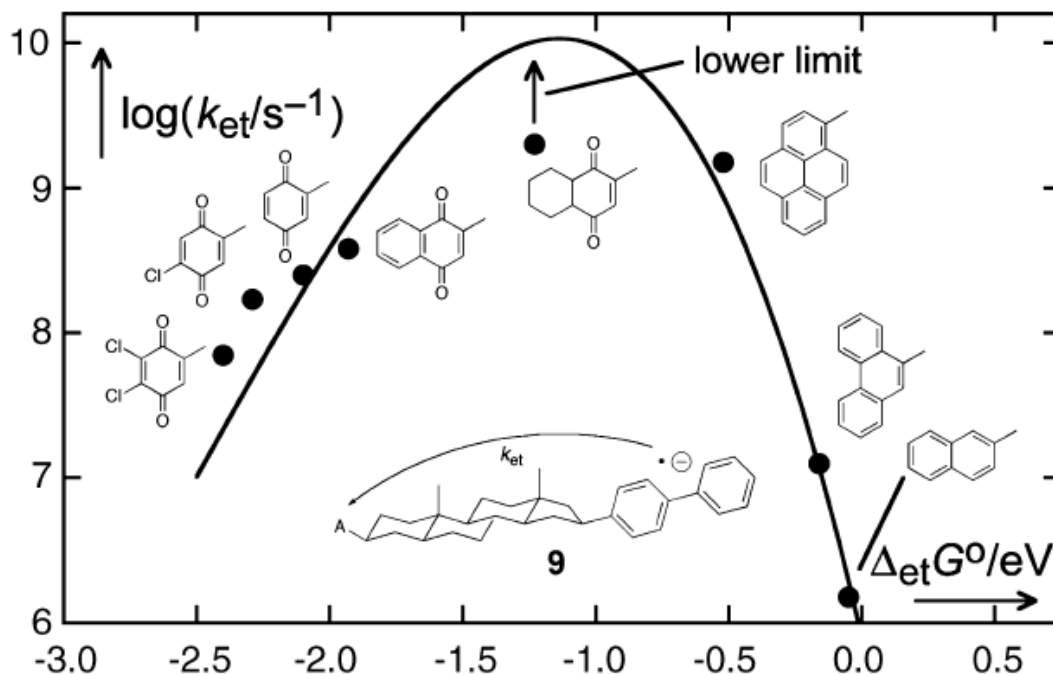


Инвертированная область не наблюдается в бимолекулярных реакциях, т.к. скорость диффузионного сближения реагентов является лимитирующей стадией.



Инвертированная область по Маркусу

Вместе с тем **инвертированная область** наблюдается для **мономолекулярных реакций**, например, перенос электрона от одной части молекулы к другой.



4 Intramolecular electron transfer rate constants of **9** in 2-methyl-THF.

Основной проблемой в кинетике переноса электрона является понимание того, как система преодолевает активационный барьер. Факторами, определяющими активационный барьер, являются изменения длин связей (ΔG_v), имеющие место при образовании переходного состояния, и изменения ориентации молекул растворителя при переносе электрона (ΔG_s). Таким образом,

$$\Delta G_{23}^{\ddagger} = \Delta G_v + \Delta G_s$$

$\lambda = 4 \Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ является общей энергией реорганизации, имеющей вид

$$\Delta G^{\ddagger}_{23}(0) = (\Delta G^{\ddagger}_{11} + \Delta G^{\ddagger}_{22})/2$$

где $\Delta G^{\ddagger}_{11}$ и $\Delta G^{\ddagger}_{22}$ – энергии активации самообменных реакций



При этом

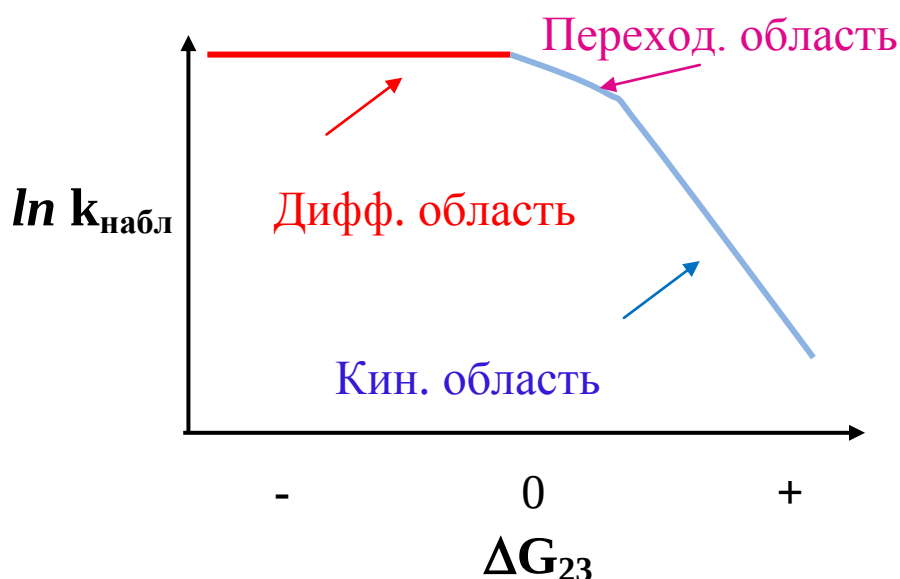
$$\Delta G^{\ddagger}_{11,22} = (\Delta G^{\ddagger}_{is} + \Delta G^{\ddagger}_{os}),$$

где

$\Delta G^{\ddagger}_{is}$ и $\Delta G^{\ddagger}_{os}$ - внутрисферная и внешнесферная энергии реорганизации.

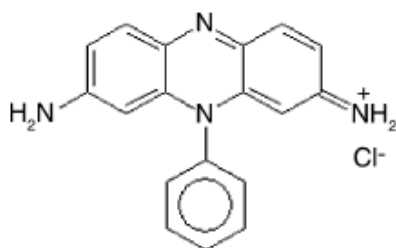
При $\Delta G_{23} < 0$ и $(\Delta G_{23}/2)^2 \gg (\Delta G^{\ddagger}_{23}(0))^2$ $\Delta G^{\ddagger}_{23} \rightarrow 0$, и реакция протекает в диффузионной области. При $\Delta G_{23} > 0$ и $(\Delta G_{23}/2)^2 \gg (\Delta G^{\ddagger}_{23}(0))^2$ $\Delta G^{\ddagger}_{23} \rightarrow \Delta G_{23}$, и реакция протекает в кинетической области.

$$\Delta G_{23} = E_{1/2}(D/D^{\cdot+}) - E_{1/2}(A^{\cdot-}/A) - h\nu - \frac{e^2}{\epsilon a}$$



По данным $E_{1/2}$, $h\nu$, ϵ_a находят ΔG_{23} (точнее знак ΔG_{23}) и, следовательно, предсказывают, в какой области (диффузионной или кинетической) будет протекать фотореакция.

Данные для Феносафранина



M.F. Broglia et al. / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 170 (2005) 261–265

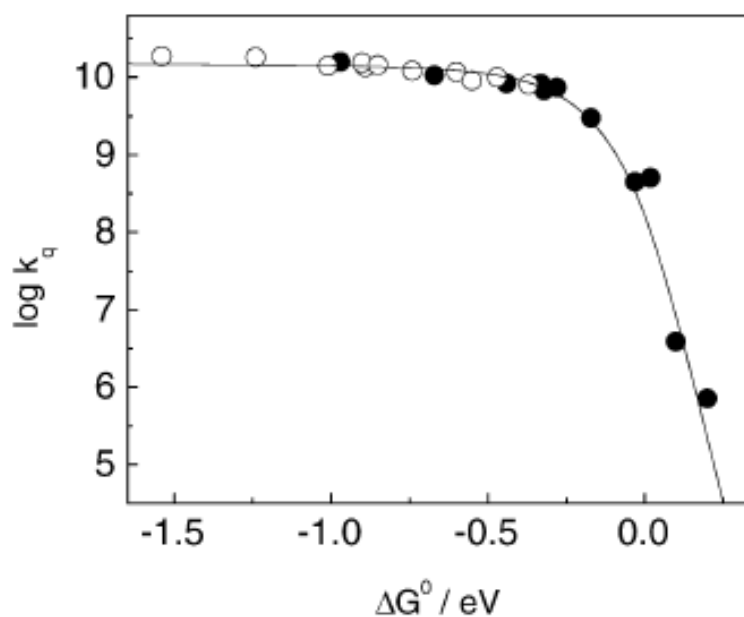


Fig. 5. Singlet ($\circ$) and triplet ($\bullet$) quenching rate constants in MeCN as a function of the free energy change.

Таблица доноров электрона

<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl <i>p</i> -phenylenediamine (TMPD)	0.13
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl benzidine	0.43
<i>p</i> -Anisidine	0.66
<i>N,N'</i> -Dimethylaniline	0.77
<i>p</i> -Toluidine	0.78
<i>N</i> -Methylaniline	0.82
Aniline	0.93
2-Methylindole	1.07
1,2,4-Trimethoxybenzene	1.12
Indole	1.2
1,4-Dimethoxybenzene	1.3
Triethanolamine	0.90

formed, this term is negligible. The photophysical and electrochemical parameters for phenosafranine are [22]: $E_S = 2.34$ eV; $E_T = 1.77$ eV; $E(A/A^-) = -0.67$ V. In this way,

[22] A.K. Chibisov, Prog. React. Kinet. 13 (1984) 1;

Изучение промежуточных состояний в фотохимических реакциях красителей.

III. Импульсный фотолиз водных растворов **феносафранина** и нейтрального красного

Химия высоких энергий,

т.3, № 3,

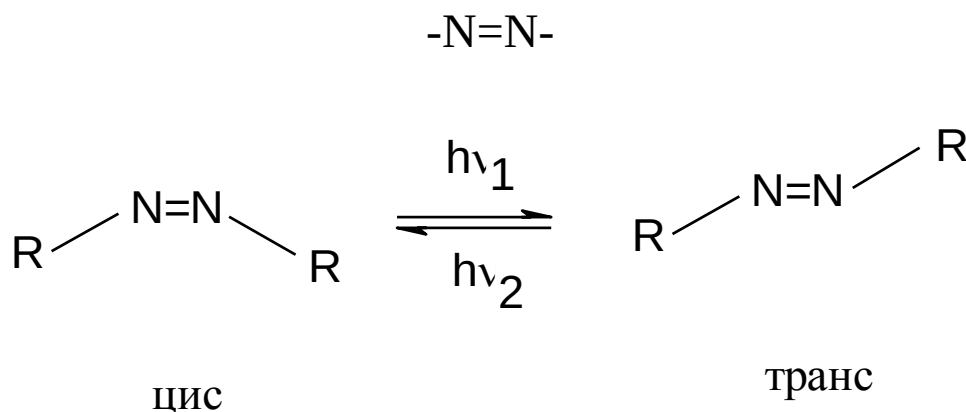
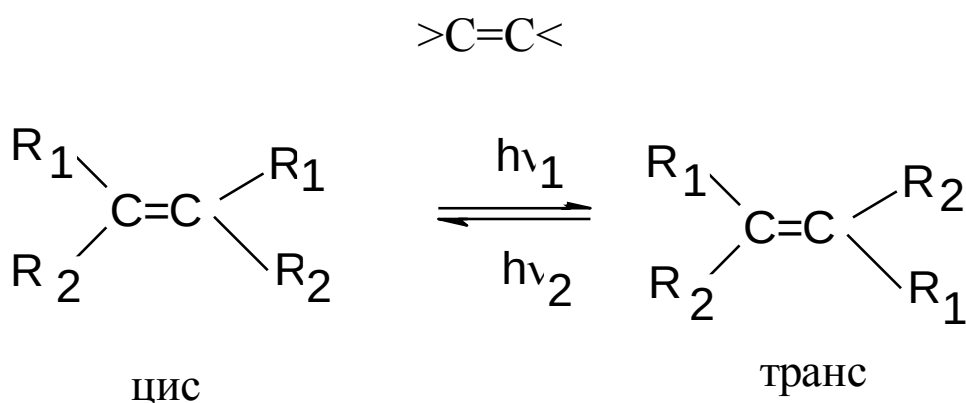
с.210-216,

1969

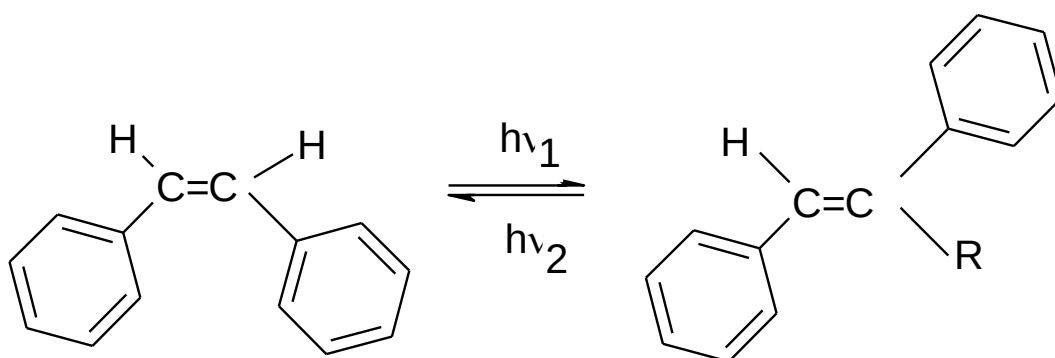
Реакция *транс-цис* фотоизомеризации

Цис-транс фотоизомеризация – ф/х реакция превращения одной геометрической конфигурации молекулы, например цис, в другую, например, транс.

Цис-транс фотоизомеризация обычно происходит в соединениях, содержащих C=C или N=N связи.



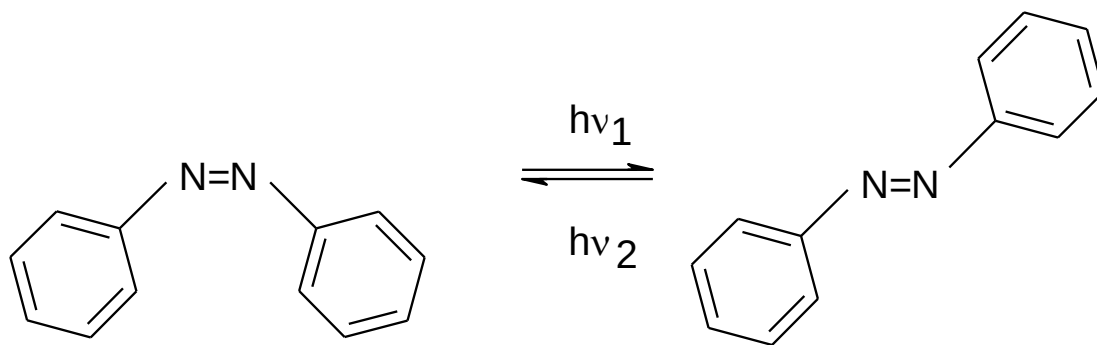
Стильбен



цис-стильбен

транс-стильбен

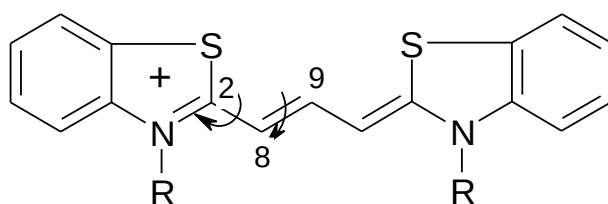
Азо-бензол



цис

транс

Полиметиновые красители

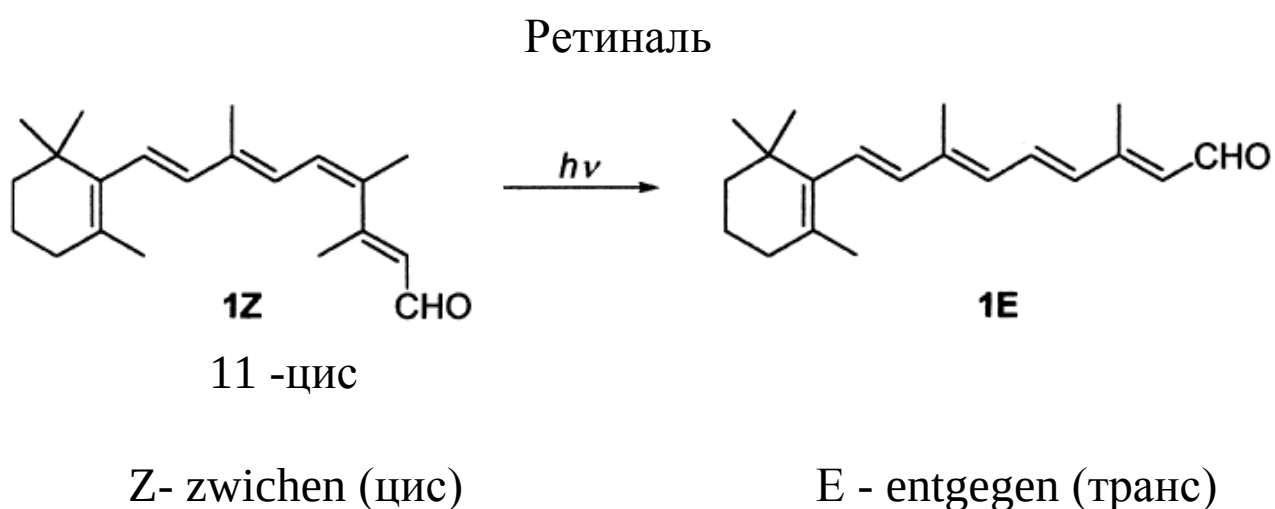


ТТ
2,8-СТ
8,9-СТ

Важная роль

Зрение

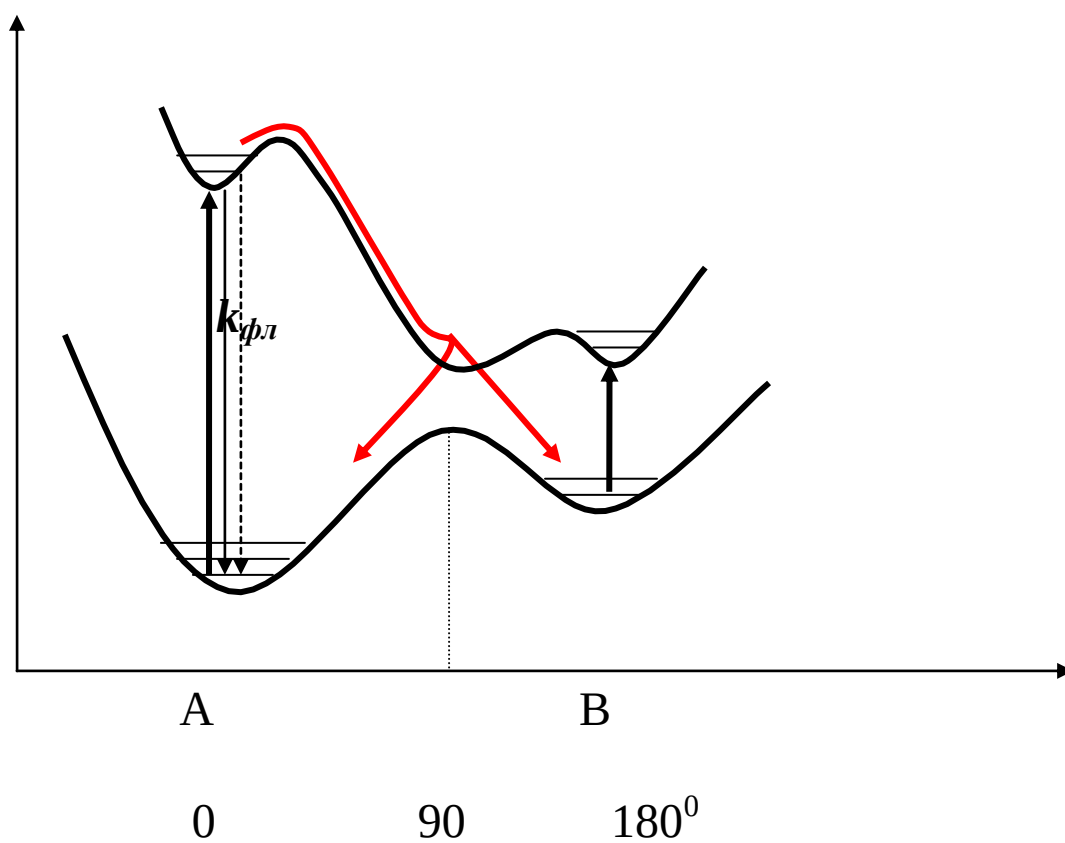
светочувствительность глаза обусловлена зрительным пигментом - родопсином (ф/приемник), состоящим из хромофора - ретиная и белка – опсина. Ретиналь связан с опсином, находясь в виде цис-изомера (11-цис). Под действием света → фотоизомеризация (цис → транс).

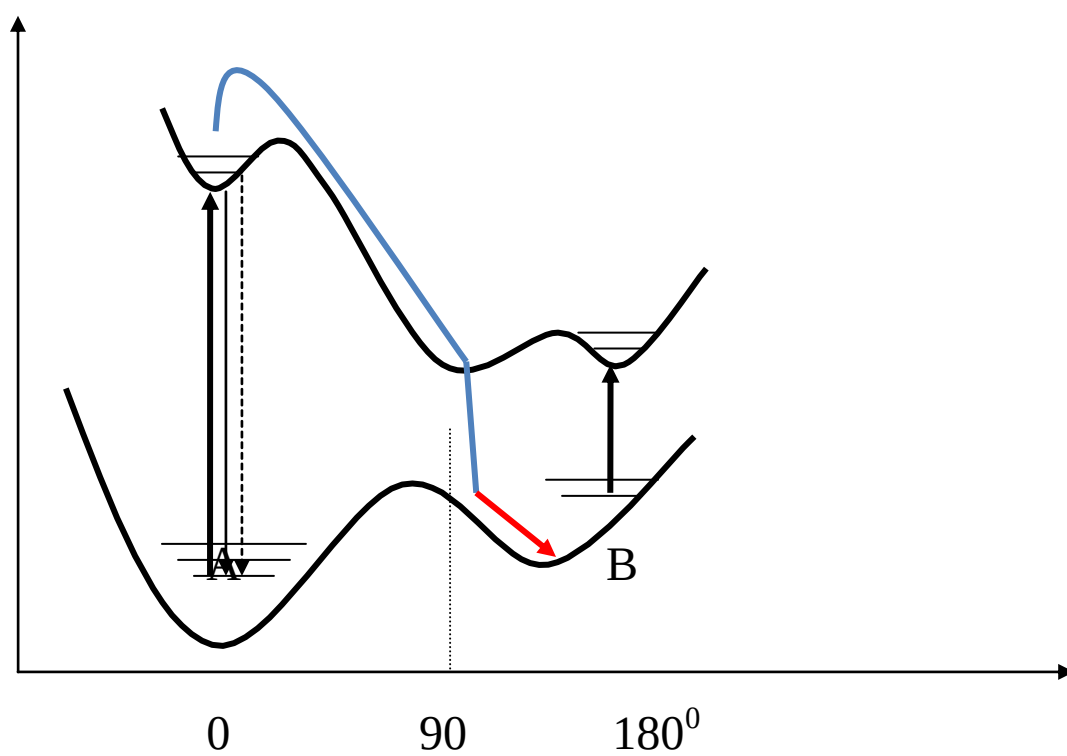
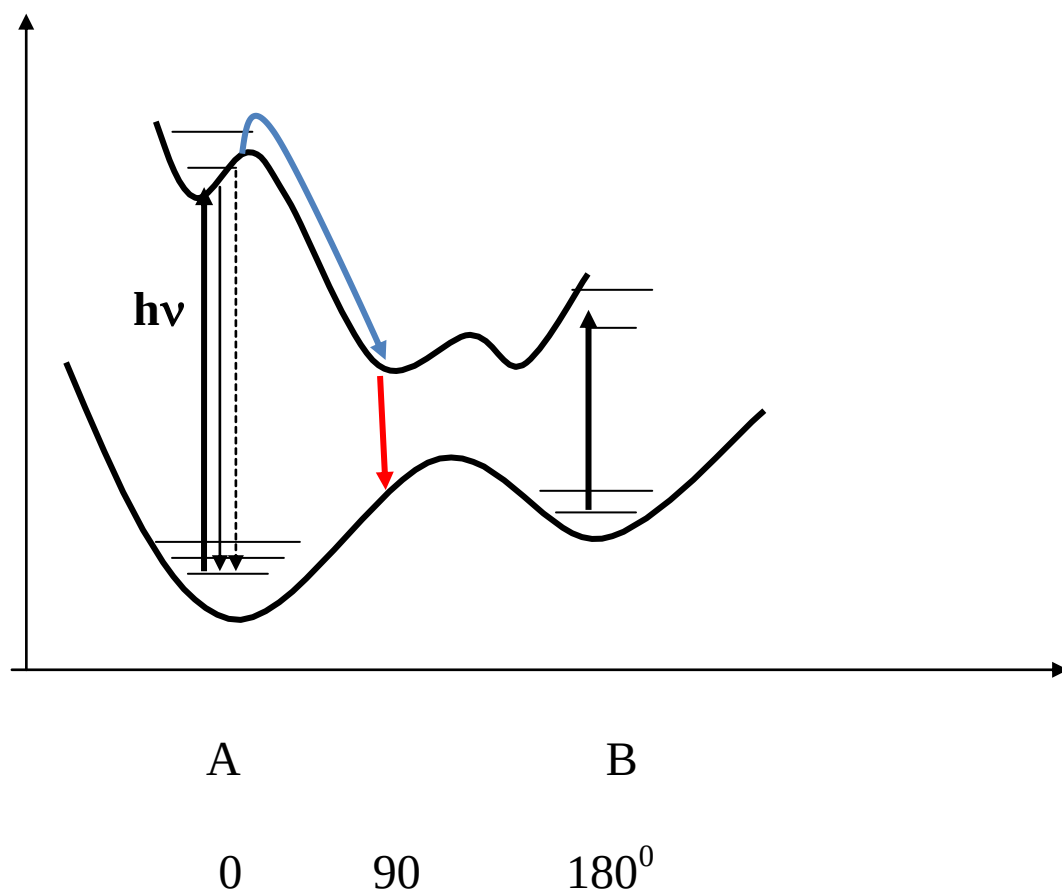


Механизм фотоизомеризации

Прямое возбуждение.

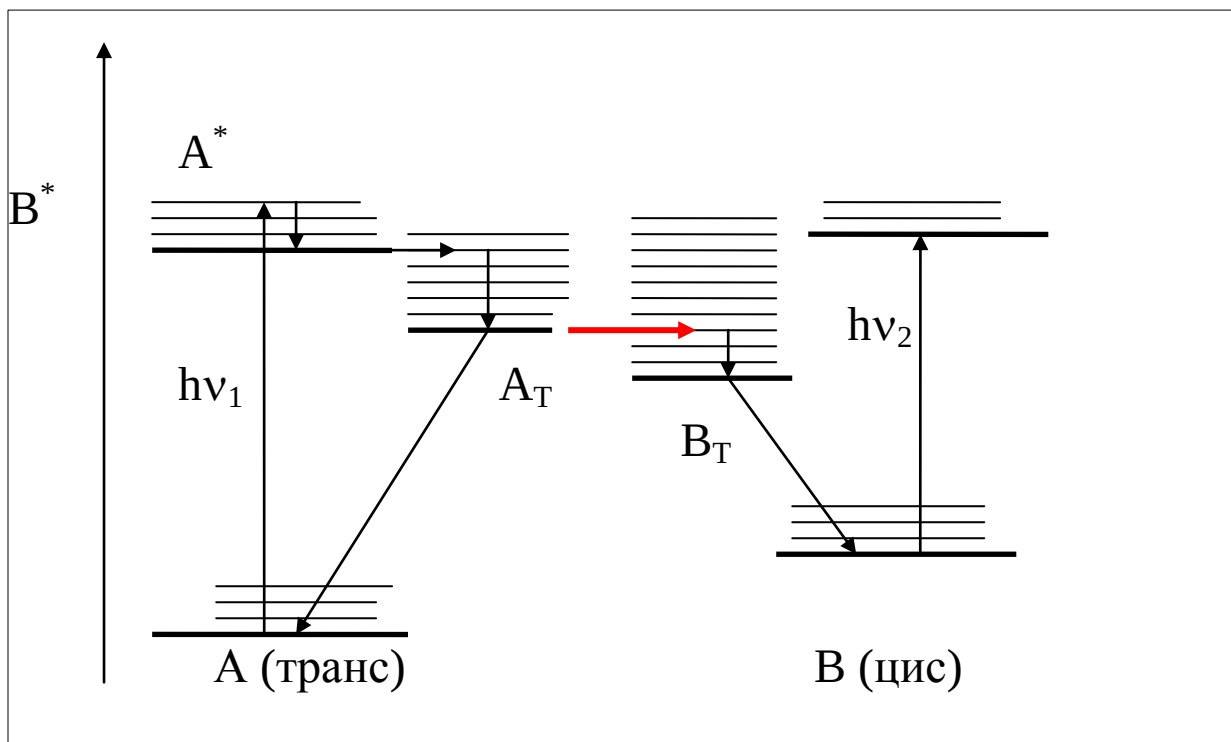
*Реакция протекает через **общее S^* -состояние***





Прямое возбуждение.

Реакция протекает через T-состояние



$$k_{\text{tr-cis}} \sim |\langle \psi_A | M | \psi_B \rangle|^2 \langle \chi_A | \chi_B \rangle^2 \langle S_A | S_B \rangle^2$$

Реакция протекает через общее T-состояние

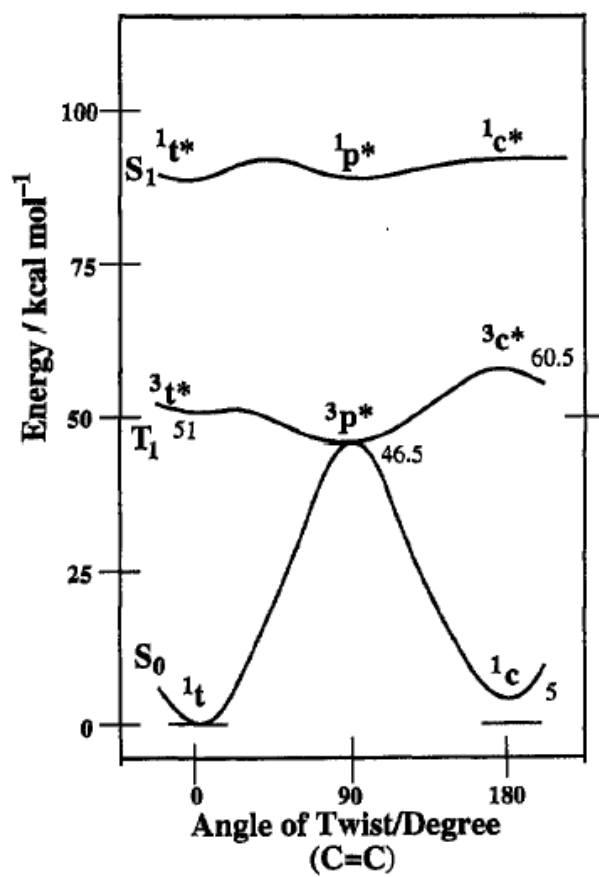
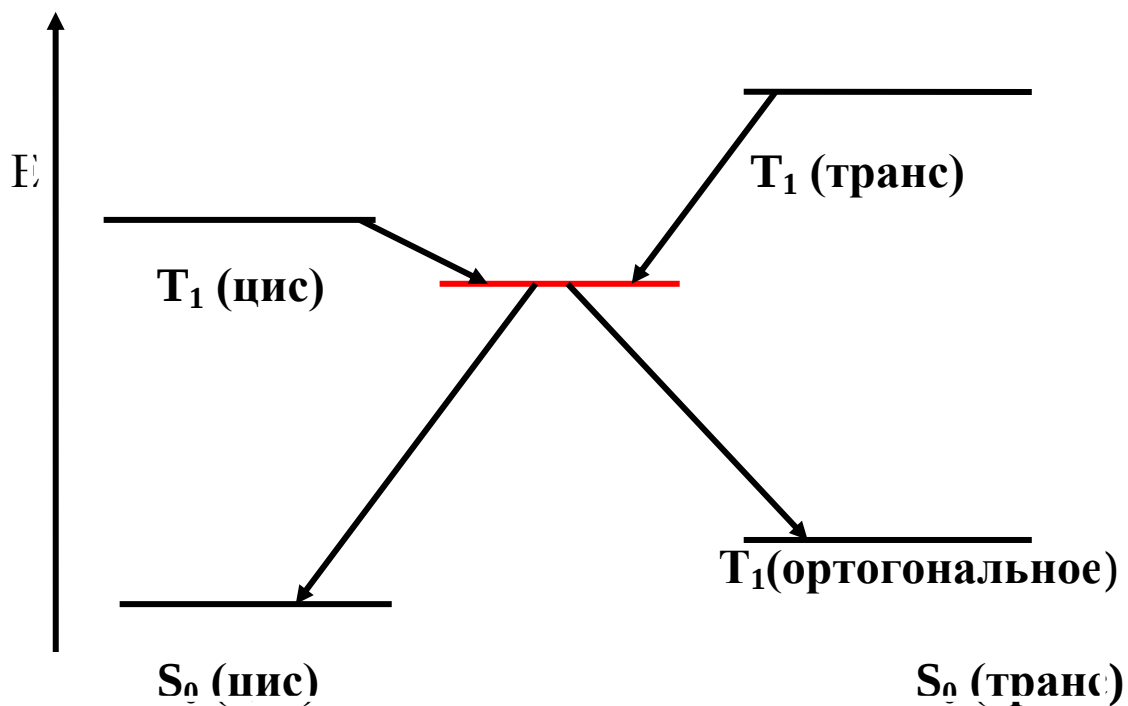
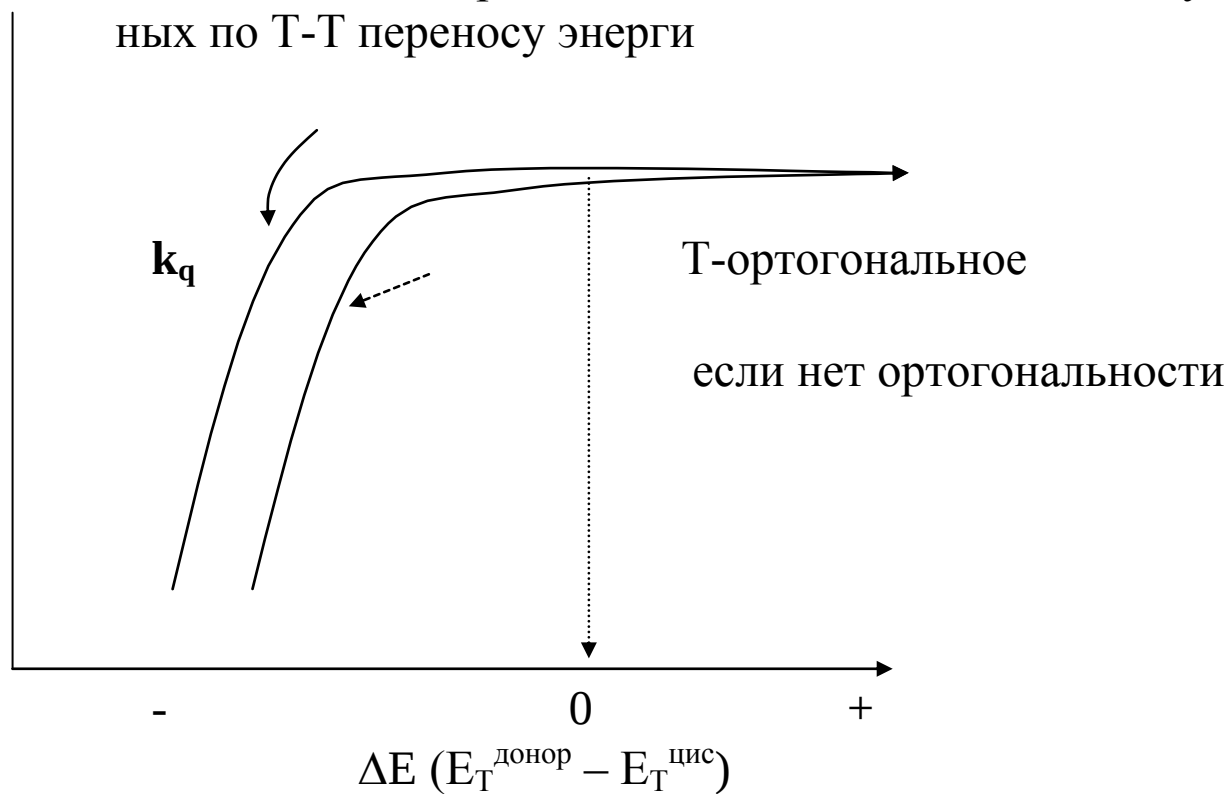


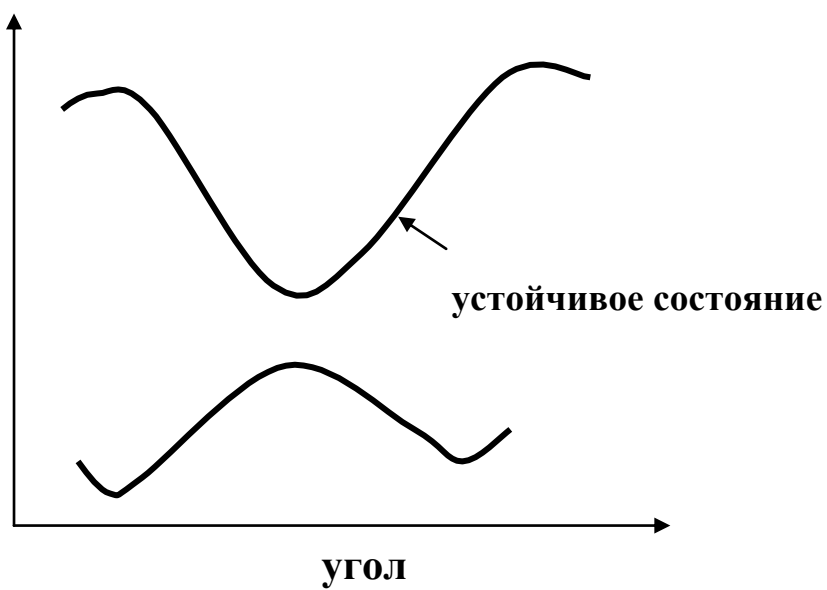
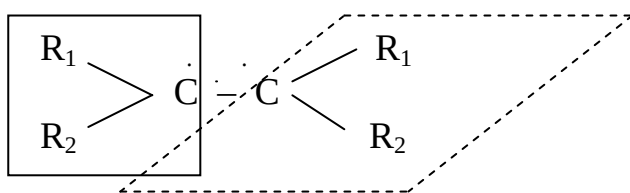
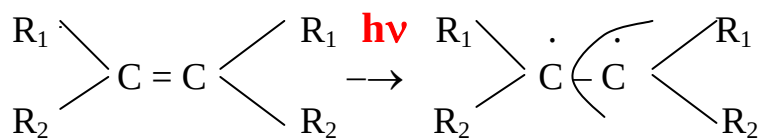
Figure 1 Potential energy surfaces of cis-trans isomerization of stilbene (1).



Доказательство ортогональности Т-состояния следует из данных по Т-Т переносу энергии



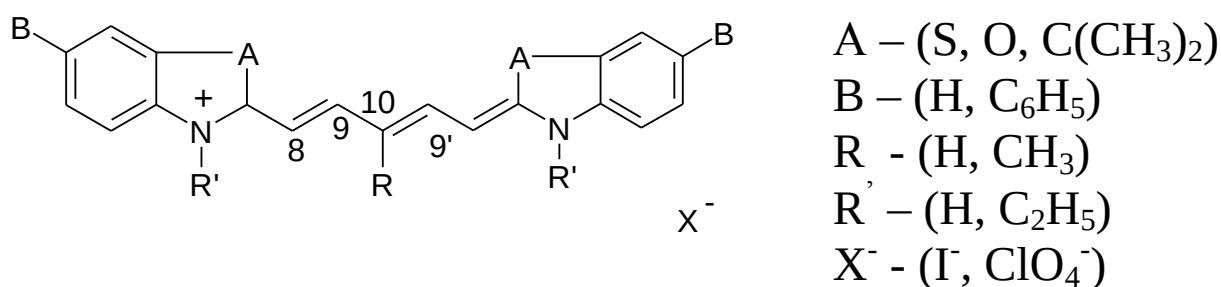
Почему происходит изомеризация ?



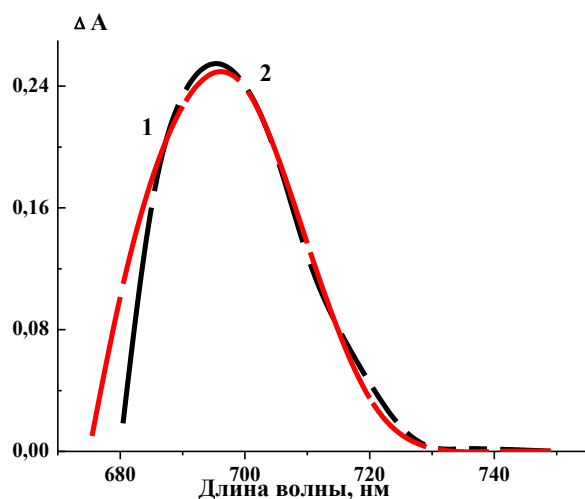
Сенсибилизированное возбуждение.

При сенсибилизированном возбуждении путем Т-Т переноса энергии происходит заселение Т-уровня, на котором возможна изомеризация.

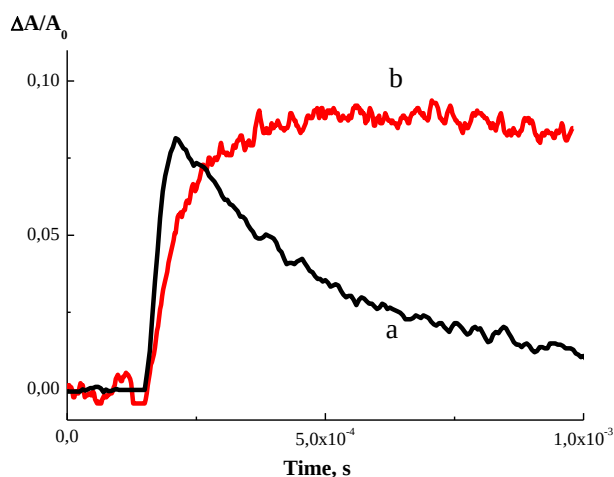
Пример, полиметиновые красители.



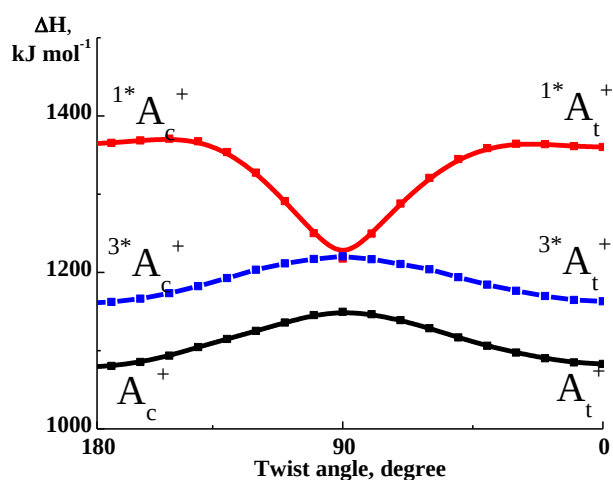
Фотоизомеризация при прямом возбуждении происходит на S^{*} - уровне. При сенсибилизированном возбуждении (антрацен – донор) возникает спектр поглощения, совпадающий со спектром при прямом возбуждении, что доказывает, что изомеризация происходит через Т-состояние.



Разностные спектры *cis*-минус *trans*-изомера красителя, измеренные при прямом (1) и сенсibilизированном (2) возбуждении через $3,5 \cdot 10^{-4}$ и $1,1 \cdot 10^{-3}$ с после фотоимпульса соответственно



Кинетические кривые исчезновения Т-Т поглощения (a) и возникновения поглощения *cis*-изомера (b)

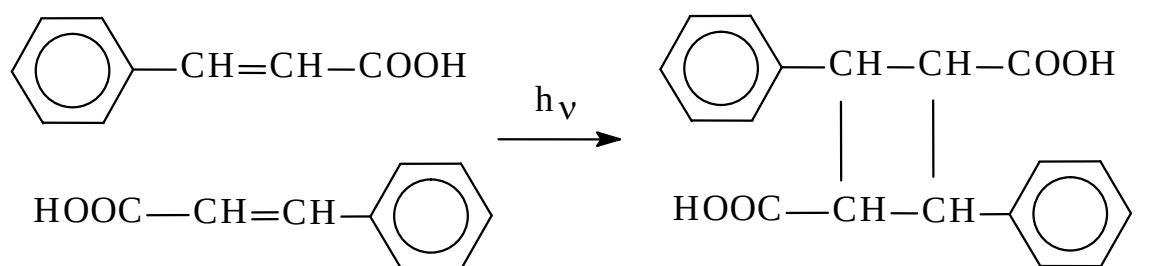


Кривые сечения поверхности потенциальной энергии при изомеризации в основном, синглетно-возбужденном и триплетном состояниях

Реакция фотоприсоединения см Реакцию фотодимеризации

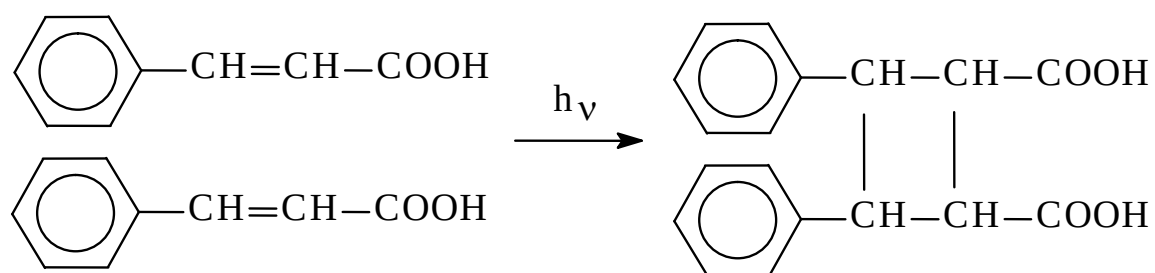
Реакция фотодимеризации

Исторически первой из этих фотореакций и одной из важнейших для практических приложений является фотодимеризация производных коричной кислоты. **транс-Коричная кислота** в твердом состоянии может существовать в трех модификациях - α , β , γ . В α - и β -формах расстояние между атомами углерода, участвующими в циклоприсоединении, составляет 0,36 нм, а в γ -модификации примерно 0,5 нм. Продуктом фотоприсоединения являются α -труксиловая и β -труксиновая кислоты. Такие же реакции протекают в полимерах, содержащих фрагменты коричной кислоты. Например, в поливинило-вом спирте, этирифицированном коричной кислотой, происходит поперечное сшивание путем образования циклодимеров:



α -форма коричной кислоты

α -труксиловая кислота

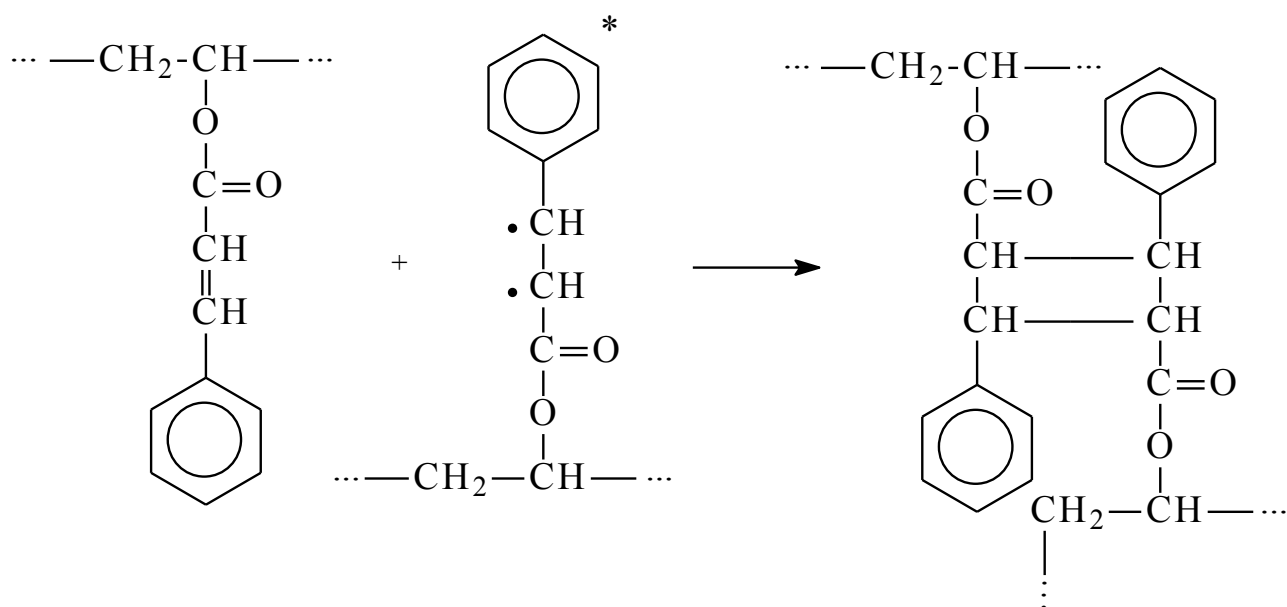


β -форма коричной кислоты

β -труксиновая кислота

Поливинилциннамат

Реакция фотоприсоединения происходит между возбужденной цинамоильной группой в одной цепи и невозбужденной цинамоильной группой, принадлежащей другой цепи:



винилциннамоильные группы

сшивание

Фотодимеризация производных коричной кислоты происходит как при непосредственном поглощении света, так и при сенсibilизированном возбуждении. Поливинилциннамат поглощает в области 270-320 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 275$ нм) с длинноволновой границей 330 нм. Квантовые выходы циклодимеризации для различных производных полимерных эфиров коричной кислоты составляют 0,07-0,14.

Практическое использование поливинилциннамата в реакции фотодимеризации наиболее выгодно при сенсibilизированном возбуждении (спектральная сенсibilизация). В основе спектральной сенсibilизации лежит перенос энергии с участием триплетных состояний (триплет-триплетный перенос).

В качестве сенсibilизаторов используют кетон Михлера, бензофенон, *n*-диметиламинонитробензол, производные бензотиазолина и антрахинона, а также галогензамещенные бензантронов.

В фотохимии известна реакция, в которую вступают многие органические соединения, содержащие двойные связи (моно-, ди- и полиолифины; α , β - ненасыщенные карбонильные соединения), образуя продукты присоединения (циклоприсоединения). Реакцию классифицируют по числу участвующих в ней π -электронов (соответственно атомов).

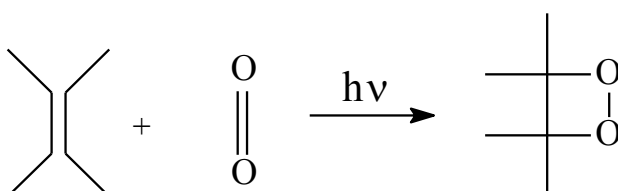
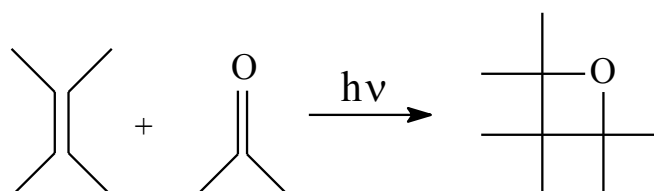
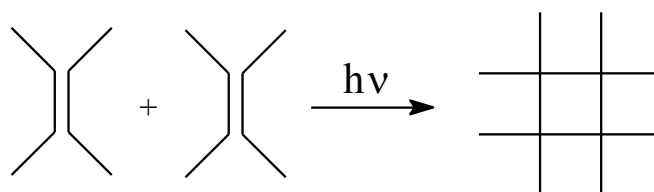
1.1. Реакция присоединения

1.1.1. $\pi + \pi$ ($[2 + 2]$ - присоединение)

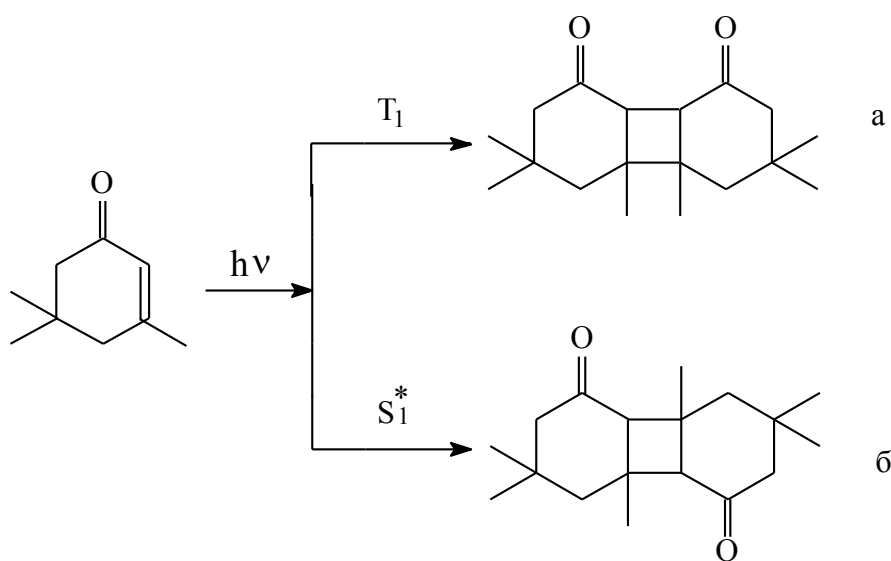
Приводящее к четырехчленным кольцам ($\pi + \pi$) циклоприсоединения происходят только с моноолефинами, обладающими жесткой структурой. Фотореакция может протекать как через синглетно-возбужденное состояние (при высокой концентрации олефина), так и через триплетное состояние (при сенсibilизированном возбуждении).

Фотоциклоприсоединения α , β - ненасыщенных кетонов, альдегидов, хинонов и α , β - ненасыщенных кислот и их производных обнаруживают ряд особенностей, к которым относятся:

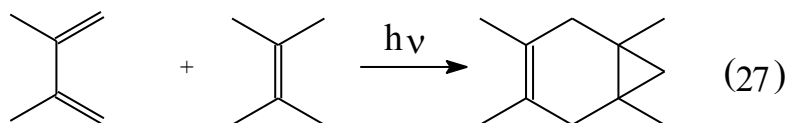
- 1) участие n, π^* -возбужденного состояния в реакции, характеризующегося увеличением электронной плотности на связи $C=C$;
- 2) участие триплетного состояния в реакции;
- 3) возможность образования структурных изомеров, в которых карбонидные группы располагаются либо в соседних положениях четырехчленного цикла (“голова к голове”, а), либо в противоположных (“голова к хвосту”, б).



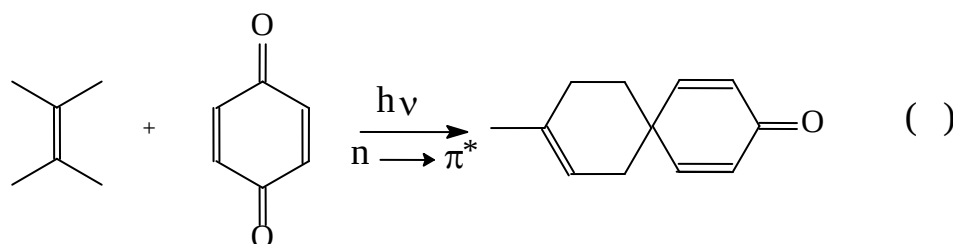
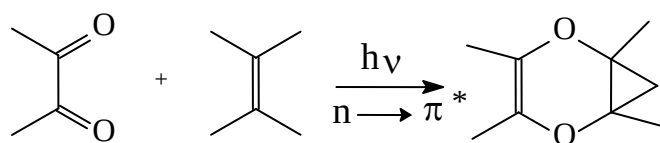
Реакция Патерно-Бюхи



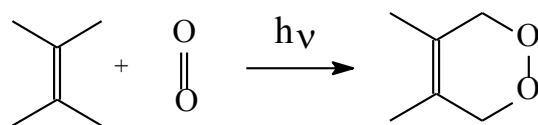
1.1.2. $2\pi + \pi$ ($[4 + 2]$ - присоединение)



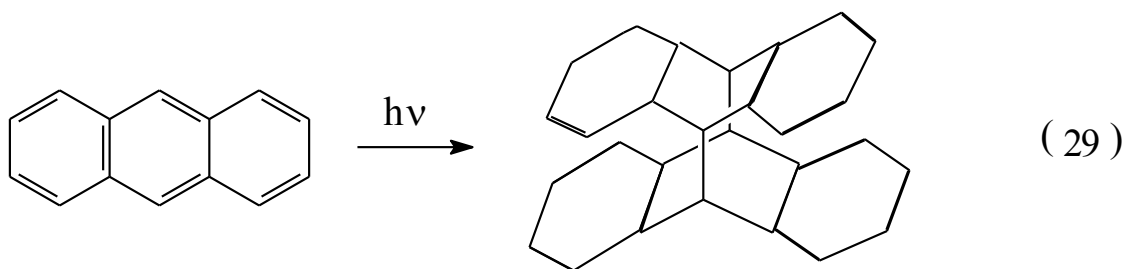
Реакция соответствует хорошо известной термической реакции Дильса-Альдера:



Фотоприсоединение 1,3-диенов к хинонам в соответствии с можно считать аналогичным реакции Патерно-Бюхи:



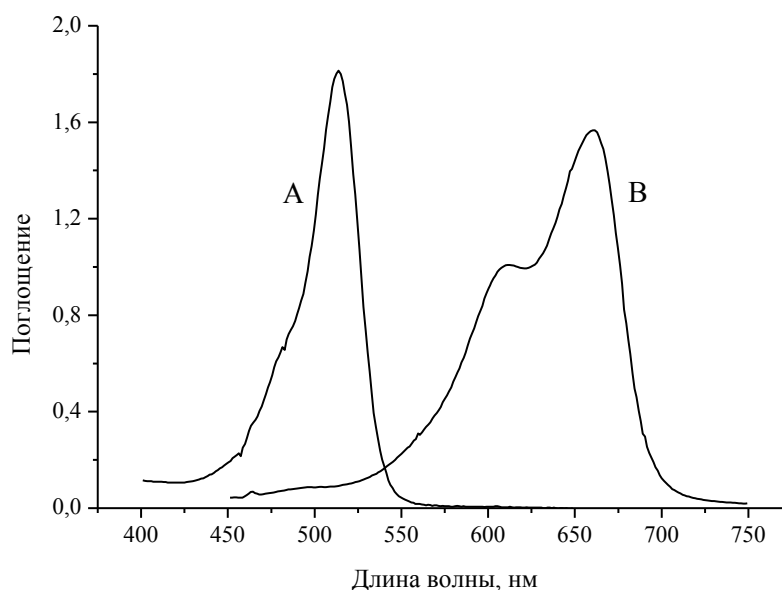
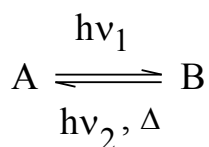
1.1.3. $2\pi + 2\pi$ ($[4 + 4]$ - присоединение)



Реакция может протекать в обратном направлении при облучении светом с длиной волны меньше 320 нм. Аналогично димеризуются производные нафталина и гетероциклические соединения с 1,3-диеновой структурой.

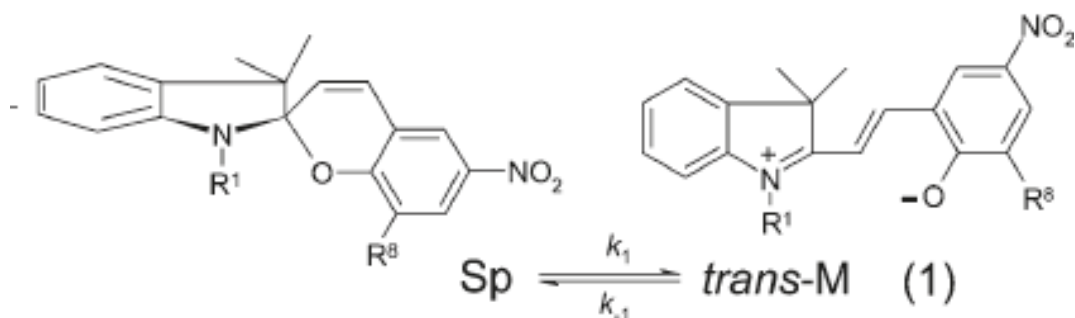
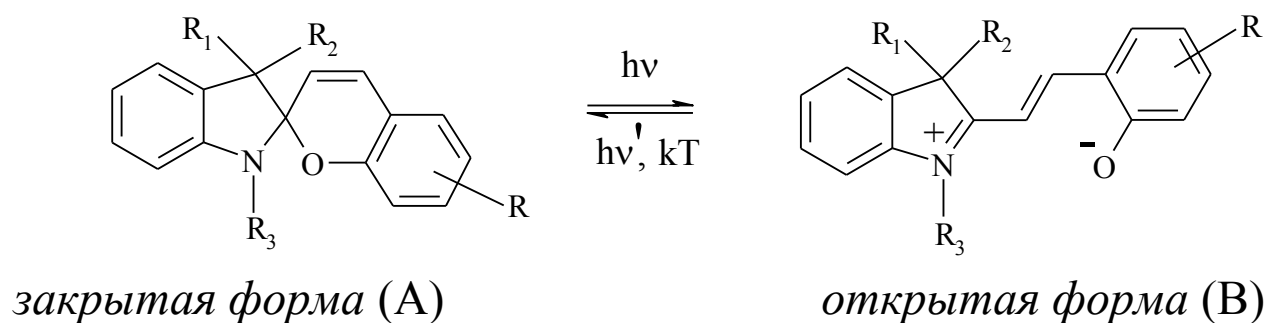
Реакция фотохромных превращений

Фотохромизм - явление обратимого изменения спектра поглощения (окраски) под действием облучения.

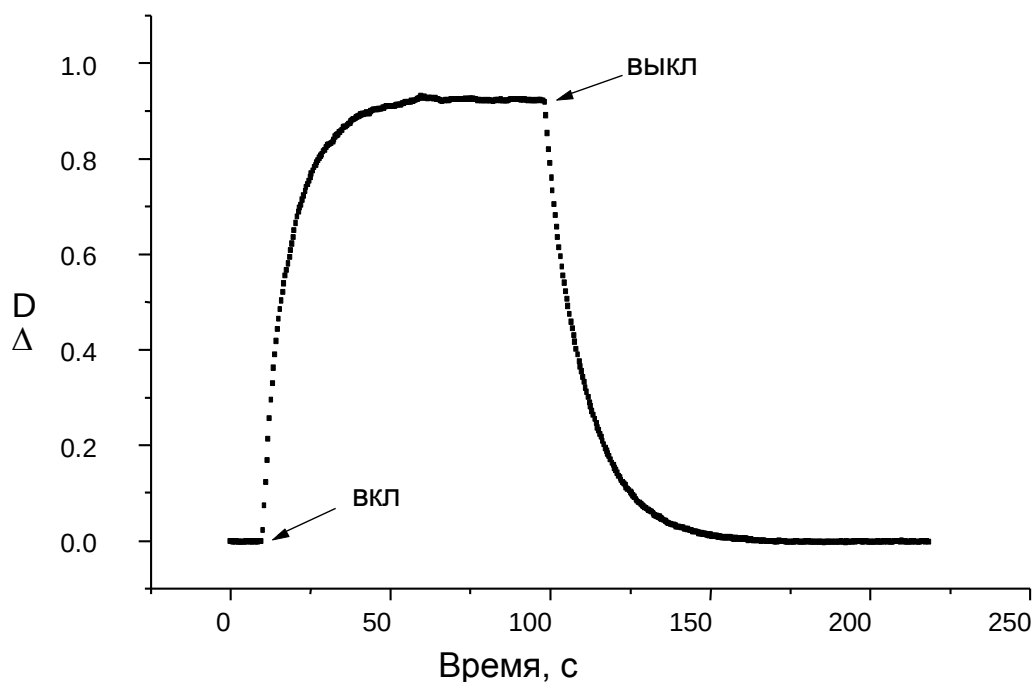


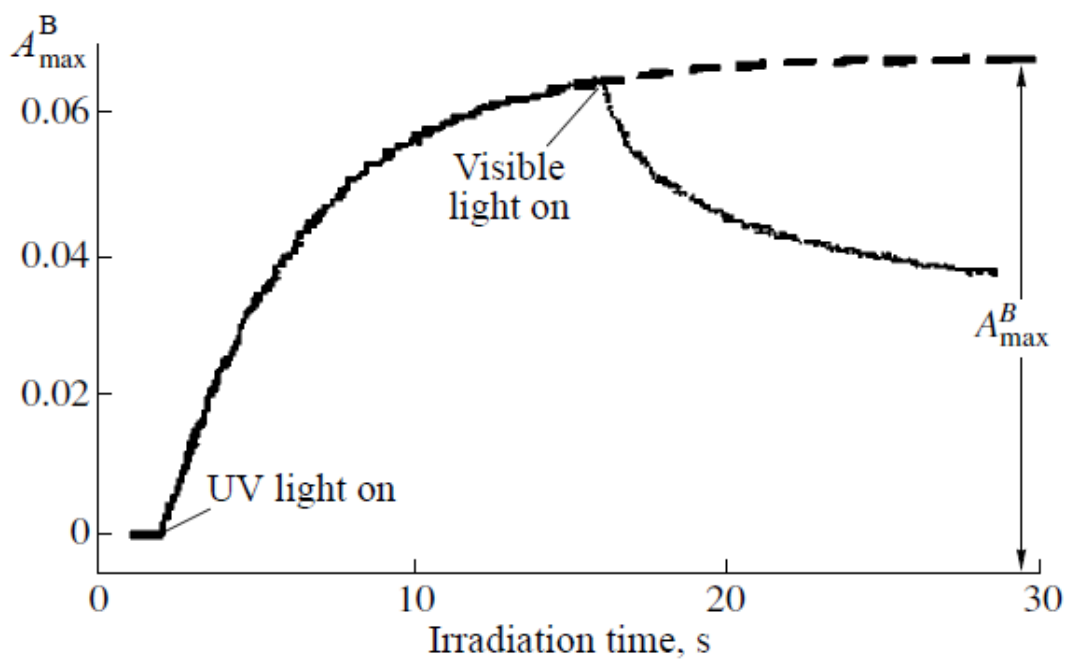
К числу известных фотохромных веществ относятся спирозоединения - спиропираны и спирооксазины, из которых наибольшее распространение получили спиропираны (СП). В малополярных растворителях СП поглощают только в УФ области, и, следовательно, растворы СП бесцветны. Под действием УФ облучения неокрашенные растворы приобретают окраску. Фотоокрашивание есть следствие реакции фотодиссоциации С-О связи исходной бесцветной (закрытой) формы спиропирана А. В результате происходит раскрытие цикла и образование мероцианиновой (открытой) формы В, погло-

щающей в видимой области. В полярных растворителях образование формы В возможно в отсутствие Уф облучения (термохромизм), однако под действием УФ-света концентрация формы В существенно увеличивается



Обратный переход формы В в А происходит самопроизвольно в отсутствие облучения, хотя и ускоряется под действием света



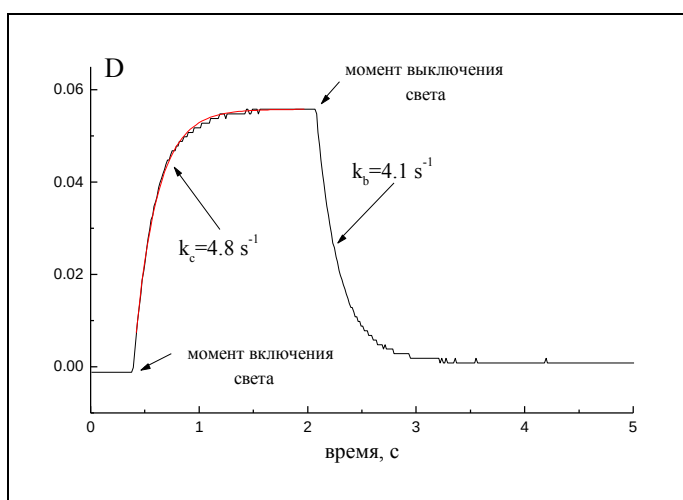
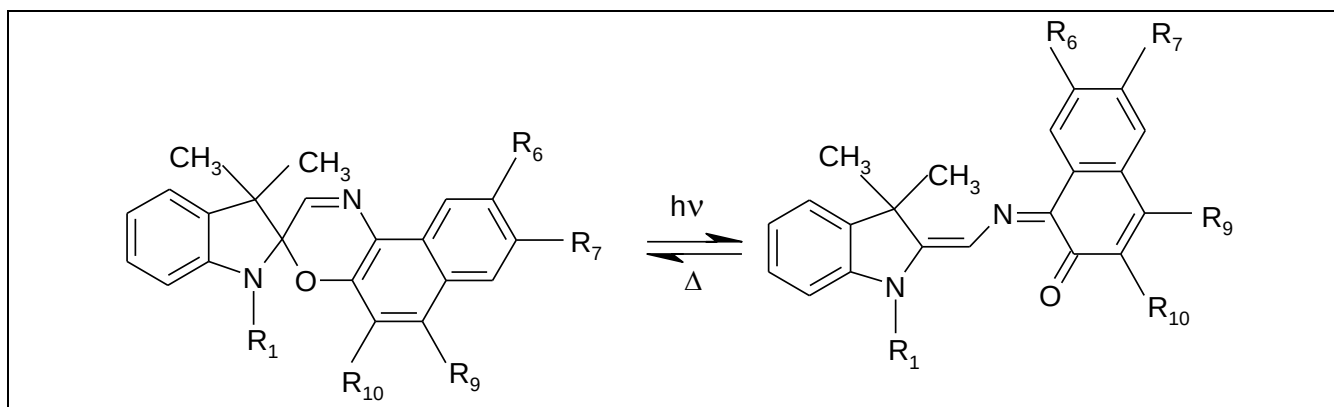


Для типичной реакции $A \xrightleftharpoons[h\nu', \Delta]{h\nu} B$ скорость имеет вид (1)

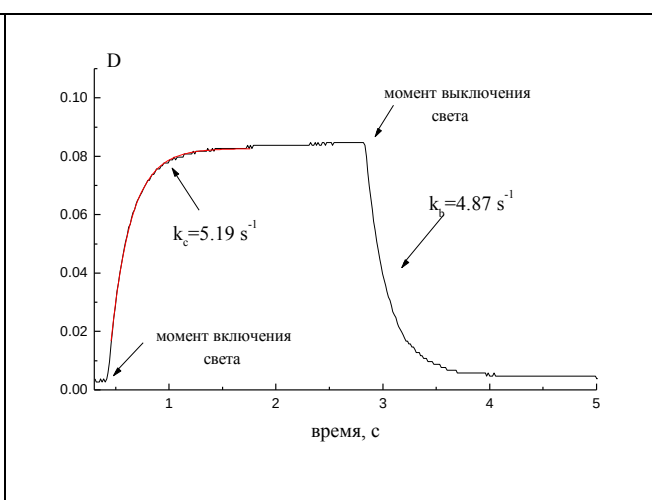
$$\frac{dB}{dt} = \frac{1}{V} \left(\varphi^B I_{\text{погл}}^A - \varphi^A I_{\text{погл}}^B \right) - k_{\Delta} [B] \quad (1)$$

и находят значения k_{Δ} и из температурной зависимости значения энергии активации.

Комплексообразование ионов металлов с открытой формой спироксазинов.



Кинетическая кривая фото-
окрашивания спирооксазина в
ацетонитриле

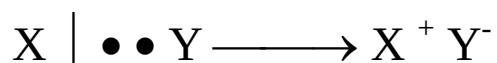
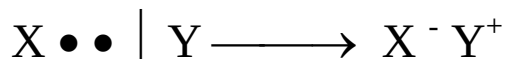


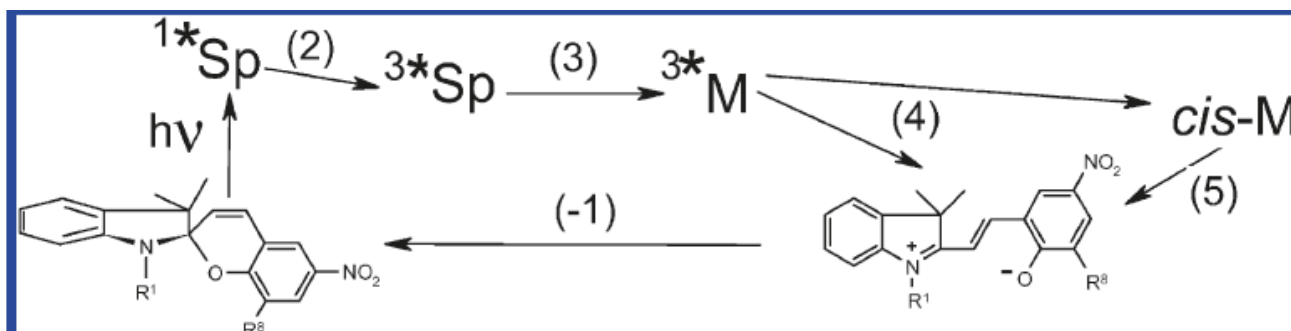
Кинетическая кривая в при-
сутствии $\text{Dy}(\text{NO}_3)_2$

Механизм фотореакции

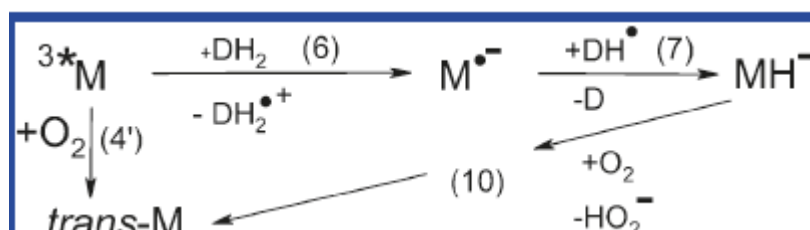
Образование открытой (мероцианиновой) формы протекает механизму гетеролитической фотодиссоциации через синглетно-возбужденное или через триплетное состояние (нитрозамещенного спиропирана).

Ионы





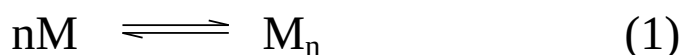
Реакция мероцианиновой формы 3^*M с донором электрона DH_2 .



Фотоника димеров

Димеризация

Доказательство отнесения полос поглощения к димерам основано на определении агрегационного числа n , характеризующее в общем случае равновесие (1)



Способ определения K_n по Harris и Hobbs

Число n находят из графика линейной зависимости $\lg (c_0 - A/\varepsilon^M l)$ от $\lg (A/\varepsilon^M l)$ согласно соотношению (2)

$$\lg (c_0 - A/\varepsilon^M l) = \lg nK_n + n \lg (A/\varepsilon^M l) \quad (2)$$

где K_n - константа равновесия, c_0 - исходная концентрация красителя, A - оптическая плотность мономеров красителя, ε^M - молярный коэффициент поглощения мономеров, l - толщина поглощающего слоя.

$$\lg (c_0 - A/\varepsilon^M l) = \lg nK_n + n \lg (A/\varepsilon^M l)$$

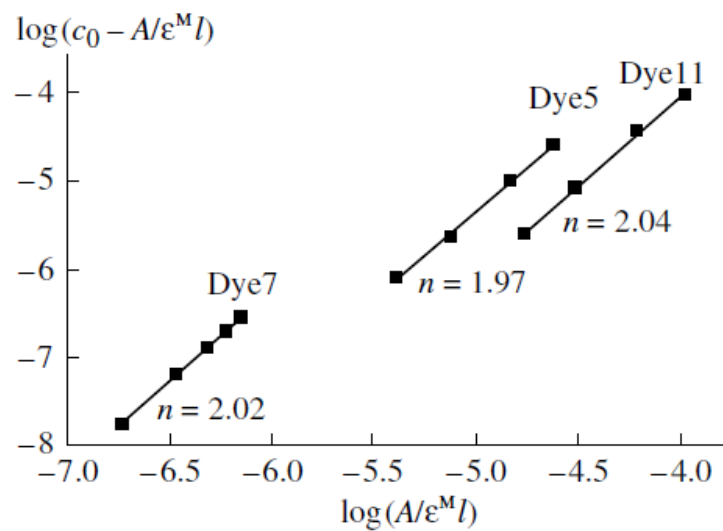
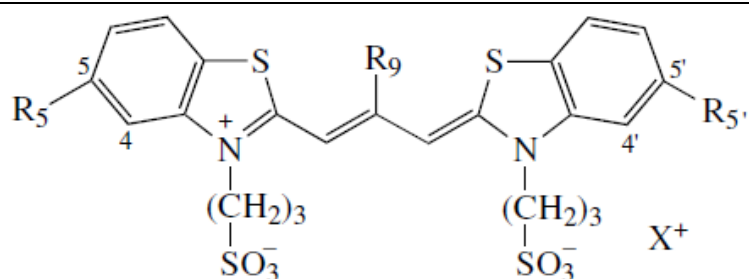


Fig. 4. Graphical determination of the aggregation number n for Dye5, Dye7, and Dye11.



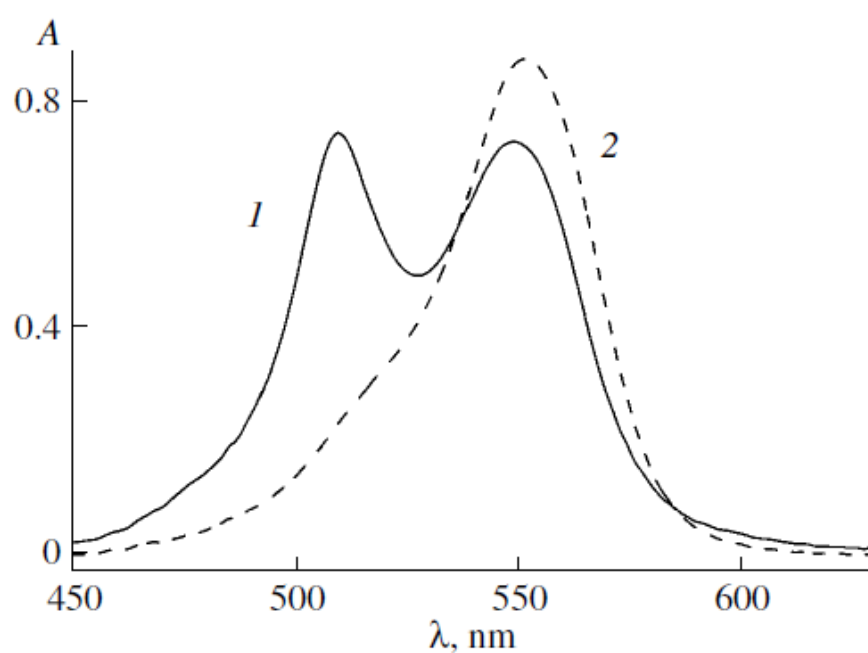


Fig. 1. Absorption spectra of Dye12 in (1) water and (2) the water–ethanol mixture 1 : 1.

Table 4. Thermodynamic parameters of dimerization of carbocyanines in water at 20°C

Dye	$10^{-4} K_D$, l mol ⁻¹	ΔG_D	ΔH_D	ΔS_D , J mol ⁻¹ K ⁻¹
		kJ mol ⁻¹		
Dye5	3.8	-26	-44	-63
Dye7	28	-31	-72	-142
Dye11	4.4	-21	-34	-46

В основном состоянии для димера $\psi_0 = \phi_1 \phi_2$, где ϕ_1 и ϕ_2 волновые функции для мономеров. В синглетном возбужденном состоянии волновые функции для мономеров обозначены как ϕ'_1 и ϕ'_2 .

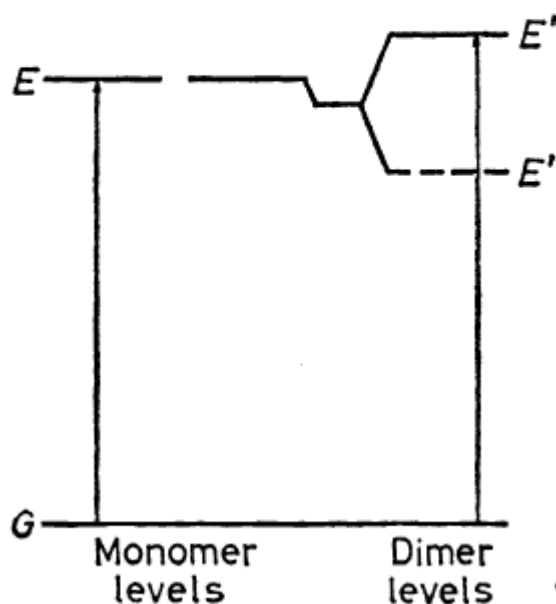
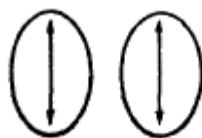
В возбужденном состоянии волновые функции димеров расщепляются на симметричные и ассиметричные в виде комбинации

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\phi'_1 \cdot \phi_2 + \phi_1 \cdot \phi'_2)$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\phi'_1 \cdot \phi_2 - \phi_1 \cdot \phi'_2)$$

Спектр поглощения димеров зависит от взаимного расположения мономеров, образующих димер. Вследствие резонансного взаимодействия между двумя молекулами мономеров происходит расщепление синглетно-возбужденного уровня димера. В результате в спектре поглощения димера могут проявляться две полосы (длинноволновая и коротковолновая), расположенные по обе стороны от главного максимума мономера. Отношение интенсивностей длинноволновой к коротковолновой полосе резко падает в случае приближающегося к параллельному расположению моментов перехода. Для цианиновых красителей направление момента перехода обычно совпадает с направлением главной оси молекулы, представляющей собой полиметиновую цепь.

Parallel transition dipoles



Blue - shift case

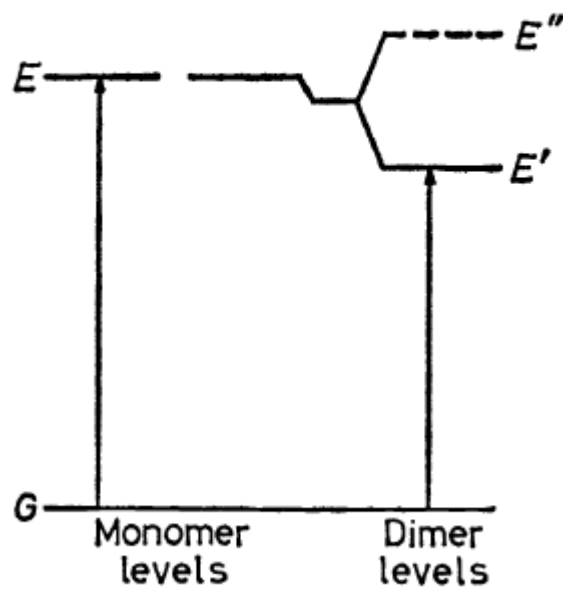
В спектре поглощения наблюдается голубое смещение.

Для димеров с параллельным расположением моментов перехода (структура типа «сэндвич») энергия взаимодействия между двумя мономерами дается выражением

$$E = \frac{M^2}{R^3}$$

где M – момент перехода.

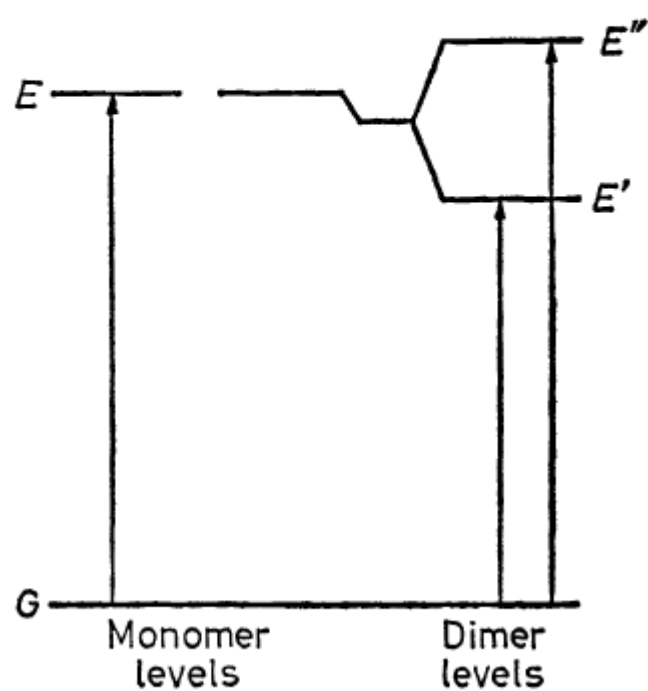
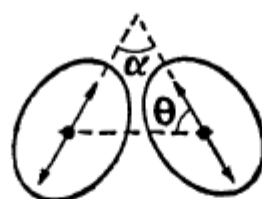
In-line transition dipoles



Red-shift case

В спектре поглощения наблюдается красное смещение.

Oblique transition dipoles



Band-splitting case

$$\Delta \mathcal{E} = \frac{2|\mathbf{M}|^2}{r_{uv}^3} (\cos \alpha + 3 \cos^2 \theta)$$

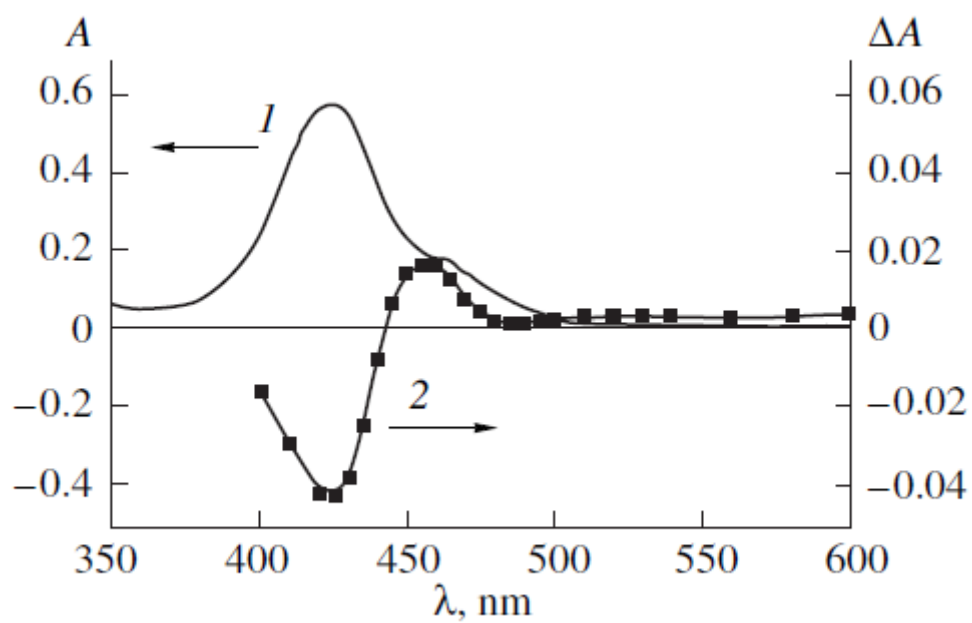
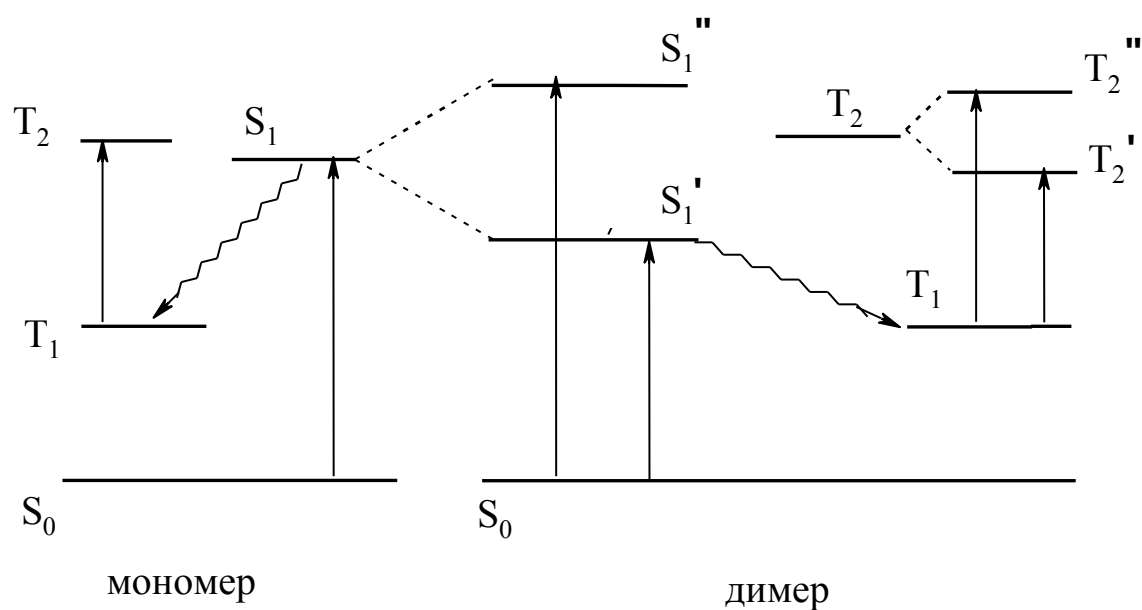


Fig. 8. (1) Main absorption spectrum and (2) differential triplet-triplet absorption spectrum of dimers of Dye3 in water measured at 20 μ s after flash photoexcitation.

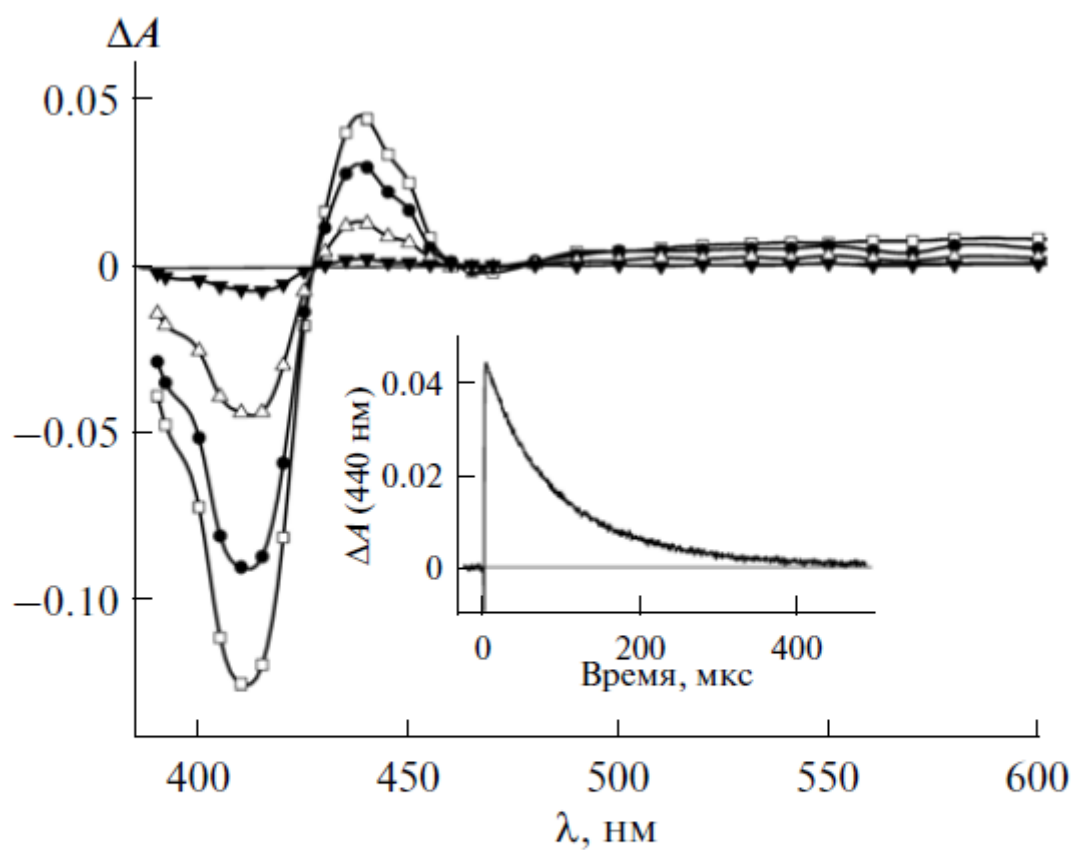


Рис. 3. Разностные спектры Т-Т-поглощения димеров Кр10, измеренные через 3 ($\square$), 40 ($\bullet$), 110 ($\triangle$) и 350 ($\blacktriangledown$) мкс после лазерного импульса. Вставка – кинетическая кривая убыли Т-Т-поглощения димера при 440 нм.

Фотопроцессы в димерах

Фотоокисление

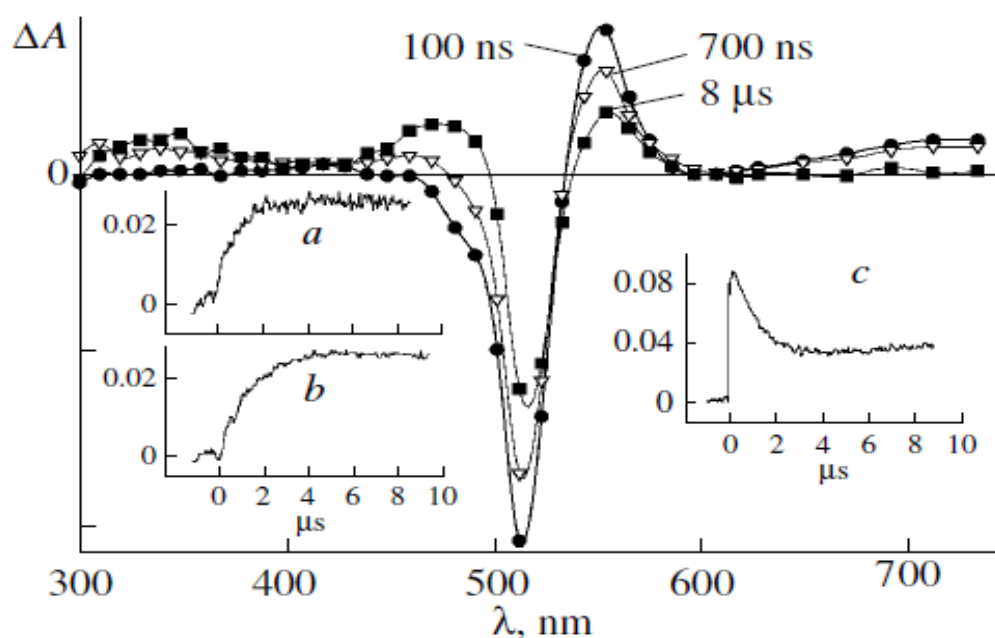
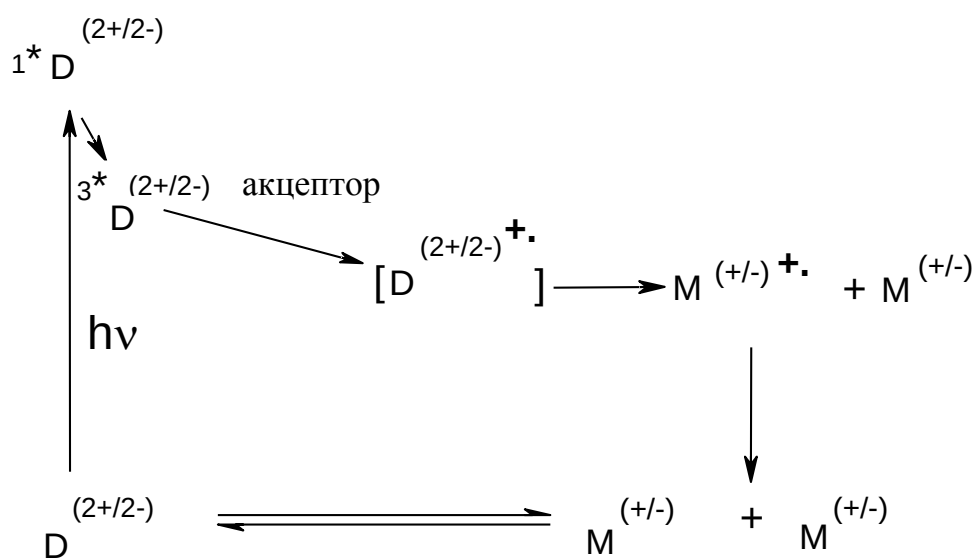


Fig. 12. Differential absorption spectra of Dye7 in aqueous solution (pH 7) in the presence of *p*-nitroacetophenone (0.08 mmol l^{-1}) measured at different times after the laser flash. The insets show the kinetic curves at (a) 350, (b) 460, and (c) 560 nm.



Фотовосстановление

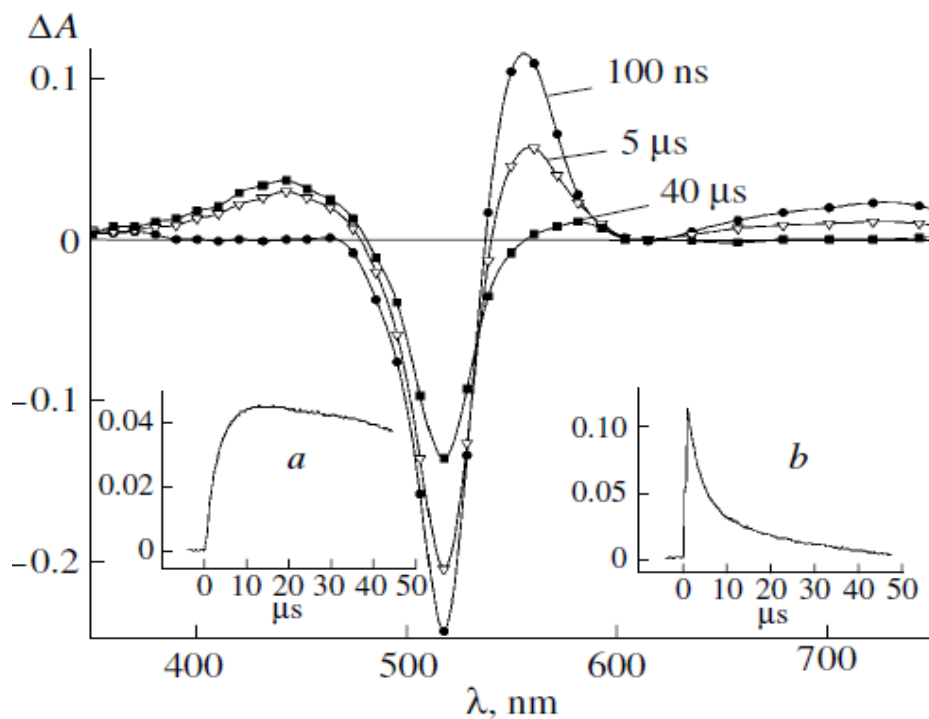
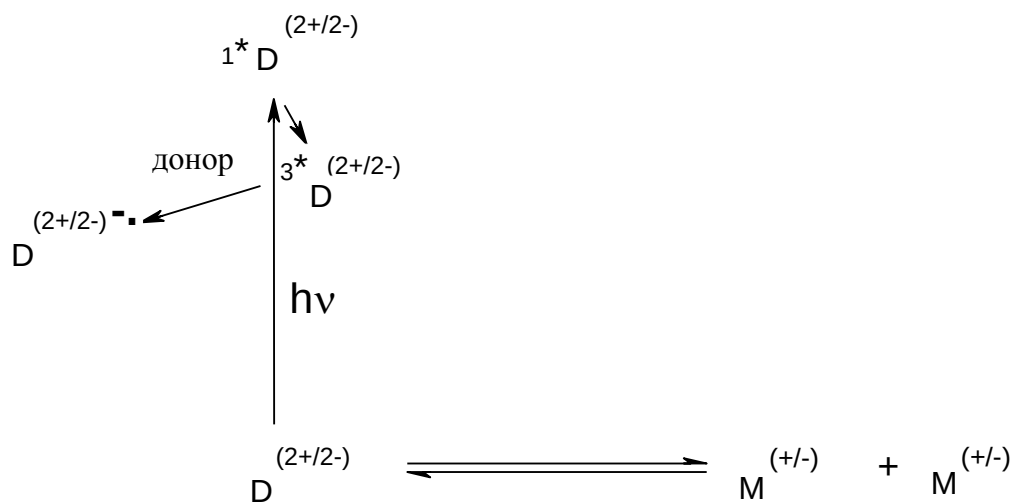
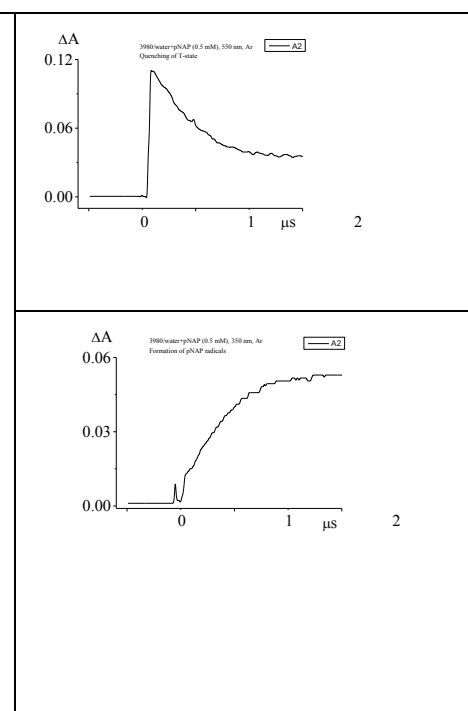
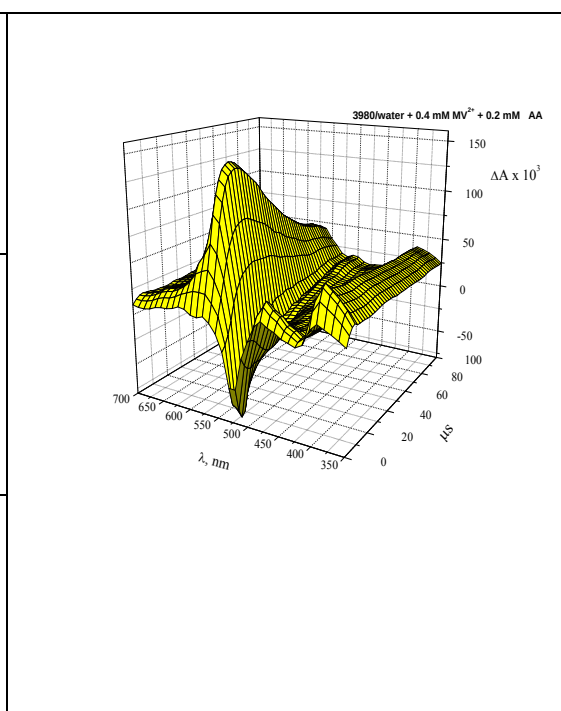
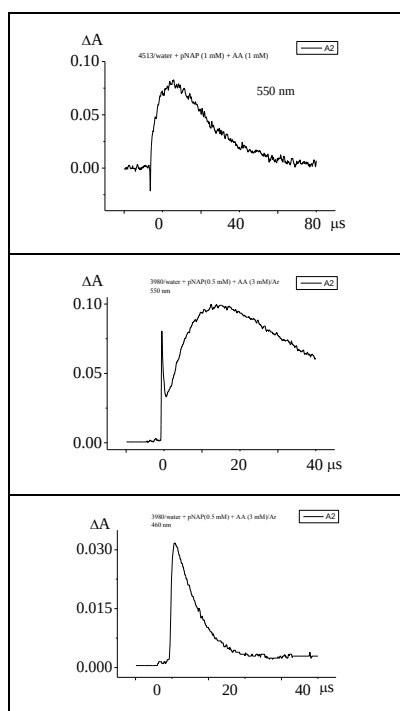
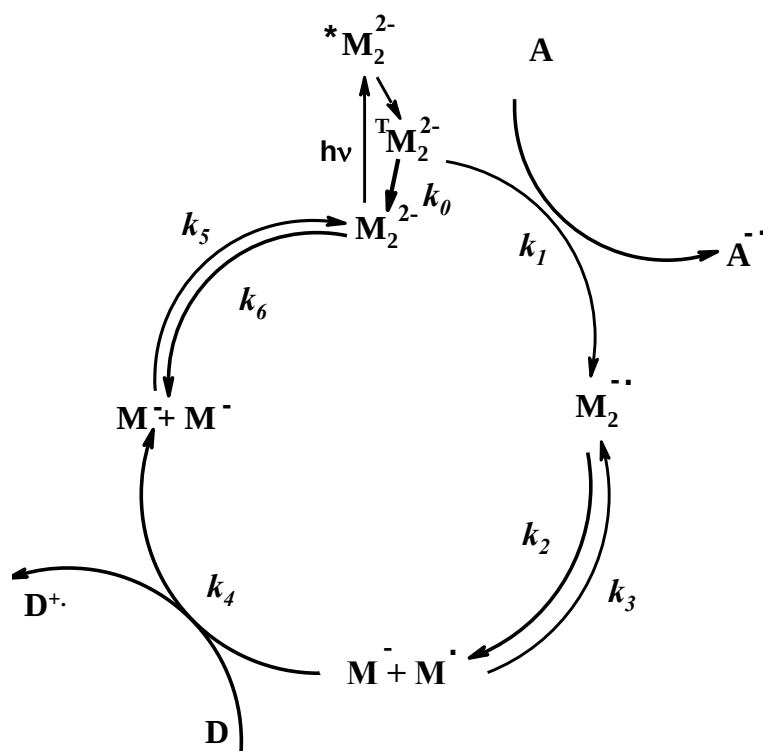


Fig. 11. Differential absorption spectra of Dye7 in aqueous solution (pH 10) in the presence of ascorbic acid (14 mmol l⁻¹) measured at different times after the laser flash. The insets show the kinetic curves at (a) 440 and (b) 560 nm.



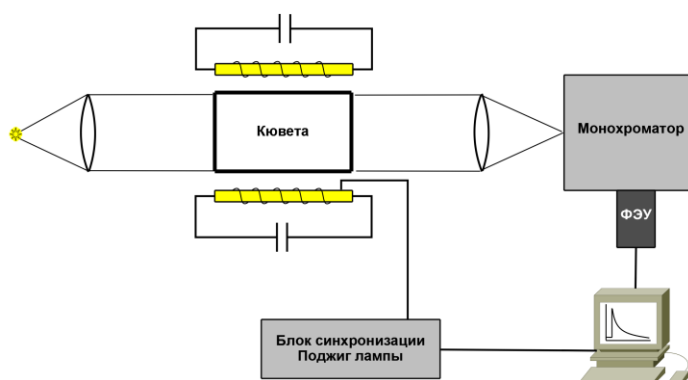
Фотосенсибилизированная редокс-реакция



Аппаратура для исследования первичных процессов фотоники

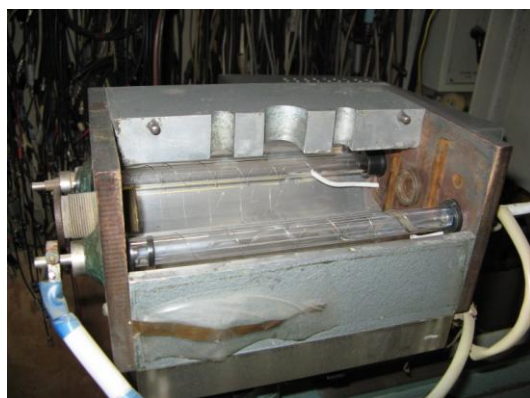
Ламповый импульсный фотолиз

*Блок-схема установки лампового импульсного фотолиза
(conventional flash-photolysis)*



Российская академия наук
Центр фотохимии

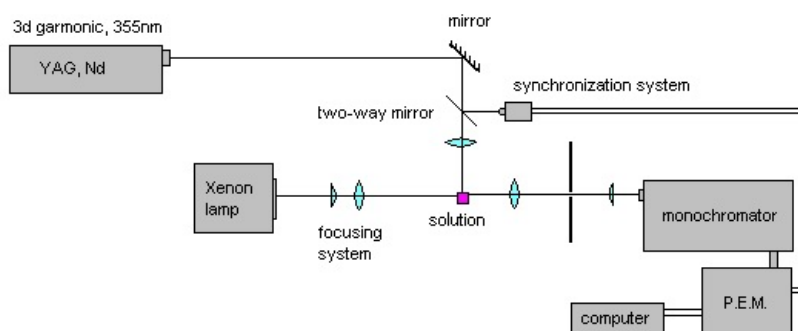
Световой «котел» в установке лампового импульсного фотолиза



Российская академия наук
Центр фотохимии

Лазерный импульсный фотолиз

Принципиальная схема установки наносекундного лазерного фотолиза (ns-laser photolysis)

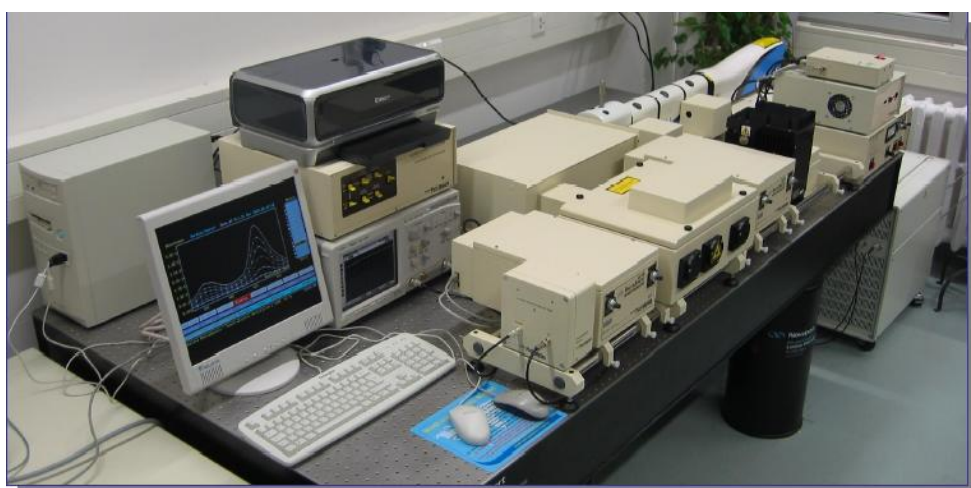


Российская академия наук
Центр фотохимии

Общий вид кинетического спектрометра с наносекундным лазерным возбуждением



Общий вид кинетического спектрометра с наносекундным лазерным возбуждением



The End



Основная Литература

1. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. - М.: Мир, 1978.
2. Введение в фотохимию органических соединений /Под ред. Г.О. Беккера. - Л.: Химия, 1976.
3. Турро Н. Молекулярная фотохимия. – М.: Мир, 1967.
4. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967.
5. Turro N.J., Ramamurthy V., J.C. Scaiano. Principles of Molecular Photochemistry. An Introduction. University of Science Book, 2009.