

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



КОНДРАТЕНКО
Петро Олексійович

ФОТОХІМІЧНА ДІЯ СВІТЛА

Навчальний посібник

Київ – ВПЦ - 2005

УДК 535 + 541.14
ББК
О

Рецензенти:

П.М.Томчук, член-кореспондент НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
В.С.Стащук, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
В.М. Ящук, д-р фіз.-мат. наук, проф.

Кондратенко П.О.

К64 Фотохімічна дія світла: Навчальний посібник. – К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2005. - 401 с.
ISBN 966-594-696-X

У посібнику вперше для фізиків розглянуто основні питання розділу „Фотохімічна дія світла”, які дозволяють в межах єдиного підходу послідовно висвітлити квантово-механічні методи розв’язування задач атомів, молекул та молекулярних комплексів в основному та збудженому станах. Це дозволяє на сучасному науковому рівні описати природу спектрів поглинання та випромінювання зі станів з різною мультиплетністю, механізмів релаксації збудженого стану молекул та молекулярних систем. Зокрема, описані фотофізичні та фотохімічні процеси, а саме, випромінювальні та безвипромінювальні процеси, процеси переносу енергії електронного збудження в молекулярних системах, фотовідновлення, фотоперегрупування, фотодисоціації та фотоприєднання. Описано використання вказаних процесів перетворення молекул під дією світла для потреб оптичного запису інформації, а також в природі (фотосинтез та зоровий процес).

Навчальний посібник призначений для студентів - оптиків фізичних факультетів університетів. Він буде корисним для аспірантів на науковців, які використовують в науковій роботі методи фотохімічної дії світла.

*Рекомендовано до друку вченою радою
фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
20 червня 2004 року*

УДК 544.52; 535 (075.8)
ББК 24.5я73 + 22.34я73

ISBN 966-594-696-X

© П.О.Кондратенко, 2005
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
© ВПЦ „Київський університет”, 2005

ПОЗНАЧЕННЯ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ПІДРУЧНИКУ

\hat{H} - гамільтоніан системи.

$\hat{W}(x, t)$ - оператор збурення системи.

H_S – спін-гамільтоніан.

H_{SO} – оператор спін-орбітальної взаємодії.

H_{SS} – оператор спін-спінової взаємодії.

E, E_k, U - повна енергія, кінетична та потенціальна енергія молекули.

E_I, I – енергія (потенціал) іонізації атома чи молекули.

E_A – енергія спорідненості атома чи молекули до електрона.

$\bar{\epsilon}$ - діелектрична стала.

Ψ, ψ - молекулярні орбіталі.

Ψ, ψ, ϕ - хвильові функції.

ϵ - коефіцієнт екстинкції; діелектрична стала.

E_i – енергія i -го стану.

μ_i - дипольний момент молекули в i -му стані.

λ - довжина хвилі електромагнітного випромінювання (світла).

$h\nu, \nu$ - енергія кванта електромагнітного випромінювання (світла) у відповідній шкалі енергій.

$E_{1/2}^{ok}$ - енергія окислення молекули.

$E_{1/2}^{відн}$ - енергія відновлення молекули.

ΔH_s – ентальпія сольватації.

η - в'язкість розчинника.

k_f - константи швидкості випромінювального $S_1 \rightarrow S_0$ – квантового переходу (флуоресценції).

k_{fi} та k_p – константи швидкості безвипромінювального та випромінювального (фосфоресценції) $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу.

k_{pr} – константа швидкості утворення продуктів реакції (Pr).

k_{isc} – константа швидкості інтерконверсії.

k_i – константа швидкості внутрішньої конверсії; константа швидкості i -го процесу.

τ - реальний час життя молекули в збудженому S_1 -стані.

$\tau^0 = 1/k_f$ - випромінювальний час життя молекули в збудженому S_1 -стані.

χ – електронегативність.

$[S_0]$ - концентрація молекул в основному S_0 - стані.

T_i – i -ий триплетний стан молекули.

Φ_f – квантовий вихід флуоресценції.

Φ_p – квантовий вихід фосфоресценції.

N_A – число Авогадро.

k_B - константа Больцмана.

a_0 – радіус Бора.

Z – порядковий номер атома (кількість протонів в ядрі атома).

R – константа Рідберга.

S – інтеграл перекривання.

H_{ij} – матричний елемент ($H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j dV$).

β - резонансний інтеграл.

C - кулонівський інтеграл ($C = \int \varphi_1 \left(-\frac{e^2}{r_2} \right) \varphi_1 dV$).

s -, p_{+1} , p_{-1} (або p_x , p_y), p_0 (p_z), d_{-1} (d_{xz} , d_{yz}), d_{+2} , d_{-2} (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), d_0 , (d_{z^2}) – атомні орбіталі.

sp , sp^2 , sp^3 , dp^2 , sd^2 , d^3 - гібридні атомні орбіталі.

σ , σ_g , σ_u , π , π_g , π_u , δ , δ_g , δ_u , n – молекулярні орбіталі.

$\sigma\pi$, $\sigma\pi^2$ - гібридні молекулярні орбіталі.

n , l , m_l , s , m_s . - квантові числа, що характеризують атомні орбіталі.

λ - квантове число в молекулі, яке визначає проекцію моменту кількості руху на вісь z .

M - момент кількості руху

\widehat{M}^2 , \widehat{M}_z - оператори моменту кількості руху.

S, P, D, F – атомні терми.

$^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Pi$, $^1\Pi$, $^3\Delta$, $^1\Delta$ – молекулярні терми.

q_A – заряд на атомі А, що входить до складу молекули.

p_{lm} – порядок зв'язку між атомами l і m в молекулі.

g_i – кількість електронів на i -й МО/

F_m – індекс вільної валентності m -го атома в молекулі.

p_{mn} – матричний елемент дипольного моменту квантового переходу $m \rightarrow n$.

f_{mn} – сила осцилятора квантового переходу $m \rightarrow n$.

η - в'язкість розчинника.

P, r - ступінь поляризації та анізотропія флуоресценції.

Передмова

Оптика (гр. Optike - є наука про зорове сприйняття, від optos- видимий, зримий) - це розділ фізики, в якому вивчається оптичне випромінювання, процеси його поширення та явища, які можна спостерігати при взаємодії світла і речовини. Виходячи з такого визначення оптики як частини фізики, вона повинна містити ряд великих розділів:

1. Електромагнітна природа світла, інтерференція та дифракція світла.
2. Променева оптика.
3. Оптика квантових переходів.
4. Молекулярна оптика.
5. Кристалооптика.
6. Оптична спектроскопія.
7. Оптичні лазери.
8. Нелінійна оптика.
9. Фотохімічна дія світла.
10. Оптичний запис інформації. Голографія.
11. Характеристики оптичних приладів.

Всі ці розділи оптики в значній мірі розвинені, про що свідчить велика бібліографія монографічної та оглядової літератури з кожного з них. Проте лише розділ "Фотохімічна дія світла" в курсі оптики, як частини фізики, не представлений до цього часу, хоча є безліч монографій і підручників з фотохімії, покликаних забезпечити спеціалістів з фізичної хімії та органічної хімії знаннями про методи використання світла в препаративній хімії.

Виходячи з наведеної вище ситуації, автор вважав за необхідне підготувати спецкурс для студентів-оптиків фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка з тим, щоб ліквідувати прогалину в поданні курсів оптики.

Під фотохімічною дією світла автор розуміє будь-яку дію світла, яка може спричинити зміну хімічних властивостей атомів та молекул, внаслідок чого після первинного акту поглинання світла можуть ефективно протікати хімічні реакції, які були неможливими або несуттєвими за відсутності дії світла. Під таке визначення підходять процеси збудження атомів і молекул, тобто, фотофізичні процеси, внаслідок протікання яких змінюється їх реакційна здатність, процеси фотоіонізації, фотодисоціації молекул, фотоперегрупування хімічних зв'язків в молекулах та молекулярних асоціатах, міжмолекулярного фотопереносу електронів, асоціації молекул і атомів тощо. Розуміння таких процесів передбачає знання методів розрахунку енергетичної структури атомів та молекул, електронної структури атомних (АО) і молекулярних (МО) орбіталей, моделювання фотохімічних процесів та розрахунку їх кінетики. Володіння навиками експериментатора та теоретичними знаннями дозволить розробляти методики нових експериментів, одержувати потрібні результати, опрацьовувати та інтерпретувати їх. І, нарешті, весь багаж навичок дозволить ставити нові наукові проблеми і ефективно вирішувати їх. Тому автор вважає, що запропонований фізикам-оптикам спецкурс буде корисним для становлення їх як спеціалістів високого класу не лише в розділі оптики, а і всієї фізики.

Оскільки ця книга готується як навчальний посібник, автор вважав за можливе запозичити досвід викладання окремих курсів фізики, розроблений іншими авторами при читанні лекцій. У зв'язку з цим до цієї книги включені окремі матеріали чи їх фрагменти з підручників та монографій:

- [1]. В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978, 383 с.
- [2]. Ф. Банкер. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир. 1981, 451 с.
- [3]. В.А. Барачевский, Г.И. Лашков, В.А. Цехомский. Фотохромизм и его применение. М.:Химия.1977,279 с.
- [4]. Дж. Барлтроп., Дж. Койл. Высоковозбужденные состояния в органической химии. М.: Мир.1978, 446 с.
- [5]. Г.О. Беккер, Х. Бётхер, Ф. Дитц и др. Введение в фотохимию органических соединений./ ред. Г.О. Беккер. Л.: Химия.1976, 379 с.
- [6]. И.В. Березин, А.В. Ванников, А.Л. Картужанский и др. Несеребряные фотографические процессы./ ред. А.Л. Картужанский - Л.: Химия. 1984, 375 с.
- [7]. Д.И. Блохинцев. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976. 664 с.
- [8]. А.В. Ванников, А.Д. Гришина. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984, 261 с.
- [9]. Р. Заградник, Р. Полак. Основы квантовой химии. М.: Мир. 1979, 504 с.
- [10]. Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. М.: Мир, 1968, 671 с.
- [11]. А.В. Кондратенко, Л.Н. Мазалов, И.А. Тополь. Высоковозбужденные состояния молекул. Новосибир.: Наука.1982, 177 с.
- [12]. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972, 448.
- [13]. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1982, 246 с.
- [14]. Г. Пиментел, Р. Спратли. Как квантовая химия объясняет химическую связь. М.: Мир.1973, 331 с.
- [15]. А. Салем. Электроны в химических реакциях. М.: Мир. 1985, 285 с.
- [16]. Дж. Слэтер. Электронная структура молекул. М.: Мир. 1965, 587 с.
- [17]. А.Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, 616 с.
- [18]. Н. Турро. Молекулярная фотохимия. М.: Мир,1967, 328 с.
- [19]. С. Уилсон. Электронные корреляции в молекулах. М.: Мир. 1987, 304 с.
- [20]. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. Квантовая органическая химия. М.: Мир. 1967, 379 с.
- [21]. К.Б. Яцимирский, В.К. Яцимирский. Химическая связь. К.: Вища школа. 1975, 303 с.

Разом з тим автор широко використовував результати, опубліковані різними авторами в наукових журналах та збірниках. Для ряду випадків, які автор вважав принциповими, на ці публікації даються посилання в примітках.

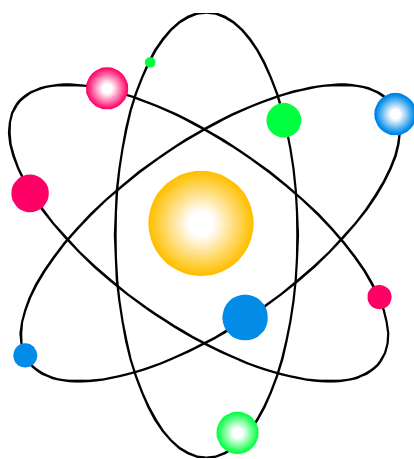


ФОТОХІМІЧНА ДІЯ СВІТЛА

Частина 1.



Електронна структура молекул і комплексів



Розділ 1. ВСТУП

Фотохімічна дія світла є основою життя і життєдіяльності на Землі. На протязі сотень мільйонів років дія сонячного світла зумовлювала можливість життя рослинного світу, що в решті решт створило необхідні і достатні умови для життя тварин. Земля неперервно одержує від Сонця велику кількість променевої енергії - близько 400 кДж/см^2 за добу. Отже, енергія сонячного світла до цього часу є носієм життя на Землі.

1.1. Періоди розвитку науки про фотохімічну дію світла.

Початок вивчення і застосування фотохімічної дії світла був результатом випадкових спроб цілеспрямованого впливу на хімічну реакцію синтезу нових речовин, яка з невідомих для дослідників причин не йшла або ж йшла не в тому напрямку, який замислив собі хімік. При цьому причина впливу світла залишалася для дослідників незрозумілою до появи квантових уявлень про природу світла та про енергетичну структуру атомів і молекул.

До числа перших успіхів у вивченні та використанні фотохімічних процесів можна віднести винахід фотографічних процесів в 30-х роках XIX століття зусиллями багатьох вчених (Араго, Дагер та інші). В препаративній хімії перший помітний період розвитку фотохімії припадає приблизно на 1850-1920 роки, коли були відкриті численні і цікаві фотохімічні реакції при відсутності загальної теорії та практики використання цих реакцій. На жаль реакційні суміші були надзвичайно складними, тому навіть сьогодні неможливо дати інтерпретацію результатів ранніх праць з фотохімії. Цьому заважає і той факт, що дослідники в ті часи не слідували за наявністю домішок в реакційних сумішах і тому не могли оцінити їх ролі в ініціюванні фотохімічних процесів. Отже, кожного разу, коли виникає потреба у використанні відомих з XIX століття фотохімічних процесів, доводиться проводити контрольні досліди і вивчати можливі побічні фотохімічні процеси.

На початку XX століття з'явилася квантова теорія світла, а в 20-і роки квантова теорія атомів та молекул, що спричинило другий період розвитку фотохімії (1920-1950-і роки). В цей період фотохімічна дія світла була сферою діяльності переважно фізико-хіміків. Спеціалісти ж з оптики зверталися до фотохімії переважно в плані запису оптичної інформації (фотографії).

Наприкінці другого періоду розвитку фотохімії з'явилися нові спектроскопічні та аналітичні методи дослідження. Одночасно набула розвитку теорія електронно-збуджених станів атомів і молекул, що дало змогу контролювати фотохімічні процеси і інтерпретувати результати експериментів на основі надійної ідентифікації продуктів фотореакції. При цьому надійність забезпечується глибоким розумінням природи збуджених станів та можливістю розрахунку властивостей гіпотетичних продуктів реакції.

В третьому періоді (друга половина XX століття) розвитку фотохімії арсенал методів дослідження фотохімічної дії світла збагатився внаслідок усвідомлення можливості досягнути селективності в процесах ініціювання фотохімічних реакцій, що є наслідком вибіркового поглинання світла речовиною. Ця вибіркковість дозволяє вводити світлову енергію в розчинені молекули певної природи чи в окремі хімічні зв'язки. При цьому в ідеальному випадку вся гама розчинених молекул, крім вибраної, не бере участь в поглинанні світла. В реальному випадку одночасно поглинають світло всі присутні в розчині речовини. Проте, переважне поглинання повинно належати одній речовині. В цьому випадку одним експериментом можна обмежитися лише в тому випадку, коли точно відома природа речовини фотоініціатора. Інакше доводиться

досліджувати спектральну залежність швидкості протікання фотохімічних реакцій. Як правило, така залежність корелює зі спектром поглинання певної речовини.

Велике значення для зростання інтересу до фотохімічної дії світла мала розробка методів імпульсного фотолізу (спочатку з використанням імпульсних ламп чи іскрових джерел світла, а потім імпульсних лазерів), що дозволяло вивчати проміжні продукти фотохімічних перетворень безпосередньо в процесі спостереження за спектроскопічними змінами, які відбуваються в розчині після дії імпульсу світла. Важливим для вивчення фотохімічних процесів виявився новий метод, в основі якого лежить явище міжмолекулярного переносу енергії електронного збудження. Отже, фотохімічна дія світла, як предмет фізики взагалі і оптики зокрема, розвивається бурхливими темпами. Вже сьогодні це потужний інструмент для вивчення багатьох важливих проблем. Немає сумніву, що він і надалі буде бурхливо розвиватися, оскільки його перспективи не обмежені.

1.2. Фотофізичні та фотохімічні процеси.

Первинний фотофізичний процес, який відповідає поглинанню кванта світла молекулою, спричинює активацію цієї молекули, внаслідок чого відбувається ряд вторинних фізичних та хімічних процесів. До фотофізичних процесів відносять процеси поглинання світла молекулою і релаксацію збудженої молекули в основний стан. Остання може протікати з участю випромінювальних і безвипромінювальних процесів. Фотохімічні процеси поділяються на первинні і вторинні. До первинних належать процеси, в яких безпосередню участь беруть електронно-збуджені стани молекули. Після первинних процесів ідуть вторинні (їх ще називають темновими або термічними), які включають реакції між різними проміжними речовинами, утвореними внаслідок протікання первинних процесів, або між проміжними та початковими речовинами. На відміну від термічної активації хімічних процесів фотохімічна активація є селективною, оскільки можна перевести в електронно-збуджений стан лише молекули однієї природи, не зачіпаючи інших молекул, що містяться в розчині чи досліджуваному об'ємі. Якщо необхідно працювати з рідкими розчинами, вибирають розчинники, прозорі в тій спектральній області, де поглинають розчинені молекули і де відбувається цілеспрямоване опромінювання розчину. Якщо проводиться вивчення газової суміші, підбирають гази таким чином, щоб в заданій області спектру поглинання світла відбувалося лише молекулами однієї природи. Така селективність фотохімічної реакції зумовлена основним законом фотохімії, який твердить, що **фотохімічні зміни відбуваються лише завдяки дії світла, поглинутого системою** (Гротгус, 1818, Дрепер, 1843).

Крім наведеного закону існує і ряд інших законів фотохімії¹:

2. Кожен поглинутий квант світла в первинному фотофізичному процесі здатний активувати лише одну молекулу (Ейнштейн, 1912).

3. При поглинанні кванта світла збуджена молекула може з певною ймовірністю виявитися в нижньому збудженому синглетному (S_1) чи триплетному (T_1) станах.

4. В переважній більшості фотохімічних процесів, які протікають в розчинах органічних молекул, беруть участь лише збуджені в S_1 чи T_1 стан молекули (Теренін, Каша).

Енергія електрона, який лежить на верхньому зайнятому рівні атома чи молекули відповідає енергії (іноді її називають потенціалом I) іонізації E_I . Зрозуміло,

¹ Критерієм закону є безумовного його виконання. Якщо ж така вимога відсутня, то можна говорити лише про певні правила чи закономірності. З формулювання законів фотохімії випливає, що вони не відповідають критеріям і тому можуть виступати лише правилами.

що величина енергії іонізації збудженої молекули буде зменшена на величину енергії збудження ($E_I^* = E_I - h\nu$). Зменшення енергії іонізації молекули при її збудженні є основною причиною фотохімічних процесів, які вимагають переносу електрона з однієї молекули на іншу, оскільки такий перенос вимагає того, щоб перша молекула віддала свій електрон (іонізацію першої молекули), а друга прийняла його на себе (відновлення другої молекули). Якщо за відсутності збудження молекули такий перенос електрона вимагає витрати енергії $\Delta E = E_I - E_A$ (E_A - енергія, що виділяється при приєднанні електрона до нейтральної молекули, тобто, енергія спорідненості молекули до електрона), то при наявності збудження $\Delta E^* = E_I^* - E_A = E_I - h\nu - E_A = \Delta E - h\nu$. Зменшення енергетичних витрат приведе до суттєвого прискорення відповідної реакції.

1.3. Одиниці енергії.

Відомо, що при поглинанні світла атомами чи молекулами відбувається квантовий перехід електрона із певного заселеного електронами енергетичного стану E_1 на вільний енергетичний стан E_2 . При цьому поглинається квант світла, енергія ($h\nu$) якого визначається як різниця між енергіями двох названих станів²:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.1)$$

В практиці фізичного експерименту з метою зручності користуються різними шкалами одиниць енергії. Якщо використати розмірність частоти ν в обернених секундах (с^{-1}), то в оптичному діапазоні (400-700 нм) частоти квантів лежатимуть в межах $(7,5 \div 4,3) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Враховуючи те, що величина сталої Планка $h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$, для величин енергії квантів в зазначених межах одержимо $h\nu = (4,97 \div 2,85) \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Зрозуміло, що з такими величинами працювати незручно, тому, замість того, щоб визначати енергію одного кванта світла, вирішили використовувати енергію такого числа квантів світла, яке дорівнювало б числу Авогадро ($N_A = 6,0220943 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$). В цьому випадку для видимої області спектру одержимо $E = N_A h\nu = 299,3 \div 171,6 \text{ кДж/моль}$, тобто маємо величини, з якими вже зручно працювати.

Часто енергію квантів світла вимірюють в електрон-вольтах. Пам'ятаючи, що енергію 1 еВ може придбати електрон в електричному полі з різницею потенціалів 1 В, знаходимо: $1 \text{ еВ} = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1 \text{ В} = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

Повертаючись до енергії квантів світла в оптичному діапазоні, знаходимо $h\nu = 3,10 \div 1,78 \text{ еВ}$. Оскільки оптичний діапазон досить широкий, на практиці доводиться використовувати не лише електрон-вольти, а і міліелектрон-вольти (меВ). Ця шкала енергій широко використовується фізиками, наприклад, в оптиці твердого тіла.

Доцільно згадати ще про дві одиниці вимірювання енергії квантів світла - кілокалорії на моль квантів світла (ккал/моль) та обернені сантиметри (см^{-1}). Для одержання першої одиниці достатньо згадати, що 1 кал = 4,1840 Дж, тобто для оптичного діапазону енергії квантів лежатимуть в межах $71,5 \div 41 \text{ ккал/моль}$. Для переходу до обернених сантиметрів необхідно визначити довжину хвилі світла ($\lambda = c/\nu$, де c - швидкість світла) в сантиметрах і знайти $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Величина $\tilde{\nu}$ називається хвильовим числом і є енергетичною величиною в особливо вибраній шкалі енергій. Вказаному діапазону довжин хвиль буде відповідати діапазон хвильових чисел $25000 \div 14285 \text{ см}^{-1}$.

Аналогічно шкалі хвильових чисел можна вибрати шкалу енергій в Кельвінах, тобто замість запису $E = k_B T$ ($k_B = 1,38067 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ - константа Больцмана) пишуть $E = T$, але в оптиці така шкала не використовується.

² Рівняння (1.1) було відоме завдяки інтерпретації спектру випромінювання атома водню, що дозволило Н.Бору використати його як один з постулатів при розробці теорії атома водню.

Із історії квантової механіки відомо, що формула для енергії квантового переходу електрона в атомі водню вперше виведена на основі експериментальних даних. Рідберг записав її у вигляді:

$$h\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{l^2} \right), \quad (1.2)$$

де n і l - номери термів в атомі водню. Зрозуміло, що квантовий перехід з терма, для якого $n = 1$, на терм з $l \rightarrow \infty$ відповідає потенціалу іонізації атома або енергії залягання стану з $n = 1$. Згідно з формулою (1.2) величина цієї енергії дорівнює R . Квантова механіка показала, що $R = mZ^2e^4/2\hbar^2 = Z^2e^2/2a_0$, де m - маса електрона, Ze - заряд ядра, $a_0 = \hbar^2/me^2$ - радіус Бора. В цьому виразі для R не врахований факт скінченності маси ядра, тому ця константа ще називається R_∞ (правильний вираз для R має вигляд:

$$R = \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2(1+m/M)}, \quad (1.3)$$

де M - маса ядра). Числове значення $R_\infty = 109737,31534 \text{ см}^{-1} = 13,6056981 \text{ еВ} = 3,2898419499 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$.

Таблиця 1. Величини перевідних коефіцієнтів між різними шкалами енергій.

	еВ	кДж/моль	ккал/моль	см ⁻¹	К	10 ¹² Гц
1 еВ	1	96,48531	23,0605	8065,541	11604,45	241,7988
1 кДж/моль	0,010364	1	0,239005	83,59346	120,2717	2,5060028
1 ккал/моль	0,043364	4,1840	1	349,756	503,218	10,485116
10 ⁴ см ⁻¹	1,239853	119,6	28,59	10 ⁴	14387,7	299,79497
10 ⁵ К	8,61700	831,45	198,7	69504	10 ⁵	2083,58
10 ¹⁴ Гц	0,413567	39,903	9,53706	3335,64	4799,3	100

В таблиці 1.1 наведені перевідні коефіцієнти між різними одиницями енергій, які ми будемо використовувати в подальшому.

Теоретики, які працюють в області квантової теорії, для спрощення математичних викладок ввели дві нові одиниці енергії. В першому випадку переходять до системи, в якій можна вважати $R_\infty = 1$. Таку одиницю енергії назвали рідбергом. Енергія іонізації водневоподібних іонів в новій системі буде $E = Z^2$.

В іншому випадку вибрали атомну систему одиниць, в якій домовилися величину заряду вимірювати в кількостях заряду електрона, тобто вважається, що заряд електрона дорівнює 1 атомній одиниці заряду (1 а.о.з.), а відстань в кількостях радіусів Бора (тоді в атомних одиницях відстані $a_0 = 1$ а.о.в.). В такому випадку енергія рівня з

номером n буде $E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$ а.о.е. (атомних одиниць енергії). Для енергії іонізації

водневоподібного атома будемо мати $I = E_1 = Z^2/2$ а.о.е. Порівняння двох останніх одиниць енергії показує, що 1 рідберг = 1/2 а.о.е., або 1 а.о.е. = 2 рідберг.

1.4. Процеси релаксації збудження молекули.

Збудження молекул відбувається за рахунок поглинання світла, яке описується законом Бугера – Ламберта - Бера³:

$$dI(x) = -\varepsilon[S_0] \cdot I(x) dx, \quad (1.4)$$

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon[S_0]x), \quad (1.5)$$

де ε - коефіцієнт екстинкції (виступає як аналог поперечного перерізу молекули для взаємодії з квантом світла і має розмірність площі), $[S_0]$ - концентрація молекул в S_0 - стані, I_0 - інтенсивність світла, яке падає на одиницю поверхні досліджуваної речовини (в квантах/см²с), $\varepsilon[S_0] \cdot I(x)$ - кількість квантів світла, яка поглинається в одиниці об'єму за одну секунду на відстані x від поверхні. У випадку, коли поглинання речовини слабе ($\varepsilon[S_0]x \ll 1$), формула для кількості поглинутих квантів світла записується у вигляді $\varepsilon[S_0] \cdot I_0$.

Оскільки збуджений стан молекули є метастабільним, енергія збудження має здатність релаксувати до нижчого енергетичного стану, яким може бути енергетичний стан **а)** іншої мультиплетності молекули (наприклад, релаксація зі збудженого синглетного в триплетний стан), **б)** незбудженої молекули, **в)** продуктів хімічного перетворення. Всі процеси релаксації описуються відповідними величинами констант швидкості квантових переходів, зазначених на рис.1.1.

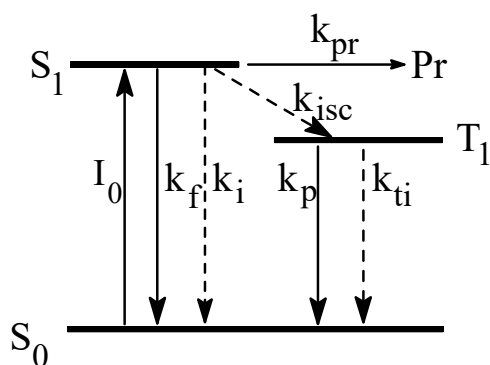


Рис.1.1. Енергетична діаграма молекули і процеси релаксації збудження в ній.

На цьому рисунку k_i та k_f - константи швидкості безвипромінювального та випромінювального $S_1 \rightarrow S_0$ - квантових переходів, k_{ti} та k_p - константи швидкості безвипромінювального та випромінювального $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу, k_{isc} та k_{pr} - константи швидкості $S_1 \rightarrow T_1$ - переходу (isc - intersystem crossing, interconversion - інтерконверсія, міжсистемний перенос енергії) та утворення продуктів реакції (Pr), відповідно. Тут врахована можливість утворення продуктів лише з S_1 -стану, хоч така реакція можлива і з T_1 -стану.

Для подальшого розгляду процесів, що відбуваються після збудження молекули в S_1 -стан, складають диференціальні рівняння, які враховували б всі можливі процеси, до яких залучений певний енергетичний стан. Диференціальні рівняння визначають швидкість зміни концентрації молекул в даному стані. Наприклад, для S_1 -стану одержимо:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = \varepsilon[S_0]I_0 - (k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr}) \cdot [S_1] \quad (1.6)$$

В рівнянні (1.6) перший член справа описує швидкість збільшення концентрації молекул в збудженому стані, а другий - релаксацію збудження. Тут $[S_1]$ - концентрація

³ Закон Бугера-Ламберта: $I = I_0 e^{-\mu d}$, де μ - коефіцієнт поглинання, d - товщина зразка (розчину). Закон Бера: $\mu = \varepsilon C$, де C - концентрація молекул.

молекул в S_1 - стані. Отже, розмірність рівняння (1.6) справа і зліва однакова, тобто $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

В літературі для хіміків застосовується інша розмірність концентрацій і констант швидкості реакції, а саме, концентрація визначається як кількість молів в одному літрі речовини (моль/л). Якщо врахувати, що в 1 молі є $N_A = 6,0220943 \cdot 10^{20}$ молекул, а 1 літр містить 10^3 см^3 , то одержимо співвідношення: 1 моль/л = $6,0220943 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Інтенсивність світла теж вимірюють в кількості молів квантів (1 моль квантів ще називають 1 ейнштейном): $[I_0] = \text{моль} \cdot \text{см} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 6,022 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Звідси випливає, що і коефіцієнт екстинкції буде вимірюватися у відповідних одиницях: $[\varepsilon] = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,166 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

Якщо в початковий момент ($t = 0$) збуджені молекули відсутні, тоді їх концентрація з часом буде зростати згідно з формулою:

$$[S_1] = \frac{\varepsilon[S_0]I_0}{(k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr})} \{1 - \exp[-(k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr})t]\}, \quad (1.7)$$

причому величина $\tau = 1/(k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr})$ є характеристичним часом наростання концентрації збуджених в S_1 - стан молекул. З часом величина концентрації $[S_1]$ стабілізується (квазістаціонарний стан системи) і буде дорівнювати

$$[S_1]_0 = \varepsilon[S_0] \cdot I_0 / (k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr}) \quad (1.8)$$

Якщо тепер вимкнути світло, то концентрація $[S_1]$ буде експоненціально спадати:

$$[S_1] = [S_1]_0 \exp[-(k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr})t], \quad (1.9)$$

причому характеристичний час спадання $[S_1]$ той же, що і для наростання. Якби був єдиний канал релаксації збудженого стану - випромінювальний, тоді для характеристичного часу одержимо $\tau^0 = 1/k_f$. Цей час ще називають натуральним (природним) часом життя молекули в нижньому збудженому синглетному стані.

В рівнянні (1.6) єдиний канал випромінювальної релаксації збудженого стану описується константою k_f . Швидкість зміни концентрації збуджених молекул за рахунок цього каналу відповідає інтенсивності флуоресценції:

$$I_f = k_f[S_1] = [S_1]/\tau^0 \quad (1.10)$$

Видно, що інтенсивність флуоресценції визначається як кількість квантів, що випромінюються з 1 см^3 речовини за 1 секунду. Якщо для стаціонарного стану концентрація $[S_1]$ визначається за формулою (1.8), тоді

$$I_f^0 = \varepsilon[S_0] \cdot I_0 k_f / (k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr}) \quad (1.11)$$

1.5. Квантові виходи фотохімічних та фотофізичних процесів.

Оскільки існує ряд каналів релаксації енергії збудження, можна ввести квантові виходи конкретних процесів, які визначаються як співвідношення числа здійснених процесів до числа поглинутих системою квантів. Число здійснених випромінювальних процесів за одиницю часу дорівнює $k_f[S_1]$, а число поглинутих квантів $\varepsilon[S_0] \cdot I_0$. Отже, квантовий вихід флуоресценції

$$\Phi_f = k_f[S_1] / \varepsilon[S_0] \cdot I_0 = k_f / (k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr}) \quad (1.12)$$

Звідси видно, що квантовий вихід процесу визначається як співвідношення константи швидкості даного процесу до суми констант швидкостей всіх процесів релаксації збудженого стану.

Квантовий вихід фосфоресценції (випромінювального $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу) згідно з наведеним правилом буде визначатися за формулою:

$$\Phi_p = \left(\frac{k_{isc}}{k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr}} \right) \left(\frac{k_p}{k_p + k_{ti}} \right) \quad (1.13)$$

В формулі (1.13) член в перших дужках справа визначає квантовий вихід переходу молекули з S_1 - стану в T_1 , а член в других дужках - квантовий вихід випромінювального $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу. Отже, результуючий квантовий вихід є добутком квантових виходів двох послідовних процесів.

Квантовий вихід фотохімічного утворення продукту із синглетного S_1 - стану визначиться за формулою:

$$\Phi_{pr} = k_{pr} / (k_f + k_i + k_{isc} + k_{pr}) \quad (1.14)$$

1.6. Експериментальні дослідження фотохімічних процесів.

В результаті протікання фотохімічної реакції початкова сполука А перетворюється в іншу сполуку В. В загальному випадку реакцію можна записати у вигляді:



При цьому кінетика утворення продукту В буде описуватись рівнянням:

$$\frac{d[B]}{dt} = \Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda [A] I_0, \quad (1.16)$$

при додатковій умові:

$$[A] + [B] = [A]_0, \quad (1.17)$$

де $[A]_0$ – початкова концентрація, ε_A^λ - коефіцієнт екстинкції сполуки А на довжині хвилі монохроматичного опромінювання розчину. Формула (1.16) записана для випадку малої оптичної густини розчину, при якій $e^{-\varepsilon_A^\lambda [A]x} \approx 1..$

Розв'язком рівняння (1.16) буде

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 e^{-\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t} \\ [B] &= [A]_0 \left(1 - e^{-\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t} \right) \end{aligned} \quad (1.18)$$

При цьому оптична густина розчину буде змінюватись з часом згідно з виразом:

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon_A [A]d + \varepsilon_B [B]d = \varepsilon_A [A]_0 d e^{-\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t} + \varepsilon_B [A]_0 d \left(1 - e^{-\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t} \right) = \\ &= \varepsilon_B [A]_0 d + (\varepsilon_A - \varepsilon_B) [A]_0 d e^{-\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Тут d – товщина кювети з розчином, ε_A та ε_B – коефіцієнти екстинкції сполук А і В на довжині хвилі вимірювання оптичної густини, яка може відрізнитись від довжини хвилі монохроматичного збуджуючого світла.

Як впливає з формули (1.19), при $t = 0$ оптична густина $D = \varepsilon_A [A]_0 d = D_0$, а при $t \rightarrow \infty$ $D = \varepsilon_B [A]_0 d$, що відповідає спектру поглинання продукту В.

Наведемо для прикладу спектри поглинання розчинів сполуки А і сполуки В (рис.1.2 та 1.3). В цьому випадку енергія кванта збуджуючого світла не повинна перевищувати 2,2 еВ (якщо фотохімічні властивості і спектри поглинання досліджуються з використанням однієї і тієї ж кювети). Для використання довільної енергії кванта монохроматичного світла необхідно зменшити оптичну густину розчину

в тому ж спектральному інтервалі, що можна досягти пониженням концентрації чи зменшенням товщини кювети, яку використовують для опромінювання.

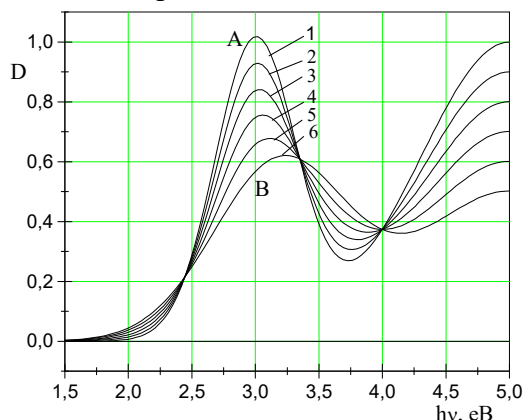
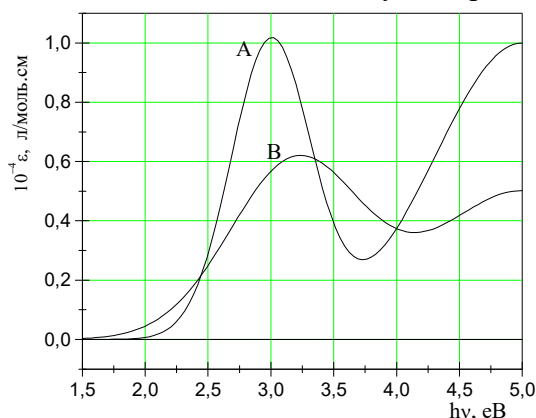


Рис. 1.2. Спектри поглинання (залежність коефіцієнта екстинкції від енергії кванта світла) сполук А і В.

Рис. 1.3. Спектри поглинання сполук А і В в процесі фотоперетворення: 1- поглинання сполуки А, 2- фотоперетворення на 20%, 3- на 40%, 4 – на 60%, 5 – на 80%, 6 - поглинання сполуки В.

Аналізуючи формулу (1.19), легко помітити, що від часу залежить член, який містить різницю $(\varepsilon_A - \varepsilon_B)$. Якщо $(\varepsilon_A - \varepsilon_B) > 0$ (наприклад, при $h\nu = 3$ eВ), тоді оптична густина понижується з часом. В іншому випадку (наприклад, при $h\nu = 3,7$ eВ) оптична густина буде з часом рости (рис.1.3).

Для обробки експериментально отриманих даних, зображених на рис.1.3, необхідно залежність (1.19) подати у вигляді

$$D - \varepsilon_B [A]_0 d = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) [A]_0 d e^{-\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t} \quad \text{при } (\varepsilon_A - \varepsilon_B) > 0, \quad (1.20)$$

або

$$\varepsilon_B [A]_0 d - D = (\varepsilon_B - \varepsilon_A) [A]_0 d e^{-\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t} \quad \text{при } (\varepsilon_B - \varepsilon_A) > 0.$$

В той же час при $(\varepsilon_A - \varepsilon_B) = 0$ оптична густина розчину не буде змінюватись з часом. Точки в спектрі поглинання, яким відповідає незмінна оптична густина, називаються *ізобестичними*, тобто такими, що відповідають постійній оптичній густині при протіканні реакції $A \rightarrow B$. Наявність ізобестичних точок свідчить, що існує єдина реакція фотоперетворення: $A \rightarrow B$. Якщо виявиться, що така точка не зберігається при опромінюванні розчину, це буде свідчити, що існують додаткові фотохімічні реакції, які потрібно вивчати.

Після логарифмування лівої і правої частини будемо мати

$$\ln|D - D_\infty| = \ln|(D_0 - D_\infty)| - \Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t = C_0 - t/\tau, \quad (1.21)$$

де $C_0 = \ln|(D_0 - D_\infty)|$, $D_0 = \varepsilon_A [A]_0 d$, $D_\infty = \varepsilon_B [A]_0 d$, а $\tau = 1/\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0$ – характеристичний час фотохімічного перетворення А в В. Зображуючи експериментальні дані у вигляді графіка залежності $\ln|(D_0 - D_\infty)|$ від t і екстраполюючи цю залежність прямою лінією, знаходимо величину τ . Знаючи величини τ , ε та I_0 , знайдемо величину квантового виходу фотохімічного процесу Φ_{pr} .

Для дослідження фотохімічних процесів можна використовувати і розчини з довільною концентрацією фотоактивної сполуки А. Проте, в такому випадку в рівняння (1.16) необхідно ввести реальний розподіл інтенсивності по товщині кювети і проінтегрувати рівняння по товщині, щоб працювати з оптичними густинами. Для кінетики зміни оптичної густини одержимо:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\Phi_{pr} \varepsilon_A I_0 (D_\infty - D)}{D_0} (1 - e^{-D^\lambda}) \quad (1.22)$$

Легко показати, що в цьому випадку величина $\tau = \left. \frac{dD/dt}{D_0 - D_\infty} \right|_{t \rightarrow 0}$ визначиться за формулою

$$\tau^{-1} = \frac{\Phi_{pr} \varepsilon_A I_0}{D_0} (1 - e^{-D_0^\lambda}), \quad (1.23)$$

в якій всі величини (ε_A і D_0 на довжині хвилі вимірювання, а D_0^λ на довжині хвилі опромінювання), крім Φ_{pr} , відомі. Легко бачити, що при малих величинах D_0^λ формула (1.23) переходить в $\tau^{-1} = \Phi_{pr} \varepsilon_A I_0$.

Досліджуючи кінетику фотохімічних реакцій з використанням люмінесцентної методики, необхідно в формулі (1.11) врахувати залежність концентрації сполуки А в розчині від часу опромінювання, виражену формулою (1.18). В цьому випадку

$$I_f^0 = \varepsilon_A^\lambda [S_0] \cdot I_0 \Phi_f = \varepsilon_A^\lambda \Phi_f [A]_0 I_0 e^{-\Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t} \quad (1.24)$$

Логарифмуючи цей вираз, знаходимо

$$\ln I_f^0 = \ln(\varepsilon_A^\lambda \Phi_f [A]_0 I_0) - \Phi_{pr} \varepsilon_A^\lambda I_0 t, \quad (1.25)$$

звідки із графічної залежності $\ln I_f^0$ від t знаходимо ті ж величини τ і Φ_{pr} , що і зі зміни оптичної густини.

Задачі на повторення.

1. Визначити квантовий вихід фотохімічного процесу, який здійснювався б не з синглетного, а з триплетного T_1 - стану з константою швидкості реакції k_{tr} .
2. Визначити інтенсивність фосфоресценції для випадку а) зображеному на рис.1.1, б) коли фотохімічний процес здійснюється не з синглетного, а з триплетного стану, в) коли фотохімічний процес здійснюється одночасно з синглетного і триплетного станів.
3. Знайти кінетику збільшення інтенсивності фосфоресценції при вмиканні світла та погасання фосфоресценції при вимиканні світла. Вивести формулу для обчислення квантового виходу фосфоресценції.

Розділ 2. АТОМНІ ХВИЛЬОВІ ФУНКЦІЇ.

Однією з найважливіших задач квантової механіки є задача про властивості атомів і зокрема атома водню. В даному розділі ми познайомимося з результатами квантово-механічного розрахунку просторового розподілу густини електрона в атомі. В подальшому ми використаємо ці дані для проведення наближених розрахунків хвильових функцій електронів в молекулах.

2.1. Аналіз радіальної складової хвильової функції атома водню, s-, p- і d- стани.

Квантова механіка постулює, що задача атома водню та водневоподібних атомів розв'язується за допомогою рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}\psi = (\hat{T} + \hat{U})\psi = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E\psi, \quad (2.1)$$

де Z - заряд ядра, записаний у вигляді числа, кратного заряду протона (відповідає порядковому номеру елемента, якщо розглядається задача з одним електроном в полі атомного ядра), m - маса електрона. Оскільки ядро має скінченну масу M_j , правильно було б писати замість m приведену масу $\mu = mM_j/(m+M_j)$. Але часто при розгляді цього класу задач нехтують відмінністю між m та μ .

Оскільки атом сферично симетричний, розв'язок шукають в сферичних координатах. Виявилось, що хвильову функцію ψ можна шукати у вигляді добутку трьох функцій $R(r)$, $Y(\theta)$ та $\Phi(\varphi)$, кожна з яких залежить лише від однієї координати.

Функція $\Phi(\varphi)$ є розв'язком рівняння:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l\Phi = 0 \quad (2.2)$$

Насправді одержуються два комплексно спряжені розв'язки:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im_l\varphi} \quad (2.3)$$

Циклічність властивостей функції $\Phi(\varphi)$, тобто $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi+2\pi)$, вимагає, щоб $e^{\pm i2m_l\pi} = 1$. Це можливо лише у випадку, коли $m = m_l$ - ціле число, тобто $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Функція $Y(\theta)$ є розв'язком рівняння (M - момент кількості руху):

$$\frac{d^2Y}{d\theta^2} + ctg\theta \frac{dY}{d\theta} + \left(\frac{M^2}{\hbar^2} - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} \right) Y = 0 \quad (2.4)$$

Функція $Y(\theta)$ пропорціональна приєднаному поліному Лежандра і записується у вигляді $Y(\theta) = B P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$, тобто аргументом функції є $\cos\theta$. Коефіцієнт B є нормувальною константою. Приєднаний поліном Лежандра знаходять шляхом m_l -кратного диференціювання полінома Лежандра $P_l(\cos\theta)$ ⁴:

$$P_l^{|m_l|}(\cos\theta) = \sin^{|m_l|}\theta \frac{d^{|m_l|}}{d(\cos\theta)^{|m_l|}} P_l(\cos\theta) \quad (2.5)$$

Параметр l в поліномі Лежандра визначає цілі степені аргументу, тобто $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ Наприклад:

⁴ Довільний поліном Лежандра можна знайти за формулою: $P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} ((x^2 - 1)^n)$.

$$P_0(\cos\theta) = 1, P_1(\cos\theta) = \cos\theta, P_2(\cos\theta) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2},$$

$$P_3(\cos\theta) = \frac{5\cos^3\theta - 3\cos\theta}{2}. \quad (2.6)$$

З рівняння (2.5) випливає, що $m_l \leq l$, оскільки при диференціюванні поліному $P_l(\cos\theta)$ більше, ніж l раз, результат буде рівним нулеві.

Введена в рівнянні (2.4) константа $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Лише за такої умови хвильова функція буде мати скінченне значення.

І, нарешті, рівняння для $R(r)$ має вигляд:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + R \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} = 0 \quad (2.7)$$

Розв'язок цього рівняння знаходять у вигляді:

$$R_{nl}(r) = D e^{-\alpha r/n} f_{nl}(\alpha r/n), \quad (2.8)$$

де D - нормувальний множник, f - многочлен, в якому аргументом виступає $\alpha r/n$, де n - головне квантове число, $\alpha = mZe^2/\hbar^2$. З усіх можливих розв'язків рівняння (2.8) вибирають лише ті, які роблять функцію R (а отже і ψ) обмеженою у всіх точках простору. Цій умові задовольняють лише многочлени Лаггера. Якщо R записати як функцію аргументу $\xi = 2mZe^2 r/n\hbar^2$, то одержимо:

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l \frac{d^{2l+1}}{d\xi^{2l+1}} L_{n+l}(\xi), \quad (2.9)$$

де $L_k(\xi) = e^\xi \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k)$ - поліном Лаггера.

Нормувальний множник визначається на основі умови нормування:

$$\int_0^\infty |R_{nl}|^2 r^2 dr = 1. \quad (2.10)$$

З умови скінченності розв'язку для функції R - знаходять вираз для енергії електрона:

$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (2.11)$$

З останньої формули випливає, що головне квантове число визначає рівні дозволених енергій для електрона в атомі. Основному стану електрона в атомі відповідає рівень з $n = 1$. Ця енергія відповідає енергії (потенціалу) іонізації атома. Для атома водню вона дорівнює 13,6 еВ, а для іона He^+ - 54,4 еВ, тобто в 4 ($Z^2 = 4$) рази більша. У випадку атома водню радіус орбіти електрона навколо ядра (борівський радіус) визначається за формулою $a_0 = \hbar^2 / me^2$ (при $Z > 1$ $a_0^Z = a_0 / Z = 1/\alpha$). Якщо тепер енергію електрона визначати в одиницях e^2/a_0 , тобто, в атомних одиницях, то формула (2.9) матиме вигляд:

$$E = Z^2/2n^2 \quad (2.12)$$

Величина l може бути довільною в межах від 0 до $n-1$. Якщо $l = 0$, хвильову функцію називають s - функцією, $l = 1$ - p -функцією, $l = 2$ - d -функцією, для $l \geq 3$ - в алфавітному порядку, починаючи з букви f .

З формул (2.11) і (2.12) випливає, що енергія електрона для водневоподібної системи не залежить від квантових чисел l та m_l . Тому всі енергетичні рівні, для яких квантове число n спільне, а інші квантові числа різні, будуть мати однакову енергію, тобто енергетичний стан буде **вироджений**. Оскільки кожному l відповідає $2l+1$

значень m_l , то кожному n буде відповідати $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ значень, тобто ми маємо n^2 - кратне виродження енергетичного рівня E_n .

Функція R_{nl} для різних значень квантових чисел має вигляд:

$$\begin{aligned}
 R_{1s} &= 2\alpha^{3/2} e^{-\alpha r}; & R_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha^{3/2} \left(1 - \frac{\alpha r}{2}\right) e^{-\alpha r/2}; \\
 R_{2p} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \alpha^{3/2} (\alpha r) e^{-\alpha r/2}; \\
 R_{3s} &= \frac{2}{3\sqrt{3}} \alpha^{3/2} \left(1 - \frac{2\alpha r}{3} + \frac{2}{27} (\alpha r)^2\right) e^{-\alpha r/3}; & (2.13) \\
 R_{3p} &= \frac{8}{27\sqrt{6}} \alpha^{3/2} \left(\alpha r - \frac{(\alpha r)^2}{6}\right) e^{-\alpha r/3}; \\
 R_{3d} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} \alpha^{3/2} (\alpha r)^2 e^{-\alpha r/3}.
 \end{aligned}$$

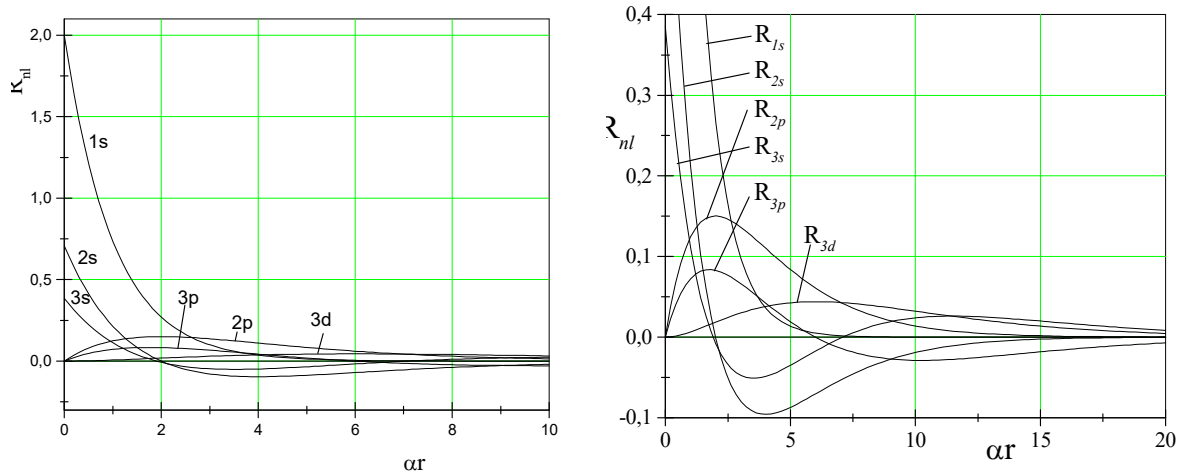


Рис. 2.1. Радіальні хвильові функції атома водню.

У випадку багатоелектронних атомів (атомів лужних елементів, катіонів лужноземельних елементів тощо) з'явиться залежність енергії терму від l , оскільки електрон по різному проникає в нижні оболонки в залежності від l , тобто в довільному полі $U(r)$ виродження знімається і лише в кулонівському полі воно є.

Магнітне квантове число m_l визначає орієнтацію атома в просторі і тому енергія атома (при відсутності зовнішніх полів) не залежить від m_l .

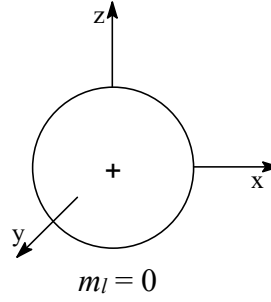
Якщо ймовірність знаходження електрона в просторі (r, θ, φ) проінтегрувати по радіусу, знайдемо кутовий розподіл:

$$w_{lm}(\theta) d\Omega = |Y_{lm}(\theta)|^2 d\Omega = N_{lm}^2 [P_l^{|m|}(\cos \theta)]^2 d\Omega \quad (2.14)$$

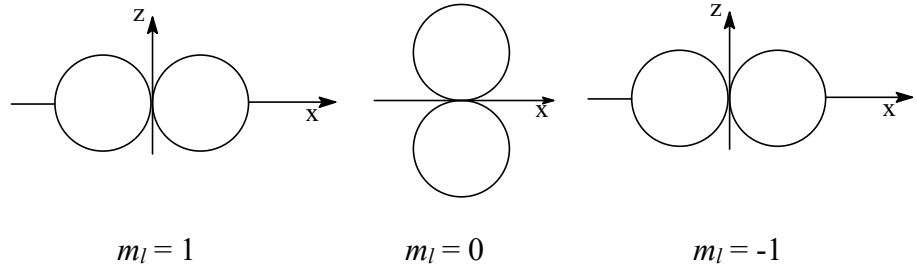
В полярній системі координат (w_{lm}) відкладається як радіус-вектор при різних кутах θ одержимо графіки $w_{lm}(\theta)$ для різних станів l і m_l (рис. 2.2).

Оскільки $w_{00}(\theta) = [P_0^0]^2 = \frac{1}{4\pi}$ не залежить від кута θ , маємо сферично симетричний розподіл.

$l = 0$
(s - електрони)



$l = 1$
(p - електрони)



$l = 2$
(d - електрони)

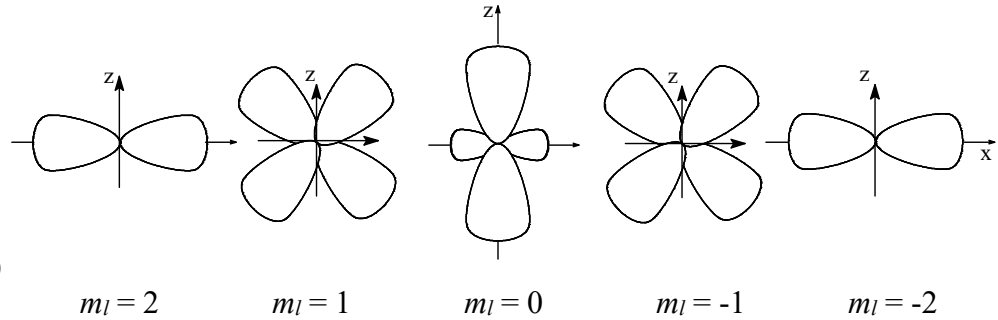


Рис.2.2. Залежність ймовірності знаходження електрона від кута θ .

Для $l = 1$ маємо:

$$w_{1,\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta; \quad w_{1,0}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta \quad (2.15)$$

Використовуючи формули (2.5) та (2.6), легко знайти аналогічні залежності і для випадку $l = 2$. Наприклад,

$$w_{2,\pm 1}(\theta) = \frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad (2.16)$$

Для випадку, коли $|m_l| = l$, від приєданого поліному Лежандра залишається лише $\sin^l \theta$. Тому функція $w_{ll}(\theta)$ буде пропорційною до $\sin^{2l} \theta$, а атомні орбіталі і вигляд функції $w_{ll}(\theta)$ зі збільшенням квантового числа l будуть суттєво сплющуватися.

Отже, вигляд $w_{lm}(\theta)$ дає певне уявлення про форму атома в різних станах.

Графічні залежності, подані на рис.2.2, не містять залежності від кута φ , тобто це проєкції на площину $\varphi=0$ (xOz), оскільки при $\varphi=0$ $e^{\pm im_l \varphi} = 1$. Для того, щоб мати уявлення про повну картину, необхідно зображення $w_{lm}(\theta)$ обернути навколо осі z . Оскільки для s- електронів кутові функції не залежать від кутів θ і φ , ми розглянемо детальніше кутові функції лише для p- та d-електронів.

У випадку $l = 1$ і $m_l = \pm 1$ для $\psi_l^{m_l}$ маємо:

$$\psi_1^{+1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \frac{e^{+i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.17)$$

$$\psi_1^{-1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.17a)$$

Отже, ці хвильові функції відрізняються лише напрямком обертання електрона, тобто знаком моменту M_z . Проте, частіше використовують не ці функції, а їх лінійні комбінації, що відповідають дійсним частинам розв'язку ($\cos\varphi$ та $\sin\varphi$):

$$p_x = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \theta \quad (2.18)$$

$$p_y = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \theta$$

Позначення функцій p_x та p_y пов'язане з тим, що в полярній системі координат

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi.$$

При $m_l = 0$ $\sin^{|m_l|} \theta = 1$ і

$$\psi_1^0 = p_z = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \quad (2.19)$$

Оскільки в полярній системі координат $z = r \cos \theta$, ця хвильова функція названа p_z - функцією. Функція p_z - зорієнтована вздовж осі z і повністю подібна до функцій p_x та p_y .

Функції p_x та p_y не відповідають певним магнітним квантовим числам m_l . Проте вони зручні для використання при розгляді молекул.

Аналогічно знаходяться хвильові функції для $l=2$. Комбінації хвильових функцій з однаковими за абсолютною величиною квантовими числами m_l дозволяють одержати функції типу d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} :

$$\psi_{2,2} + \psi_{2,-2} \Rightarrow 3 \sin^2 \theta (e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi}) = 6 \sin^2 \theta \cos 2\varphi =$$

$$= 6 (\sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi) = 6 \frac{x^2 - y^2}{r^2} \Rightarrow d_{x^2-y^2}$$

$$\psi_{2,2} - \psi_{2,-2} \Rightarrow 3 \sin^2 \theta (e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi}) = 6i \sin^2 \theta \sin 2\varphi =$$

$$= 12i (\sin \theta \cos \varphi) (\sin \theta \sin \varphi) = 12ixy \Rightarrow d_{xy}$$

$$P_2^1(x) + P_2^{-1}(x) = 3 \cdot \sin \theta \cos \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) = 6 \cdot \sin \theta \cos \theta \cdot \cos \varphi \sim d_{xz},$$

$$P_2^1(x) - P_2^{-1}(x) = 3 \cdot \sin \theta \cos \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) = 6i \cdot \sin \theta \cos \theta \cdot \sin \varphi \sim d_{yz},$$

$$P_2^0(x) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \sim d_{z^2}.$$

Таким чином функції d_{xy} та $d_{x^2-y^2}$ відповідають випадку $|m_l|=2$, d_{xz} та d_{yz} - $|m_l|=1$, а функція d_{z^2} - $|m_l|=0$. На рис.2.3 наведені графічні зображення цих функцій.

Для знаходження ймовірності розподілу електронів з відстанню необхідно проінтегрувати хвильову функцію по кутах θ і φ . Одержимо:

$$w_{nl}(r) = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \int_{\Omega} \sin \theta \cdot d\varphi d\theta = \text{const} \cdot r^2 |R_{nl}(r)|^2 \quad (2.20)$$

З умови $dw_{nl}(r)/dr = 0$ можна знайти положення максимуму функції $w_{nl}(r)$. Розв'язок цієї задачі пропонується в розділі 2.6. Як впливає з цього розділу, положення максимуму функції $w_{1s}(r)$ збігається з величиною радіусу Бора.

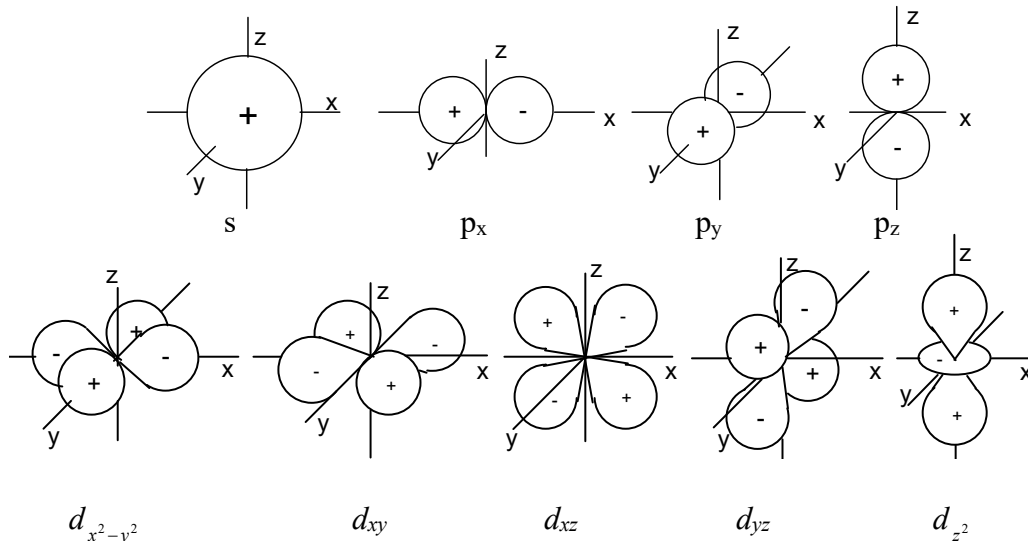


Рис.2.3. Кутові залежності сферичної складової хвильових функцій для s-, p – та d-електронів.

На відміну від найбільш ймовірної відстані, середній радіус орбіталі електрона визначається за правилом знаходження середніх величин в квантовій механіці, тобто:

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} \psi_{nlm} r \psi_{nlm}^* dV \quad (2.21)$$

Для 1s- орбіталі атома водню будемо мати $\bar{r} = 1,5 \cdot a_0 = 0.079$ нм. Для довільної атомної орбіталі

$$\bar{r} = a_0 \frac{n^2}{Z} \left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right] \quad (2.22)$$

2.2. Атом гелію. Метод самоузгодженого поля (Хартрі).

Для розгляду задачі атома гелію ми використаємо результати попереднього розділу. Зазначимо, що точного розв'язку задачі для багатоелектронних атомів не існує, тому необхідно скористуватися наближеними методами. Один з таких методів використовує теорію збурень.

Атом гелію - це найпростіша багатоелектронна система, що дозволяє довести наближені обчислення до високої точності. В подальшому ряд закономірностей, які виявляться при розгляді атома гелію, можна буде перенести на всі інші багатоелектронні системи.

Гамільтоніан для атома гелію повинен включати всі можливі взаємодії:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{1,2}}, \quad (2.23)$$

де перші два члени описують кінетичну енергію двох електронів, третій та четвертий члени описують енергію взаємодії цих електронів з атомним ядром, яке має заряд $Z = 2$, а останній член - енергію міжелектронного відштовхування ($r_{1,2} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$).

При застосуванні теорії збурень спочатку розв'язують задачу, відкидаючи останній член в (2.23). Якщо вибрати повну (багатоелектронну) хвильову функцію як добуток одноелектронних функцій ψ_1^0 і ψ_2^0 , то в рівнянні Шредінгера змінні легко розділяться. В цьому випадку повна енергія буде дорівнювати сумі енергій, знайдених при розгляді одноелектронних гамільтоніанів \hat{H}_1^0 та \hat{H}_2^0 :

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0 \quad (2.24)$$

Оскільки для одного електрона задача подібна до задачі іона He^+ , то

$$E_1^0 = E_2^0 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (2.25)$$

Остання формула наведена для випадку, коли енергія вимірюється в атомних одиницях. Для основного стану маємо $E = -Z^2$.

Тепер знайдемо поправку ε першого наближення у величину енергії нульового наближення E^0 :

$$\varepsilon = \int \frac{\Psi^0 e^2 \Psi^0}{r_{1,2}} dV = \int \frac{|\psi^0|^2 e^2 |\psi^0|^2}{r_{1,2}} dV, \quad (2.26)$$

де враховано, що загальна функція є добутком одноелектронних хвильових функцій $\Psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$. Останній вираз свідчить, що поправка ε - це усереднена величина енергії міжелектронного відштовхування. Інтеграл

$$K = \int \frac{|\psi^0|^2 |\psi^0|^2}{r_{1,2}} dV \quad (2.27)$$

називають кулонівським.

Використовуючи для 1s- стану водневоподібної задачі хвильову функцію $\psi_{1s}^0 = B \cdot \exp(-Zr/a_0)$, де B - нормувальний множник, знаходимо $\varepsilon = \frac{5}{8}Z$. Таким

чином, загальна енергія в першому наближенні буде $E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$. Оскільки для атома

He $Z = 2$, знаходимо $E = -2,75$ а.о.е. Експериментальні ж дані для E (сума першого та другого потенціалів іонізації) дають $E = -2,90$ а.о.е. Аналогічні порівняння результатів для гелієподібних іонів (Li^+ , Be^{2+} тощо) дають дещо краще узгодження між теоретичними та експериментальними даними, оскільки величина Z збільшується. Тобто, чим більша енергія взаємодії електрона з ядром, тим краще виконується умова для теорії збурення, згідно з якою величина збурення повинна бути відносно малою.

Для покращання результатів обчислення використовують варіаційний метод, згідно з яким допускається варіювання константи α в хвильовій функції типу (2.13). Оскільки $a_0 = \text{const}$, варіювання α ($\alpha = Z/a_0$) по суті зводиться до варіювання Z . Позначивши змінну величину Z буквою \tilde{Z} , знаходимо вираз для повної енергії:

$$E(\tilde{Z}) = -2Z\tilde{Z} + \tilde{Z}^2 + \frac{5}{8}\tilde{Z} \quad (2.28)$$

Варіюючи параметр \tilde{Z} , з умови $\partial E / \partial \tilde{Z} = 0$ знаходимо

$$\tilde{Z}_{\min} = Z_{\text{ef}} = Z - 5/16 \quad (2.29)$$

Зменшена величина заряду ядра свідчить, що кожен з електронів частково екранує інший електрон від ядра. Величина $\sigma = Z - Z_{\text{ef}}$ називається константою екранування. Для гелію, де обидва електрони мають однакові енергії, $\sigma = 5/16 = 0,3125$. Якби енергії електронів суттєво відрізнялися, як, наприклад, 1s та 2s- електрони, тоді 1s- електрони будуть суттєво екранувати ядро, так що $\sigma \approx 1$ і 2s- електрони рухаються в полі заряду $Z-1$, в той час як для атома літію - $Z-2$ (на 1s- атомній орбіталі локалізовані два електрони).

Підставляючи значення Z_{\min} в формулу для повної енергії атома гелію, одержимо:

$$E_{1s} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - 25/256 \quad (2.30)$$

При $Z = 2$ це дає для енергії основного стану He величину 2,85 а.о.е., що суттєво (в три рази) краще відповідає дійсності, ніж без застосування варіаційної методики.

Слід зазначити, що за відсутності варіаційної процедури знайдені енергії не задовольняють теоремі віріалу (див. розділ 5.11), що свідчить про незадовільність отриманого результату. Проведення ж операції варіювання величини Z відновлює вимоги теоремі віріалу:

$$\bar{E}_k = Z_{ef}^2 = (Z - 5/16)^2 = Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} = -E = -\frac{1}{2}E_{pot}.$$

Результати обчислення можна покращити, використовуючи метод самоузгодженого поля, запропонований Хартрі. В цьому методі теж багатоелектронна хвильова функція задається у вигляді добутку одноелектронних функцій ($\Psi = \prod_i^n \psi_i$)

при додатковій умові: функції ψ_i повинні бути нормованими. В цьому методі розглядають одноелектронне рівняння:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i + V_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (2.31)$$

де

$$V_i = \frac{Ze^2}{r_i} + \int \frac{|\psi_j|^2 e^2}{r_{i,j}} dV_j \quad (2.32)$$

причому у випадку атома гелію $i, j = 1, 2$ та $i \neq j$. Перший член справа в (2.32) - це звичайна кулонівська взаємодія даного електрона з ядром, а другий - потенціальна енергія взаємодії i -го електрона з хмаркою j -го електрона.

Розв'язати це рівняння можна лише методом послідовних наближень (ітерацій), що можна зробити лише за допомогою обчислювальної техніки. Для цього вибирають певну хвильову функцію ψ_1 і обчислюють V_2 , а потім E_2 і ψ_2 . Потім, використовуючи знайдену функцію ψ_2 , знаходять V_1 і за його допомогою уточнюють функцію ψ_1 і так далі до тих пір, поки не отримаються результати, які збігаються на різних ітераціях. Знайдена таким чином потенціальна енергія V_i називається самоузгодженим полем i -го електрона. Тому метод дістав назву методу самоузгодженого поля. Після того, як Хартрі ввів рівняння (2.31), В.Фок показав, що воно впливає з узагальненого варіаційного принципу. Тому в науковій літературі, метод ще називають методом Хартрі-Фока.

Позитивним в методі самоузгодженого поля є те, що він сходиться при довільному виборі початкової функції. Проте, якщо вгадати вигляд хвильової функції, то самоузгодження досягається швидше і буде витрачено менше машинного часу.

Застосування методу до задачі гелію дозволило знайти повну енергію $E = 2,86$ а.о.е., що дещо краще, ніж у попередньому випадку (в теорії збурень), проте відрізняється від експериментального на величину близько 1 еВ.

Виходячи з розгляду атома гелію, можна на якісному рівні описати атом літію. Наприклад, ми хочемо знайти середню величину радіуса різних орбіталей. Для цього модифікуємо формулу (2.22):

$$\bar{r} = a_0 \frac{n^2}{Z_{ef}} \left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right], \quad (2.33)$$

а енергію іонізації атома запишемо у вигляді:

$$I = I_H \frac{Z_{ef}^2}{n^2},$$

де $I_H = 13,6$ еВ - енергія іонізації атома водню. Підставляючи дані експериментальних досліджень для атома літію, маємо для 2s- стану $I(2s) = 5,39$ еВ, а для 2p- стану - 3,52

eВ, знаходимо $Z_{\text{ef}}(2s) = 1,26$ і $Z_{\text{ef}}(2p) = 1,02$. Підставляючи ці результати в (2.33), маємо $\bar{r}(2s) = 0,252$ нм і $\bar{r}(2p) = 0,259$ нм.

Порівняння отриманих результатів показує, що ефективний заряд ядра для 2p-електрона менший, ніж для 2s-електрона, хоч і близькі середні величини радіусів їх орбіталей. Цей результат зрозумілий, оскільки 2s-електрон здатний проникати крізь екран з 1s-електронів до атомного ядра, в той час як 2p-електрони, ймовірність перебування яких поблизу ядра дорівнює нулю, не здатні цього зробити. Тому величина $Z_{\text{ef}}(2p)$ повинна бути близькою до одиниці.

2.3. Врахування кореляції електронів.

Вище ми використовували загальну хвильову функцію, яка є добутком одноелектронних хвильових функцій ($\Psi = \psi_1 \psi_2$). Недоліком такого вибору є те, що ми фактично дозволили електронам рухатися, не помічаючи один одного. В цьому випадку ймовірність знайти обидва електрони одночасно в одній і тій же точці буде $|\Psi|^2 = |\psi_1|^2 |\psi_2|^2$. В той же час зрозуміло, що ймовірність подій буде дорівнювати добутку ймовірностей складових подій лише у випадку, коли вони відбуваються незалежно. Проте, кулонівське відштовхування між електронами напевне буде спричинювати зменшення ймовірності їх зустрічі в одній точці, тобто, повинна існувати кореляція руху електронів. А це повинно привести до пониження загальної енергії.

Кореляцію враховують шляхом введення множника, що залежить від відстані. Наприклад:

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 (1 + ar_{1,2}), \quad (2.33)$$

де a - параметр кореляції.

Застосування функції (2.33) до атома гелію дає результат: $E = -2,891$, $Z = 1,849$ і $a = 0,364$, тобто, суттєво покращений результат. Щоб продемонструвати вплив кореляційного члена на ймовірність одночасного знаходження електрона в певних точках, розглянемо ймовірність їх знаходження на найбільш ймовірній відстані $r = a_0 / \tilde{Z} \approx 0,57 a_0$. Можливі два випадки, коли $r_{1,2} = |\vec{r}_1 + \vec{r}_2| = r_{1,2}^{\text{max}} = 1,14 \cdot a_0$ та $r_{1,2}^{\text{min}} = 0$.

Розрахунок співвідношення $\frac{|\Psi|_{\text{кор}}^2}{|\Psi|_{\text{некор}}^2}$ дає для $r_{1,2}^{\text{min}}$ величину 0,69, а для $r_{1,2}^{\text{max}}$ - 2,00. Отже,

корельована функція в порівнянні з некорельованою забезпечує зменшення ймовірності знаходження електронів на близьких відстанях і збільшення на великих. Міжелектронне відштовхування зменшується і енергія системи понижується.

Функція типу (2.33) враховує азимутальну кореляцію. Якщо в цій функції врахувати квадратичний член $[b(r_1 - r_2)^2]$, одержимо і радіальну кореляцію. Вона називається радіальною, тому що враховує прагнення електронів не знаходитися на одній і тій же відстані від ядра. Вияснилось, що такої кореляції достатньо, щоб **повністю** забезпечити збігання результатів розрахунку з експериментальними даними.

Врахування кореляції дозволило уточнити енергію електронів в гелієподібних іонах Li^+ , Be^{2+} тощо. З іншого боку, для іона H^- цей метод виявився вирішальним, оскільки всі інші розрахунки стверджували, що H^- не існує (від'ємні значення енергії іонізації). І лише врахування кореляції дозволило одержати позитивну величину для енергії іонізації і тим довести існування цього іона.

2.4. Обмінне виродження. Розщеплення енергетичних рівнів.

Розглянемо збуджений стан атома гелію з $n = 2$. При цьому один електрон залишається в $1s$ - стані, а другий - в $2s$ - чи $2p$ - стані. В нульовому наближенні енергія E дорівнюватиме сумі енергій електронів в цих станах. Оскільки для водневоподібних атомів енергія не залежить від квантового числа l , то в нульовому наближенні $E_{He}^0(2s) = E_{He}^0(2p)$, тобто, рівні з однаковими квантовими числами n залишаються виродженими.

Розрахунок, проведений в першому наближенні теорії збурень, дає для кулонівських інтегралів числові значення:

$$K_{2s} = \int \frac{|\psi_{1s}|^2 |\psi_{2s}|^2}{r_{1,2}} dV = 0,420$$

$$K_{2p} = \int \frac{|\psi_{1s}|^2 |\psi_{2p}|^2}{r_{1,2}} dV = 0,486$$

Звернемо увагу, що $K_{1s} = \frac{5}{8}Z = 1,25$ ($Z = 2$), тобто, кулонівське відштовхування

між електронами, що знаходяться на різних орбіталях, зменшується. Оскільки $K_{2s} < K_{2p}$, то $2s$ - рівень лежить нижче, ніж $2p$ (кулонівські інтеграли дають позитивний вклад в енергію). Отже, збурення привело до зняття виродження станів щодо l . У всіх багатоелектронних атомах виродження щодо l знімається. Завжди нижче положення займають рівні з меншою величиною l . Це й зрозуміло, оскільки електрони з меншою величиною l краще проникають до атомного ядра і сильніше притягуються до нього, що й знижує їх енергетичний рівень.

Таким чином, в атомі гелію повинні спостерігатися два енергетичні рівні, що відповідають збудженню в $2s$ - та $2p$ -стани. Експеримент же показав, що кожному зі збуджених станів гелію відповідає чотири рівні.

Для виявлення причини такої суперечності, детальніше розглянемо хвильові функції електронів. За відсутності кореляції запишемо хвильову функцію основного стану у вигляді $\Psi = \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$ (ми тут пронумерували електрони). Перестановка місцями цих електронів нічого не змінить, оскільки обидва електрони еквівалентні і знаходяться на одній і тій же орбіталі. У випадку ж збуджених станів крім функції $\Psi_I = \psi_{1s}(1) \psi_{2s}(2)$ можна використати і функцію $\Psi_{II} = \psi_{1s}(2) \psi_{2s}(1)$, яка свідчить, що вже не перший, а другий електрон перейшов у збуджений стан. Зрозуміло, що обидві хвильові функції (Ψ_I і Ψ_{II}) будуть розв'язком рівняння Шредінгера, оскільки електрони насправді не помічені ніякою особливою міткою. Отже, розв'язком може бути і будь-яка комбінація Ψ_I і Ψ_{II} :

$$\Psi = c_1 \Psi_I + c_2 \Psi_{II} \quad (2.34)$$

Для визначення коефіцієнтів c_1 і c_2 скористуємось теорією збурень. Виходячи з того, що Ψ_I та Ψ_{II} є розв'язком рівняння $H^0 \Psi_i = E^0 \Psi_i$ (H^0 не враховує міжелектронної взаємодії), а Ψ є розв'язком збуреної задачі $H\Psi = E\Psi$ ($H = H^0 + h_{12}$, де $h_{12} = e^2/r_{1,2}$, $E = E^0 + \varepsilon$, де ε - поправка в теорії збурень), помножуючи рівняння (2.34) зліва на Ψ_i (для $i = I, II$) і інтегруючи його, одержуємо систему рівнянь:

$$\begin{aligned} c_1(K - \varepsilon) + c_2 A &= 0, \\ c_1 A + c_2(K - \varepsilon) &= 0, \end{aligned} \quad (2.35)$$

де

$$K = \int \Psi_I h_{1,2} \Psi_I dV = \int \Psi_{II} h_{1,2} \Psi_{II} dV = \int \frac{|\psi_{1s}(1)|^2 |\psi_{2s}(2)|^2}{r_{1,2}} dV, \quad (2.36)$$

$$A = \int \Psi_I h_{1,2} \Psi_{II} dV = \int \Psi_{II} h_{1,2} \Psi_I dV = \int \frac{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)}{r_{1,2}} dV$$

Рівняння (2.35) має ненульовий розв'язок лише в тому випадку, коли його детермінант дорівнює нулеві:

$$\begin{vmatrix} K - \varepsilon & A \\ A & K - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (2.37)$$

Розкривши детермінант, отримаємо розв'язок:

$$\varepsilon_{A,S} = K \pm A, \quad (2.38)$$

де індекси A та S відносяться до випадків $c_2 = -c_1$ (антисиметрична хвильова функція) і $c_2 = c_1$ (симетрична хвильова функція), відповідно.

Із (2.36) видно, що K - це звичайний кулонівський інтеграл, а A - обмінний інтеграл. Кулонівський інтеграл для атомів завжди додатний, оскільки в нього входять квадрати хвильових функцій, а $r_{1,2} > 0$. В обмінний же інтеграл входить добуток хвильових функцій, який може бути як позитивним, так і негативним. Проте, для атомів вони завжди позитивні.

Повну енергію рівня можна знайти за формулою:

$$E_{S,A} = E^0 + K \pm A \quad (2.39)$$

Оскільки $A > 0$, то нижче розміщується рівень з енергією E_A ($E_A = E^0 + K - A$), а вище - E_S ($E_S = E^0 + K + A$).

Підставивши (2.38) в (2.35), знаходимо c_1 і c_2 , а отже і вигляд хвильових функцій:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I + \Psi_{II}) \quad (2.40)$$

та
$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I - \Psi_{II}) \quad (2.41)$$

Функція Ψ_S симетрична, а Ψ_A - антисиметрична стосовно перестановки електронів. При такій процедурі Ψ_S не змінюється, а Ψ_A змінює знак на протилежний.

Оскільки ψ_{1s} та ψ_{2s} ортогональні, то ортогональними будуть також Ψ_I та Ψ_{II} . В нульовому наближенні ці дві хвильові функції описують стани з однаковою енергією. Отже, ми маємо обмінне виродження станів, яке раніше не зустрічалося. Воно є наслідком тотожності електронів. Під дією ж збурення $h_{1,2}$ обмінне виродження знімається.

Якщо обидві орбіталі однакові, наприклад $1s$, тоді $\Psi_I = \Psi_{II} = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)$ і симетрична хвильова функція перетвориться в простий добуток одноелектронних хвильових функцій (з точністю до нормуючого множника). При цьому антисиметрична функція перетвориться в нуль. Отже, тотожні стани неможливо описати за допомогою антисиметричних хвильових функцій.

2.5. Орбіталь. Спін електрона. Принцип Паулі.

При розгляді одноелектронних атомних хвильових функцій ми використовували термін "орбіталь" як синонім терміну "хвильова функція". Проте, коли справа йде про багатоелектронні системи, тоді терміном "орбіталь" позначають лише одноелектронні хвильові функції. Для багатоелектронних функцій типу $\Psi_{S,A}$, які ми розглянули вище, справедливо вживати лише термін "хвильова функція".

Детальне вивчення магнітних властивостей електрона і атома водню (починаючи з дослідів Штерна і Герлаха) показало, що опис енергетичної структури атома з допомогою хвильових функцій типу $\psi_{n,l,m}$ не є повним. Наприклад, атом водню

в основному стані не повинен взаємодіяти з магнітним полем, оскільки його орбітальний момент $M_z = 0$. Проте, досліди Штерна і Герлаха показали, що при пропусканні пучка атомів водню через сильне неоднорідне магнітне поле він розщеплювався на два пучки. Було зроблене припущення, що електрон має власний магнітний (його назвали спіном від англійського слова spin - крутитися) і механічний моменти. Для опису спінового моменту скористувалися формалізмом опису механічного моменту, тобто, ввели (постулювали) спінове квантове число s та спіновий момент:

$$M_s^2 = s(s+1)\hbar, \quad (2.42)$$

$$M_z^s = m_s \hbar, \quad (2.43)$$

причому $|m_s| \leq s$ і m_s набуває значень від $-s$ до s , тобто всього $2s+1$ значень. Оскільки для електрона досліди Штерна і Герлаха дали $2s+1 = 2$, то $s = 1/2$, а m_s може мати два значення $+1/2$ та $-1/2$.

Гіпотеза спіну була обґрунтована Діраком при вирішенні релятивістського хвильового рівняння⁵. В рівняння ж Шредінгера спін вводиться зовні лише як експериментально обґрунтована гіпотеза. Врахування спіну дозволяє повністю пояснити всі властивості атомів, зокрема зрозуміти їхні спектральні властивості.

Зрозуміло, що з врахуванням спінів з'являється додаткове спінове виродження. Зокрема, основний стан атома водню виявився двократно виродженим. Це виродження можна повністю зняти в магнітному полі.

Позначимо спіновий стан з $m_s = +1/2$ через α , а з $m_s = -1/2$ через β . З цих спінових орбіталей можна скомбінувати спінові функції для двох електронів, пронумерувавши їх цифрами 1 і 2. Отже, будемо мати чотири можливості: $\alpha_1\alpha_2$, $\alpha_1\beta_2$, $\alpha_2\beta_1$, $\beta_1\beta_2$. На повні спінові функції накладемо умову, щоб вони були симетричними або антисиметричними. Зрозуміло, що перша і остання функції записаного ряду є симетричними внаслідок еквівалентності електронів. Для них введемо позначення:

$$\begin{aligned} S_s^{+1} &= \alpha_1\alpha_2, \\ S_s^{-1} &= \beta_1\beta_2. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Індексом вгорі позначені величини проекції сумарного спіну ($M_s = \Sigma m_s$) атома гелію. В обох випадках спіни орієнтовані паралельно один одному, умовно $S_s^{+1}(\uparrow\uparrow)$ і $S_s^{-1}(\downarrow\downarrow)$. Друга та третя спінові функції ще несиметризовані. Оскільки при перестановці електронів вони переходять одна в іншу, то логічно зробити лінійні комбінації цих функцій, а саме, симетричну:

$$S_s^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \quad (2.45)$$

та антисиметричну:

$$S_A^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \quad (2.46)$$

Отже, в атомі гелію енергетичні стани повинні мати чотирикратне спінове виродження, оскільки енергія стану практично не залежить від величини сумарного спіну та його проекції. Проте дослід показує, що в спектрі гелію є лише трикратно вироджені стани (триплет) та неvirоджені (синглет). Тому спінові функції (2.44) - (2.46) необхідно розділити на дві групи, в одну з яких входило б три функції, а в іншу - одна. Зрозуміло, що перша група включає три симетричні функції S_s^{+1} , S_s^{-1} і S_s^0 а друга

⁵ При цьому саме рівняння постульоване Діраком.

- S_A^0 . Для першої групи повне спінове квантове число $S \in 1$, а його проекція дорівнює, відповідно, $+1, 0, -1$. Ця група і дає триплет в спектрі гелію.

Друга група включає лише одну антисиметричну спінову функцію S_A^0 , для якої $S=0$ і $M_S=0$. Отже, це синглет.

Дослід показує, що в атомі гелію завжди триплети лежать нижче синглетів. Вище ми бачили, що нижче лежать стани, які описуються антисиметричною орбітальною хвильовою функцією, а вище - симетричною, тобто симетричній функції Ψ_S відповідає антисиметрична спінова S_A , а антисиметричній функції Ψ_A - симетрична S_S . При таких комбінаціях повна хвильова функція, яка є добутком орбітальної на спінову, завжди буде лише антисиметричною. Це правило носить назву принципу Паулі.

В основному стані атома He, який описується симетричною орбітальною хвильовою функцією, спінова функція, як це впливає з принципу Паулі, може бути лише антисиметричною. Тому основний стан He невироджений, синглетний.

Антисиметричні функції можна записувати у вигляді детермінанту. Наприклад, для He в основному стані:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha 1 & (1s)_2 \alpha 2 \\ (1s)_1 \beta 1 & (1s)_2 \beta 2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s)_1 (1s)_2 [\alpha 1 \beta 2 - \alpha 2 \beta 1] \quad (2.47)$$

Для збудженого (1s2s) стану будемо мати:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha 1 & (1s)_2 \alpha 2 \\ (2s)_1 \alpha 1 & (2s)_2 \alpha 2 \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s)_1 (2s)_2 - (1s)_2 (2s)_1] \alpha 1 \alpha 2 = S_S^{+1} \Psi_A \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \beta 1 & (1s)_2 \beta 2 \\ (2s)_1 \beta 1 & (2s)_2 \beta 2 \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s)_1 (2s)_2 - (1s)_2 (2s)_1] \beta 1 \beta 2 = S_S^{-1} \Psi_A \end{aligned} \quad (2.49)$$

Для утворення функцій $\Phi_3 = S_S^0 \Psi_A$ та $\Phi_4 = S_A^0 \Psi_S$ необхідно взяти комбінації:

$$\begin{aligned} \Phi_3 &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha 1 & (1s)_2 \alpha 2 \\ (2s)_1 \beta 1 & (2s)_2 \beta 2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} (1s)_1 \beta 1 & (1s)_2 \beta 2 \\ (2s)_1 \alpha 1 & (2s)_2 \alpha 2 \end{vmatrix} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} [(1s)_1 (2s)_2 + (1s)_2 (2s)_1] [\alpha 1 \beta 2 - \beta 1 \alpha 2] = S_A^0 \Psi_S \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \Phi_4 &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha 1 & (1s)_2 \alpha 2 \\ (2s)_1 \beta 1 & (2s)_2 \beta 2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} (1s)_1 \beta 1 & (1s)_2 \beta 2 \\ (2s)_1 \alpha 1 & (2s)_2 \alpha 2 \end{vmatrix} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} [(1s)_1 (2s)_2 - (1s)_2 (2s)_1] [\alpha 1 \beta 2 + \beta 1 \alpha 2] = S_S^0 \Psi_A \end{aligned} \quad (2.51)$$

2.6. Задачі на повторення.

2.1. Використовуючи умову (2.10), знайти нормувальні множники для радіальних функцій R_{nl} наведені в (2.13).

2.2. Знайти найбільш ймовірну відстань між електроном та атомним ядром для електронних орбіт 1s, 2p і 3d в атомі водню, радіальна частина хвильових функцій яких наведена в формулах (2.13).

2.3. Знайти середню відстань між електроном та ядром для всіх електронних орбіт в атомі водню, для яких $n = 1, 2$ і 3 .

2.4. Знайти положення екстремумів для радіального розподілу ймовірності знаходження електрона для електронних орбіт $2s, 3s$ і $3p$ і порівняти отримані результати з величиною середньої відстані між електроном та ядром в цих станах.

2.5. Знайти середню потенціальну та середню кінетичну енергію електрона в атомі водню в основному стані.

2.6. Використовуючи формули для приєднаного полінома Лежандра, знайти розподіл $w_{2,m_l}(\theta)$ для $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$ в атомі водню.

2.7. Використовуючи формули для приєднаного полінома Лежандра, знайти розподіл $w_{1,m_l}(\theta)$ для $m_l = \pm 1, 0$ в атомі водню.

Розділ 3. ДВОХАТОМНІ ІОННІ МОЛЕКУЛИ.

3.1. Енергія іонізації в I, II та III періодах періодичної системи елементів і валентні електрони.

Заповнення енергетичних рівнів атома можна зробити, виконавши лише дві умови: 1) енергія системи електронів повинна бути мінімальною; 2) в даному стані, який характеризується набором з чотирьох квантових чисел, може знаходитись лише один електрон (принцип Паулі). Процедура заповнення була б дуже простою, якби атомні орбіталі були такими ж, як для атома водню. Тоді ми спочатку заповнили б енергетичну оболонку з $n = 1$, потім $n = 2$ і т.д., розміщуючи на кожному $2n^2$ (орбітальне виродження дорівнює n^2 та спінове 2) електронів. Отже, на енергетичній оболонці $n = 1$ можна розмістити 2 електрони, $n = 2$ - 8 електронів, $n = 3$ - 18 електронів, $n = 4$ - 32 електрони і т.д. І дійсно, для всіх атомів перші дві оболонки можна так заповнити електронами. Проте, вже третю так заповнити не вдається, оскільки, перш ніж заповниться третя оболонка, починає заповнюватися четверта. Причина полягає в тому, що виродження по l , яке існує для атома водню, знімається для всіх інших атомів, причому більшому квантовому числу l відповідає більша енергія рівня. Отже, навіть для рівня $n = 2$, де зберігається ідеальна картина заповнення рівнів електронами, спочатку відбувається заповнення рівня з $l=0$ ($2s$), а потім з $l = 1$ ($2p$).

Емпіричний розгляд проблеми виявив, що заповнення рівнів відбувається в порядку збільшення суми $n + l$, а при заданій сумі $n + l$ в порядку збільшення числа n (це правило назване "правилом $n + l, n$ "). Таким чином, гелію відповідає електронна конфігурація $(1s)^2$ {за правилом $n + l, n$ маємо 1,1}, для літію - $(1s)^2(2s)^1$ {2,2}, берилію $(1s)^2(2s)^2$ {2,2}. Від бору до азоту йде заповнення $2p$ - оболонки {3,2}, від Na до Mg - $3s$ - оболонки {3,3}, від Al до Ar - $3p$ {4,3}, далі для K і Ca заповнюється $4s$ - оболонка {4,4} і лише потім від Sc до Zn - $3d$ - оболонка {5,3}. Оскільки правило $n + l, n$ емпіричне, воно не строго виконується. Проте, порушення правила спостерігаються лише при наближенні до повністю чи наполовину заповнених d - та f - оболонок.

Таблиця 3.1. Енергія іонізації атомів (в еВ).

H 13,59857							He 24,588		
Li 5,3918	Be 9,3227	B 8,2981	C 11,2604	N 14,5342	O 13,6182	F 17,4231	Ne 21,565		
Na 5,1391	Mg 7,6461	Al 5,9858	Si 8,1517	P 10,4867	S 10,3601	Cl 12,9678	Ar 15,760		
K 4,3407	Ca 6,113	Sc 6,562	Ti 6,82	V 6,74	Cr 6,765	Mn 7,435	Fe 7,893	Co 7,866	Ni 7,635
Cu 7,726	Zn 9,324	Ga 5,998	Ge 7,900	As 9,815	Se 9,752	Br 11,84	Kr 14,00		
Rb 4,1772	Sr 5,694	Y 6,217	Zr 6,837	Nb 6,882	Mo 7,10	Tc 7,278	Ru 7,46	Rh 7,46	Pd 8,336
Ag 7,562	Cd 8,994	In 5,786	Sn 7,344	Sb 8,64	Te 9,01	I 10,451	Xe 12,300		
Cs 3,894									

Такий порядок заповнення оболонок є визначальним в залежності енергії (потенціалу) іонізації атомів в межах періоду чи групи (табл.3.1).

В таблиці 3.1 наведені дані щодо енергії процесу відриву електрона від атома ($A - e^- \rightarrow A^+$). Таку енергію називають ще першим потенціалом іонізації. Згідно з цією

номенклатурою назв другим потенціалом іонізації буде енергія процесу $A^+ - e^- \rightarrow A^{2+}$, тобто процесу утворення двічі іонізованого атома. Аналогічно можна ввести третій, четвертий і т.д. потенціали. Як правило, другий потенціал суттєво більший першого, оскільки кулонівська взаємодія між A^{2+} та e^- більша, ніж між A^+ та e^- . Крім того, перший потенціал відповідає відриву від атома найменш зв'язаного електрона (з верхньої оболонки), в той час як другий потенціал буде відповідати відриву наступного найменш зв'язаного електрона, який може знаходитись на глибшій оболонці. В останньому випадку другий потенціал іонізації може бути на порядок більшим першого.

Внутрішні електрони мають назву кістяка. Кістяк атома зберігається незмінним при залученні атома до хімічних реакцій. Кістяк звичайно має структуру заповнених електронних оболонок інертних газів.

Кількість зовнішніх електронів, які атом може віддати, називається позитивним ступенем (мірою) окислення. Кількість електронів, які атом може взяти на себе, називається негативним ступенем окислення. Позитивні ступені окислення характерні для металів, а негативні - для неметалів (азоту, кисню, хлору тощо). Позитивний ступінь окислення співпадає з валентністю щодо кисню, а негативний - щодо водню.

Як впливає з таблиці (3.1), існує поступове зменшення потенціалів іонізації в межах груп періодичної системи (наприклад, від літію до цезію). В той же час в межах одного ряду існує тенденція до збільшення потенціалу іонізації зі збільшенням номера хімічного елемента. На цю тенденцію накладені стрибки, пов'язані з переходом до наступної електронної оболонки. Наприклад, стрибок від *Be* до *B* пов'язаний з заселенням 2*p*- оболонки бору, від *Ne* до *Na* – 3*s*- оболонки натрію. З іншого боку, стрибок потенціалу іонізації від азоту до кисню пов'язаний з початком заселення 2*p*- оболонки двома електронами (в атомі азоту реалізується електронна конфігурація $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$, при якій на *p*- орбіталях розміщуються по одному електрону) на один рівень, що підвищує міжелектронне відштовхування і знижує мультиплетність стану згідно з правилом Гунда.

Ми розглянули енергію іонізації атомів, що знаходяться в стані з мінімумом енергії. Наприклад, для атома літію це стан з конфігурацією $(1s)^2(2s)^1$. Якщо, не змінюючи величини головного квантового числа *n*, ми розглянемо стан з наступним орбітальним квантовим числом *l*, тобто $(1s)^2(2p)^1$, то енергія іонізації зменшиться до 3,515 еВ. Отже, міжелектронна взаємодія знімає орбітальне виродження стану.

3.2. Спорідненість атомів до електрона.

Спорідненість атома до електрона визначається як величина енергії, яка виділиться при приєднанні електрона до атома, або як енергія іонізації відповідного однозарядового аніона. При приєднанні електрона до атома його електронна конфігурація стане такою, як і в хімічного елемента, що слідує за даним в таблиці хімічних елементів. Тому слід чекати, що залежність величини спорідненості атома до електрона від порядкового номера елемента буде якісно повторювати залежність потенціалів іонізації з певними відмінностями: 1) залежність буде зсунута на один номер вліво (як потенціал іонізації для ізоелектронних аніону атомів), 2) величини спорідненості суттєво менші потенціалів іонізації, оскільки заряд ядра аніона на одиницю менший заряду ядра ізоелектронного атома. В таблиці 3.2 наведені дані про спорідненість до електрона для ряду атомів.

Для наглядності на рис.3.1 наведені дані про потенціали іонізації та спорідненість до електрона атомів першого та другого періоду. Порівняння цих даних підтверджує сказане.

Таблиця 3.2. Спорідненість атомів до електрона (в еВ).

H 0,754							He -0,22		
Li 0,591	Be 0,38	B 0,30	C 1,27	N -0,21	O 1,467	F 3,448	Ne -0,22		
Na 0,34	Mg -0,22	Al 0,5	Si 1,84	P 0,8	S 2,077	Cl 3,614	Ar -0,37		
K 0,30	Ca -1,93	Sc -0,73	Ti 0,39	V 0,65	Cr 0,98	Mn -0,97	Fe 0,58	Co 0,94	Ni 1,28
Cu 1,226	Zn 0,09	Ga 0,39	Ge 1,74	As 1,07	Se 2,02	Br 3,37	Kr -0,42		
Rb 0,27	Sr -1,51	Y -0,4	Zr 0,45	Nb 1,13	Mo 1,18	Tc 0,99	Ru 1,51	Rh 1,68	Pd 1,02
Ag 1,301	Cd -0,27	In 0,2	Sn 1,03	Sb 0,94	Te 2,0	I 3,0	Xe -0,4		
Cs 0,23									

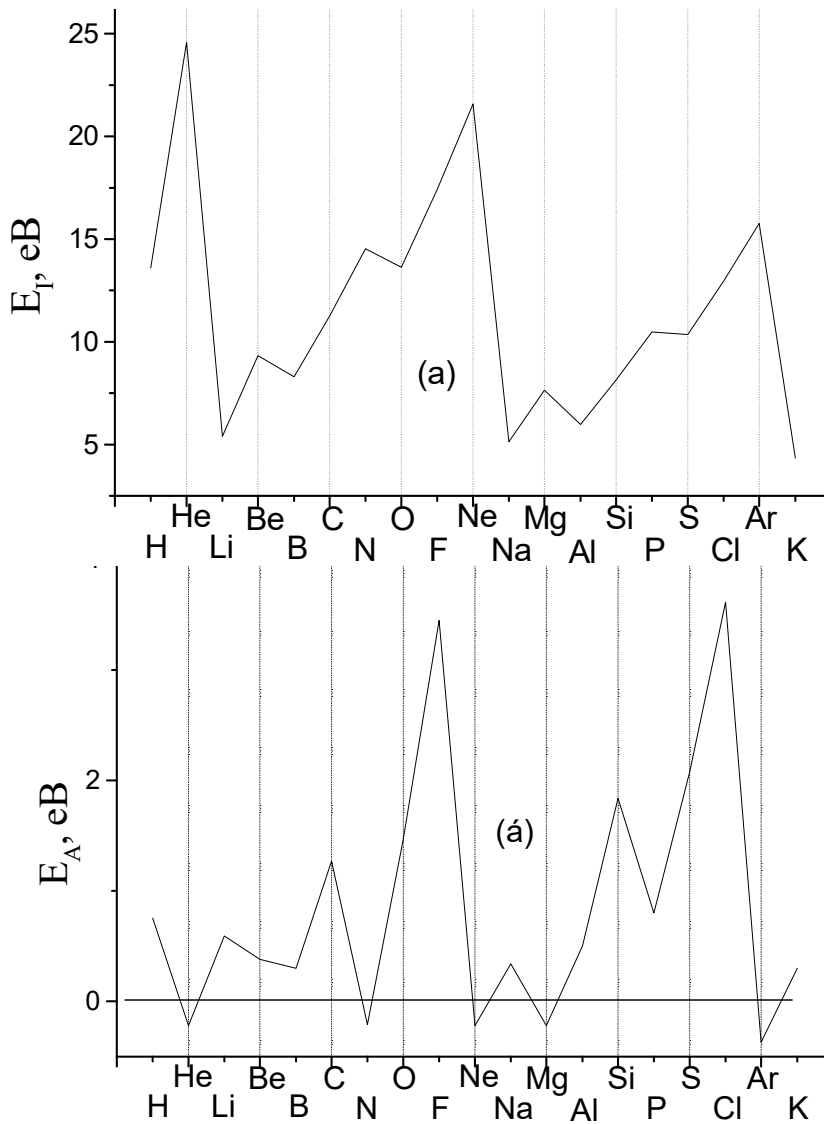


Рис.3.1.Потенціали іонізації (а) та спорідненість до електрона (б) атомів I та II періодів.

Максимальне значення спорідненості мають галогени, оскільки аніон галогену ізоелектронний з атомом інертного газу, для якого потенціал іонізації має максимальне значення в ряді.

Оскільки найлегше відірвати електрон від лужного атома, то і спорідненість атомів інертних газів до електрона буде найменшою (реально приєднати електрон до інертного газу неможливо).

3.3. Що таке молекула? Молекули і принцип Паулі.

Переходячи від розгляду атомів до розгляду молекул, зупинимося коротко на терміні "молекула". Перш за все, молекули це стабільні утворення, які складаються з двох або більше атомів. Крім того, ми будемо розуміти під цим терміном сукупність атомів, яка характеризується рядом **нових** ознак. Отже, в даному визначенні молекули не називається перелік властивостей, характерних для молекули. Крім того, число атомів в такій сукупності може бути довільним. Звичайно, мінімальне число існує і воно рівне 2. В бік же збільшення числа атомів обмежень немає. Наприклад, природні молекули - білки, ДНК тощо - містять десятки тисяч чи навіть мільйони атомів. Сучасні технології дозволяють синтезувати полімери, молекули яких містять мільйони атомів. З іншого боку, монокристал кухонної солі теж підпадає під наше визначення, хоч його ніхто і ніколи молекулою не називав. Проте, для подальшого розгляду це і не має значення. Далі, вказане визначення не підкреслює, що молекула повинна обов'язково існувати при нормальних умовах ($T = 293 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Отже, ми можемо розглядати і молекули, яких ніхто не бачив при кімнатній температурі, наприклад, газоподібний LiF (зафіксований лише при $T \sim 1000 \text{ K}$), KrF_2 (існує лише при низьких температурах) тощо. І все ж, з нашого визначення неявно випливає, що молекула повинна бути стійкою. При цьому вона може бути реакційноздатною, внаслідок чого вона за короткий час може об'єднатися з іншою молекулою чи атомом. Звідси випливає необхідність відрізняти стійкі і нереакційноздатні молекули. Стійкою буде молекула в тому випадку, коли в ній не відбуваються спонтанні процеси перегрупування чи розпаду на окремі фрагменти.

Нереакційноздатною буде молекула, якщо в ній не відбувається хімічних змін за участю інших молекул. Наприклад, молекула H_8 при кімнатній температурі розпадається на чотири молекули H_2 . В той же час молекула S_8 може існувати при кімнатній температурі у вигляді стійкої циклічної структури і розпадається на 4 молекули S_2 лише при $T > 1200 \text{ K}$.

Давши визначення молекули, ми будемо цікавитися, чому ця група атомів не розпадається, і чому вона має властивості, що відрізняють її від атомів. Необхідно зрозуміти природу зв'язків між атомами і навчитися передбачати властивості молекули, включаючи реакційну здатність.

Головний принцип, який відповідає за утворення стабільних молекул, є необхідність зниження енергії системи після утворення хімічного зв'язку. В цьому випадку енергія виділяється і реакція називається екзотермічною. Як буде показано при подальшому розгляді, при об'єднанні атомів в молекулу відбувається зниження загальної енергії за рахунок більшої зміни потенціальної енергії міжатомної взаємодії, ніж зміни кінетичної енергії (для кулонівського поля звичайним є $\Delta E_k = -\frac{1}{2}\Delta E_{pot}$).

Як атоми, так і молекули мають електронні орбіталі і відповідні їм енергії. Згідно з єдиними законами нижні рівні енергії заселяються електронами з врахуванням принципу Паулі.

Зрозуміло, що молекула може створюватися, якщо при об'єднанні атомів в молекулу енергія відповідних енергетичних станів знижується. Тоді сумарне зниження

енергії всіх електронів і буде відповідати енергії зв'язку в молекулі. Реально ж взаємодія двох атомних орбіталей приводить до утворення двох нових молекулярних орбіталей таким чином, що енергія одного енергетичного стану знижується, а другого підвищується. Якщо на кожній з атомних орбіталей знаходилося по одному електрону, тоді вони можуть розміститися на нижчому рівні (згідно з принципом Паулі на одному стані можуть розміститися два електрони з різними спінами). Якщо ж на атомних орбіталах знаходилося по два електрони, тоді в молекулі заселяється електронами не лише нижній з двох утворених станів, а і верхній. Якщо заселення нижнього стану спричинює появу зв'язку в молекулі, то верхнього - розриву молекули на атоми. Тому, ще не знаючи природи хімічних зв'язків, можна простежити утворення молекули з двох атомів водню або з двох атомів гелію. При взаємодії атомів водню $1s$ - стан розщеплюється на два рівні, один з яких має енергію на 2,8 еВ нижчу, ніж в атомі, а другий вищий на дещо більшу величину. Якщо на такий рівень помістити один електрон, будемо мати молекулу H_2^+ з енергією зв'язку 2,8 еВ.

Помістивши ще один електрон, будемо мати молекулу H_2 . Проте, енергія зв'язку в такій молекулі буде не 5,6 еВ (2 електрони по 2,8 еВ), а суттєво меншою внаслідок міжелектронного відштовхування. Можна спробувати помістити ще один електрон, тобто утворити молекулу H_2^- . Цей електрон, згідно з принципом Паулі займе вищий рівень зі значно підвищеною енергією. В результаті отримаємо нестійке утворення, тобто, молекула буде нестабільною.

Аналогічно розглядаючи молекулу гелію, можна зробити висновок, що молекули He_2^+ та He_2^{2+} можуть існувати, в той час як молекула He_2 існувати не буде внаслідок суттєвого сумарного підвищення енергії електронів, зумовленого дією принципу Паулі, як непорушного закону. Звертаємо увагу на те, що за кількістю електронів молекули H_2^- та He_2^+ однакові, проте He_2^+ характеризується стійкістю із-за більшого заряду атомного ядра.

3.4. Утворення молекул з іонів. Електронегативність.

Як і атом, молекула в цілому електронейтральна, проте в самій молекулі заряди розподіляються нерівномірно, тобто є атоми, на яких сконцентрований надлишковий негативний заряд, а на інших - позитивний. Такий зарядовий розподіл спричинює появу дипольного моменту молекули. Якщо знайти координати центрів розподілу зарядів (q) двох знаків і величину цих зарядів, тоді дипольний момент молекули можна вирахувати за формулою:

$$\mu = ql, \quad (3.1)$$

де l - відстань між центрами зарядів. Якщо ми розглядаємо двохатомну молекулу, то за величину l приймають міжатомну відстань. У випадку, коли молекула містить n атомів, дипольний момент знаходять за формулою:

$$\vec{\mu} = \sum_i^n q_i \vec{r}_i, \quad (3.2)$$

де q_i - величина заряду, локалізованого на i -му атомі.

Якщо молекула утворюється з двох іонів (аніона A та катіона K), то енергія кулонівської взаємодії між ними

$$U^- = -\frac{q_A q_K}{r} = -\frac{Z_A Z_K e^2}{r} = -\frac{A}{r} \quad (3.3)$$

Зрозуміло, що при відсутності міжатомного відштовхування відстань r буде прагнути до нуля. Проте, відштовхування між електронами двох атомів (кулонівське

відштовхування та заборона принципу Паулі розміщуватися електронам на вже зайнятих орбіталах приводить до різкого підвищення енергії при зближенні атомів) фіксує атоми в молекулі на рівноважних відстанях. Ефект міжатомного відштовхування задовільно описується емпіричною формулою:

$$U^+ = Be^{-\beta r}, \quad (3.4)$$

де B та β - константи.

Сумарна енергія міжатомної взаємодії

$$U = U^+ + U^- = Be^{-\beta r} - \frac{A}{r} \quad (3.5)$$

здатна описати потенціальну криву взаємодії. На певній відстані r_0 енергія досягне свого мінімуму (

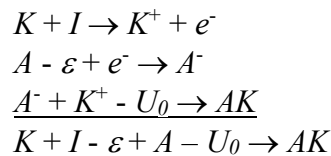
$\left. \frac{dE}{dr} \right|_{r_0} = 0$), звідки знаходимо:

$$B = \frac{A}{\beta \cdot r_0^2} e^{\beta \cdot r_0}$$

і величину енергії взаємодії:

$$U_0 = U(r_0) = -\frac{A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{\beta \cdot r_0}\right) \quad (3.6)$$

Утворення молекули KA (наприклад, $NaCl$) з нейтральних атомів можна розглянути постадійно:



де ε - енергія іонізації аніона A^- , I - енергія іонізації атома K , $Q = I - \varepsilon - U_0$ - тепловий ефект реакції. Зрозуміло, що реакція утворення іонної молекули з атомів можлива лише тоді, коли $Q < 0$, тобто при утворенні молекули енергія виділяється.

Розглядаючи дані таблиць (3.1) та (3.2), легко зрозуміти, що атоми лужних металів та атоми галогенів можуть легко створювати іонні молекули типу Me^+X^- , оскільки енергія іонізації лужних металів мала, а спорідненість галогенів до електрона відносно велика. Невеликий дефіцит енергії компенсується енергією кулонівської взаємодії між іонами в молекулі. В той же час молекули типу Me^+X^+ створюватися не будуть. Оскільки енергія іонізації атома галогену суттєво більша, ніж спорідненість атома лужного металу до електрона, то утворення такої молекули вимагало б великих витрат енергії.

Якщо ж проблему утворення іонних молекул з атомів A і B розглядати взагалі, то не завжди очевидно, яка з молекул (A^+B^- чи A^-B^+) утвориться. Тому необхідно розрахувати енергетичний баланс при утворенні відповідної молекули. Для молекули A^+B^- запишемо:

$$Q_1 = I_A - \varepsilon_B - U_0' \quad (3.8)$$

а для молекули A^-B^+ :

$$Q_2 = I_B - \varepsilon_A - U_0'' \quad (3.9)$$

Зрозуміло, що утвориться та молекула, для якої більший вигаш енергії (тобто, величина Q менша). Вважаючи U_0' та U_0'' однаковими (що виконується, коли рівноважна відстань в обох молекулах однакова), знайдемо різницю двох знайдених енергій:

$$Q_1 - Q_2 = I_A - \varepsilon_B - I_B + \varepsilon_A = (I_A + \varepsilon_A) - (I_B + \varepsilon_B) = \chi_A - \chi_B \quad (3.10)$$

Якщо $\chi_A > \chi_B$, то $Q_1 > Q_2$. Отже, Q_2 - більш негативна величина, а тому утвориться молекула A^-B^+ . В протилежному випадку ($\chi_A < \chi_B$) утвориться молекула A^+B^- . Величина $\chi = I + \varepsilon$ називається електронегативністю (введена Маллікеном). Якщо зустрічаються два атоми, то в іонній молекулі той буде аніоном, для якого електронегативність буде більшою.

Таблиця 3.3. Електронегативність атомів ($\chi = E_I + E_A$, eВ).

H 14,353							He 24,368		
Li 5,983	Be 9,703	B 8,598	C 12,530	N 14,324	O 15,085	F 20,871	Ne 21,345		
Na 5,479	Mg 7,426	Al 6,486	Si 9,992	P 11,287	S 12,437	Cl 16,582	Ar 15,390		
K 4,641	Ca 4,183	Sc 5,832	Ti 7,210	V 7,390	Cr 7,745	Mn 6,465	Fe 8,473	Co 8,806	Ni 8,915
Cu 8,952	Zn 9,414	Ga 6,388	Ge 9,640	As 10,885	Se 11,772	Br 14,21	Kr 13,58		
Rb 4,447	Sr 4,184	Y 5,817	Zr 7,287	Nb 8,012	Mo 8,28	Tc 8,268	Ru 7,876	Rh 9,14	Pd 9,356
Ag 8,863	Cd 8,724	In 5,99	Sn 8,374	Sb 9,58	Te 11,01	I 13,45	Xe 12,90		
Cs 4,12									

Як легко побачити з таблиці (3.3), побудованій на основі даних таблиць 3.1 та 3.2, в періодичній системі елементів електронегативність збільшується в періоді від атомів лужних металів до атомів галогенів і зменшується при збільшенні номера в одній групі. Тому при утворенні двохатомної молекули з елементів одного періоду негативний заряд завжди буде на атомі з більшим номером, а з елементів однієї групи - на атомі з меншим номером. Розрахунок, проведений з використанням напівемпіричного методу АМ1, показав, що вказана закономірність дійсно спостерігається для двохатомних молекул. Наприклад, якщо одним з атомів виступає фтор, то у більшості випадків на цьому атомі буде локалізований негативний заряд, а на зв'язаному з ним атомі - рівний йому позитивний заряд. Таблиця 3.4 демонструє результати розрахунків.

Таблиця 3.4. Величина заряду, локалізованого на атомі фтору в двохатомних молекулах XF (в одиницях заряду електрона).

H	Li	Be	B	C	N
-0,289	-0,514	-0,325	-0,175	-0,039	0,041
O	F	S	Cl	Br	I
0,082	0	-0,073	-0,102	-0,200	-0,303

Як впливає з цих розрахунків, винятком із загального правила є сполуки фтору з киснем та азотом. Цей результат можна пояснити тим, що а) насправді величини U_0' та U_0'' в формулах (3.8) і (3.9) не однакові, б) теорія носить якісний характер, оскільки не враховує конфігурацію хвильових функцій, взаємодія між якими призводить до утворення молекули. Крім того, цей факт може бути викликаним тим, що в цих молекулах одночасно утворюється два типи зв'язків - σ і π . Для σ -зв'язків виконується загальне правило, оскільки від кожного атома по одному електрону вносять вклад в утворення цих зв'язків. В той же час в π - зв'язок включається більше електронів від

атома фтору, що приводить до часткового зміщення заряду в бік зв'язаного з ним атома. Ці питання ми розглянемо в наступних розділах.

3.7. Задачі для повторення.

3.1. Знайти співвідношення енергій відштовхування та притягування, а також енергії відштовхування та енергії зв'язку в іонних молекулах LiF , $NaCl$, $CsBr$, якщо рівноважні відстані у молекулах рівні відповідно 0,156 нм, 0,236 нм та 0,307 нм (емпірична величина для β в формулах (3.4)-(3.6) наближено дорівнює 29 нм^{-1}).

Розділ 4. ДВОХАТОМНІ КОВАЛЕНТНІ І ПОЛЯРНІ МОЛЕКУЛИ.

4.1. Метод валентних зв'язків. Гіпотеза Льюїса.

Утворення молекули Н₂ з двох атомів.

Утворення ковалентної молекули згідно з гіпотезою Льюїса (Lewis, 1916) здійснюється за рахунок локалізації пари електронів між атомами. Для полярної молекули така гіпотеза здавалась неприйнятною, оскільки, на перший погляд, було достатньо електростатичної взаємодії між іонами. І навпаки, модель з електростатичною взаємодією не обґрунтовувала гіпотези Льюїса. Це було зроблено лише з появою квантово-механічної теорії Гайтлера і Лондона в 1927 році для молекули водню. Гамільтоніан для молекули Н₂ має вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{A1} + \hat{H}_{B2} + \hat{H}_{\text{int}} = \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}} \right) + e^2 \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right), \end{aligned} \quad (4.1)$$

де враховані гамільтоніани атомів А і В з електронами 1 і 2, відповідно, а також міжелектронне $\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)$ та між'ядерне $\left(\frac{e^2}{R_{AB}}\right)$ відштовхування і притягування електронів до чужих ядер $\left(-\frac{e^2}{r_{A2}}, -\frac{e^2}{r_{B1}}\right)$. Всі додаткові члени, яких не було для вільних атомів водню, об'єднані в член \hat{H}_{int} . В припущенні, що електрони рухаються незалежно, можна записати хвильову функцію молекули у вигляді:

$$\Psi_I = \varphi_A(1)\varphi_B(2), \quad (4.2)$$

де $\varphi_A(1)$ і $\varphi_B(2)$ - атомні хвильові функції, і розрахувати повну енергію молекули:

$$E = \frac{\int \Psi_I \hat{H} \Psi_I dV}{\int |\Psi_I|^2 dV} \quad (4.3)$$

Оскільки хвильові функції нормовані на одиницю, то знаменник дорівнює одиниці і

$$\begin{aligned} E &= \int \varphi_A(1) \hat{H}_{A1} \varphi_A(1) dV_1 \int |\varphi_B(2)|^2 dV_2 + \int \varphi_B(2) \hat{H}_{B2} \varphi_B(2) dV_2 \int |\varphi_A(1)|^2 dV_1 + \\ &+ \int \Psi_I \hat{H}_{\text{int}} \Psi_I dV = 2E_H^0 + Q, \end{aligned} \quad (4.4)$$

де E_H^0 - повна енергія електрона в атомі водню (А або В).

Отже, зміна енергії при утворенні молекули Н₂ ($E - 2E_H^0$) дорівнює Q. Ця величина має назву "кулонівська енергія" або "кулонівський інтеграл". Оскільки \hat{H}_{int} має 4 складові, то і інтеграл Q складається з чотирьох членів, з яких два однакові:

$$\begin{aligned} Q &= \int \Psi_I \hat{H}_{\text{int}} \Psi_I dV = \frac{e^2}{R_{AB}} \int |\varphi_A(1)|^2 dV_1 \int |\varphi_B(2)|^2 dV_2 - \\ &- e^2 \int |\varphi_A(1)|^2 \left(\frac{1}{r_{B1}} \right) dV_1 \int |\varphi_B(2)|^2 dV_2 - e^2 \int |\varphi_B(2)|^2 \left(\frac{1}{r_{A2}} \right) dV_2 \int |\varphi_A(1)|^2 dV_1 + \\ &+ e^2 \int \frac{|\varphi_A(1)|^2 |\varphi_B(2)|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \frac{e^2}{R_{AB}} + 2C + K \end{aligned} \quad (4.5)$$

Тут кулонівські інтеграли C відповідають взаємодії (притягуванню) електрона з чужим ядром, а інтеграл K - відштовхуванню між електронами. Отже, $C < 0$, а $K > 0$.

Крім того, $|C| > K$ і $|C| > \frac{e^2}{R_{AB}}$ (крім гіпотетичного випадку $R_{AB} \rightarrow 0$). Тому сумарний

інтеграл Q від'ємний. Отже, взаємодія між двома атомами приводить до пониження сумарної енергії і утворення молекули. Розрахунок показав, що величина Q складає **лише 10%** від експериментально знайденої величини енергії зв'язку в молекулі H_2 . Звідси випливає, що ряд ефектів залишився неврахованим. Перше, що можна зробити - це врахувати тотожність електронів, як це ми робили при розгляді атома гелію, тобто, крім функції Ψ_I треба взяти ще й $\Psi_{II} = \varphi_A(2)\varphi_B(1)$ і використати лінійні комбінації

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I + \Psi_{II}) \\ \Psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I - \Psi_{II})\end{aligned}\quad (4.6)$$

і пам'ятати, що функції Ψ_I та Ψ_{II} не будуть ортогональними:

$$\begin{aligned}\int |\Psi_S|^2 dV &= \frac{1}{2} \left(\int |\Psi_I|^2 dV + \int |\Psi_{II}|^2 dV + 2 \int \Psi_I \Psi_{II} dV \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(2 + 2 \int \varphi_A(1)\varphi_B(2)\varphi_A(2)\varphi_B(1) dV_1 dV_2 \right) = \\ &= 1 + \int \varphi_A(1)\varphi_B(1) dV_1 \int \varphi_A(2)\varphi_B(2) dV_2 = 1 + S^2\end{aligned}\quad (4.7)$$

де $S = \int \varphi_A(1)\varphi_B(1) dV_1 = \int \varphi_A(2)\varphi_B(2) dV_2 = \int (1s)_A(1s)_B dV > 0$,

оскільки атомні функції $1s$ належать до різних атомів. Легко бачити, що при $R_{AB} \rightarrow 0$ $\varphi_A \equiv \varphi_B$ і $S \rightarrow 1$. При великих відстанях, коли перекривання відсутнє, $S \rightarrow 0$. Для довільних відстаней між атомами водню величина S легко вираховується в сферіодальних

координатах ($\mu = \frac{r_A + r_B}{R}$, $\rho = \frac{r_A - r_B}{R}$, $dV = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \rho^2) d\mu d\rho d\varphi$):

$$S = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_A+r_B)} dV = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right), \quad (4.8)$$

де R дається в атомних одиницях. При $R = 1$ $S = 7/3e = 0,8583$.

В цьому випадку повна енергія

$$\begin{aligned}E_S &= 2E_H^0 + \frac{Q+I}{1+S^2}, \\ E_A &= 2E_H^0 + \frac{Q-I}{1-S^2},\end{aligned}\quad (4.9)$$

де I - обмінний інтеграл, який знаходять за формулою:

$$\begin{aligned}I &= \int \varphi_A(1)\varphi_B(2)H_{\text{int}}\varphi_A(2)\varphi_B(1)dV_1dV_2 = \\ &= \frac{e^2}{R_{AB}}S^2 + e^2 \int \varphi_A(1)\varphi_B(2) \left(-\frac{1}{r_{B1}} \right) \varphi_A(2)\varphi_B(1)dV_1dV_2 + \\ &+ e^2 \int \varphi_A(1)\varphi_B(2) \left(-\frac{1}{r_{A2}} \right) \varphi_A(2)\varphi_B(1)dV_1dV_2 +\end{aligned}$$

$$+ e^2 \int \varphi_A(1) \varphi_B(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_A(2) \varphi_B(1) dV_1 dV_2 = \frac{e^2}{R_{AB}} S^2 + 2\beta S + A. \quad (4.10)$$

Тут перший і третій інтеграли справа додатні (електростатичне відштовхування між ядрами і обмінна взаємодія між електронами), а другий - від'ємний. Кулонівський інтеграл міжелектронного відштовхування K суттєво більший обмінного інтегралу взаємодії електронів A . Кулонівському інтегралу C у виразі (4.5) відповідає резонансний інтеграл β в (4.10). Обидва вони мають від'ємне значення і близькі за абсолютною величиною. В крайньому випадку $R \rightarrow 0$ $\beta = C = -\frac{e^2}{a_0}$. Із збільшенням

відстані між ядрами обидва інтеграли зменшуються до нуля. Для 1s-АО справедлива залежність:

$$\beta = -e^{-R_{AB}} (1 + R_{AB}) \quad \text{а.о.е.} \quad (4.11)$$

$$C = -\frac{1}{R_{AB}} [1 - e^{-2R_{AB}} (1 + R_{AB})] \quad \text{а.о.е.} \quad (4.12)$$

Легко переконатися, що при $R \rightarrow \infty$ обидва інтеграли прямують до нуля, а при $R \rightarrow 0$ - до -1.

Вираз для інтегралу K має вигляд:

$$K = \frac{1}{R} \left[1 - e^{-2R} \left(1 + \frac{11}{8} R + \frac{3}{4} R^2 + \frac{1}{6} R^3 \right) \right] \quad \text{а.о.е.} \quad (4.13)$$

Його величина при $R \rightarrow \infty$ прямує до нуля, а при $R \rightarrow 0$ $K \rightarrow 5/8 = 0,625$. При $R = 1$ $K=0,54$.

Гайтлер і Лондон показали, що величина

$$A < \frac{5}{8} e^{-2R} \left(1 + R + \frac{R^3}{3} \right) \quad \text{а.о.е.} \quad (4.14)$$

При $R=1$ $A < 0,198$, тобто величина A суттєво менша величини K .

Остаточно запишемо вирази для енергії станів з хвильовими функціями (4.6):

$$E_S = 2E_H^0 + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{2C + 2\beta S + K + A}{1 + S^2}$$

$$E_A = 2E_H^0 + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{2C - 2\beta S + K - A}{1 - S^2} \quad (4.15)$$

Оскільки $K \gg A$ і між'ядерне відштовхування входить в I з коефіцієнтом S^2 , то абсолютна величина I суттєво більша абсолютної величини Q (обидві величини від'ємні), що вносить помітний вклад в стабілізацію молекули. Тепер теоретична величина енергії зв'язку H_2 складає 75% від експериментальної.

Таким чином, Гайтлер і Лондон вперше пояснили явище утворення молекули і описали природу хімічного зв'язку. В результаті вияснилося, що причиною зв'язку є електростатична взаємодія між електронною хмаркою, сконцентрованою між ядрами, і самими ядрами. Факт такої концентрації електронів впливає з вигляду функцій Ψ_S та Ψ_A . Оскільки густина електронів в певній точці простору пропорційна $|\Psi|^2$, то для Ψ_S та Ψ_A знайдемо:

$$|\Psi_S|^2 = |\Psi_I|^2 + |\Psi_{II}|^2 + 2\Psi_I \Psi_{II}$$

$$|\Psi_A|^2 = |\Psi_I|^2 + |\Psi_{II}|^2 - 2\Psi_I \Psi_{II} \quad (4.17)$$

В цих двох виразах член $2\Psi_I\Psi_{II}=2\varphi_A(1)\varphi_B(2)\varphi_B(1)\varphi_A(2)$ суттєвий лише в просторі між ядрами, де є перекривання між φ_A і φ_B . Отже, для симетричної функції густина електронів між ядрами підвищена, а для антисиметричної - понижена. Це приводить до зв'язування атомів у молекулу в першому випадку і до відсутності стійкості молекул в другому. Розрахунок з використанням 1s-АО показує, що посередині між ядрами $|\Psi_A|^2 = 0$, а величина $|\Psi_S|^2$ подвоюється порівняно з $|\Psi_I|^2 + |\Psi_{II}|^2$.

Симетричній функції Ψ_S відповідає антисиметрична спінова функція $S_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$. Отже, це синглетний стан. Функції ж Ψ_A відповідають три симетричні спінові функції:

$$\begin{aligned} S_S^{+1} &= \alpha_1\alpha_2, \\ S_S^{-1} &= \beta_1\beta_2, \\ S_S^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1). \end{aligned} \quad (4.18)$$

Таким чином, цей стан є триплетним. Можна зробити досить загальний висновок, згідно з яким в стійкому стані молекули спіни електронів, що зумовлюють зв'язок, антипаралельні. Це приводить до відсутності парамагнетизму в насичених молекулах. Нарешті, важливим є те, що Гайтлер і Лондон підтвердили гіпотезу Льюїса про утворення ковалентного зв'язку за участю пари електронів і показали, що ця пара електронів повинна мати антипаралельні спіни. Введений Гайтлером і Лондоном метод при подальшому розвитку для багатоатомних молекул дістав назву методу валентних зв'язків (ВЗ).

4.2. Насиченість ковалентних зв'язків.

Факт насичення ковалентних зв'язків був відомий давно, проте теоретично його довгий час не могли пояснити. Справді, було незрозуміло, чому до одного атома водню може приєднатися другий атом водню, а третій вже не може. І лише теорія ВЗ дала відповідь на поставлене запитання. Як ми бачили вище, міжатомний зв'язок з'являється за рахунок утворення молекулярної хвильової функції, яка відповідає енергетичному рівню, заселеному двома електронами з антипаралельними спінами. Якщо ж спіни електронів паралельні, то між атомами буде відштовхування. При цьому спін електрона практично не вносить вкладу в енергію зв'язку, а лише впливає на орбітальну взаємодію, оскільки згідно з принципом Паулі при взаємодії електронів з антипаралельними спінами орбітальна частина буде симетричною, а з паралельними - антисиметричною. Симетрична забезпечує утворення міцного зв'язку і, як наслідок, молекули, а антисиметрична розпушує зв'язок і молекула розпадеться.

Якщо атомів всього два, то взаємодія між ними зорієнтує спіни антипаралельно і утвориться стійка молекула. Підхід до H_2 третього атома водню приведе до виникнення взаємодії між його електроном та електронною парою молекули. При цьому його спін зорієнтується антипаралельно до одного спіну з пари електронів і паралельно до другого. Зрозуміло, що в такій ситуації утворення зв'язку між першим і третім атомами приведе до відштовхування другого. Отже, відбудеться реакція $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, або в загальному вигляді $C + AB \rightarrow AC + B$. Зрозуміло, що така реакція може протікати лише в тому випадку, коли атом C несе з собою достатню енергію для подолання відштовхування між атомом і молекулою. Такий механізм взаємодії між атомом і молекулою перевірений експериментально за допомогою вивчення зіткнень атомів

водню. Якщо вибрати умови експерименту так, щоб спіни електронів при взаємодії не встигали переорієнтуватися, тоді статистично можливо утворення синглетного стану E_S і триплетного E_A . Отже, лише в одному з чотирьох випадків утвориться молекула, а в трьох буде розсіювання атома на атомі. Тепер розглянемо в тому ж експерименті зіткнення атома водню з молекулою. Якщо вважати, що взаємодія першого і другого електронів молекули з (третім) електроном атома водню відбувається незалежно, тоді отримаємо відповідні енергії:

$$\begin{aligned} E_{13} &= \frac{1}{4} E_{S13} + \frac{3}{4} E_{A13} \\ E_{23} &= \frac{1}{4} E_{S23} + \frac{3}{4} E_{A23} \end{aligned} \quad (4.19)$$

Підставивши в (4.19) вирази для E_S і E_A із (4.9) і для спрощення прирівнюючи інтеграл перекривання нулю, отримаємо:

$$\begin{aligned} E_{13} &= \frac{1}{4} Q_{13} + \frac{1}{4} I_{13} + \frac{3}{4} Q_{13} - \frac{3}{4} I_{13} = Q_{13} - \frac{1}{2} I_{13} \\ E_{23} &= \frac{1}{4} Q_{23} + \frac{1}{4} I_{23} + \frac{3}{4} Q_{23} - \frac{3}{4} I_{23} = Q_{23} - \frac{1}{2} I_{23} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Оскільки $|I| > |Q|$ і $I < 0$, то $E_{13} > 0$ і $E_{23} > 0$, що відповідає відштовхуванню. Повна енергія системи $H + H_2$ буде:

$$E = E_{12} + E_{13} + E_{23} = Q_{12} + I_{12} + Q_{23} - \frac{1}{2} I_{23} + Q_{13} - \frac{1}{2} I_{13} = \sum Q_{ij} + I_{12} - \frac{I_{13} + I_{23}}{2} \quad (4.21)$$

Оскільки $E_{13} > 0$ і $E_{23} > 0$, то $E > E_{12}$, тобто взаємодія $H+H_2$ приводить до підвищення енергії системи. Отже, третій атом повинен відштовхуватися.

Формула (4.21) показує, що кулонівські сили не насичуються і їхня сума понижуює енергію системи. І лише обмінні інтеграли дають підвищення енергії. До розробки теорії ВЗ відомі були лише кулонівські сили, що й приводило до нерозуміння насиченості валентних зв'язків.

Формула (4.21) справедлива лише для великих відстаней між H і H_2 . Лондону вдалося отримати вираз для довільних відстаней:

$$E = Q - \sqrt{\frac{(I_{12} - I_{13})^2}{2} + \frac{(I_{12} - I_{23})^2}{2} + \frac{(I_{23} - I_{13})^2}{2}} \quad (4.22)$$

де $Q = \sum Q_{ij}$.

Легко показати, що формула (4.21) є частинним випадком формули (4.22) для $I_{13}, I_{23} \ll I_{12}$.

Теорія ВЗ не дозволяє точно розраховувати інтеграли у виразі (4.22), оскільки розрахована величина енергії складає лише 75% від експериментальної. Тому використовують більш точні методи (див. наступний розділ).

Аналіз виразу (4.22) показує, що енергія E досягне свого максимального значення при $I_{13} = I_{23} = I_{12}$. Це можливо, коли три атоми водню лежать на вершинах рівностороннього трикутника. Якщо третій атом підходить до молекули вздовж лінії зв'язку, що найбільш ймовірно, оскільки міжелектронна взаємодія з врахуванням принципу Паулі буде відповідно орієнтувати молекулу, тоді можливе співвідношення $I_{23} \cong I_{12} \gg I_{13}$ і

$$E = Q - \sqrt{I_{12}^2 + I_{23}^2 - I_{12}I_{23}} \quad (4.23)$$

У випадку $I_{23} = I_{12} = I$ отримаємо $E = Q - I$. При цьому потрібно пам'ятати, що взаємодія E_{13} приводить до збільшення відстані R_{12} і зменшення інтегралу I , так що $|I| < |I_{12}^0|$, де I_{12}^0 - величина обмінного інтегралу для рівноважного стану H_2 .

Для цього випадку розрахована поверхня потенціальної енергії в залежності від відстаней R_{12} та R_{23} ($R_{13} = R_{12} + R_{23}$). Результати цих розрахунків наведені на рис.4.1.

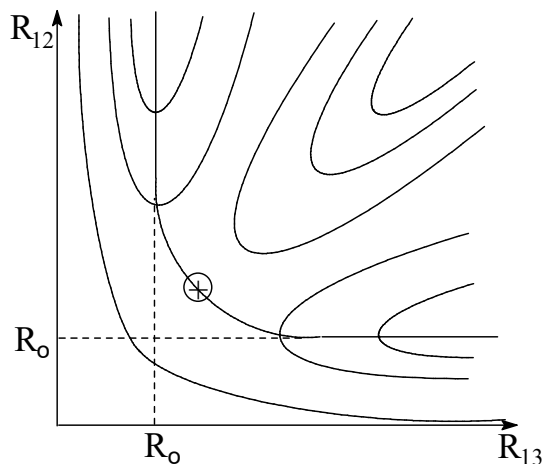


Рис. 4.1. Поверхня потенціальних енергій для реакції $H + H_2$. Крива з сідловою точкою \otimes показує шлях (координату) реакції.

З цього рисунка випливає, що рівноважна відстань R_{12} буде дорівнювати R_0 при великій відстані між молекулою і атомом. В міру наближення атома до молекули R_{12} збільшується і при $R_{12} = R_{13}$ система знаходиться в сідловій точці. Зменшення R_{13} до R_0 приводить до повного відштовхування першого атома. Якщо рухатися вздовж координати реакції, то видно, що вільний атом повинен подолати потенціальний бар'єр, щоб реакція відбулася. Розріз жолобків на поверхні потенціальної енергії при $R_{13} \rightarrow \infty$ чи $R_{12} \rightarrow \infty$ перпендикулярно координаті реакції відображає форму потенціальної кривої в молекулі. При довільній координаті реакції перпендикулярний переріз дає форму потенціальної поверхні у взаємодіючій системі.

4.13. Правило адитивності енергій. Іонно-ковалентний резонанс.

Якщо розглядати двохатомну молекулу, складену з різних атомів, то можна легко знайти міжатомну відстань в такій молекулі згідно з правилом адитивності відстаней і енергій. Це правило стверджує, що міжатомна відстань в молекулі AB є середньою величиною між відстанями R_{AA} та R_{BB} , тобто

$$R_{AB} = \frac{R_{AA} + R_{BB}}{2} \quad (4.24)$$

Таке правило є наслідком припущення, що відстань між атомами в молекулі є сумою двох ковалентних радіусів, кожен з яких дорівнює половині міжатомної відстані в двохатомній гомоядерній молекулі. Підрахунки показують, що справді остання формула має місце. Наприклад, розраховані за формулою (4.24) міжатомні відстані в молекулах $BrCl$, ICl , та IBr рівні, відповідно, 0,2137, 0,2328 та 0,2476 нм, а знайдені експериментально - 0,2136, 0,2321 і 0,2485 нм.

Вияснилося, що співвідношення адитивності має місце і для енергій зв'язку в молекулах:

$$D_{AB} = \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \quad (4.25)$$

Часто замість співвідношення (4.25) записують $D_{AB} = \sqrt{D_{AA}D_{BB}}$. Обидва співвідношення наближено виконуються. Це співвідношення має назву постулату Полінга. Перевірка цього співвідношення для наведених вище сполук дає: $D_{BrCl}^{meop} = 52$, $D_{BrCl}^{експ} = 52,7$, $D_{IBr}^{meop} = 41,2$, $D_{IBr}^{експ} = 42,2$, $D_{ICl}^{meop} = 47,0$, $D_{ICl}^{експ} = 51,0$ ккал/моль (теоретична величина D_{AB} знаходиться шляхом підстановки експериментальних даних для D_{AA} та D_{BB} в формулу (4.25)). Отже, для малополярних молекул, якими є змішані молекули галогенів, воно виконується досить добре. Інша ситуація для полярних молекул, для яких зі збільшенням полярності молекули збільшується різниця між величинами $D^{експ}$ і D^{meop} . Проте, величина $\Delta D = D^{експ} - D^{meop}$ завжди позитивна. Введене припущення, що відхилення від правила адитивності пов'язане з полярним (частково іонним) характером зв'язку. Отже, чим більша різниця електронегативностей, тим більшою повинна бути величина ΔD . Проте, виявилось, що величина ΔD не задовольняє вимозі адитивності, в той час як величини електронегативностей такої умові повинні задовольняти. Наприклад, різниця електронегативностей атомів в молекулі FBr ($\chi_F - \chi_{Br}$) може бути знайдена через величини різниць електронегативностей атомів в молекулах SiF_4 та $SiBr_4$: $(\chi_F - \chi_{Br}) = (\chi_F - \chi_{Si}) - (\chi_{Br} - \chi_{Si})$. Енергії зв'язку у вказаних молекулах рівні, відповідно, 57, 129 і 69 ккал/моль, в молекулах F_2 , Br_2 , Si_2 - 37, 46 і 42 ккал/моль. Отже, величина ΔD для FBr , SiF_4 і $SiBr_4$ складає, відповідно, 16, 89 і 25 ккал/моль. Легко бачити, що $89 - 25 \neq 16$. Якщо ж розглянути величину $\sqrt{\Delta D}$, то адитивність наближено виконується: $9,43 - 5,0 \approx 4,0$ (такий результат ми будемо мати незалежно від того, за якою формулою - середнє арифметичне чи середнє геометричне - будемо знаходити теоретичну величину D^{meop}). Зваживши на цей факт, Полінг запропонував свою шкалу електронегативностей, яка повністю визначалася б різницею ΔD між експериментальними і теоретичними (без врахування полярності) даними щодо величини енергії зв'язку. Якщо енергію зв'язку вимірювати в електрон-вольтах, тоді за Полінгом

$$\chi_A - \chi_B = \sqrt{\Delta D} \quad (4.26)$$

При такому визначенні електронегативностей необхідно вибрати початок відліку. Полінг поклав величину електронегативності атома фтору рівною 4,0. Для всіх інших атомів ця величина буде меншою за 4,0: для водню $\chi=2,1$, хлору - 3,0, бром - 2,8, йоду - 2,5 (табл.4.1). З наведених даних видно, що електронегативності важких атомів галогену близькі, що й робить сполуки IBr , ICl , $BrCl$ малополярними. Зрозуміло, що для них правило адитивності виконується достатньо добре.

Раніше ми вже вводили термін "електронегативність" як суму потенціалу іонізації та енергії спорідненості атома до електрона. Таке розуміння електронегативності було введене Маллікеном. Виявилось, що між двома шкалами електронегативностей (Полінга і Маллікена) існує пропорціональна залежність. І хоча шкала Полінга емпірична, а Маллікена - теоретично обґрунтована, вони обидві широко використовуються в практиці.

Детальне дослідження пропорціональності між двома шкалами електронегативностей показало, що є помітні відхилення від строго лінійної залежності. Бажаючи його позбутися, Олред і Рохов⁶ якісно інтерпретували електронегативності в методі Полінга наступним чином. Припускають, що електрон на зв'язку притягується до кожного з двох ядер згідно з законом Кулона: $F = \frac{Z^* e^2}{r^2}$, де Z^* - ефективний заряд ядра, який відчуває електрон, r - середня відстань від ядра. Величина r приймається

⁶ A.L.Allred, E.G.Rochow. J.Inorg.Nucl.Chem. 1958, v.5, p.264, 269.

рівною ковалентному радіусу атома, а Z^* - використовуючи набір параметрів екранування. Потім будують залежність величини сили, яка виступає в ролі електронегативності, від величини електронегативності, знайденої за методом Полінга. Цю залежність апроксимують прямою лінією і отримують нову шкалу електронегативностей (табл. 4.1), яка несуттєво відрізняється від шкали Полінга.

Таблиця 4.1. Електронегативності атомів (величини, набрані жирними цифрами, отримані за формулою Оллреда-Рохова, а в дужках - за методом Полінга).

H 2,20 (2,1)							He		
Li 0,97 (0,98)	Be 1,47 (1,57)	B 2,01 (2,04)	C 2,50 (2,55)	N 3,07 (3,04)	O 3,50 (3,44)	F 4,10 (3,98)	Ne		
Na 1,01 (0,93)	Mg 1,23 (1,31)	Al 1,47 (1,61)	Si 1,74 (1,90)	P 2,06 (2,19)	S 2,44 (2,58)	Cl 2,83 (3,16)	Ar		
K 0,91 (0,82)	Ca 1,04 (1,00)	Sc 1,20 (1,36)	Ti 1,32 (1,54)	V 1,45 (1,63)	Cr 1,56 (1,66)	Mn 1,60 (1,55)	Fe 1,64 (1,83)	Co 1,70 (1,88)	Ni 1,75 (1,91)
Cu 1,75 (1,90)	Zn 1,66 (1,65)	Ga 1,82 (1,81)	Ge 2,02 (2,01)	As 2,20 (2,18)	Se 2,48 (2,55)	Br 2,74 (2,96)	Kr		
Rb 0,89 (0,82)	Sr 0,99 (0,95)	Y 1,11 (1,22)	Zr 1,22 (1,33)	Nb 1,23	Mo 1,30 (2,16)	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45 (2,28)	Pd 1,35 (2,20)
Ag 1,42 (1,93)	Cd 1,46 (1,69)	In 1,49 (1,78)	Sn 1,72 (1,96)	Sb 1,82 (2,05)	Te 2,01	I 2,21 (2,66)	Xe		
Cs 0,86 (0,79)									

Якщо молекула складена з атомів різної природи, то внаслідок відмінностей в їхніх електронегативностях виникає полярність молекули і в крайньому випадку утворюється чисто іонна молекула. Якщо молекула ковалентна, то обидва електрони, відповідальні за зв'язок, знаходяться посередині між атомами, а отже однаково належать обом атомам. У випадку ж іонного зв'язку обидва електрони практично локалізовані на одному з атомів. Зрозуміло, що чисто ковалентний і чисто іонний зв'язок є крайніми випадками, між якими лежать всі полярні молекули, в яких електронна пара лише частково зміщена в бік елемента з більшою величиною електронегативності. Такі молекули теоретично описують з використанням поняття резонансу між іонним (i) і ковалентним (c) станами молекули:

$$\Psi = c_c \Psi_c + c_i \Psi_i \quad (4.27)$$

Вагові коефіцієнти c_c та c_i знаходять з допомогою варіаційного методу, мінімізуючи енергію системи:

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \quad (4.28)$$

Підставляючи (4.27) в (4.28), знаходимо:

$$E = \frac{c_c^2 H_{cc} + 2c_c c_i H_{ci} + c_i^2 H_{ii}}{c_c^2 + c_i^2 + 2c_c c_i S} \quad (4.29)$$

Згідно з варіаційним принципом мінімум енергії буде досягнутий при $\left(\frac{\partial E}{\partial c_i}\right)_{c_c} = 0$,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_c}\right)_{c_i} = 0.$$

Виконавши диференціювання виразу (4.29), отримаємо

$$\begin{aligned} c_c(H_{cc}-E)+c_i(H_{ci}-ES) &= 0 \\ c_c(H_{ci}-ES)+c_i(H_{ii}-E) &= 0 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Звідси

$$\begin{vmatrix} H_{cc} - E & H_{ci} - ES \\ H_{ci} - ES & H_{ii} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4.31)$$

і

$$E = \frac{H_{cc} + H_{ii} - 2SH_{ci} \pm \sqrt{(H_{cc} - H_{ii})^2 + 4H_{ci}^2 + 4H_{ii}H_{cc}S^2 - 4SH_{ci}(H_{cc} + H_{ii})}}{2(1-S)^2}, \quad (4.32)$$

а при $S = 0$

$$E = \frac{H_{cc} + H_{ii} \pm \sqrt{(H_{cc} - H_{ii})^2 + 4H_{ci}^2}}{2}. \quad (4.33)$$

Можна вважати, що величина H_{cc} наближено рівна енергії ковалентного стану E_c , а H_{ii} - енергії іонного стану E_i . Величини E_c та E_i для довільних відстаней розраховуються. Матричний елемент H_{ci} грає помітну роль лише при суттєвому наближенні чи перетині кривих E_c та E_i , тобто, при наявності резонансу між двома крайніми структурами. Цей резонанс приведе до розщеплення рівнів в області перетину двох станів: при $H_{cc} = H_{ii}$

$$E = \frac{1}{2}(H_{cc} + H_{ii}) \pm H_{ci}.$$

Оскільки потенціал іонізації атома суттєво вищий за енергію його спорідненості до електрона, то перенос електрона між двома атомами з утворенням пари іонів вимагає великих витрат енергії, коли атоми знаходяться на великих відстанях. При зближенні атомів енергія системи понижується як для іонного стану, так і ковалентного. Тут можливий ряд випадків, на які варто звернути увагу.

1. Якщо молекула малополярна (наприклад, HI), тоді крива іонного стану завжди буде лежати вище кривої ковалентного стану. Отже, для всіх міжатомних відстаней $E_i > E_c$. Як правило, такі системи між собою взаємодіють слабо, тобто $|H_{ci}| \ll |H_{cc} - H_{ii}|$ і

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{cc} - \frac{H_{ci}^2}{H_{ii} - H_{cc}} \\ E_2 &= H_{ii} + \frac{H_{ci}^2}{H_{ii} - H_{cc}} \end{aligned} \quad (4.34)$$

Звідси випливає, що реальна крива ковалентного стану розміститься дещо нижче, а іонного - вище, ніж без врахування резонансу між ними. Підставивши вирази для енергій (4.34) в (4.30), знаходимо співвідношення між коефіцієнтами c_i та c_c , яке визначає ступінь іонності зв'язку:

$$P = \frac{c_i^2}{c_i^2 + c_c^2} \cdot 100\% \quad (4.35)$$

Для даного випадку величина P близька до нуля, тобто ми маємо практично чистий ковалентний зв'язок. Проте, при збудженні молекули може реалізуватися і іонний зв'язок.

2. У випадку полярної молекули типу HF криві іонного і ковалентного станів проходять близько одна біля одної або перетинаються на відстанях, близьких до рівноважної. В цьому випадку $H_{cc} \approx H_{ii}$. Позначивши ці величини H_{00} , із (4.33) знаходимо:

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{00} + H_{ci} \\ E_2 &= H_{00} - H_{ci} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Оскільки величина H_{ci} від'ємна і велика, то резонанс приведе до суттєвого розщеплення двох змішаних станів. В цьому випадку ($c_c \sim c_i$) ступінь іонності $P \sim 50\%$.

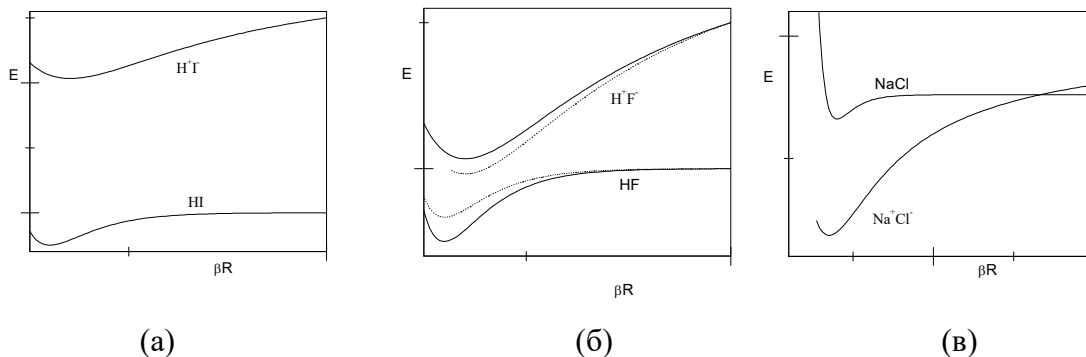


Рис.4.2. Іонно-ковалентний резонанс для малополярної молекули (а), полярної молекули (б), іонної молекули (в).

3. У випадку сильно іонних молекул типу LiF криві іонного і ковалентного станів перетинаються на відстанях, що значно перевищують рівноважну. Це приводить до того, що при зближенні взаємодіючих атомів відбувається дистанційний перенос електрона (від літію до фтору) з подальшим електростатичним їх стягуванням у молекулу. При рівноважних відстанях енергія іонного стану лежить суттєво нижче енергії ковалентного і резонанс між ними слабкий ($H_{ci} \ll H_{cc} - H_{ii}$). Вирази для енергій в цьому випадку подібні до (4.34), якщо поміняти місцями індекси c та i . Для основного стану $c_i \gg c_c$ і величина P близька до 100%. В той же час збудження іонної молекули можливе в високоенергетичний ковалентний стан.

Дослідження показали, що ступінь іонності закономірно визначається різницею електронегативностей атомів, які складають молекулу. Це дозволило Хенігу та Сміту запропонувати емпіричну залежність ($\chi_1 > \chi_2$):

$$P = 16(\chi_1 - \chi_2) + 3,5(\chi_1 - \chi_2)^2 \quad (4.37)$$

Зрозуміло, що величина дипольного моменту молекули повністю корелює зі ступенем її іонності.

Розділ 5. ДВОХАТОМНІ МОЛЕКУЛИ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ.

5.1. Молекулярні орбіталі іона H_2^+ .

В основі методу молекулярних орбіталей (МО) лежить припущення про існування одноелектронних молекулярних хвильових функцій, які описують перебування електронів в молекулі. Теорія методу розвивається починаючи з робіт Гунда та Маллікена, які використали хвильові функції водневоподібного атома при розгляді багатоелектронних задач. Ми розглянемо побудову молекулярних орбіталей, починаючи з найпростішої молекули - H_2^+ .

Гамільтоніан для H_2^+ має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R_{12}} \quad (5.1)$$

Оскільки електрон в такій молекулі однаково належить обом ядрам, то зрозуміло, що атомна орбіталь не буде задовольняти рівнянню з гамільтоніаном (5.1). Тому як пробною функцією користуються лінійною комбінацією атомних орбіталей φ_1 та φ_2 :

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad (5.2)$$

Легко зрозуміти, що з атомних орбіталей φ_1 і φ_2 можна утворити дві МО: симетричну

$$\psi_S = N(\varphi_1 + \varphi_2) \quad (5.3)$$

та антисиметричну

$$\psi_A = N(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (5.4)$$

Оскільки із симетрії молекули випливає, що $|c_1|^2 = |c_2|^2$, то $c_1 = c_2$ і $c_1 = -c_2$ для симетричної та антисиметричної МО, відповідно. Нормувальні множники N в формулах (5.3) та (5.4) рівні, відповідно, $1/\sqrt{2(1+S)}$ та $1/\sqrt{2(1-S)}$, де $S = \int \varphi_1\varphi_2 dV$ - інтеграл перекривання.

Знайдемо тепер енергію МО, що відповідає хвильовій функції ψ_S :

$$E = \int \psi_S \hat{H} \psi_S dV = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \quad (5.5)$$

де

$$H_{11} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 dV = H_{22} = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 dV \quad (5.6)$$

і

$$H_{12} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 dV = H_{21} = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 dV \quad (5.7)$$

Розглянемо H_{11} та H_{12} :

$$H_{11} = \int \varphi_1 \left(\hat{H}_1 - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R_{12}} \right) \varphi_1 dV = E_H + C + \frac{e^2}{R_{12}}, \quad (5.8)$$

де \hat{H}_1 - гамільтоніан атома водню, $C = \int \varphi_1 \left(-\frac{e^2}{r_2} \right) \varphi_1 dV$ - кулонівський інтеграл, E_H - енергія електрона в атомі водню.

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \int \varphi_1 \left(\hat{H}_2 - \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{R_{12}} \right) \varphi_2 dV = \int \varphi_1 E_H \varphi_2 dV + \int \varphi_1 \left(-\frac{e^2}{r_1} \right) \varphi_2 dV + \frac{e^2}{R_{12}} \int \varphi_1 \varphi_2 dV = \\
 &= E_H S + \beta + \frac{e^2}{R_{12}} S
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

де β - резонансний інтеграл. Підставивши (5.8) та (5.9) в (5.5), одержимо:

$$E = E_H + \frac{e^2}{R_{12}} + \frac{\beta + C}{1 + S}, \tag{5.10}$$

а енергія зв'язку

$$\Delta E = \frac{e^2}{R_{12}} + \frac{\beta + C}{1 + S} \tag{5.11}$$

Величини інтегралів C , β та S для 1s-електронів розраховуються за формулами (4.8), (4.11), (4.12).

Аналіз формули (5.11) для енергії зв'язку в молекулі H_2^+ показує, що енергія між'ядерного відштовхування (e^2/R) в значній мірі компенсується кулонівською енергією C . Отже, зв'язок між атомами виникає в основному за рахунок резонансної енергії β , яка є від'ємною величиною і відповідає притягуванню заряду перекривання електронів до атомних ядер (чи до атомних остовів для багатоелектронних атомів).

Аналогічно розв'язуючи задачу з використанням антисиметричної функції ψ_A (5.4), одержимо:

$$E = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S} \tag{5.12}$$

або, підставивши вирази (5.8) та (5.9),

$$E = E_H + \frac{e^2}{R_{12}} - \frac{\beta - C}{1 - S} \tag{5.13}$$

Зрозуміло, що виграшу енергії в даному випадку не буде, оскільки добавка до величини E_H позитивна. Отже, зв'язок в стані, який описується функцією ψ_A , не утворюється.

Молекулярна орбіталь ψ_S називається зв'язуючою, а ψ_A - розпушуючою. З вигляду функції ψ_A (5.4) видно, що вона має вузлову площину, яка проходить посередині осі, що зв'язує атомні ядра, перпендикулярно їй. Вздовж цієї осі хвильова функція змінює свій знак при проходженні через вказану площину. Тому $|\psi_A|^2$ дорівнює нулю на половині відстані між ядрами, тобто, електрон уникає бути між ядрами. В той же час для зв'язуючої орбіталі ψ_S характерне збільшення ймовірності перебування електрона в просторі між ядрами. Це впливає з того, що $|\psi_S|^2 = N_s^2(|\varphi_1|^2 + |\varphi_2|^2 + 2\varphi_1\varphi_2)$, тобто в проміжку між ядрами ймовірність знайти електрон на $2\varphi_1\varphi_2$ більша, ніж сума ймовірностей знаходження електрона на окремих атомах ($|\varphi_1|^2 + |\varphi_2|^2$).

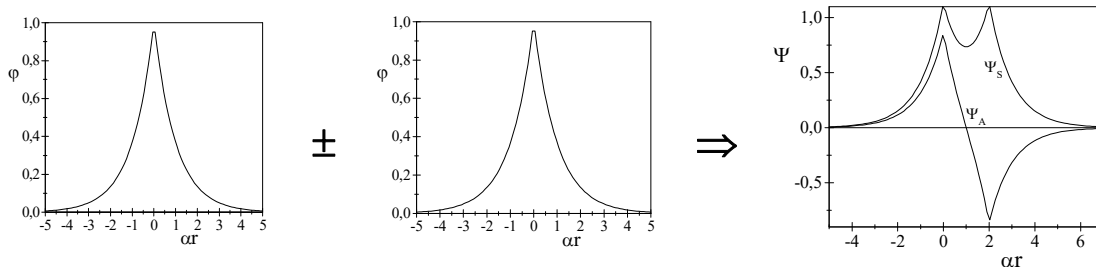


Рис.5.1. Утворення зв'язуючої (Ψ_S) та розпушуючої (Ψ_A) МО із атомних орбіталей.

Аналогічно розглядаючи розпушуючу орбіталь, знаходимо, що ймовірність знайти електрон між ядрами зменшена на величину $2\varphi_1\varphi_2$, а посередині між ядрами, де $|\varphi_1| = |\varphi_2|$, $|\psi_A| = 0$.

Обидві МО характеризуються циліндричною симетрією з віссю симетрії, яка проходить через ядра атомів. Поведінка цих МО відносно вузлової площини (площини, що розміщена посередині між атомами перпендикулярно осі молекули) суттєво відрізняється. Дзеркальне відбивання МО в цій площині не змінює знака Ψ_S і змінює знак Ψ_A . Важливим для МО є її поведінка при відбиванні в точці симетрії (точці, яка ділить відстань між атомами в молекулі пополам, точці інверсії). Якщо при цьому МО не змінює знак, то вона позначається індексом g (від німецького слова gerade - парний), а якщо змінює - індексом u (ungerade - непарний). Легко бачити, що Ψ_S не змінює знак при інверсії, а Ψ_A змінює.

5.2. Види і позначення молекулярних орбіталей (σ , π , δ , π).

В розділі 5.1 ми розглянули лише молекулярні орбіталі, утворені з 1s-атомних орбіталей. В реальних випадках можливі різні комбінації АО для утворення МО. Відомо, що АО характеризуються набором трьох орбітальних квантових чисел n , l , m_l та спіновими квантовими числами s та m_s . При відсутності зовнішнього магнітного поля АО атома водню мають $(2l+1)$ - кратне виродження. Якщо прикласти зовнішнє магнітне поле (напрямок магнітного поля умовно вибирають за вісь z), то виродження частково зніметься, залишаючи виродженням рівні з однакою величиною $|m_l|$, тобто двічі виродженими. Однакову енергію будуть мати рівні p_{+1} та p_{-1} (або p_x та p_y), d_{+1} та d_{-1} (d_{xz} і d_{yz}), d_{+2} та d_{-2} (d_{xy} і $d_{x^2-y^2}$), тощо. Невиродженими стануть лише ті орбіталі, для яких $m_l = 0$, тобто s -, $p_0(p_z)$ -, $d_0(d_{z^2})$ тощо.

В двохатомній молекулі можна вважати лінію зв'язку між атомами за вісь z . Аналогічно квантовому числу m_l для молекули вводять квантове число λ , яке визначає проекцію моменту кількості руху на вісь z . Стани, що відповідають однаковим $|\lambda|$, будуть двократно виродженими. Виняток, як і для атомів, складає випадок, коли $\lambda = 0$. Тут доцільно звернути увагу на те, що молекулярні хвильові функції не можуть бути одночасно власними хвильовими функціями оператора \hat{M}^2 , оскільки молекула не має сферичної симетрії. Проте, вони є власними функціями оператора \hat{M}_z з власними значеннями λ . Тому в позначеннях МО квантове число, аналогічне числу l , не входить.

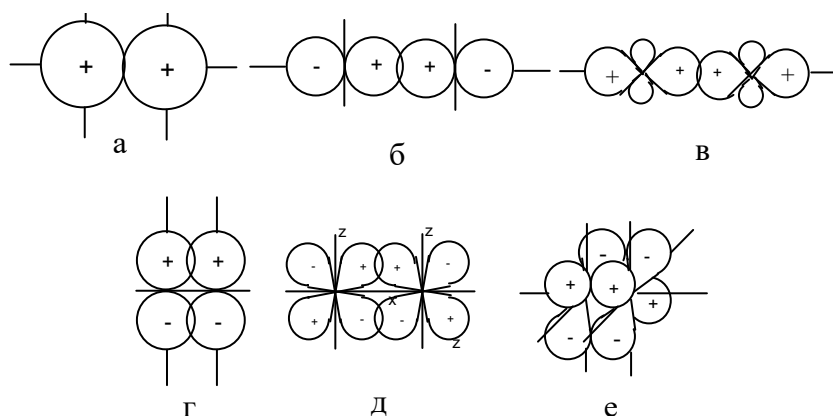


Рис.5.2. Утворення σ - (а, б, в), π - (г, д) та δ -МО (е) із атомних s -, p - та d -орбіталей.

Як і для атомів, де замість числових значень l для позначення станів використовують букви s, p, d тощо, для молекул використовують відповідні грецькі букви: $\sigma, \pi, \delta, \dots$, яким відповідають величини $|\lambda| = 0, 1, 2$ і т.д. Із атомних s -орбіталей можна створити лише σ -орбіталі молекул, із p -АО ($m_l = 0, \pm 1$) - як σ -, так і π -МО, а із d -АО - σ -, π - і δ -МО (рис.5.2). З графічного зображення МО видно, що при утворенні σ -орбіталей у взаємодію вступають по одній пелюстці АО, при утворенні π -МО - по 2 пелюстки, а δ -МО - по 4 пелюстки АО.

Кожна з цих орбіталей може бути як зв'язуючою, так і розпушуючою. Аналізуючи симетрію МО, легко помітити, що зв'язуючі σ - та δ -орбіталі не змінюють знак при інверсії, а розпушуючі змінюють. Отже, відповідні зв'язуючі МО позначаються σ_g та δ_g , а розпушуючі - σ_u^* та δ_u^* . Інша ситуація має місце при розгляді π -МО. В цьому випадку зв'язуюча МО змінює знак при інверсії, а розпушуюча не змінює. Отже, зв'язуючу π -МО можна позначити π_u , а розпушуючу - π_g^* .

Якщо МО утворюються шляхом лінійної комбінації АО (ЛКАО), то в позначення МО часто вводять позначення тих АО, з яких утворилася дана МО. Наприклад, із $1s$ -АО двох атомів (зокрема, при утворенні молекули H_2 чи іона H_2^+) можуть утворитися $\sigma_g 1s$ - та $\sigma_u^* 1s$ -МО. Число молекулярних орбіталей завжди дорівнює числу атомних (наприклад, з двох $1s$ -АО утворюються 2 МО, з шести $2p$ -АО - 6 МО, з яких дві σ - та 4 π -МО) (рис.5.3). З p_x -АО утворюються π_{ux} - та π_{gx}^* -МО, а з p_y -АО - π_{uy} - та π_{gy}^* -МО. Оскільки енергетичне положення p_x - та p_y -станів однакове (вироджені стани), виродженими будуть і π -стани. Отже, на енергетичному рівні π_u може розміститися 4 електрони (з різними спінами).

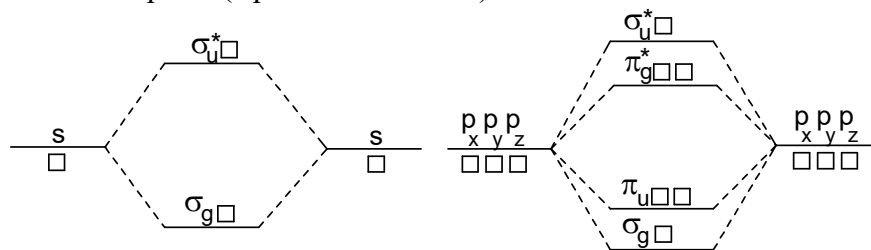


Рис.5.3. Схема утворення молекулярних енергетичних станів за участю s - та p -АО.

Порівняння енергії взаємодії p -АО двох атомів при утворенні σ - та π - зв'язку при рівноважній відстані між атомами (таке порівняння на якісному рівні можна зробити, виходячи з вигляду p -АО, який свідчить, що перекривання p_z -АО буде більшим, ніж перекривання p_x чи p_y -АО) показує, що у випадку σ -зв'язку вона суттєво більша, внаслідок чого $\sigma_g - \sigma_u^*$ - розщеплення буде більшим, ніж $\pi_u - \pi_g^*$. Якби була можливість зменшити міжатомну відстань до величини, суттєво менших рівноважної, тоді картина змінилася б, а саме: p_z - p_z - взаємодія буде знижуватися до від'ємних величин за рахунок перекривання пелюсток різних знаків p_z -АО, а p_x - p_x (p_y - p_y) - збільшуватися до повного перекривання орбіталей. Аналогічно ведуть себе інтеграли перекривання p -АО при утворенні σ - та π -МО. Розгляд таких гіпотетичних можливостей важливий в плані переходу від задачі про H_2 чи H_2^+ до задачі про He чи He^+ .

Крім зв'язуючих та розпушуючих МО, що беруть участь у створенні міжатомних зв'язків, існують і незв'язуючі n -МО (від англійського nonbonding). Як правило, ці МО не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку і локалізовані на одному атомі. Звичайно, ці МО є в молекулах, що містять гетероатоми (атоми іншої природи, ніж вуглець та водень, наприклад, N, O, S тощо). Часто n -МО співпадають з АО (наприклад p -АО

кисню в карбонільних групах) гетероатомів, в інших випадках - це гібридні АО. Як правило, на n -МО розміщується 2 електрони з протилежними спінами.

5.3. Кореляційна діаграма.

Комбінуючи різні одноелектронні хвильові функції (s , p , d тощо) атома водню, можна одержати всі енергетичні рівні молекули H_2^+ та відповідні хвильові функції. Для розуміння природи станів H_2^+ використовують кореляційні діаграми, які на якісному рівні описують трансформацію станів при переході від віддаленої пари $H+H^+$ (відстань між ядрами $R \rightarrow \infty$) до He^+ ($R = 0$). Ці два крайні випадки точно описані в рамках квантової механіки.

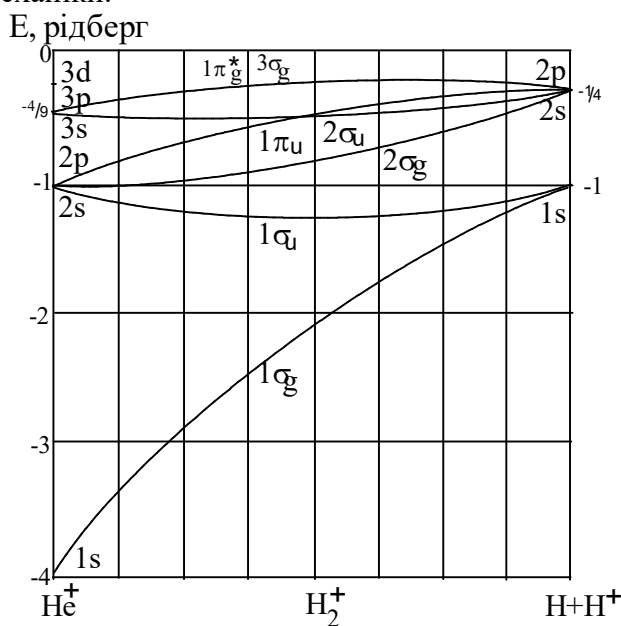


Рис.5.4. Кореляційна діаграма для іона H_2^+ .

Кореляційна діаграма покликана поставити у відповідність до атомних орбіталей МО H_2^+ із врахуванням їхньої симетрії. Легко бачити, що s - і d -АО при інверсії не змінюють знака, тобто вони є g -орбіталями, а p - та f -АО - u -орбіталями. Із s -АО можуть утворитися лише σ -МО, з p -МО - σ - та π -МО тощо. Таким чином, $\sigma_g 1s$ -МО іона H_2^+ переходить в $1s$ -АО атома H та іона He^+ . Наступна, σ_u^* -МО, переходить в $1s$ -АО водню та $2p_z$ -АО He^+ тощо. Цю кореляцію можна звести до таблиці (табл.5.1).

Таблиця 5.1. Відповідність між МО H_2^+ та АО He^+ і $H+H^+$.

He^+	H_2^+	$H+H^+$
$1s$	$\sigma_g 1s$	$1s$
$2s$	$\sigma_g 2s$	$2s$
$2p_z$	$\sigma_u^* 1s$	$1s$
$2p_{x,y}$	$\pi_u 2p$	$2p_{x,y}$
$3p_z$	$\sigma_u^* 2s$	$2s$
$3d_{z^2}$	$\sigma_g 2p_z$	$2p_z$
$3d_{xz,yz}$	$\pi_g^* 2p$	$2p_{x,y}$

$3s$	$\sigma_g 3s$	$3s$
$3d_{xy, x^2-y^2}$	$\delta_g 3d$	$3d_{xy, x^2-y^2}$

З таблиці 5.1 видно, що при переході від $H+H^+$ до He^+ вигляд АО майже завжди залишається незмінним, якщо в проміжному випадку (H_2^+) утворюється g -МО. В той же час, якщо утворюється u -МО H_2^+ , то квантові числа n і l АО He^+ збільшуються на одиницю порівняно з воднем. Точніше це правило повинно виглядати так: якщо при створенні H_2^+ з $H + H^+$ утворюється зв'язуюча σ_g -, π_u -, δ_g -МО, то відповідна АО атома водню корелює з АО He^+ , яка характеризується квантовими числами n і l , більшими, ніж для АО водню на парне число (включаючи нуль); якщо ж утворюється розпушуюча МО, то n і l АО He^+ будуть збільшені на непарне число.

Відмітимо ще одну важливу деталь. На діаграмі кореляцій (рис.5.3) при переході від $H + H^+$ до He^+ може виявитися, що енергетичні стани повинні перетинатися. Насправді ж перетин можливий лише в тому випадку, коли ці стани мають різну симетрію, і тому взаємодія між відповідними МО при резонансі буде відсутньою. Якщо ж стани мають однакову симетрію, це приведе до того, що матричний елемент взаємодії $H_{ij} = \int \psi_i \hat{H} \psi_j dV \neq 0$. В цьому випадку для знаходження енергії станів записують секулярне рівняння:

$$\begin{vmatrix} E_i - E & H_{ij} \\ H_{ij} & E_j - E \end{vmatrix} = 0, \quad (5.14)$$

де E_i та E_j - енергії i -ої та j -ої МО відповідно. Коли енергетична відстань між станами суттєво перевищує H_{ij} , тоді

$$\begin{aligned} E_1 &= E_i + \frac{2H_{ij}^2}{E_i - E_j} \\ E_2 &= E_j - \frac{2H_{ij}^2}{E_i - E_j}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Якщо на деякій відстані r (точка перетину) виявиться, що $E_i = E_j = E_r$, тоді $(E_r - E)^2 = H_{ij}^2$ і $E = E_r \pm H_{ij}$. Отже, в точці перетину будемо мати насправді розщеплення, величина якого дорівнює $2H_{ij}$. Легко показати, що при перетині u -станів з g -станами розщеплення відсутнє. В цьому випадку

$$H_{ij} = \int \psi_g \hat{H} \psi_u dV \quad (5.16)$$

Якщо тепер в молекулі поміняти атоми місцями, то знак змінить лише u -МО. Оскільки H_{ij} не залежить від вибору системи координат, то після перестановки атомів він не повинен змінити знаку. Але процедура обміну атомів приводить до рівності $H_{ij} = -H_{ij}$. Така рівність можлива лише при $H_{ij} = 0$. Отже і розщеплення в точці перетину g -станів з u -станами відсутнє.

5.4. Рівні енергії іона H_2^+ .

Для розв'язку задачі H_2^+ з гамільтоніаном (5.1) переходять до сфероїдальних координат:

$$\rho = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad \text{і} \quad \mu = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad (5.17)$$

де r_1 та r_2 - відстань від електрона до ядер, R – між'ядерна відстань. Легко помітити, що величина ρ постійна на еліпсах, а μ - на гіперболах. Величина ρ може змінюватися від 1 (на осі, що з'єднує ядра) до ∞ , в той час як μ - лише в межах від -1 до +1. Крім цих двох координат вводять ще кут повороту φ навколо осі, що з'єднує ядра молекули. Розв'язок шукають у ви вигляді:

$$\Psi = P(\rho)M(\mu)e^{im\varphi} \quad (5.18)$$

При такому виборі функції Ψ процес інверсії молекули приводить до зміни знаку координати μ і збільшення φ на π . В свою чергу таке збільшення кута φ приведе до зміни знаку множника $e^{im\varphi}$ у випадку непарного m , і не приведе до зміни знаку при парному m .

Функція $M(\mu)$ буде парною для станів $\sigma_g, \pi_u, \delta_g$ і непарною для $\sigma_u, \pi_g, \delta_u$.

Вказані правила будуть справедливими для будь-якої двохатомної гомоядерної молекули. Проте, не завжди можна розділити змінні, як це зроблено в записі (5.18).

На осі між ядрами $r_1+r_2 = R$ і $\rho=1$. Тому вздовж цього шляху хвильова функція має вигляд $P(1)M(\mu)$ і безпосередньо описує поведінку функції $M(\mu)$. На тій же осі справа від другого ядра $r_1-r_2 = R$ і $\mu=1$, в той час як $r_1+r_2 = R + 2r_2/R$. Отже, на цьому шляху хвильова функція має вигляд $P(\rho)M(1)$ і безпосередньо описує поведінку функції $P(\rho)$.

Виберемо функцію Ψ у вигляді суперпозиції атомних хвильових функцій відповідних станів, що справедливо для великих міжатомних відстаней. Наприклад, при взаємодії $1s$ -АО будемо мати молекулярні орбіталі (функції не нормовані):

$$1\sigma_g = e^{-r_1} + e^{-r_2} = e^{-R\rho/2} (e^{R\mu/2} + e^{-R\mu/2}) = 2e^{-R\rho/2} ch \frac{R\mu}{2} \quad (5.19)$$

$$1\sigma_u = -e^{-r_1} + e^{-r_2} = e^{-R\rho/2} (e^{R\mu/2} - e^{-R\mu/2}) = 2e^{-R\rho/2} sh \frac{R\mu}{2} \quad (5.20)$$

Тут відстані виражені в атомних одиницях.

Видно, що для даного випадку хвильова функція записується у вигляді добутку функції $P(\rho) = e^{-R\rho/2}$ та функції $M(\mu) = ch(R\mu/2)$ або $M(\mu) = sh(R\mu/2)$. Наближення, в якому молекулярні хвильові функції записуються у вигляді комбінації атомних орбіталей, скорочено позначається як ЛКАО (лінійна комбінація атомних орбіталей). На жаль, така апроксимація неточна для між'ядерних відстаней, при яких перекривання АО суттєве. Проте, для багатьох розрахунків вона вважається достатньою. При подальшому зменшенні міжатомної відстані неточність апроксимації ЛКАО зростає. В граничному випадку $R=0$ (атом He) хвильова функція $1\sigma_g$, яка переходить в $1s$ -АО He⁺, повинна спадати з відстанню як $\exp(-2r)$, в той час як наближення ЛКАО дасть $\exp(-r)$. Хвильова функція $1\sigma_u$ трансформується в $2p$ -АО He⁺, яка залежить від відстані як re^{-r} , що теж не впливає з методу ЛКАО.

Для точного розв'язку задачі молекули H_2^+ рівняння Шредінгера записують в сфероїдальних координатах ρ, μ, φ , де φ - кут повороту відносно осі, що з'єднує ядра. Перехід до нових координат здійснюється за співвідношеннями:

$$\begin{aligned} x &= \frac{R \cos \varphi}{2} \sqrt{(\rho^2 - 1)(1 - \mu^2)} \\ y &= \frac{R \sin \varphi}{2} \sqrt{(\rho^2 - 1)(1 - \mu^2)} \\ z &= \frac{\rho \mu R}{2} \end{aligned} \quad (5.21)$$

Рівняння Шредінгера запишеться у вигляді:⁷

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[(\rho^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right] + \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(1 - \mu^2) \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right] + \left(\frac{1}{\rho^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \left[\frac{R^2 E (\rho^2 - \mu^2)}{4} + 2R\rho \right] \psi = 0 \quad (5.22)$$

Якщо хвильову функцію записати у вигляді (5.18), то змінні можна розділити, а функції P та M задовольняють рівнянням:

$$\frac{d}{d\rho} \left[(\rho^2 - 1) \frac{dP}{d\rho} \right] + \left(A + 2R\rho - p^2 \rho^2 - \frac{m^2}{\rho^2 - 1} \right) P = 0 \quad (5.23)$$

$$\frac{d}{d\mu} \left[(1 - \mu^2) \frac{dM}{d\mu} \right] + \left(-A + p^2 \mu^2 - \frac{m^2}{1 - \mu^2} \right) M = 0 \quad (5.24)$$

де $p^2 = -R^2 E/4$, а A - постійна розділення.

Для заданих значень p та m розв'язок рівняння (5.24) існує лише для певних дискретних величин A ⁸. При цьому функція

$$M(l, m, p / \mu) = \sum_s f_s(l, m, p) P_{m+s}^m(\mu), \quad (5.25)$$

де $P_{m+s}^m(\mu)$ - приєднаний поліном Лежандра, l - квантове число, яке описує різні власні функції рівняння (5.24), $f_s(l, m, p)$ - коефіцієнти.

Функція $P(\rho)$ має вигляд:⁹

$$P(\rho) = (\rho^2 - 1)^{m/2} (\rho + 1)^\sigma e^{-p\rho} \sum_t g_t \left(\frac{\rho - 1}{\rho + 1} \right)^t, \quad (5.26)$$

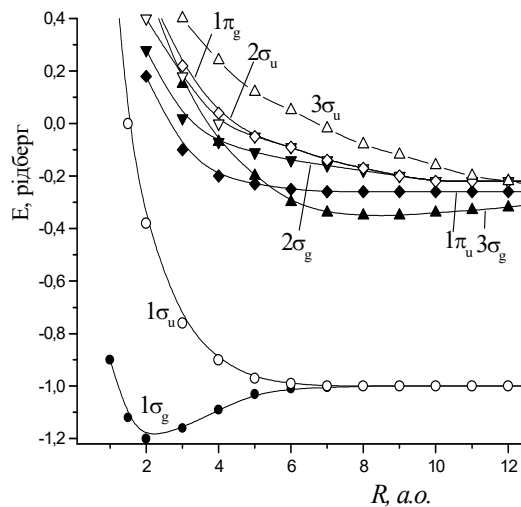
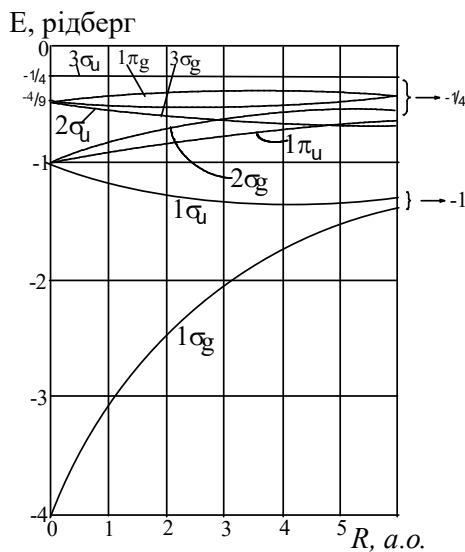


Рис.5.5. Рівні енергії іона H_2^+ в залежності від між'ядерної відстані. Енергія відштовхування між ядрами не врахована.

Рис.5.6. Рівні енергії іона H_2^+ в залежності від між'ядерної відстані. Енергія між'ядерного відштовхування врахована.

⁷ рівняння (5.23) розглядалося в роботі D.R.Bates, K.Ledsham, A.L.Steward. Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1953, V. 246, p.215.

⁸ розв'язок рівняння (5.24) наведений в книзі J.A.Stretton, P.M.Morse, L.J.Chu, R.A.Hunter. Elliptic, Cylinder and Spheroidal Wave Functions. New York, 1941.

⁹ розв'язок (5.26) наведений в роботі G.Jaffe. Z.Phys. 1934, Bd.87, S.535.

де $\sigma = R/(p-m-1)$, а коефіцієнти g_t визначаються за допомогою рекурентного співвідношення:

$$a_t g_{t+1} - \beta_t g_t + \gamma_t g_{t-1} = 0,$$

де $a_t = (t+1)(t+m+1)$,

$$\beta_t = 2t^2 + (4p-2\sigma)t - A + p^2 - 2p\sigma - (m+1)(m+\sigma),$$

$$\gamma_t = (t-1-\sigma)(t-1-\sigma-m).$$

Ряд (5.26) містить лише члени з $t \geq 0$, тому $g_{-1} = 0$ і $\alpha_0 g_1 - \beta_0 g_0 = 0$. Остання рівність задовольняється лише при певних власних значеннях енергії E , яка входить в рівність через p . На основі цих даних побудований рис.5.5 без врахування між'ядерного відштовхування, енергія якого дорівнює $2/R$ рідберг. На рис. 5.6 наведені ті ж дані з врахуванням між'ядерного відштовхування.

З рис.5.6 випливає, що рівень $1\sigma_g$ має мінімум енергії при між'ядерній відстані близько 2 а.о.в. Величина цієї енергії дорівнює наближено -1,2 рідберг. Оскільки при розведенні ядер до безмежності енергія рівня буде 1 рідберг, то енергія міжатомного зв'язку в молекулі (її ще називають енергією дисоціації) дорівнює 0,2 рідберг. На відміну від стану $1\sigma_g$ стан $1\sigma_u$ характеризується лише потенціалом відштовхування, тобто енергія зменшується зі збільшенням між'ядерної відстані. Така поведінка енергії $1\sigma_u$ -стану пов'язана з тим, що при між'ядерному зближенні до $R = 0$ він переходить в $2p$ -стан He^+ (рис.5.5).

5.5. Терми двохатомних молекул першого та другого періодів.

Для позначення молекулярних термів використовується символіка, аналогічна тій, що використовується для позначення атомних термів. Спін-орбітальною взаємодією для молекул, складених з легких атомів, можна знехтувати. Загальний спін знаходять як суму спінів окремих електронів і через його величину визначають мультиплетність стану. Згідно з принципом Паулі енергетичні стани заповнюються електронами таким чином, що при повному заповненні стану спіни будуть взаємно скомпенсованими. Отже, в цих випадках будуть утворюватися синглетні стани. Повністю заповнені електронні оболонки відповідають невиродженим станам і в атомах мають позначення 1S , а в молекулах $^1\Sigma$. Отже, для позначення молекулярних термів використовуються грецькі букви Σ , Π , Δ , Φ тощо. Їм відповідають квантові числа $\Lambda = 1, 2, 3, 4 \dots$, які визначають проекцію загального орбітального моменту молекули на лінію міжатомного зв'язку. Для молекул, в яких енергетичний стан заповнений лише одним електроном (молекула H_2^+ та всі інші, в яких над заповненими станами міститься ще один стан з одним неспарованим електроном), справедливе співвідношення $\Lambda = |\lambda|$. Тому σ -електрон утворює Σ -терм, π - Π , δ - Δ і т.д. Зрозуміло, що для багатоелектронних систем $\Lambda = |\Sigma \lambda_i|$. Оскільки для σ -електронів завжди $\lambda=0$, то для довільної комбінації σ -електронів будемо мати лише Σ -терми.

Комбінація σ -електронів з одним π -електроном дасть Π -терм, з одним δ -електроном - Δ -терм і т.д. Якщо в комбінацію включені два нееквівалентні π -електрони (два π -електрони на різних орбіталях), тоді можуть бути два випадки: $\Lambda=0$ і $\Lambda=2$, тобто матимемо терми Σ та Δ , відповідно. А врахувавши, що для двох нееквівалентних електронів спінове квантове число S може бути рівним 0 або 1, доходимо до висновку, що вони можуть утворювати синглетні та триплетні терми.

Отже, з двох нееквівалентних π -електронів може бути створена система термів $^3\Sigma$, $^1\Sigma$, $^3\Delta$, та $^1\Delta$.

Парність таких термів відносно інверсії (g та u -терми) визначається кількістю електронів, які мають u -характер: якщо кількість u -електронів парне, одержимо g -

характер, а непарне - u -характер. В межах однієї конфігурації всі терми будуть мати однакову парність. Якщо у виразі $\Lambda = |\Sigma\lambda_i|$ комбінують між собою додатні λ_i або від'ємні λ_i , утворюються терми з $\Lambda \neq 0$, які будуть завжди двократно виродженими, тобто Δ -терми ($\Lambda=2$).

Якщо Σ -терми утворюються σ -електронами, то такий стан завжди буде невиродженим, оскільки величина λ_i для кожного електрона зокрема дорівнює нулю. В той же час, якщо Σ -терм утворюється двома π -електронами, то він буде двічі виродженим (комбінації $-1,+1$ та $+1,-1$). Це виродження знімається лише у випадку обертання молекули навколо осі, що з'єднує ядра. Будемо мати два терми: Σ^+ та Σ^- . Отже, як підсумок, для двох нееквівалентних π - електронів буде такий набір термів:

$${}^3\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Sigma^+, {}^1\Sigma^-, {}^3\Delta, {}^1\Delta.$$

Розглядаючи два еквівалентні π -електрони, знаходимо, що можливі 6 станів, які відрізняються комбінаціями $\lambda(+1,-1)$ та $m_s(\alpha,\beta)$: $(\alpha^+\alpha^-)$, $(\alpha^+\beta^+)$, $(\alpha^+\beta^-)$, $(\alpha^-\beta^+)$, $(\alpha^-\beta^-)$, $(\beta^+\beta^-)$. Всі інші комбінації заборонені принципом Паулі. Перша і остання комбінації характеризуються квантовими числами $\Lambda=0$ та $S=1$, тобто, відповідають терму ${}^3\Sigma$, друга та п'ята комбінації - $\Lambda=2$ та $S=0$ - ${}^1\Delta$ -терм. З третьої та четвертої комбінації можна утворити ${}^1\Sigma$ -терм та третю компоненту ${}^3\Sigma$ -терму. Отже, для двох еквівалентних електронів характерна наявність лише трьох термів проти шести для нееквівалентних електронів.

Для кожного з π - електронів можливі такі мікростани: π_α^+ , π_α^- , π_β^+ , та π_β^- , де знаками "+" та "-" відзначена величина λ (відповідно $+1$ та -1). Функції π^+ та π^- відповідають правому та лівому обертанню електронів (в площині xy , якщо вісь z лежить на лінії зв'язку). Такі стани не годяться при розгляді симетрії відбивання в площині xy . Тому використовують лінійні комбінації мікростанів:

$$\begin{aligned}\pi_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi^+ + \pi^-) \\ \pi_y &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi^+ - \pi^-)\end{aligned}\tag{5.27}$$

Тут здійснений перехід від функцій π^+ та π^- до π_x та π_y , аналогічний тому, що ми розглянули в розділі 2 (формули (2.17) та (2.18)) для атомних p -функцій. Функція π_x буде змінювати знак при відбиванні лише в площині xy , а π_y - xz .

Розглянемо тепер мікростани 1 та 6 (обидва спіни однаково направлені), які відповідають ${}^3\Sigma$ -терму. Знайшовши з (5.27) вирази для π^+ та π^- :

$$\begin{aligned}\pi^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_x + \pi_y) \\ \pi^- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_x - \pi_y)\end{aligned}\tag{5.28}$$

отримаємо функцію стану

$$\pi^+\pi^- = \pi_{x2}\pi_{y1} - \pi_{x1}\pi_{y2}\tag{5.29}$$

(тут члени $\pi_{x1}\pi_{x2}$ та $\pi_{y1}\pi_{y2}$ випущені, оскільки на одну орбіталь згідно з принципом Паулі можна помістити лише два електрони з різними спінами). Дослідження стану $\pi^+\pi^-$ показує, що при відбиванні в площині xy функція змінює знак. Звідси випливає, що такому стану відповідає терм ${}^3\Sigma^-$.

Для мікростанів 3 та 4 (спіни направлені взаємно протилежно) одержимо:

$$\pi^+\pi^- = \pi_{x2}\pi_{x1} - \pi_{y1}\pi_{y2} + \pi_{x2}\pi_{y1} - \pi_{x1}\pi_{y2}\tag{5.30}$$

$$\pi^- \pi^+ = \pi_{x2} \pi_{x1} - \pi_{y1} \pi_{y2} - \pi_{x2} \pi_{y1} + \pi_{x1} \pi_{y2}$$

В такому вигляді ці функції при відбиванні в площині зоу не залишаються незмінними. Отже, насправді це комбіновані функції. Для знаходження функцій, які відносяться до $^1\Sigma$ та $^3\Sigma$ -термів, їх комбінують:

$$\pi^+ \pi^- + \pi^- \pi^+ = \pi_{x2} \pi_{x1} - \pi_{y1} \pi_{y2} \quad (5.31)$$

$$\pi^+ \pi^- - \pi^- \pi^+ = \pi_{y1} \pi_{x2} - \pi_{x1} \pi_{y2} \quad (5.32)$$

Видно, що функція (5.32) тотожна функції (5.29), тому вона відноситься до $^3\Sigma$ -терму. Отже, функція (5.31) описує $^1\Sigma$ -терм. При відбиванні в площині зоу ця функція не змінює свого знаку, тому будемо мати терм $^1\Sigma^+$. Остаточно для двох еквівалентних електронів маємо систему термів: $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$ та $^1\Delta$.

Якщо електронна оболонка молекули повністю заповнена електронами, то, незважаючи на природу молекули, термом її основного стану буде $^1\Sigma^+$. Такий терм мають в основному стані всі молекули, утворені з двох однакових атомів першого та другого періодів, крім B_2 та O_2 , верхній рівень яких заповнений наполовину, та особливого випадку молекули C_2 . Для B_2 та O_2 , де на верхньому рівні є по два неспарованих електрони, згідно з правилом Гунда реалізується максимально можлива спінова мультиплетність - 3, отже стан буде $^3\Sigma_g^-$. Число електронів парне, тому стан має g-характер.

У випадку C_2 виявилось, що поблизу терму $^1\Sigma_g^+$, якому відповідає електронна конфігурація $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$, лежить терм $^3\Pi_u^*$ з електронною конфігурацією $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p_z)^1$.

Оскільки на $(\pi_u 2p)$ -МО може вміститися 4 електрони, то при заселенні його трьома електронами два з них будуть спаровані і вклад в загальне квантове число Λ дасть лише один π -електрон. Для електрона, розміщеного на $(\sigma_g 2p_z)$ -МО $\lambda = 0$. Тому $\Lambda = |\lambda|_\pi = 1$. Звідси випливає, що терм буде Π . Два неспаровані електрони дадуть синглет і триплет, тобто $^1\Pi$ та $^3\Pi$, причому згідно з правилом Гунда основним термом буде $^3\Pi$. Число u - електронів непарне, тому терм має u -характер. Отже, маємо $^3\Pi_u$. Терм $^1\Pi_u$ повинен лежати вище $^1\Sigma_g^+$, а перехід $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$ вимагати витрат енергії. Розпаровування ж електронів приводить до того, що терм $^3\Pi_u$ опускається нижче, ніж $^1\Sigma_g^+$.

Якщо молекулу O_2 іонізувати, залишиться один неспарований π_g - електрон і буде терм $^2\Pi_g$. У випадку N_2^+ неспарованим буде один σ_g - електрон і терм буде $^2\Sigma_g^+$ ($\Lambda = 0$). Для F_2^+ неспарованим буде, як і O_2^+ , π_g - електрон і терм $^2\Pi_g$. Для Ne_2^+ неспарований 1 σ - електрон і терм основного стану $^2\Sigma_u^+$. Спектроскопічні дані повністю підтверджують ці висновки.

5.6. Двохатомні молекули.

Розвиток теорії багатоелектронних двохатомних молекул в значній мірі наслідував досвід теорії багатоелектронних атомів. Для останніх виявилось плідним використання водневоподібних орбіталей з певними поправками на міжелектронне відштовхування. Отже, для молекул теж можна використати одноелектронне наближення з хвильовими функціями, які є точним розв'язком задачі для H_2^+ . Проте виявилось, що, оскільки при наявності міжелектронної взаємодії все-одно доводиться виправляти вигляд хвильової функції, зручніше використовувати не молекулярні

орбіталі H_2^+ , а атомні орбіталі, комбінації яких можуть грубо описувати МО (наприклад, вже згаданий вище метод ЛКАО, який з успіхом був використаний для розв'язування задачі H_2^+). Якщо вдасться так побудувати систему МО, то принцип їх заповнення буде ґрунтуватися на мінімумі повної енергії та принципі Паулі.

5.6.1. Молекула H_2 .

Розглянемо систему термів молекули H_2 . Взаємодія між $1s$ -АО дасть σ_g та σ_u^* -МО. Якщо на σ_g -МО помістити 1 електрон, будемо мати H_2^+ з електронною конфігурацією $(\sigma_g 1s)^1$. Якщо на σ_g -МО помістити другий електрон, отримаємо молекулу H_2 з електронною конфігурацією $(\sigma_g 1s)^2$. Наступний електрон повинен вже сісти на $\sigma_u^* 1s$ -МО, що відповідає нестійкому іону H_2^- з електронною конфігурацією $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^1$. Оскільки третій електрон сів на розпушуючу σ_u^* -МО, то стійкість іона H_2^- значно менша, ніж H_2 чи H_2^+ . Якби ми могли помістити на молекулу ще один електрон, отримали б H_2^{2-} з електронною конфігурацією $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$. Така ж електронна конфігурація була б характерна і для молекули He_2 . Як впливає з розділу 5.1 [формули (5.10) і (5.13)], електрон на розпушуючій МО дужче розпушує міжатомний зв'язок, ніж електрон на зв'язуючій МО його підсилює. Тому молекули H_2^{2-} та He_2 не можуть існувати. Проте, іон He_2^+ достатньо стійкий, оскільки кількість електронів на розпушуючій МО в два рази менша, ніж на зв'язуючій.

Першим збудженим станом H_2 буде стан з електронною конфігурацією $(\sigma_g 1s)^1(\sigma_u^* 1s)^1$. Якщо паралельно з H_2 розглядати атом He , то можна помітити, що $\sigma_g 1s$ -МО відповідає $1s$ -АО, $\sigma_u^* 1s$ -МО - $2p$ -АО, відповідно до кореляційної діаграми (див. розділ (5.3)). Оскільки можливі два варіанти збудження молекули - $(\sigma_g)_1^1(\sigma_u^*)_2^1$ і $(\sigma_g)_2^1(\sigma_u^*)_1^1$, де індекси знизу - номери електронів, то, як і для атома He , слід використовувати комбінації функцій:

$$\begin{aligned}\Psi_S &= (\sigma_g)_1^1(\sigma_u^*)_2^1 + (\sigma_g)_2^1(\sigma_u^*)_1^1 \\ \Psi_A &= (\sigma_g)_1^1(\sigma_u^*)_2^1 - (\sigma_g)_2^1(\sigma_u^*)_1^1\end{aligned}\quad (5.33)$$

За аналогією з He для Ψ_S спінова хвильова функція матиме вигляд $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha 1\beta 2 - \alpha 2\beta 1)$, а для Ψ_A буде 3 спінові функції: $\alpha 1\alpha 2$, $\beta 1\beta 2$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha 1\beta 2 + \alpha 2\beta 1)$.

Отже, Ψ_S відповідає синглетному, а Ψ_A - триплетному стану.

Використовуючи для опису H_2 метод МО ЛКАО (в нульовому наближенні знехтуємо інтегралами перекривання), і позначаючи атоми водню індексами А і В, одержимо:

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \frac{1}{2} \{ [1s_A(1) + 1s_B(1)] [1s_A(2) - 1s_B(2)] - [1s_A(2) + 1s_B(2)] [1s_A(1) - 1s_B(1)] \} = \\ &= 1s_A(1)1s_B(2) - 1s_A(2)1s_B(1),\end{aligned}\quad (5.34)$$

тобто маємо антисиметричну хвильову функцію, яка описує нестійкий триплетний стан H_2 . Ця функція співпадає з Ψ_A - функцією в методі Гайтлера-Лондона, яка описує нестійкий стан. Отже, в методі МО цей стан теж нестійкий, оскільки електрон на σ_u^*

орбіталі дуже дестабілізує молекулу, ніж електрон на σ_g -МО її зв'язує. В цьому наближенні

$$\Psi_S = 1s_A(1)1s_A(2) - 1s_B(1)1s_B(2) \quad (5.35)$$

описує стан, в якому обидва електрони знаходяться на одному атомі. Отже, функція Ψ_S відповідає стану, який є суперпозицією іонних станів $H_A^-H_B^+$ та $H_A^+H_B^-$. В іонних станах електрони спаровані, а стани синглетні.

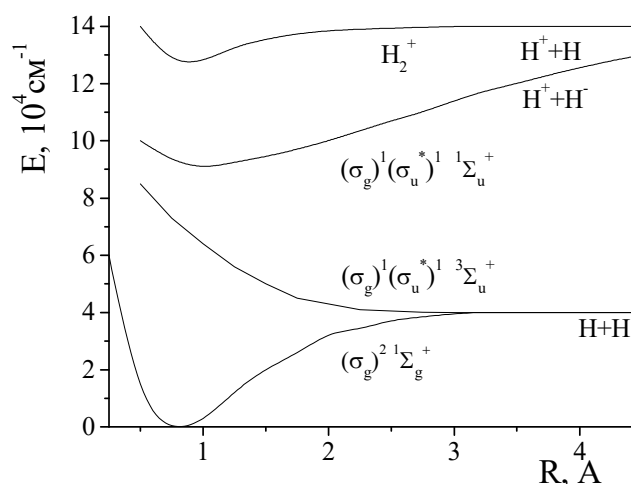


Рис.5.7. Енергетична діаграма молекули H_2 .

Тепер розглянемо, які терми реалізуються в збудженому стані H_2 . В основному стані спіни скомпенсовані і йому відповідає терм $^1\Sigma_g^+$. При збудженні в стан з електронною конфігурацією $(\sigma_g)^1(\sigma_u^*)^1$ будуть утворені терми $^3\Sigma_u^+$ та $^1\Sigma_u^+$, у- характер яких зумовлений наявністю одного u-електрона. Згідно з правилом Гунда триплетний стан буде лежати нижче синглетного.

Викладений вище розгляд ілюструється на рис.5.7. При рівноважній відстані між атомами енергія збудження $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_u^+$ близька до 8 еВ, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ - 12,35 еВ, а енергія іонізації H_2 дорівнює 15,43 еВ.

5.6.2. Молекули другого періоду.

Вище (розділ 5.2) ми розглянули схему утворення σ - та π -МО при взаємодії двох атомів і показали, що взаємодія між двома p -АО може приводити до утворення $\sigma_g, \pi_u, \pi_g^*, \sigma_u^*$ -МО. Як правило, $\sigma_g - \sigma_u^*$ -розщеплення більше, ніж $\pi_u - \pi_g^*$.

Тепер детальніше розглянемо двохатомні молекули другого періоду. Електронна конфігурація (повністю заповнені $\sigma_g 1s$ - та $\sigma_u^* 1s$ -МО, які практично не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку, ми записувати не будемо) молекул $Li_2 - (\sigma_g 2s)^2, Be_2 - (\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$ - дуже нестійка молекула, для B_2 потрібно було б записати $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2$, проте реалізується $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$ з двома неспарованими електронами на π_u -рівні, для $C_2 - (\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$, для $N_2 - (\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p_z)^2$, для $O_2 - (\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_g^* 2p)^2$, з двома неспарованими електронами на π_g^* -рівні, для $F_2 - (\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_g^* 2p)^4$, і для $Ne_2 -$

$(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_g^* 2p)^4 ((\sigma_u^* 2p_z)^2$ - нестійка структура і не може утворитися. Таким чином, схему утворення МО для елементів другого періоду можна зобразити так, як показано на рис.5.8. Інверсія рівнів $\sigma_g 2p_z$ та $\pi_u 2p$ порівняно з показаним на рис.5.3 викликана відштовхуванням між станами однакової симетрії $\sigma_g 2p_z$ та $\sigma_g 2s$. Якщо матричний елемент взаємодії між цими станами

$$H_{sp_z} = \int (\sigma_g 2s) \hat{H} (\sigma_g 2p_z) dV \neq 0,$$

тоді енергії станів можна знайти шляхом розв'язку рівняння, записаного в формі:

$$\begin{vmatrix} E(\sigma_g 2s) - E & H_{sp_z} \\ H_{sp_z} & E(\sigma_g 2p_z) - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.36)$$

звідки

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} [E(\sigma_g 2p_z) + E(\sigma_g 2s)] \pm \sqrt{\frac{1}{4} [E(\sigma_g 2p_z) - E(\sigma_g 2s)]^2 + H_{sp_z}^2}.$$

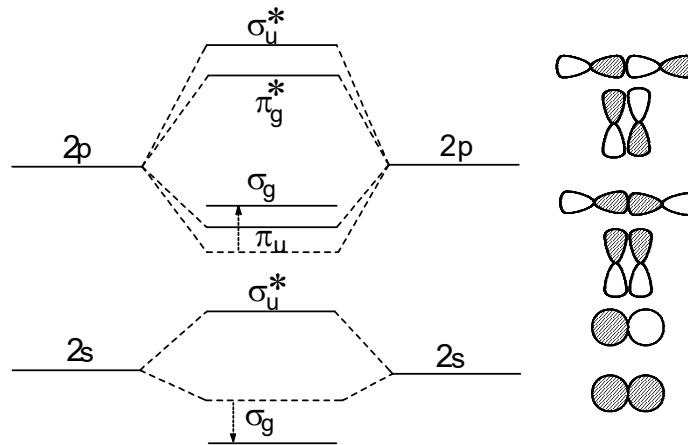


Рис.5.8. Схема утворення МО для молекул другого періоду.

Оскільки $H_{sp_z} \ll [E(\sigma_g 2p_z) - E(\sigma_g 2s)]$, то

$$E_1 = E(\sigma_g 2p_z) + \frac{H_{sp_z}^2}{E(\sigma_g 2p_z) - E(\sigma_g 2s)} \quad (5.37)$$

$$E_2 = E(\sigma_g 2s) - \frac{H_{sp_z}^2}{E(\sigma_g 2p_z) - E(\sigma_g 2s)} \quad (5.38)$$

Отже, рівень $E(\sigma_g 2s)$ дещо опускається, а $E(\sigma_g 2p_z)$ піднімається.

Молекули B_2 та O_2 мають електронну конфігурацію з незаповненими станами. В них електрони мають можливість займати місця в різних мікростанах (в різних комірках, тобто, розпаровуватися). Тому ці молекули парамагнітні. В молекулі N_2 всі зв'язуючі стани заповнені електронами, а розпушуючі порожні. Тому ця молекула найбільш стійка (енергія дисоціації дорівнює 9,758 еВ). В наступних за азотом молекулах відбувається заповнення електронами розпушуючих МО, що повинно привести до зменшення енергії зв'язку, причому, при переході до кожної наступної молекули енергія зв'язку повинна закономірно падати. Для останньої молекули ряду зв'язок взагалі відсутній і молекула не може бути створеною. Дані щодо енергії зв'язку в двохатомних молекулах наведені в табл.5.2. Там же наведені величини порядку зв'язку, які визначалися як піврізниця кількості електронів, що містяться на зв'язуючих та розпушуючих орбіталях.

З таблиці випливає, що існує якісна кореляція між енергією зв'язку в молекулі (вона ще називається енергією дисоціації молекули) та порядком зв'язку. Отже, одинарний зв'язок здійснюється парою електронів згідно з гіпотезою Льюїса.

Зрозуміло, що точної кореляції між енергією зв'язку і порядком зв'язку бути не може, оскільки різні МО забезпечують різну енергію зв'язку і, зокрема, розпушуючі МО значно сильніше дестабілізують молекулу, ніж відповідні зв'язуючі МО. Якщо від молекули відривати зв'язуючий електрон, енергія дисоціації буде зменшуватися, якщо ж відривати електрон з розпушуючої МО - збільшуватися. Останнє характерне для однократно іонізованих молекул O_2^+ , F_2^+ , Ne_2^+ і з'являється можливість для атомів неону утворювати молекули. Пояснення парамагнетизму молекул B_2 та O_2 підтвердило вірність методу молекулярних орбіталей.

Таблиця 5.2. Енергії зв'язку в двохатомних молекулах першого та другого періодів і в їхніх іонах.

Молекула чи іон	Порядок зв'язку	Енергія зв'язку, D, eV	Молекула чи іон	Порядок зв'язку	Енергія зв'язку, D, eV
H_2^+	0,5	2,650	C_2^-	2,5	8,108
H_2	1,0	4,747	N_2^+	2,5	8,733
H_2^-	0,5	0,15	N_2	3,0	9,758
He_2^+	0,5	2,385	N_2^-	2,5	10,537
He_2	0	<0	O_2^+	2,5	6,656
Li_2^+	0,5	1,257	O_2	2,0	5,115
Li_2	1,0	1,026	O_2^-	1,5	4,080
Be_2	0	0,607	F_2^+	1,5	3,313
B_2	1,0	2,862	F_2	1,0	1,604
C_2^+	1,5	5,463	F_2^-	0,5	1,214
C_2	2,0	6,244	Ne_2^+	0,5	0,694

5.6.3. Метод молекулярних орбіталей для гетероатомних молекул.

Розглянемо двохатомну молекулу AB , де атоми A і B різні. Це спричинює зниження симетрії молекули. Проте, і в цьому випадку хвильову функцію вибирають у вигляді:

$$\Psi = c_1\varphi_A + c_2\varphi_B$$

Підставляючи таку хвильову функцію в рівняння Шредінгера для молекули AB , знаходимо енергію як функцію коефіцієнтів c_1 та c_2 . Далі мінімізуємо енергію, тобто, накладаємо додаткову умову: $\partial E/\partial c_1 = 0$ і $\partial E/\partial c_2 = 0$. Після цього отримуємо систему рівнянь:

$$\begin{aligned} c_1(H_{AA} - E) + c_2(H_{AB} - ES) &= 0 \\ c_1(H_{BA} - ES) + c_2(H_{BB} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (5.39)$$

Відомо, що для існування нетривіального розв'язку такої системи рівнянь необхідно, щоб виконувалася рівність:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{BA} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.40)$$

Якщо звернути увагу на явний вигляд матричних елементів H_{AA} і H_{AB} (формули (5.8) та (5.9)), а також на те, що кулонівський інтеграл S суттєво компенсується енергією між'ядерного відштовхування, тоді можна записати: $H_{AA} = E_A$ і $H_{BB} = E_B$, де E_A і E_B - енергетичні рівні атомів A і B . Далі, при достатньо малій величині S , враховуючи (5.9) та (5.10) маємо:

$$H_{AB} - ES \approx \beta_{AB}.$$

Розкриваючи детермінант, отримаємо:

$$(E_A - E)(E_B - E) = \beta_{AB}^2$$

і

$$E = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \beta_{AB}^2} \quad (5.41)$$

Розв'язок зі знаком "-" відповідає нижчій, зв'язуючій МО, а "+" - верхній, розпушуючій. У випадку $E_A = E_B$ будемо мати $E = E_A \pm \beta_{AB}$, а при $|E_A - E_B| \gg \beta_{AB}$

$$\begin{aligned} E_1 &= E_A - \frac{\beta_{AB}^2}{E_B - E_A}, \\ E_2 &= E_A + \frac{\beta_{AB}^2}{E_B - E_A} \end{aligned} \quad (5.42)$$

Цей випадок ілюструється на рис.5.9. З рисунка випливає, що енергетичний рівень, який відповідає зв'язуючій орбіталі, близький до рівня атома A , а рівень, що відповідає розпушуючій орбіталі - до рівня атома B . Відповідно, зв'язуюча МО майже співпадає з АО атома A , а розпушуюча - з АО атома B . Локалізація електронів на зв'язуючій МО еквівалентна майже повному переносу електрона з атома B на атом A , тобто, це випадок сильно полярного зв'язку. Співвідношення вкладів АО в МО визначимо з рівнянь (5.42):

$$\left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 = \frac{(E_A - E_1)^2}{\beta_{AB}^2} = \frac{\beta_{AB}^2}{(E_B - E_A)^2} \quad (5.43)$$

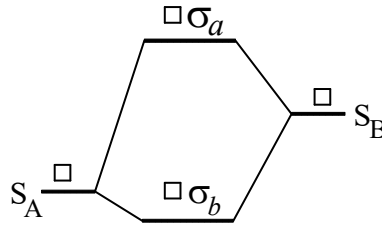


Рис.5.9.Схема утворення МО для двохатомних гетероатомних молекул.

Оскільки за умовою $|\beta_{AB}|^2 \ll (E_B - E_A)^2$, то $c_2^2 \ll c_1^2$, $\psi \approx \varphi_A$, тобто АО атома A дає основний вклад в МО.

Заряд на атомах можна визначити за формулою:

$$q_A = N_A - \sum_i g_i c_{iA}^2 \quad (5.44)$$

де N_A - число електронів на вільному атомі, i - номер МО, g_i - кількість електронів на i -ій МО, c_{iA} - вклад АО φ атома A в i -ту МО (коефіцієнт ЛКАО). Наприклад, для молекули LiH $N_{Li} = N_H = 1$, зайнята одна МО ($g_i = 2$), тому при $c_H \rightarrow 1$ і $c_{Li} \rightarrow 0$ (оскільки з умови нормування ψ_1 , φ_{Li} і φ_H випливає, що $c_{Li}^2 + c_H^2 = 1$), $q_{Li} = 1 - 2c_{Li}^2 = 1$, $q_H = 1 - 2c_H^2 = -1$.

Для розпушуючої МО знайдемо:

$$\left(\frac{c_1^*}{c_2^*} \right)^2 = \frac{(E_B - E_2)^2}{\beta_{AB}^2} = \frac{\beta_{AB}^2}{(E_B - E_A)^2} \quad (5.45)$$

Оскільки $|\beta_{AB}|^2 \ll (E_B - E_A)^2$, то $(c_2^*)^2 \gg (c_1^*)^2$. Отже, МО збудженого стану переважно співпадає з АО атома B . Збудження такої молекули приведе до переносу електрона з атома A на атом B і полярність молекули зникає. Якби обидва електрони були переведені на МО збудженого стану, то полярність молекули змінила б знак.

Заряди на атомах при збудженні одного електрона:

$$q_A = 1 - c_1^2 - (c_1^*)^2,$$

$$q_B = 1 - c_2^2 - (c_2^*)^2.$$

Користуючись правилом нормування хвильових функцій та співвідношенням коефіцієнтів, маємо $c_1^2 + (c_1^*)^2 = 1$ і $c_2^2 + (c_2^*)^2 = 1$. Отже, $q_A = 0$ і $q_B = 0$. Тобто, збудження молекули AB приводить до того, що кожен електрон локалізується біля свого атома. З формул (5.43) та (5.45) випливає, що ступінь полярності залежить від величини $E_A - E_B$. Проте, навіть у випадку $\beta_{AB} \rightarrow 0$ може створитися міцна іонна молекула, якщо енергетично вигідно електрону переміститися з атома B на атом A . Ще раз нагадаємо, що отримані вище висновки справедливі при малій величині інтегралу перекривання S .

Оскільки гетероатомна молекула не має центру симетрії (інверсії), то терми такої молекули не мають індексів g та u . Решта позначень термів співпадає повністю.

Таблиця 5.3. Ізоелектронні молекули з атомів другого періоду і відповідні їм гомоядерні молекули.

Гомоядерна молекула	Електронна конфігурація	Гетероатомні молекули
C_2	$(\pi 2p)^4$	$BN, BeO, LiF, CN^+, BO^+, BeF^+, LiNe^+$
N_2^+	$(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^1$	$CN, CO^+, BO, BeF, BF^+, BeNe^+$
N_2	$(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2$	CO, BF, NO^+, CF^+, CN^-
O_2^+	$(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2(\pi^* 2p)^1$	NO, CF, BF^-
O_2	$(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2(\pi^* 2p)^2$	NF, OF^+, NO^-
O_2^-	$(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2(\pi^* 2p)^3$	OF, F_2^+

Серед гетероатомних молекул можна знайти такі, які мають ту ж конфігурацію, що й гомоядерні молекули. Такі молекули називаються ізоелектронними.

В таблиці 5.3 наведені ізоелектронні гетероатомні молекули. Характерною властивістю ізоелектронних молекул є те, що в них різниця кількості зв'язуючих та розпушуючих електронів постійна. Тому і енергії зв'язку в цих молекулах близькі між собою, незважаючи на полярність молекул (C_2 - неполярна, LiF - сильно полярна). В таблиці 5.4 наводяться дані щодо енергії зв'язку в гетероатомних молекулах.

Зрозуміло, найбільші величини енергії дисоціації характерні для серії молекул, ізоелектронних N_2 . Цікаво, що й міжатомні відстані в межах однієї серії майже не відрізняються: для N_2 $r = 0,11$ нм, для CO $r = 0,113$ нм, для BF $r = 0,126$ нм, для NO^+ $r = 0,106$ нм. Проте, найбільш цікавим і незвичайним є близькість величин дипольних моментів: для N_2 $\bar{\mu} = 0$, для CO і BF - близькі до нуля.

Легко бачити, що електронегативності атомів C і O чи B і F помітно відрізняються. Тому вклади АО кисню та фтору в зв'язуючі МО цих молекул переважають. Проте, ці МО заповнені електронами кисню та фтору, що не потребувало

переносу електронів з вуглецю та бору, відповідно. Дійсно, в молекулі N_2 6 зв'язуючих електронів конфігурації $(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2$ взяті по 3 з кожного атома, в молекулі CO - два від C і 4 - від O , а в BF один від B і 5 від F . До речі, відзначимо, що зв'язок, в якому один атом постачає пусту АО, а другий - заповнену електронною парою АО, називається *донорно-акцепторним* зв'язком. У вказаних молекулах донорними є більш електронегативні атоми, що компенсує можливість утворення полярного зв'язку. Такий ефект не є екзотичним, оскільки в періоді при русі в бік зростання номера хімічного елемента збільшується не лише кількість електронів, а й потенціал іонізації атома.

Таблиця 5.4. Величини енергії зв'язку в гетероатомних молекулах.

Молекула чи іон	Порядок зв'язку	Енергія зв'язку, D еВ	Молекула чи іон	Порядок зв'язку	Енергія зв'язку, D еВ
C_2	2,0	6,244	BF	3,0	7,805
BN	2,0	3,989	NO^+	3,0	10,849
BeO	2,0	4,596	CF^+	3,0	8,022
LiF	2,0	5,940	CN^-	3,0	10,363
CN^+	2,0	4,900	O_2	2,0	5,115
BO^+	2,0	3,122	NF	2,0	3,035
BeF^+	2,0	6,070	OF^+	2,0	3,469
N_2	3,0	9,758	NO^-	2,0	5,203
CO	3,0	11,107			

5.7. Порівняння методів молекулярних орбіталей та валентних зв'язків.

Після розгляду методів МО та ВЗ проведемо їх порівняння. Ми вже бачили успіхи методу МО при описі гомо- і гетероатомних молекул та при описі ізоелектронних молекул. Більш того, метод МО годиться і для розгляду молекул з непарною кількістю електронів, що є незручним для методу ВЗ, який в основному пристосований для розгляду ковалентних молекул, в той час як для розгляду полярних молекул потрібні додаткові умови, зокрема врахування резонансів електронної структури. Зрозуміло, що вказані методи, будучи наближеними, мають свої недоліки. Основним недоліком для методу МО є велика похибка у визначенні енергії дисоціації молекули. Наприклад, для H_2 експериментальна величина $D = 4,747$ еВ, метод МО ЛКАО дає 2,68 еВ, а ВЗ – 3,14 еВ. Метод МО неспроможний описати взаємодію атома з молекулою, в той час як метод ВЗ легко описує насиченість ковалентного зв'язку.

Для покращання точності обох методів їх необхідно уточнити. Проведемо це уточнення на прикладі H_2^+ та H_2 .

Повна енергія молекули E складається з потенціальної енергії U та кінетичної E_k енергій, або їхніх середніх величин:

$$E = U + E_k = \bar{U} + \bar{E}_k, \quad (5.46)$$

причому, згідно з теоремою віріалу (див. далі розділ 5.8):

$$\bar{U} = 2E = -2\bar{E}_k \quad (5.47)$$

Останнє співвідношення справедливе і для атомів, з яких складається молекула:

$$\bar{U}^a = 2E^a = -2\bar{E}_k^a \quad (5.48)$$

Записуючи почленно різницю між формулами (5.47) і (5.48), знаходимо величини

$$\Delta\bar{U} = 2\Delta E = -2\Delta\bar{E}_k, \quad (5.49)$$

які характеризують утворення молекули з атомів. Зрозуміло, що для утворення стабільної молекули необхідною умовою є $\Delta E < 0$. Отже, теорема віріалу вимагає, щоб середня потенціальна енергія при утворенні молекули зменшувалася, а кінетична зростала.

Розрахунок в рамках простого методу МО ЛКАО для H_2^+ дає (в атомних одиницях):

$$\Delta \bar{U} = \frac{1}{R} + \frac{C + 2\beta + S}{1 + S}, \quad (5.50)$$

$$\bar{E}_k = -\frac{S + \beta}{1 + S}, \quad (5.51)$$

а їхня сума дає вираз (5.11) для повної енергії утворення молекули з атомів. Ці формули показують, що теорема віріалу не виконується, оскільки не виконується умова (5.49).

У випадку розрахунку для атома He виконання теореми віріалу досягалося варіюванням величини ефективного заряду ядра Z_{ef} . Можна поспробувати провести цю процедуру і для молекул, пам'ятаючи, що на відміну від атома ($R = 0$) в молекулі буде варіюватися і міжатомна відстань. Цей розрахунок для H_2^+ справді дозволив уточнити результати теорії і знайти міжатомну відстань $R = 0,106$ нм (майже не відрізняється від знайденої експериментально), $Z_{ef} = 1,24$ та енергію зв'язку $\Delta E = 2,25$ еВ, що значно краще, ніж при $Z = 1$ (1,77 еВ). Зрозуміло, що величина Z_{ef} повинна залежати від R ($Z = 1$ при $R \rightarrow \infty$ - для атома водню - і $Z = 2$ при $R = 0$ - для атома гелію). Подальше уточнення вигляду хвильової функції H_2^+ пов'язане з врахуванням поляризації атома водню протоном, що наближується до нього. Ця поляризація додатково локалізує електрон між ядрами, що є причиною зміцнення зв'язку. Цей розрахунок вже дав енергію 2,71 еВ, що близько до експериментального значення.

Тепер спробуємо використати ідеї, розвинуті при розгляді H_2^+ , для покращання розрахунків молекули H_2 . Дійсно, варіювання заряду Z_{ef} дозволило покращити результати методу МО: 3,49 еВ при $Z_{ef} = 1,197$. Подальше уточнення хвильової функції зробили методом самоузгодженого поля. В цьому випадку енергія зв'язку зросла до 3,62 еВ.

Використання процедури екранування та поляризації в методі Гайтлера-Лондона також дозволяє покращити результати. Варіювання заряду дає $Z_{ef} = 1,167$ і $E = 3,78$ еВ, а врахування поляризації – $E = 4,04$ еВ.

Порівняння уточнених розрахунків H_2 в рамках методів МО та ВЗ показує, що в обох випадках Z_{ef} близькі між собою і суттєво менші, ніж для H_2^+ [при $R = 0,074$ нм (рівноважна міжатомна відстань для H_2) розрахована для H_2^+ величина Z_{ef} дорівнює 1,40], що викликано міжелектронним відштовхуванням в H_2 . Тут варто нагадати, що з тих же причин для He^+ $Z_{ef} = 2$, а для He $Z_{ef} = 1,6875$. Проте, метод ВЗ все ще дає кращі результати, ніж метод МО.

Хвильова функція основного стану H_2 в методі МО:

$$\begin{aligned} \psi_{MO} &= \psi_S(1)\psi_S(2) = [1s_A(1)+1s_B(1)][1s_A(2)+1s_B(2)] = \\ &= [1s_A(1)1s_B(2)+1s_B(1)1s_A(2)] + [1s_A(1)1s_A(2)+1s_B(1)1s_B(2)] = \psi_k + \psi_i, \end{aligned} \quad (5.52)$$

складається з ковалентної (ψ_k) та іонної (ψ_i) частини. Ковалентна функція ψ_k точно збігається з хвильовою функцією в методі Гайтлера-Лондона. Отже, метод ВЗ можна покращити, врахувавши іонну складову:

$$\psi = c_k \psi_k + c_i \psi_i \quad (5.53)$$

Розрахунок енергії основного стану H_2 з такою функцією при варіюванні вкладу іонного стану дозволило знайти енергію зв'язку 4,12 еВ. При цьому максимально

можливий вклад іонного стану (c_i/c_k) не перевищував 0,06 поблизу рівноважної відстані в H_2 . Оскільки ψ_{MO} містить 50% іонного стану, це дає суттєво гірший результат, ніж в методі ВЗ.

Далі, використання функції ψ_{MO} не враховує кореляцію руху МО електронів, в той час як $\psi_{BZ} = \psi_k$ таку кореляцію враховує: коли перший електрон знаходиться на атомі A , другий в той же час знаходиться на атомі B . Міжелектронне відштовхування зменшене, що приводить до зниження повної енергії. Нагадаємо, що саме міжелектронне відштовхування робить малостабільним іон H_2^- .

Отже, електрони мають тенденцію розміщуватися біля різних ядер. Цей факт називають ліво-правою кореляцією. Проте, і в методі ВЗ ця кореляція занадто строга. Це впливає з того, що врахування іонного вкладу покращує результат розрахунку.

Для подальшого покращання результатів в методі МО запропоновано враховувати конфігураційну взаємодію, тобто взаємодію між хвильовими функціями однакової симетрії. Симетрія основного стану $H_2 \ ^1\Sigma_g^+$. Таку ж симетрію має збуджений стан з конфігурацією $(\sigma_u^* 1s)^2$. Хвильову функцію записують у вигляді:

$$\psi_{MO} = \psi_S(1)\psi_S(2) + \kappa\psi_A(1)\psi_A(2) = (1-\kappa)\psi_k + (1+\kappa)\psi_i \quad (5.54)$$

Видно, що функція (5.54) еквівалентна функції (5.53). Співвідношенню $c_i/c_k = 0,06$ відповідає $\kappa = -0,887$. Після цієї процедури результати за обома методами співпадуть. Якщо крім ліво-правої кореляції врахувати азимутальну і радіальну (як для атома He) кореляцію, то дістанемо результат, близький до реального. Джеймс і Кулідж для енергії зв'язку знайшли 4,72 еВ, що менше експериментальної величини всього на 0,027 еВ. В свою чергу Колос і Рутан знайшли $E = 4,7467$ еВ (експериментальна величина $4,7466 \pm 0,0007$ еВ). Отже, вибором функції з азимутальною та радіальною кореляцією вдається досягти величезної точності. Це привело до проведення додаткових детальних теоретичних і експериментальних досліджень, які дали для енергії зв'язку узгодження експериментальних і теоретичних даних з точністю до $0,1 \text{ см}^{-1}$.

В таблиці (5.5) наведені розраховані за методом МО СУП (самоузгодженого поля) енергії різних станів в молекулах другого періоду.

Таблиця 5.5. Енергії (еВ) станів в гомоядерних двоатомних молекулах другого періоду.¹⁰

Молекула	Молекулярні орбіталі							
	$1\sigma_g$	$1\sigma_u^*$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u^*$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g^*$	$3\sigma_u^*$
Li_2	-66,40	-66,40	-4,903	0,789	1,744	2,495	4,362	9,84
Be_2	-128,1	-128,1	-11,58	-6,008		1,510		14,81
B_2	-208,9	-208,9	-14,44	-9,510	-9,285	0,234		17,55
C_2	-308,5	-308,5	-27,98	-13,15	-11,44	-0,604	7,204	30,74
N_2	-425,8	-425,7	-38,67	-19,42	-14,84	-15,12	8,169	30,55
O_2	-560,4	-560,3	-41,41	-26,62	-14,96	-15,14	-10,7	20,15
F_2	-717,2	-717,2	-44,24	-37,04	-16,54	-14,86	-12,9	9,32

В цій таблиці заповнені МО знаходяться зліва від лінії розділу. Обведені лінією МО (для B_2 та O_2) заповнені наполовину. Розщеплення між рівнями $1\sigma_g$ та $1\sigma_u$ незначне (для Li_2 воно рівне 0,0007 еВ, для B_2 - 0,032 еВ, для N_2 - 0,081 еВ, для F_2 - 0,014 еВ), що

¹⁰ Наведені в таблиці 5.5 дані взяті з наукових праць:

1. B.J.Ransil. Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32, pp.239, 245.
2. A.A.Padgett, V.Griffing. J. Chem. Phys. 1959. V.30, p.1286.
3. M.Kotani, Y.Mizuno, K.Kayama, E.L.Ishiguro. Phys. Soc. Japan. 1957. V.12, p.707.

зумовлено послабленою взаємодією між глибокими атомними станами однакової природи (між'ядерна відстань в молекулі суттєво перевищує радіус 1s-АО). Розраховані величини енергій несуттєво відрізняються від експериментальних даних. Наприклад, для $1\sigma_g$ - стану молекули літію ця різниця складає близько 1,3 еВ, в той час як для молекули фтору - близько 20 еВ. Розщеплення $2\sigma_g - 2\sigma_u$ досягає максимуму для молекули азоту.

5.8. Варіаційний метод і теорема віріалу.

Розрахуємо інтеграл $\int \psi^* H \psi dv$ для H_2^+ , застосовуючи варіаційний метод. Для спрощення викладу запишемо гамільтоніан H_2^+ в атомних одиницях, при яких відстані вимірюються в борівських радіусах a_0 , а енергія в рідбергах (без врахування відштовхування між ядрами $2/R$):

$$H = -\nabla^2 - \frac{2}{r_a} - \frac{2}{r_b} \quad (5.55)$$

Для проведення розрахунку скористаємось нормованою хвильовою функцією:

$$\psi_0 = \left[\frac{2\pi}{\alpha^3} (1+S) \right]^{-1/2} (e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b}) \quad (5.56)$$

де S - інтеграл перекривання, який визначається за формулою:

$$S = (\alpha^3 / \pi) \int e^{-\alpha(r_a+r_b)} dV \quad (5.57)$$

Для середньої кінетичної енергії одержуємо вираз:

$$\bar{T} = \alpha^2 F_1(\alpha R) \quad (5.58)$$

де

$$F_1(\alpha R) = \frac{1 + e^{-\alpha R} \left(1 + \alpha R - \frac{\alpha^2 R^2}{3} \right)}{1 + e^{-\alpha R} \left(1 + \alpha R + \frac{\alpha^2 R^2}{3} \right)} \quad (5.59)$$

Аналогічно для потенціальної енергії:

$$\bar{U} = \alpha \cdot F_2(\alpha R) + \frac{2}{R}, \quad (5.60)$$

де

$$F_2(\alpha R) = \frac{1 + 2e^{-\alpha R} (1 + \alpha R) + \frac{1}{\alpha R} - \left(\frac{1}{\alpha R} + 1 \right) e^{-2\alpha R}}{1 + e^{-\alpha R} \left(1 + \alpha R + \frac{\alpha^2 R^2}{3} \right)} \quad (5.61)$$

Перевіркою можна показати, що при $R \rightarrow \infty$ (випадок з атомом водню) $F_1(\alpha R) \rightarrow 1$, $\alpha \rightarrow 1$, тобто кінетична енергія прагне до величини 1 рідберг. При цьому $F_2(\alpha R) \rightarrow -2$, а повна енергія буде рівною -1 рідберг. Аналогічно, для $R \rightarrow 0$ маємо $F_1(\alpha R) \rightarrow 1$ і $F_2(\alpha R) \rightarrow -4$. Оскільки в цьому випадку $\alpha \rightarrow 2$, кінетична енергія досягне 4 рідберг, а потенціальна -8 рідберг. Повна енергія буде рівною 4 рідберг, що повністю відповідає

іону гелію He^+ . В обох випадках кінетична енергія в два рази менша потенціальної енергії і протилежна їй за знаком.

Тепер необхідно мінімізувати повну енергію шляхом варіації параметра α . Якби така варіація була відсутньою (просто $\alpha = 1$), то ми одержали б результат простого методу ЛКАО. В цьому випадку енергія була б близькою до точної на великих відстанях і суттєво відрізнятиметься від точних при $R \rightarrow 0$ (-3 рідберг замість -4). При $R \rightarrow 0$ повна енергія дорівнює $E_p = \alpha^2 - 4\alpha$. Варіацією α мінімізуємо енергію. З цього виразу випливає, що енергія досягне мінімуму при $\alpha = 2$ і $E_p = -4$. Отже, мінімізація приводить до правильного результату.

В загальному випадку необхідно мінімізувати вираз

$$E_p = \alpha^2 F_1(\alpha R) + \alpha F_2(\alpha R) \quad (5.62)$$

Позначимо $s = \alpha R$. Тоді

$$\frac{dE_p}{d\alpha} = 0 = \alpha \left(2F_1 + s \frac{dF_1}{ds} \right) + \left(F_2 + s \frac{dF_2}{ds} \right) \quad (5.63)$$

звідки

$$\alpha = - \frac{F_2 + s \frac{dF_2}{ds}}{2F_1 + s \frac{dF_1}{ds}} \quad (5.64)$$

Із (5.64) знаходимо α для даних значень s , потім $R = s/\alpha$. Після цього знаходимо E_p за формулою (5.62). Порівняння з результатами точних розрахунків (рис.5.1) показує, що варіаційний метод дозволяє знайти добру апроксимацію точної кривої $E_p(R)$. А отже, і хвильова функція (5.56) є добрим наближенням до точної хвильової функції.

Вище ми знаходили окремо середню кінетичну і потенціальну енергії. Проте, виявляється, можна їх знайти з допомогою теореми віріалу, якщо відома повна енергія.

Теорема віріалу (від німецького слова Virial, що походить від латинського vires, яке є множиною від слова vis- сила) пов'язує середню кінетичну енергію \bar{E}_k системи частинок, що рухаються в обмеженій області простору, з діючими в ній силами:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} \sum_i \overline{r_i F_i} \quad (5.65)$$

де r_i - радіус-вектор i -ї частинки, F_i - сила, що діє на неї. Риска зверху позначає усереднення на безмежному проміжку часу. В квантовій механіці це усереднення за розподілом (хвильовими функціями). Сума $\sum_i \overline{r_i F_i}$ називається віріалом (вперше

введена назва німецьким вченим Р. Клаузіусом в 1870 р. при доведенні теореми віріалу для класичної системи матеріальних точок).

Доведення теореми віріалу в класичній механіці просте. Для середньої кінетичної енергії маємо:

$$E_k = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \sum_i \frac{m_i}{2} \left(\frac{dr_i}{dt} \right)^2 dt \quad (5.66)$$

Проінтегруємо тепер інтеграл (5.66) за частинами:

$$E_k = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_i \frac{m_i}{2} \left(\frac{dr_i}{dt} \right) r_i \Big|_0^T - \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \sum_i \frac{m_i}{2} r_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} dt \quad (5.67)$$

Якщо розглядається замкнута в обмеженому об'ємі система частинок, яка рухається зі скінченими швидкостями, то сума в першому члені справа буде скінченою на обох границях ($t = 0$ і $t = T$). Поділивши скінчену величину на безмежну величину часу, одержимо нуль. В другому ж члені згідно з другим законом Ньютона $m_i d^2 r_i / dt^2 = F_i$. Отже, цей член дорівнює $\frac{1}{2} \sum_i \overline{r_i F_i}$, що відповідає теоремі віріалу.

При доведенні теореми віріалу в квантовій механіці необхідно рівняння Шредінгера

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + (V - E)\psi = 0 \quad (5.68)$$

продиференціювати по x_j , помножити на $x_j \psi^*$ та підсумувати по x_j . Одержимо:

$$\sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_j \left[x_j \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial^2 x_i \partial x_j} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) \right] \right\} + \left(\sum_j x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \psi^* \psi = 0 \quad (5.69)$$

При записі цього рівняння використано значення $(V - E)\psi$ з рівняння (5.68). В рівнянні m_i - маса частинки з координатою x_i , причому координата x_i об'єднує всі три координати (x, y, z) даної частинки.

Використовуючи тотожність

$$\sum_j \left[x_j \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial^2 x_i \partial x_j} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) \right] = -2\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(\psi^*)^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{\psi^*} \sum_j x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) \right], \quad (5.70)$$

проінтегруємо рівняння (5.69) по координатному простору. Оскільки на безмежній відстані $\psi = 0$, то інтеграл від похідної в правій частині (5.70) дорівнює нулю, і ми одержуємо очікуваний результат:

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} dV \right) = -\frac{1}{2} \int \left[\sum_j x_j \left(-\frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \right] \psi^* \psi dV \quad (5.71)$$

В (5.71) ліва частина відображає середню кінетичну енергію, а права - половину середнього значення віріалу. Розглянемо випадок, коли потенціальна енергія є однорідною функцією координат степеня n , тобто $V = A(x_i - x_j)^n$. В цьому випадку сила $F_i = -An(x_i - x_j)^{n-1}$. Підставляючи F_i в (5.71), знаходимо, що у випадку, коли сили є внутрішніми, справедливе співвідношення:

$$\bar{E}_k = \frac{n}{2} \bar{E}_{pot} \quad (5.72)$$

Так, при $n = 2$ (гармонічний осцилятор) середня кінетична енергія дорівнює середній потенціальній енергії і кожна з них половині повної енергії. Для кулонівської взаємодії $n = -1$ і $\bar{E}_k = -\frac{1}{2} \bar{E}_{pot}$. Отже, в цьому випадку середня кінетична енергія дорівнює повній енергії E_p , взятій з протилежним знаком. Такий висновок справедливий для вільних атомів водню. Якщо крім внутрішньої існують і зовнішні сили, то вони дають адитивні вклади у величину віріалу. Тоді

$$\bar{E}_k = \frac{n}{2} \bar{E}_{pot} - \frac{1}{2} \sum_i \overline{x_i F_i} \quad (5.73)$$

Розв'язуючи задачу молекули водню (чи іона H_2^+) для рівноважного стану (тобто, без врахування ядерних рухів), ми фактично припускаємо, що існує зовнішня сила, яка врівноважує внутрішню силу $-\partial E_p / \partial X_i$, що діє на ядерну координату X_i , і утримує ядра в певному положенні. В такому разі замість (5.8) одержимо:

$$\bar{E}_k = -\frac{1}{2}\bar{E}_{pot} - \frac{1}{2}\left[\sum_i X_i \frac{\partial E_p}{\partial X_i}\right]_{сеп}.$$

Для випадку двохатомних молекул з відстанню R між ядрами одержимо

$$\bar{E}_k = -\frac{1}{2}\bar{E}_{pot} - \frac{1}{2}R \frac{\partial E_p}{\partial R} \quad (5.74)$$

Оскільки $\bar{E}_k + \bar{E}_{pot} = E_p$, можна одержати вирази для \bar{E}_k та \bar{E}_{pot} через повну енергію:

$$\bar{E}_k = -E_p - R \frac{dE_p}{dR}, \quad (5.75)$$

$$\bar{E}_{pot} = 2E_p + R \frac{dE_p}{dR}$$

Отже, якщо розрахована крива E_p як функція від R , то можна однозначно вирахувати кінетичну та потенціальну енергію.

Можна показати, що результат, наведений формулами (5.75), еквівалентний результату, знайденому вище варіаційним методом. Розглядаючи E_p як функцію змінних α та R в формулі (5.62), маємо $(dE_p/d\alpha) = 0$. Знайдемо тепер dE_p/dR , використовуючи (5.62) і (5.63), щоб порівняти з (5.74):

$$\frac{dE_p}{dR} = \left(\frac{\partial E_p}{\partial R}\right)_\alpha + \left(\frac{\partial E_p}{\partial \alpha}\right)_R \frac{d\alpha}{dR} = \left(\frac{\partial E_p}{\partial R}\right)_\alpha = \alpha^3 \frac{dF_1}{da} + \alpha^2 \frac{dF_2}{ds} \quad (5.76)$$

Звідси маємо

$$R \frac{dE_p}{dR} = \alpha^2 s \frac{dF_1}{ds} + \alpha s \frac{dF_2}{ds},$$

а з врахуванням співвідношення (5.63)

$$R \frac{dE_p}{dR} = -2\alpha^2 F_1 - \alpha F_2 = -2E_k - E_{pot} \quad (5.77)$$

Цей вираз співпадає з виразом (5.74), що й доводить правомірність використання хвильової функції у вигляді (5.56) при розв'язуванні задачі варіаційним методом.

Розділ 6. БАГАТОАТОМНІ МОЛЕКУЛИ.

6.1. Окремі зв'язки і їх властивості. Валентність.

Для характеристики хімічного зв'язку між атомами використовують, як правило, енергію цього зв'язку. Іноді говорять про міжатомну відстань чи полярність зв'язку. Якщо молекула багатоатомна (≥ 3 атомів), то в більшості випадків можна розділяти молекулу на окремі фрагменти, в яких зв'язок здійснюється між парою сусідніх атомів. Звичайно, таке розділення на фрагменти є спрощенням, проте воно дає добре наближення до реального стану. Для ілюстрації правомірності фрагментації молекули в таблиці 6.1 наводимо дані щодо енергій певного зв'язку в різних молекулах, а також міжатомні відстані в тих же фрагментах молекули.

З таблиці випливає, що енергія зв'язку для одного і того ж фрагмента практично постійна для різних молекул певної групи, що підтверджує правомірність вивчення властивостей окремих зв'язків за методом ВЗ. Аналогічна поведінка міжатомних відстаней, з якими однозначно пов'язана величина енергії зв'язку.

Слетер і Полінг поширили теорію Гайтлера і Лондона на багатоатомні молекули, використавши припущення, що кожен окремо взятий зв'язок в молекулі здійснюється парою електронів, локалізованих на ньому. Для кожного зв'язку використовуються функції Гайтлера – Лондона.

Таблиця 6.1. Енергія дисоціації та міжатомні відстані зв'язків в молекулах.

Зв'язок	Молекула	E , ккал/моль (eВ)	R_{AB} , нм
C-H	C_6H_6		0,1099
	H_3C-CH_3	97 (4,206)	0,1117
	$H_2C=CH_2$	104 (4,510)	0,1098
	$HC\equiv CH$	115 (4,987)	0,1061
C-C	Алмаз		0,1546
	C_2H_6	88,3 (3,829)	0,1500
	C_3H_8	84,5 (3,664)	0,1507
	C_4H_{10}	81,8 (3,547)	0,1507
	$C(CH_3)_4$	82,7 (3,586)	0,1521
	C_5H_{12}	81,8 (3,547)	0,1507, 0,1514
	C_6H_{14}	82,5 (3,578)	0,1507, 0,1514
C=O	CO_2	127,2 (5,516)	0,1162
	$S=C=O$	156,0 (6,765)	0,1164
	$H_2C=C=O$	128,5 (5,572)	0,1193
	$H_2C=O$	178,5 (7,741)	0,1227
	CH_3CHO	112,0 (4,8757)	0,1236
C=S	CS_2	104,1 (4,514)	0,1459
	$O=C=S$	70,1 (3,040)	0,1458
C-O	CH_3OH	91,6 (3,972)	0,1410
	C_2H_5OH	91,4 (3,963)	0,1420
	$H-C_4H_9OH$	93,1 (4,037)	0,1420
	CH_3OCH_3	80,0 (3,469)	0,1417
	$CH_3OC_2H_5$	79,0 (3,426)	0,1416 0,1427
	$C_2H_5OC_2H_5$	79,3 (3,439)	0,1426
C=C	$H_2C=CH_2$	170,1 (7,376)	0,1326
$C\equiv C$	$HC\equiv CH$	230,0 (9,974)	0,1195

Згідно з методом ВЗ валентність атома, яка дорівнює числу зв'язків, що їх може утворити цей атом, визначається числом неспарованих електронів на ньому. Оскільки елементи першої (H, Li, Na...) та сьомої (F, Cl, Br...) груп мають по одному неспарованому електрону, вони одновалентні. Одновалентними повинні бути і елементи третьої групи (B, Al...), оскільки вони мають електронну конфігурацію s^2p^1 . Елементи шостої групи (O, S...) двовалентні, оскільки при електронній конфігурації s^2p^4 в них 2 електрони неспаровані. В елементів п'ятої неспаровані 3 електрони (s^2p^3), тому вони трьохвалентні. Можна чекати для елементів II, III і IV груп (s^2 , s^2p^1 і s^2p^2) валентності, відповідно, 0, 1 і 2. І дійсно, елементи III і IV груп здатні виявляти валентності 1 і 2, відповідно, проте більш характерними для них є валентності 3 і 4, відповідно. А елементи другої групи здатні виявляти двовалентність.

Пояснення такого явища досить просте. Важливо, щоб при утворенні хімічного зв'язку загальна енергія системи знижувалась, хоча при розгляді гіпотетичних проміжних станів енергія може підвищуватися. Візьмемо для прикладу атом вуглецю. Для пояснення його чотирьохвалентності необхідно утворення електронної конфігурації sp^3 . Енергія $2s \rightarrow 2p$ - збудження вуглецю досягає 4,39 еВ, а приєднання додатково двох атомів водню дає вигреш енергії 8,61 еВ, що й забезпечує пониження енергії системи при утворенні молекули чотирьохвалентним вуглецем. Ця ж причина відповідальна за двовалентність атомів другої групи (за рахунок заміни електронної конфігурації s^2 на sp) і трьохвалентність третьої, де s^2p конфігурація замінюється на sp^2 .

Кожна така заміна конфігурацій викликає збільшення валентності на 2. Тому багато атомів здатні виявляти кілька валентностей, які відрізняються на дві одиниці. Звичайно, кілька валентностей виявляється, якщо проміжне збудження атома не вимагає великих витрат енергії. Ця умова добре виконується для важких атомів. Наприклад, талій (Tl) має валентності 1 і 3, Sn і Pb – 2 і 4, As, P і Sb – 3 і 5, S і Se – 2, 4 і 6, а Cl, Br, I – 1, 3, 5 і 7. Для легких атомів розпаровування електронів здійснити важко із-за великих енергій збудження. Тому для них, як правило, виявляється лише одна величина валентності. Для нас важливим є те, що валентність кисню завжди залишається рівною 2, оскільки для нього розпаровування електронів можливе лише за схемою $2p \rightarrow 3s$. Така витрата енергії не компенсується енергією хімічного зв'язку. Те ж стосується і фтору. А вже для їхніх аналогів – сірки та хлору – розпаровування можливе за рахунок збудження $3p \rightarrow 3d$, що вимагає значно менших витрат енергії і дозволяє виявляти вищі валентності аж до повного розпаровування електронів на зовнішній оболонці.

Оскільки збудження електронів вимагає великих витрат енергії, то скомпенсувати їх можна лише в тому випадку, коли хімічний зв'язок утворюється з сильним електронегативним атомом. В такому випадку хімічний зв'язок здатні утворювати навіть інертні гази. Для них енергія збудження $np \rightarrow (n+1)s$ максимальна в періоді, що робить інертними гелій, неон та аргон. Проте, вона зменшується зі збільшенням n , що дозволяє криптону і ксенону утворювати стійкі молекули, наприклад, KrF_2 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , $XeOF_4$ тощо. Правда, Kr і Xe мають можливість збуджуватися за схемою $np \rightarrow nd$, а Xe ще й $5p \rightarrow 4f$, тобто зі зменшенням головного квантового числа. Останнє спричинює значне розширення можливостей для утворення хімічних зв'язків ксеноном.

В теорії ВЗ валентність, як число локалізованих між атомами електронних пар, називається ковалентністю. З іншого боку, в теорії іонного зв'язку замість валентності було введено поняття ступеня окислення. Вводячи це поняття до полярних молекул, можна приписати більш електронегативному атому негативний заряд, а його напарнику – позитивний, причому величина заряду, локалізованого на атомах водню, вибирається завжди рівною +1, а кисню (крім зв'язку O-O) –2, тобто, рівною величині валентності даного атома в молекулі, наприклад, в молекулі H_2O . При цьому вважається, що зв'язок знову ж таки зумовлений електронною парою, але локалізованою переважно на більш електронегативному атомі. Для прикладу, в молекулі NH_3 атом азоту матиме ступінь окислення –3, для HNO_3 – +5. Сума ступенів окислення атомів в молекулі завжди дорівнює нулеві, що впливає з її електронейтральності.

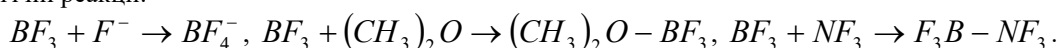
Як впливає з наведених прикладів, ковалентність та ступінь окислення часто співпадають, проте є й неспівпадання. Наприклад, в наведеному прикладі для HNO_3 ступінь окислення азоту рівна +5, а його валентність 4, для молекули H_2O_2 , яка має структуру $H-O-O-H$, валентність кисню 2, а ступінь його окислення –1. Відзначимо, що поняття ступеня окислення використовується переважно в неорганічній хімії. Тут же ці дані наведені для точнішого сприйняття терміну “валентність”, яке можна дещо розширити.

Розширення стосується випадків, коли електронна пара надається одним атомом, а інший надає лише вільну атомну орбіталь. Такий зв'язок носить назву **донорно-акцепторний**. Ми зустрічали такий зв'язок у випадку ізоелектронних двохатомних молекул. Тут же ми наведемо приклади такого зв'язку в багатоатомних молекулах.

Ми вже знаємо, що електронна конфігурація атома азоту s^2p^3 відповідальна за його валентність, що дорівнює трьом. Проте, на s -АО локалізовані 2 електрони, що дає можливість утворити міцний зв'язок між молекулою азоту і протоном, який надає вільну АО: $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$. В такому вигляді цей іон входить до молекул амонійних солей (NH_4Cl , NH_4NO_3 тощо).

Електронна конфігурація атома бору s^2p після збудження $2s \rightarrow 2p$ дозволяє атому виявляти валентність 3 (BH_3 , BF_3). При цьому утворюється одна вакантна $2p_z$ -АО. Останнє дозволяє приєднуватися аніону водню (повністю зайнята АО) до молекули трьохвалентного бору: $BH_3 + H^- \rightarrow BH_4^-$.

Аналогічні реакції:



Остання сполука з донорно-акцепторним зв'язком між фрагментами імітує сполуки чотирьохвалентного вуглецю, в даному випадку гексафторетану. Молекула $B_3N_3H_6$ має структуру бензолу (C_6H_6). Важливим в цьому плані є синтез кристалів BN з кристалічною структурою і міцністю графіту та алмазу.

При утворенні донорно-акцепторного зв'язку пара електронів стає спільною для двох атомів. Отже, донор немов би втрачає один електрон, а акцептор – його отримує. Тому в молекулах типу NH_4^+ і BH_4^- всі зв'язки з атомами водню еквівалентні. Заряди в іонах NH_4^+ і BH_4^- локалізовані переважно на центральному атомі.

Можна було б чекати, що молекули з донорно-акцепторним зв'язком між фрагментами будуть полярними. Проте, донори електронних пар, як правило, мають вищу електронегативність, внаслідок чого пара електронів зміщується до донора (як більш електронегативного атома), що практично повністю компенсує позитивний заряд, що повинен виникнути на ньому. Це призводить до того, що полярність донорно-акцепторного зв'язку значно менша, ніж очікувалося, а його властивості близькі до ковалентних. Зрозуміло, що донорно-акцепторний зв'язок суттєво збільшує можливості атома виявляти свою валентність. Наприклад, електронна конфігурація атома заліза $3d^64s^2$. Отже, вакантними є 2 $3d$ -АО і 3 $4p$ -АО, що дозволяє атому заліза приєднати 5 молекул з повністю зайнятою МО n -типу (не утворює зв'язку). Наприклад, молекула CO має повністю зайняту n -МО, локалізовану на атомі кисню. Отже, утвориться молекула $Fe(CO)_5$, в якій всі зв'язки між центральним атомом і фрагментами мають донорно-акцепторну природу.

Важливим класом сполук з донорно-акцепторним зв'язком є сполуки, в яких акцептором виступає нейтральний атом кисню. Цей атом в основному стані має електронну конфігурацію $(1s)^2(2s)^2(2p_z)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$, що забезпечує його двовалентність і парамагнетизм. Невеликого збудження (1,95eV) достатньо, щоб утворився синглетний стан з двома p -АО, повністю заповненими електронами, і однією порожньою p -АО. Остання і зумовлює утворення донорно-акцепторного зв'язку, при якому атом кисню виступає в ролі акцептора.

Донором в цих сполуках може виступати аніон галогену чи ізоелектронний йому атом інертного газу. Наприклад, іон Cl^- (хлорид-іон) має чотири електронні пари. Тому можна припустити, що кожна з них здатна утворити донорно-акцепторний зв'язок з атомом кисню. Єдиною умовою існування такого зв'язку є необхідність, щоб його енергія перевищувала енергію збудження атома кисню. Виявилось, що дійсно існують сполуки ClO^- (гіпохлорит-іон), ClO_2^- (хлорит-іон), ClO_3^- (хлорат-іон) і ClO_4^- (перхлорат-іон). В хлорит-іоні, кут між зв'язками $O-Cl-O$ дорівнює $110,5^\circ$, в хлорат-іоні, який має форму піраміди, $\angle O-Cl-O = 106,7^\circ$, в перхлорат-іоні (тетраедрична конфігурація) $\angle O-Cl-O = 109,28^\circ$. Довжина $Cl-O$ - зв'язку закономірно зменшується зі збільшенням кількості зв'язаних атомів кисню (0,169 нм для ClO_2^- , 0,148 нм для ClO_3^- , 0,143 нм для ClO_4^-). Довжина ковалентного $Cl-O$ - зв'язку (в молекулі Cl_2O) дорівнює 0,169 нм. Укорочення зв'язку в молекулах з донорно-акцепторним зв'язком пов'язують з його полярністю (електронегативність кисню більша, ніж хлору), оскільки заряди на атомах кисню і хлору спричиняють додаткове притягування між атомами.

Подібні молекули існують за рахунок донорно-акцепторного зв'язку між атомами кисню та іонами Br^- , I^- . Для фтору такі сполуки невідомі.

Ізоелектронними до Cl^- , Br^- , I^- є атоми Ar , Kr , Xe . Тому можна припустити існування молекул (ArO_3 , KrO_3 , XeO_3) як аналогів ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- . Дійсно в 1963 році вдалося синтезувати сполуку XeO_3 , яка дуже нагадувала IO_3^- : $\angle O-I-O = 99^\circ$, $\angle O-Xe-O = 103^\circ$, $r_{10} = 0,182$ нм, $r_{XeO} = 0,176$ нм. Обидві ці сполуки є добрими окислювачами (легко захоплюють електрони, віддаючи свої акцептори електронів – іони кисню O^-). Виявилось, що окислювальні властивості XeO_3 настільки великі, що він вибухає при зіткненні з будь-якою речовиною, здатною окислюватися (наприклад, з папером).

Однією з головних властивостей валентності є її направленість. Згідно з цією властивістю молекула (чи її фрагмент) може бути лінійною (CO_2 , COS , N_2O) чи кутовою (H_2O , H_2S , F_2O). Конфігурація молекули пояснюється як в рамках теорії ВЗ, так і МО.

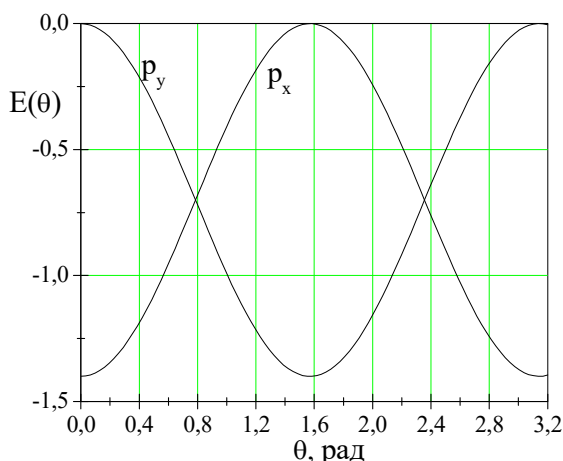
Із експериментальних даних відомо, що кут між зв'язками в молекулах H_2X , де X - атоми шостої групи (O , S , Se , Te), близький до 90° (точніше $104,5^\circ$, 92° , 91° , $90,25^\circ$ в порядку збільшення номера хімічного елемента X). Подивимось, як цей факт пояснює метод ВЗ. Вказані атоми мають електронну конфігурацію s^2p^4 . Отже, є дві АО з неспарованими електронами. Звичайно для зручності розгляду їх називають p_x та p_y (якби був лише один неспарований електрон, вибрали б p_z).

Ми вже знаємо, що p_x -АО витягнута вздовж осі x , а p_y – осі y , що власне і визначає кутову конфігурацію молекули H_2X . Крім того, амплітуда ймовірності знаходження електрона в даній точці залежить від кута відхилення від відповідної осі згідно з формулою: $p(\theta) \sim \cos\theta$. Якщо помістити атом водню в довільному місці поблизу атома X і аналізувати енергію зв'язку $H-X$, то ми виявимо, що вона буде максимальною лише у випадку, коли атом водню лежить на осі x чи y . Відзначимо, що у випадку, коли атом H лежить на осі x , то інтеграл перекривання $1s$ -АО водню з p_y -АО атома X буде рівним нулеві. Аналогічно і для взаємодії з p_x -АО, коли атом H лежить на осі y . Це впливає з того, що $1s$ -АО водню, який розмістився на осі x , взаємодіє лише з однією пелюсткою p_x -АО і відразу з обома p_y -АО. Таким чином, в останньому випадку позитивні вклади в інтеграл перекривання повністю компенсуються негативними і він буде рівним нулеві. Нулю рівний і резонансний інтеграл β . В обмінному інтегралі (позначимо його I_π) залишиться лише член A , який описує міжелектронне відштовхування.

В першому ж випадку резонансний інтеграл β великий, що робить великим і обмінний інтеграл (позначимо його I_σ). Розрахунки показують, що при перекриванні $2p$ -АО кисню з $1s$ -АО водню $I_\sigma = -2,0$ еВ, а $I_\pi = +0,6$ еВ. Виходячи з цих даних, можна показати, що для довільного розміщення атома H на площині xOy вклад обмінного інтегралу в енергію зв'язку опишеться синусоїдою:

$$\begin{aligned} E_x(\theta) &= Q + (2I_\sigma - I_\pi) \sin^2 \theta + (2I_\pi - I_\sigma) \cos^2 \theta \\ E_y(\theta) &= Q + (2I_\sigma - I_\pi) \cos^2 \theta + (2I_\pi - I_\sigma) \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (6.1)$$

з максимумами при розміщенні атома водню на осях x чи y і мінімумом - між ними (кут 45°). Отже, мінімумом енергії буде характеризуватися лише та конфігурація молекули H_2X , в якій кут між зв'язками дорівнює 90° .



Ми бачимо, що такий розгляд не пояснює відхилення кута від 90° (для H_2O воно суттєве). Але ми не врахували кулонівські сили і зокрема відштовхування між атомами водню, на який внаслідок полярності $O-H$ - зв'язку (за Полінгом $\chi_O - \chi_H = 3,3 - 2,1 = 1,4$) локалізований позитивний заряд. Останнє і приведе до збільшення кута між зв'язками. Більш важкі елементи шостої групи мають меншу електронегативність (за Полінгом $\chi_S = 2,5$, $\chi_{Se} = 2,4$), тому зв'язки $X-H$ малополярні і додатні заряди на атомах водню незначні.

Якщо замість атома водню взяти атом літію, то зв'язки в Li_2O будуть сильно іонними зі значним відштовхуванням між атомами літію. Це спричинює лінійну структуру молекули Li_2O .

Тепер розглянемо молекули, що містять атоми V групи (s^2p^3). Логічно мислячи, ми знайдемо, що на основі такого атома X можна створити молекулу XH_3 з трьома взаємно перпендикулярними зв'язками. Для порівняння наводимо реальну структуру таких молекул: $\angle HNH = 107,8^\circ$, $\angle HPH = 93,5^\circ$, $\angle HAsH = 91,8^\circ$, $\angle HSBH = 91,3^\circ$. Пояснення відхилення кутів від 90° те ж саме, що й для H_2O .

Подивимось, як направленість валентностей в H_2X пояснює метод МО. Для цього необхідно спочатку сконструювати МО таким чином, щоб їхня симетрія співпадала з симетрією молекули. Легко бачити, що молекула H_2X має одну вісь симетрії, яка проходить вздовж бісектриси кута $H-X-H$, та дві взаємно перпендикулярні площини симетрії, причому вказана бісектриса є лінією перетину площин симетрії. Одна з площин симетрії проходить через всі три атоми молекули. Зрозуміло, що жодна АО в структурі H_2X не має симетрії молекули, тому необхідно брати комбінації (ту ж кількість):

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 + s_2)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + p_y) \quad (6.2)$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 - s_2)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - p_y),$$

де буквами s позначені $1s$ -АО водню, а індекс при АО нумерує атом водню; p_x і p_y -АО кисню чи іншого атома шостої групи. Перші дві комбінації симетричні відносно площини симетрії, перпендикулярної до площини молекули, а дві останні - антисиметричні.

Далі, МО вибирають у вигляді ЛКАО:

$$\Psi = \sum c_i \varphi_i \quad (6.3)$$

Оскільки за основу брали 4 АО, то повинні утворитися 4 МО типу (6.3). Помноживши зліва рівняння $H\Psi = E\Psi$ по черзі на одну з φ_i і інтегруючи його, знаходимо в результаті однорідну систему рівнянь відносно коефіцієнтів c_i , яка має нетривіальний розв'язок лише у випадку рівності нулеві детермінанту:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - E & H_{34} \\ 0 & 0 & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (6.4)$$

де $H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j dv$. Нульові компоненти отримані внаслідок того, що під інтеграл входили компоненти різної симетрії. Для спрощення викладу інтегралами перекривання S_{12} і S_{34} нехтували. Матричні елементи $H_{11} = H_{33}$ і наближено рівні енергії – $1s$ -електрона в атомі водню, а $H_{22} = H_{44}$ і відповідають енергії $2p$ -електронів в атомі кисню. Тому введемо заміну $H_{11} = H_{33} = E_H$, $H_{22} = H_{44} = E_0$. Детермінант (6.4) розпадається на два, з яких легко знайти розв'язки для енергій:

$$E'_\pm = \frac{1}{2} \left[(E_H + E_0) \pm \sqrt{(E_H - E_0)^2 + 4H_{12}H_{21}} \right] \quad (6.5)$$

$$E''_\pm = \frac{1}{2} \left[(E_H + E_0) \pm \sqrt{(E_H - E_0)^2 + 4H_{34}H_{43}} \right]$$

Нижні рівні визначаються з (6.5) як E'_- і E''_- . Їм будуть відповідати зв'язуючі МО. Чотири електрони, що беруть участь в утворенні двох $O-H$ - зв'язків, займуть нижні рівні з загальною енергією $E = 2(E'_- + E''_-)$.

Кутова залежність енергії повністю визначається добутками матричних елементів $H_{12}H_{21}$ та $H_{34}H_{43}$. Якщо кут відряховувати від осі симетрії (за і проти годинникової стрілки в площині молекули), то член $H_{34}H_{43}$ зі збільшенням кута буде зменшуватись від максимальної величини при $\theta = 0$ до мінімальної при $\theta = 90^\circ$. Для члена $H_{12}H_{21}$ залежність обернена (росте від мінімального до максимального), тобто залежності симетричні відносно кута $\theta = 45^\circ$. В точці $\theta = 45^\circ$ залежності перетинаються. Якщо розглянути повну енергію E , як суму залежностей $E'_-(\theta) + E''_-(\theta)$, то вона матиме мінімум при $\theta = 45^\circ$. Отже, вісь $O-H$ з бісектрисою повинна утворювати кут $\theta = 45^\circ$, а кут між $O-H$ - зв'язками буде 90° . Для такої структури молекули $H_{12}H_{21} = H_{34}H_{43}$, тому для МО:

$$\Psi' = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \quad (6.6)$$

$$\Psi'' = c_3 \varphi_3 + c_4 \varphi_4$$

будемо мати $c_1 = c_3$ і $c_2 = c_4$. Для зв'язуючих МО всі коефіцієнти $c_i > 0$. Крім того, $c_2 > c_1$ і $c_4 > c_3$,

оскільки атом кисню має більшу електронегативність. Для розпушуючих МО необхідно брати $c_i < 0$ і $c_3 < 0$. Отже, повний набір МО для H_2O буде:

$$\Psi'_b = \frac{1}{\sqrt{2(c_1^2 + c_2^2)}} [c_1(s_1 + s_2) + c_2(p_x + p_y)]$$

$$\Psi_b'' = \frac{1}{\sqrt{2(c_1^2 + c_2^2)}} [c_1(s_1 - s_2) + c_2(p_x - p_y)] \quad (6.7)$$

$$\Psi_a' = \frac{1}{\sqrt{2(c_1^2 + c_2^2)}} [c_1(s_1 + s_2) - c_2(p_x + p_y)]$$

$$\Psi_a'' = \frac{1}{\sqrt{2(c_1^2 + c_2^2)}} [c_1(s_1 - s_2) - c_2(p_x - p_y)]$$

Функції (6.7) можна було отримати без конструювання проміжних функцій (6.2), вибравши функцію у вигляді $\Psi = \sum a_i \varphi_i$, де φ_i - атомні орбіталі водню та кисню, поставивши вимогу, щоб Ψ задовольняла симетрії молекули (симетрична і антисимет-

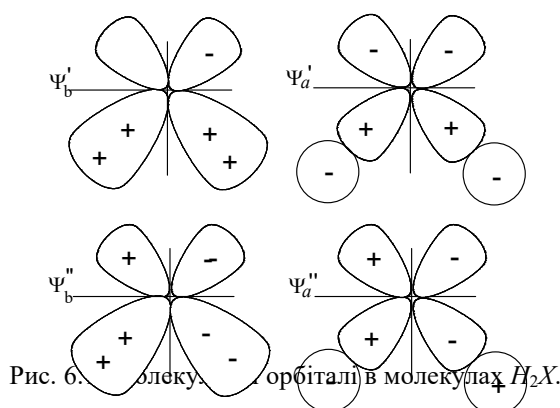


Рис. 6.1. Орбіталі в молекулах H_2X .

рична відносно операцій повороту навколо осі симетрії та відносно дзеркального відбивання в площині, перпендикулярній площині молекули). В даному вигляді: функції (6.2) використовувалися лише для наглядності. В реальних розрахунках їх використання недоцільне.

Просторовий вигляд Ψ - функцій в методі МО наведений на рис. 6.1. З цього рисунка випливає, що в методі МО хвильові функції делокалізовані на відміну від локалізованих на зв'язку функцій в методі ВЗ. Проте, можна показати, що уявлення про локалізовані зв'язки можна отримати і в методі МО. Таку роботу виконали Леннард, Джонс і Попл, використовуючи хвильову функцію для молекули H_2X у вигляді детермінанту, в який входять спин-орбіталі чотирьох електронів в основному стані молекули

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} \Psi_b'(1)\alpha(1) & \Psi_b'(2)\alpha(2) & \Psi_b'(3)\alpha(3) & \Psi_b'(4)\alpha(4) \\ \Psi_b'(1)\beta(1) & \Psi_b'(2)\beta(2) & \Psi_b'(3)\beta(3) & \Psi_b'(4)\beta(4) \\ \Psi_b''(1)\alpha(1) & \Psi_b''(2)\alpha(2) & \Psi_b''(3)\alpha(3) & \Psi_b''(4)\alpha(4) \\ \Psi_b''(1)\beta(1) & \Psi_b''(2)\beta(2) & \Psi_b''(3)\beta(3) & \Psi_b''(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (6.6a)$$

Запис хвильової функції з такому стані задовольняє принципу Паулі.

Відомо, що величина детермінанту не змінюється, якщо до певного стовпця чи строчки додати інший стовпець чи строчку з довільним коефіцієнтом. Тому можна від першої строчки в (6.8) відняти третю строчку, а від другої четверту. В отриманому таким чином детермінанті помножимо третю та четверту строчки на 2 і додамо до них відповідно першу та другу строчки, а потім всі строчки розділимо на $\sqrt{2}$. В результаті описаних маніпуляцій отримаємо хвильову функцію типу (6.8), в якій скрізь замість Ψ_b необхідно поставити еквівалентні орбіталі χ :

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_b' - \Psi_b'') \\ \chi'' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_b' + \Psi_b'') \end{aligned} \quad (6.9)$$

Підставивши в (6.9) функції (6.7), отримаємо:

$$\chi' = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}(c_1 s_2 + c_2 p_y)$$

$$\chi'' = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}(c_1 s_1 + c_2 p_x) \quad (6.10)$$

Тепер ми бачимо, що еквівалентні орбіталі локалізовані на зв'язку і тим подібні до хвильових функцій в методі ВЗ. Перетворення симетрії молекули не залишають незмінними з точністю до знаку еквівалентні орбіталі. Замість цього, операції дзеркального відбивання чи повороту молекули переводять одну еквівалентну орбіталь в іншу. Відмінність між орбіталями (6.10) і орбіталями в методі ВЗ полягає в тому, що еквівалентні орбіталі одноелектронні і вони демонструють можливості теорії МО, в той час як хвильові функції в методі ВЗ повинні бути двоелектронними, тобто замість (6.10) ми мали б:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[s_1(1)p_x(2) + s_1(2)p_x(1)] \quad (6.11)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[s_2(1)p_y(2) + s_2(2)p_y(1)]$$

6.2. Гібридні атомні орбіталі.

Вище ми бачили, що є можливості маніпуляцій з атомними чи молекулярними орбіталями в рамках квантово-механічної теорії. Така можливість є наслідком того, що гамільтоніан лінійний і однорідний відносно Ψ -функції. Отже, розв'язком задачі є будь-яка комбінація її розв'язків. І комбінувати можна в залежності від потреб при розгляді конкретної задачі.

Перший крок до гібридизації АО ми зробили в розділі 2, де за допомогою комбінування АО отримали кутові розподіли ймовірності знаходження електрона формули (2.17) чи (2.18)). Комбінування у формі (6.10) дозволило отримати еквівалентні МО. Тепер ми утворимо еквівалентні орбіталі з АО. Нам доведеться розглядати молекули, в яких зв'язки утворюються внаслідок взаємодії s та p -АО. В таких випадках зручно розглядати не окремі s чи p -АО, а їх гібриди: sp , sp^2 та sp^3 .

Якщо реалізується ситуація, коли електрон може рівноймовірно перебувати на s та p -АО, тоді замість електронної конфігурації s^2 буде реалізуватися s^1p^1 -конфігурація. В цьому випадку хвильова функція стану буде мати вигляд:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} s(1) & p(1) \\ s(2) & p(2) \end{vmatrix} \quad (6.12)$$

Оскільки електрони розпаровані, будемо вважати, що для s^1p^1 -конфігурації реалізується триплетний стан. Еквівалентні орбіталі до АО в (6.12) мають вигляд:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p) \quad (6.13)$$

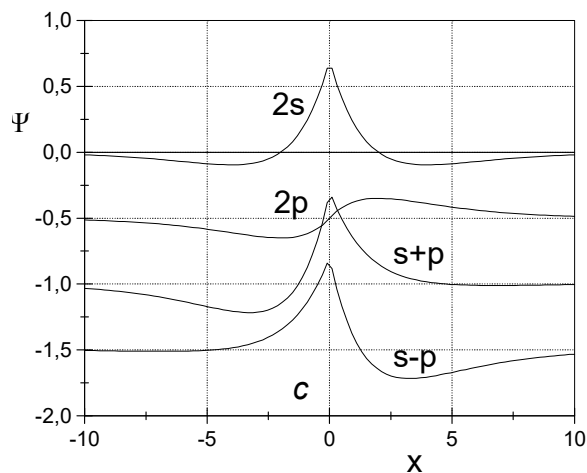
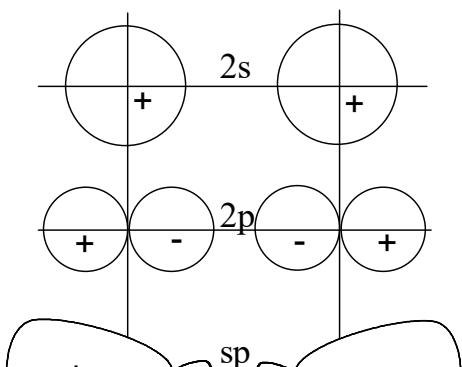
$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p)$$

Тепер

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(2) \\ \chi_2(1) & \chi_2(2) \end{vmatrix} \quad (6.14)$$

Обидві функції (6.13) нормовані і ортогональні між собою. Їм відповідає однакова енергія, яка дорівнює півсумі енергій s і p -станів. На рис.6.2 показано, як утворюються гібридні sp -АО.

Гібридні орбіталі еквівалентні і відрізняються лише просторовою орієнтацією. Такі АО зручні



для пояснення будови лінійних молекул (наприклад, молекул типу MeX_2 , де Me - метал другої групи, X - галоген або водень).

Рис..6.2. Схема утворення гібридних sp - АО як суми (а) та різниці (б) $2s$ і $2p$ -АО; c - радіальний розподіл $2s$, $2p$ і sp - гібридних АО.

Пелюстки гібридних орбіталей витягнуті в напрямку лінії зв'язку, що забезпечує ефективне перекривання атомних орбіталей взаємодіючих атомів. Зрозуміло, що з гібридних АО можна конструювати молекулярні хвильові функції як в методі ВЗ, так і МО.

В методі ВЗ такі функції матимуть вигляд:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(1)s_1(2) + \chi_1(2)s_1(1)] \quad (6.15)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_2(1)s_2(2) + \chi_2(2)s_2(1)]$$

де s_i – $1s$ -АО атома водню чи np -АО атома галогену.

В методі МО створюємо симетричну та антисиметричну комбінацію:

$$\Psi'_b = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + s_1 + s_2), \quad (6.16)$$

$$\Psi''_b = \frac{1}{\sqrt{3}} (p + s_1 - s_2).$$

Їм відповідають еквівалентні орбіталі:

$$\chi' = \frac{1}{\sqrt{6}} (s + p + 2s_1) \quad (6.17)$$

$$\chi'' = \frac{1}{\sqrt{6}} (s - p + 2s_2)$$

тобто, еквівалентні орбіталі відповідають взаємодії sp -АО центрального атома з s -АО атома водню.

Порівнюючи хвильові функції (6.15) в методі ВЗ та еквівалентні орбіталі (6.17) в методі МО, бачимо, що в них використовуються різні вклади s -АО водню. Реально ж в методі МО потрібно було б вибирати довільні коефіцієнти перед АО і, мінімізуючи енергію, знаходити їх.

Для проведення точних розрахунків за методом МО ми враховували конфігураційну взаємодію, яка є аналогом гібридизації АО. Така взаємодія приводила до зміцнення зв'язків в двоатомних молекулах, утворених з атомів лужних або лужноземельних елементів. Більше того, без врахування гібридизації пояснити утворення останніх взагалі було б неможливо. І лише коли для проведення розрахунків необхідно брати широкий базис АО, тоді немає необхідності вводити гібридизацію.

У випадках, коли один атом (наприклад, атом вуглецю) взаємодіє з трьома атомами водню (чи іншими атомами), вводять гібридизацію зразу трьох АО: s , p_x і p_y . З цих трьох АО можна

сконструювати 3 sp^2 - гібридні АО, які лежать в одній (xOy) площині. Оскільки будемо мати 3 еквівалентні АО, то між їхніми напрямками повинен бути кут в 120° . Якщо зорієнтуємо одну sp^2 -АО вздовж осі x , а дві інші симетрично відносно осі x , то легко зрозуміти, що s -АО внесе однаковий вклад у всі 3 sp^2 -АО з коефіцієнтом $1/\sqrt{3}$, p_y -АО в одну sp^2 -АО не ввійде, а в 2 інші ввійде порівну з різними знаками і коефіцієнтом $1/\sqrt{2}$. Легко помітити, що p_x -АО в останні дві ввійде з від'ємним знаком і в 2 рази меншим коефіцієнтом, ніж в першу. Отже,

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y \end{aligned} \quad (6.17)$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

sp^2 - гібридизація характерна для ненасичених сполук вуглецю, а також для молекул типу BX_3 , AlX_3 , LaX_3 тощо, де X - галоген. При збудженні цих молекул їхня плоска структура зберігається.

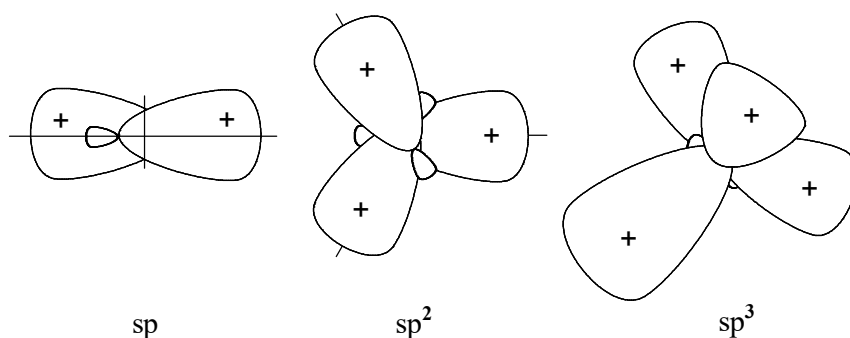


Рис.6.3. Просторова орієнтація sp , sp^2 та sp^3 - гібридних орбіталей.

Розглядаючи аналогічно гібридизацію однієї s -АО з трьома (p_x , p_y та p_z) p -АО, отримаємо гібридні sp^3 -АО у вигляді фігури з чотирьох пелюсток з рівними кутами між їхніми напрямками. Це можливо лише в тому випадку, коли вони утворюють тетраедричну конфігурацію, яку легко уявити, як лінії, що з'єднують центр куба з його несусідніми вершинами. Помістивши початок координат в центр куба і взявши радіус-вектори двох несусідніх вершин $\vec{a}_1 = (1,1,1)$ і $\vec{a}_2 = (-1,-1,1)$, знаходимо $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}$, $\vec{a}_1\vec{a}_2 = 3 \cos \varphi = -1$, $\cos \varphi = -1/3$, $\varphi = 109,47122081^\circ = 109^\circ 28' 16,4''$. Такі АО здатні описати структуру молекул типу метану (CH_4 , NH_4^+ , BH_4^-), а також кристалічну ґратку типу алмазу. Просторова орієнтація гібридних орбіталей показана на рис.6.3.

Тип гібридизації АО центрального атома при утворенні хімічних зв'язків з іншими атомами повністю визначається умовою досягнення мінімуму енергії молекули. Гібридизація в чистому вигляді можлива при умові, що додаткова електростатична взаємодія між атомами (наприклад відштовхування між атомами водню в молекулах H_2O та NH_3) не вносить змін у структуру молекули. Наприклад, структура молекул (CH_4 , NH_4^+ , BF_4^-), які мають високу тетраедричну симетрію, не може бути змінена під впливом електростатичного відштовхування між 4 однаковими атомами.

Для знаходження виразів для sp^3 -АО розмістимо тетраедр так, щоб одна АО йшла вздовж осі z , одна в площині xOz , а дві інші розмістяться в просторі симетрично відносно вказаної площини. В такому випадку видно, що s -АО рівномірно розподілена між всіма гібридними АО, вклад p_z -АО є у всі sp^3 -АО, p_x - у три, а p_y - лише у дві sp^3 -АО:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z \\ \chi_2 &= \frac{1}{2}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z \\ \chi_3 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z \\ \chi_4 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z \end{aligned} \quad (6.18)$$

sp^3 - Гібридизація характерна для насичених: сполук вуглецю: метан (CH_4) має форму тетраедра, етан ($H_3C - CH_3$)- двох тетраедрів, з'єднаних вершинами, решта парафінів ($H_3C - \{CH_2\}_n - CH_3$) ($n=1,2,\dots$) - послідовно з'єднаних вершинами $n+2$ тетраедрів. Всі Н-С-Н, Н-С-

C і C-C-C- зв'язки утворюють кут, близький до $109^{\circ}28'$. sp^3 - гібридизація характерна не лише для NH_4^+ , а й для NH_3 , де $\angle HNH = 107,8^{\circ}$, що значно ближче до тетраедричного, ніж до прямого кута.

Аналогічно можна стверджувати і для молекули H_2O , де $\angle HOH = 104,5^{\circ}$.

Існує і законний метод вирішення питання про гібридизацію АО - це метод, що ґрунтується на симетрії як вищому законі природи. Наприклад, потрібно знайти, взаємодія яких АО забезпечує утворення плоскої молекули трикутної форми. Оскільки такі АО лежать в одній площині з кутом 120° між ними, то симетрія системи цих орбіталей опишеться групою симетрії D_{3h} . Таблиця 6.2 містить зображення такої групи. Нижня строчка таблиці є зображенням симетричної системи трьох σ -АО. Видно, що це зображення не збігається з жодним типом зображення, властивого групі D_{3h} . Отже, його можна і необхідно розкласти на зображення групи. Легко помітити, що зображення $\Gamma(3\sigma)$ є сумою зображень A_1 і E_1 .

Зображення A_1 повносиметричне. Йому відповідають АО, які при дії всіх властивих груп елементів симетрії не змінюють величини і знаку. Такими АО є s -АО і d_{z^2} -АО. Зображенню E_1 відповідають пари координат чи виразів, які разом забезпечують це зображення. В таблиці в правій колонці вказані такі пари: (x, y) і $(x^2 - y^2, xy)$. Отже, це може бути пара АО (p_x, p_y) чи $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$. І нарешті, гібридні АО повинні включати трійки АО: $sp_x p_y$, $d_{z^2} p_x p_y$, $sd_{x^2-y^2} d_{xy}$, $d_{z^2} d_{x^2-y^2} d_{xy}$. Вище ми розглянули лише молекули, в яких σ -зв'язки утворюються завдяки $sp_x p_y$ -гібридизації АО. Тепер ми маємо всі необхідні комбінації і можемо для довільних хімічних елементів, включаючи перехідні, знайти умови створення плоскої трикутної молекули структури.

Таблиця 6.2. Таблиця характеристик групи D_{3h} і дані для sp^2 -гібридизації.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Зображення координат чи АО
A_1	1	1	1	1	1	1	z^2, s
A_2	1	1	-1	1	1	-1	-
B_1	1	1	1	-1	-1	-1	-
B_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E_1	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y), (x^2-y^2, xy)$
E_2	2	-1	0	-2	1	0	(xz, yz)
$\Gamma(3\sigma)$	3	0	1	3	0	1	

6.3. Молекули з кратними зв'язками.

В розділі 5 ми розглянули двоатомні молекули другого періоду і побачили, що між атомами можуть утворюватися кратні зв'язки. Аналогічно, кратні зв'язки утворюються і в багатоатомних молекулах. Наприклад, подвійні зв'язки характерні для молекули етилену ($H_2C=CH_2$), а потрійні - для ацетилену ($HC\equiv CH$). Більше того, енергія зв'язку в таких молекулах близька до енергії зв'язку тієї ж кратності в двоатомних молекулах.

Молекула етилену плоска, а ацетилену лінійна. Тому потрійний зв'язок в ацетилені можна вважати як комбінацію одного σ -зв'язку та двох π -зв'язків. Для пояснення лінійності молекули потрібно припустити, що σ -зв'язки між атомами C-C та C-H утворюються за рахунок взаємодії sp -гібридизованих АО вуглецю.

Плоска структура етилену передбачає sp^2 -гібридизацію АО вуглецю і утворення σ -зв'язків C-C та C-H в площині xOy . Взаємодія між $2p_z$ -АО вуглецю дає π -зв'язок, що й забезпечує жорсткість плоскої структури молекули і кратність зв'язку $C=C$. Така гібридизація передбачає, що $\angle HCH = \angle HCC = 120^{\circ}$. Реально $\angle HCH = 117^{\circ}$, $\angle HCC = 121,5^{\circ}$.

Зрозуміло, що σ - і π -зв'язки нееквівалентні. Проте, можна провести процедуру гібридизації з утворенням двох еквівалентних $\sigma\pi$ - чи $\sigma\pi^2$ -орбіталей. Така гібридизація еквівалентна тому, що в атомах вуглецю відбувається sp^3 -гібридизація з подальшим утворенням зв'язку між атомами вуглецю за рахунок взаємодії відразу двох гібридних АО в етилені чи трьох в ацетилені, причому зв'язки будуть викривлені симетрично відносно осі зв'язку. В такому підході до розгляду структури молекул ацетилен

залишається лінійною жорсткою молекулою, а етилен плоскою з $\angle \text{HCH} \approx 109^\circ 28'$, характерним для тетраедричного зв'язку. Порівняння з експериментом свідчить, що модель, яка передбачає утворення σ та π - зв'язків, краще описує їх.

В молекулах типу етану ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) атоми вуглецю зв'язані лише σ -зв'язком, а просторова структура молекули свідчить про sp^3 -гібридизацію АО вуглецю. Енергія σ - зв'язку не змінюється при обертанні фрагментів молекули навколо осі молекули, яка співпадає з C-C-зв'язком. Проте, енергія електронної системи молекули залежить від кута повороту фрагментів навколо C-C-зв'язку, оскільки між атомами водню існує слабе відштовхування. Тобто, існують енергетичні бар'єри, які гальмують обертання фрагментів молекули при низьких температурах. При кімнатній же температурі таке обертання фрагментів існує.

З таблиці 6.1 випливає, що енергія подвійного C=C- зв'язку в етилені (170,1 ккал/моль) менша подвоєної енергії C-C- зв'язку в етані ($2 \cdot 88,3 = 176,6$ ккал/моль). Таке твердження справедливе і щодо потрійного зв'язку в ацетилені (230 ккал/моль).

Отже, π - зв'язки слабкіше зв'язують атоми, ніж σ - зв'язок. Цей факт є додатковим підтвердженням на користь моделі нееквівалентних зв'язків. Різний характер гібридизації АО вуглецю в етані (sp^3), етилені (sp^2) та ацетилені (sp) повинен привести до відмінностей в енергіях C-H- зв'язків в цих молекулах. І дійсно, такий факт, як випливає з таблиці 6.1, має місце, причому зі збільшенням вкладу s-АО в гібридизовану орбіталь енергія зв'язку зростає. Розрахунки підтверджують, що перекривання атомних орбіталей при утворенні C-H- зв'язку за рахунок взаємодії 1s-АО водню та гібридизованих АО вуглецю дійсно найбільше для sp -АО і найменше для sp^3 -АО (рис.6.4).

Рис.6.4. Залежність величини інтегралу перекривання S між 1s-АО атома водню та гібридними АО атома вуглецю від міжатомної відстані.

Зміцнення зв'язку при гібридизації АО є ще одним вкладом, який компенсує втрату енергії на $2s \rightarrow 2p$ - збудження, тобто на гібридизацію АО.

Модель, яка передбачає утворення σ - та π - зв'язків, легко пояснює структуру лінійних молекул типу CO_2 , ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) тощо.

Згідно з цією моделлю центральний атом вуглецю утворює по 1 σ - зв'язку з сусідніми атомами за участю sp -гібридизованих АО. Подвійний зв'язок забезпечують π - електрони в двох взаємно перпендикулярних площинах, тобто виникає взаємодія між p_y - АО вуглецю та одного з атомів кисню (чи атома вуглецю метиленової групи), а також між p_x -АО вуглецю і другого атома кисню (чи другого атома вуглецю метиленової групи). Така модель утворення хімічних зв'язків буде важливою при розгляді багатоатомних молекул.

6.4. Молекули з делокалізованими зв'язками

Якщо в молекулі групи атомів з подвійними зв'язками відділені одна від одної кількома простими зв'язками (наприклад, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{CH}_2$), то в цій молекулі π - зв'язки локалізовані і їх властивості не відрізняються від властивостей подвійного зв'язку в етилені. Інша справа, коли між подвійними зв'язками є лише один простий зв'язок. Такі молекули називаються молекулами зі спряженими зв'язками. Вони можуть мати лінійну ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) чи замкнену, тобто циклічну (бензол, нафталін, антрацен тощо) структуру. Останні молекули входять до класу ароматичних молекул. Спряжені і ароматичні молекули мають плоску структуру. В них σ - зв'язок забезпечується sp^2 -гібридизованими АО вуглецю. Взаємодія між $2p_z$ -АО вуглецю приводить до утворення π - зв'язку. Оскільки $2p_z$ -АО перпендикулярна площині молекули, це сприяє їх спряженню по всій молекулі. Спряження порушується

у випадках, коли подвійні зв'язки значно віддалені один від одного та в нелінійних молекулах. Останні обов'язково містять sp^3 -гібризовані АО.

З розділу 6.1 випливало, що можна в певних межах використовувати концепцію адитивності енергій зв'язку. Спробуємо використати її для розрахунку енергії зв'язку в бутадієні та бензолі і порівняємо з експериментальними даними. У випадку бутадієну енергія зв'язку буде рівною:

$$\Delta H = 6\Delta H_{C-H} + \Delta H_{C-C} + 2\Delta H_{C=C},$$

а для бензолу:

$$\Delta H = 6\Delta H_{C-H} + 3\Delta H_{C-C} + 3\Delta H_{C=C} \quad (6.19)$$

Порівняння знайдених величин з експериментальними даними щодо теплоти згорання (ΔH) показує, що для бутадієну експериментальна величина менша на 3,5 ккал/моль, а для бензолу - на 37 ккал/моль. Щоб зрозуміти причину відмінності у величинах енергій, розглянемо реальні структури молекул бутадієну та бензолу. Відстані між атомами вуглецю в бутадієні $r_{12} = r_{34} = 0,135$ нм, а $r_{23} = 0,148$ нм. В бензолі ж всі відстані рівні 0,140 нм, тобто структура Кекуле (одинарні зв'язки чергуються з подвійними) не має місця.

Можна прокалібрувати залежність міжатомної відстані від порядку зв'язку. В етані, де зв'язок C-C одинарний, $r_{C-C} = 0,154$ нм, в етилені (подвійний зв'язок) $r_{C=C} = 0,134$ нм, а в ацетилені $r_{C\equiv C} = 0,120$ нм. Графік залежності міжатомної відстані від порядку зв'язку наведено на рис. 6.6. З'єднавши експериментальні точки плавною кривою, нанесемо на неї дані щодо міжатомної відстані в бутадієні та бензолі. З графіка випливає, що порядок зв'язку в бутадієні дорівнює 1,95 між крайніми парами атомів і 1,35 між середніми атомами. В бензолі порядок зв'язку виявився рівним 1,65.

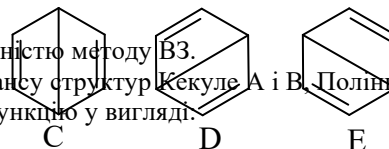
Отже в спряжених молекулах подвійні зв'язки дещо ослаблені, а одинарні підсилені порівняно з неспряженими молекулами. В бензолі ж порядок зв'язку виявився вищий за 1,5.

Для пояснення еквівалентності всіх 6 зв'язків між атомами вуглецю в бензолі, довелось ввести дві структури Кекуле:



А В

припустивши, що подвійний зв'язок осцилює. Проте, такий резонанс структур дає порядок зв'язку 1,5, що суперечить даним калібрувального графіка. Тому до розгляду були введені ще три структури Дьюара:



С

Д

Е

Отже ми зіткнулися з першою трудностю методу ВЗ.

Використовуючи концепцію резонансу структур Кекуле А і В, Польінг порахував енергію зв'язку атомів в молекулі. Він вибрав хвильову функцію у вигляді:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \quad (6.20)$$

де $c_A = c_B$, оскільки структури Кекуле рівнозначні.

Енергія молекули бензолу

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi dV}{\int |\Psi|^2 dV} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (6.21)$$

де $H_{AA} = H_{BB} = \int \Psi_A \hat{H} \Psi_A dV = \int \Psi_B \hat{H} \Psi_B dV,$

$$H_{AB} = \int \Psi_A \hat{H} \Psi_B dV,$$

$$S_{AB} = \int \Psi_A \Psi_B dV.$$

Рис. 6.6. Залежність r_{CC} від порядку зв'язку p в молекулах.

Полінг знайшов:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= Q + 1,5I, \\ H_{AB} &= 0,25Q + 1,5I, \\ S_{AB} &= 0,25, \end{aligned} \quad (6.22)$$

де Q - загальна кулонівська енергія, I - обмінний інтеграл для зв'язку між парою сусідніх атомів в молекулі. Таким чином, підставляючи (6.22) в (6.21), отримуємо:

$$E = Q + 2,4I \quad (6.23)$$

Енергія однієї структури Кекуле $E_K = H_{AA} = Q + 1,5I$. Отже, резонанс структур привів до пониження енергії ($I < 0$). Врахування резонансу структур Дьюара привело до зниження енергії молекули до рівня

$$E = Q + 2,6055I \quad (6.24)$$

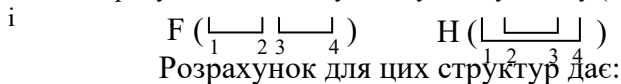
В цьому випадку повна хвильова функція

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B + c_C \Psi_C + c_D \Psi_D + c_E \Psi_E, \quad (6.25)$$

причому $c_A + c_B, c_C = c_D = c_E$. Основний вклад в загальну енергію дають стани з найменшою енергією А і В (кожна по 39%). Структури Дьюара включають діагональний зв'язок з меншою енергією, внаслідок чого енергія даної структури вища і вклад кожної з цих структур складає близько 7% ($c_C/c_A = 0,4341$).

Порівняння формул (6.23) і (6.24) показує, що енергія знижується при збільшенні числа резонуючих структур.

Вирішуючи аналогічну задачу для бутадієну ($H_2C=CH-CH=CH_2$), вибирають дві структури:



$$E_F = Q + 1,5I, \quad E_H = Q, \quad H_{HF} = 0,5Q + 1,5I, \quad S_{HF} = 0,5.$$

Відповідний детермінант:

$$\begin{vmatrix} E_F - E & H_{HF} - SE \\ H_{HF} - SE & E_H - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Q + 1,5I - E & 0,25Q + 1,5I - 0,5E \\ 0,5Q + 1,5I - 0,5E & Q - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.26)$$

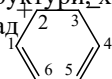
Звідси знаходимо енергію нижнього рівня

$$E = Q + \sqrt{3} I, \quad (6.27)$$

тобто виграв енергії за рахунок резонансу складає $0,232 \cdot I$.

З викладеного видно, що для нескладних структур, де число резонансів невелике, вдається здійснити розрахунки. Проте зі збільшенням числа зв'язків задача стає громіздкою і непосильною. Число

структур для n зв'язків ($2n$ електронів) дорівнює $N = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$. Для бензолу $n = 3$ і $N = 5$; для

бутадієну $n = 2$ і $N = 2$; для нафталіну $n = 5$ і $N = 42$, а для антрацену $n = 7$ і $N = 429$. Більше того, у всіх цих задачах враховані лише ковалентні структури, хоча ми вже знаємо (див. Розділ 5.7), що потрібно враховувати і полярні структури, наприклад  для бензолу.

Вже для бензолу таких структур 24. Звичайно поява великої кількості структур в методі ВЗ для систем з делокалізованими зв'язками пов'язано зі штучністю і непотрібністю припущення про локалізовані зв'язки. В цьому плані для нас важливо підкреслити одну істину, яка полягає в тому, що окремо структур типу Кекуле не існує, а резонанс між ними - це лише метод розрахунку, з допомогою якого намагаються досягти мети. Зрозуміло, що для таких систем краще застосовувати метод МО, в якому з самого початку всі зв'язки вважаються делокалізованими.

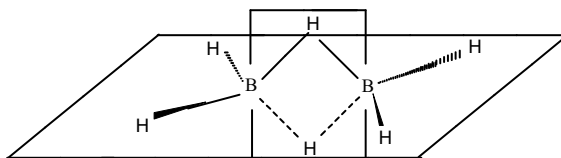
Делокалізація в σ -системах.

Можна було б подумати, що метод ВЗ завжди працюватиме для опису σ -зв'язків, оскільки, як правило, ці зв'язки локалізовані (кожен забезпечується парою електронів). Проте виявилось, що є приклади делокалізації і в σ -системах. Прикладом такої делокалізації є утворення димерів з молекул BH_3 . В атомі бору є лише три валентні електрони, внаслідок чого в молекулі BH_3 є вакантна, локалізована на атомі бору, орбіталь. Ми вже зустрічалися з цією молекулою при розгляді донорно-акцепторного

зв'язку між BH_3 і NH_3 , де зв'язок виникає за рахунок взаємодії між повністю заповненою АО, локалізованою на атомі азоту, і повністю пустою АО на атомі бору.

Оскільки на атомі бору є вакантна АО, то не може утворитися зв'язок В-В при димеризації BH_3 . В молекулі B_2H_6 є лише 12 валентних електронів, а необхідне мінімальне число зв'язків для утворення молекули B_2H_6 повинно дорівнювати 7. Отже, метод ВЗ в принципі не може пояснити димеризацію BH_3 . Такі структури називають структурами з дефіцитом електронів.

Сполуки типу B_2H_6 легко описуються в методі МО, де не зустрічаються локалізовані зв'язки. Димер B_2H_6 має структуру :



Тобто, дві групи BH_2 з кутом $\angle HBH = 120^\circ$ розміщені в площині xy . Інші два атоми водню, які власне й забезпечують димеризацію, розміщені в площині xoz симетрично відносно площини xy .

Зв'язки в площині xy – це звичайні двоелектронні зв'язки, які утворюються між $1s$ -АО водню та sp^2 -АО бору. Третя sp^2 -АО ще раз гібридується з p_z -АО для утворення місткових зв'язків:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{3}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z \\ \sigma_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z\end{aligned}\quad (6.28)$$

Кут, який утворюють ці зв'язки з віссю z , $(\operatorname{tg} \theta = \frac{1/\sqrt{3}}{1/\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}}) \theta = 39^\circ 14'$, кут між двома σ -АО

$180 - 2\theta = 101^\circ 32'$ (експериментальна величина $96^\circ 36'$).

Із АО σ_1, σ_2 та σ_3, σ_4 (другого атома бору), а також двох $1s$ -АО водню можна утворити симетричну і антисиметричну МО:

$$\begin{aligned}\Psi_S &= c_1(s_1 + s_2) + c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4), \\ \Psi_A &= c_3(s_1 - s_2) + c_4(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)\end{aligned}\quad (6.29)$$

Ці МО зв'язуючі. Відповідні розпушуючі МО утворюються заміною знаку при c_2 і c_4 . На зв'язуючих МО можна розмістити 4 електрони, які стабілізують сполуку. Отже, всі 12 електронів, включаючи і двоцентрові С-Н- зв'язки, знаходяться на зв'язуючих МО. І ніякого дефіциту електронів, про який іде мова в методі ВЗ немає.

Ми знаємо, що з шести АО можна утворити 6 МО. В даному випадку є ще 2 МО:

$$\begin{aligned}\Psi_5 &= \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4, \\ \Psi_6 &= \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4,\end{aligned}\quad (6.30)$$

тобто, незв'язуючі МО.

Зі зв'язуючих МО (6.30) можна побудувати еквівалентні МО:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \sqrt{2} [c_1s_1 + c_2(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \chi_2 &= \sqrt{2} [c_1s_2 + c_2(\sigma_2 + \sigma_4)]\end{aligned}\quad (6.31)$$

Отже, еквівалентні МО для місткових зв'язків трьохцентрові. Зв'язок охоплює три атоми і поняття зв'язок в звичайному розумінні тут недоречне.

На відміну від BH_3 молекула BCl_3 не димеризується. Це викликано тим, що при sp^2 -гібридизації АО бору з'являється взаємодія між пустою $2p_z$ -АО бору і заповненими $2p_z$ -АО атомів хлору. Утворюється π -система з 6 електронів, що й стабілізує плоску структуру BCl_3 . Заміна бору на алюміній (атом більшого радіусу) значно збільшує відстань між $2p_z$ -АО, π -стабілізація виявляється недостатньою і димеризація $AlCl_3$ до Al_2Cl_6 вже є.

Крім сполук з дефіцитом електронів існує ряд сполук з надлишком електронів наперекір класичному уявленню про утворення зв'язків. В них кількість електронів більша, ніж дозволяють старі правила утворення зв'язків. Тому такі сполуки називають електронадлишковими.

До електронадлишкових відносяться сполуки типу I_3^- та інші іони галогенів ($Br_3^-, Cl_2I^-, ClBrI^-, Cl_3^-, Cl_2Br^-$). Структури I_2 і I^- вже заповнили свої валентні орбіталі, тому природа зв'язку між ними довго залишалася незрозумілою. Задачу вдалося розв'язати за допомогою теорії МО. Молекула

I_3^- лінійна. Можна створити зв'язуючу [$\sigma_1=p_2+(p_1+p_3)$], незв'язуючу ($\sigma_n=p_1-p_3$) і розпушуючу [$(\sigma_2^*=p_2-(p_1+p_3))$] МО, використовуючи p -АО. Тут припускається, що $5s$ -АО йоду не беруть участі в утворенні зв'язків. Сума всіх $5s$ і $5p$ -електронів в I_3^- дорівнює 22 (по 7 на атом плюс 1 електрон). 6 електронів розміщуються на трьох $5s$ -АО, 12 електронів - на $5p_x$ і $5p_y$ -АО. Залишилося 4 електрони, два з яких заселяють зв'язуючу σ_1 -МО, а інші 2 незв'язуючу σ_n -МО. Отже в молекулі виникає зв'язок за рахунок σ_1 -МО. Сама МО трьохцентрова. Тому порядок зв'язку дорівнює 1/2 (1 пара електронів на 2 зв'язки).

Детальні дослідження аніона I_3^- показало, що взаємодія проявляється між всіма атомними орбіталями п'ятої орбіти ($n = 5$). При цьому з трьох однакових АО утворюється 3 МО (зв'язуюча, незв'язуюча, розпушуюча):

з $5s$ -АО

$$\Psi(\sigma_g) = a \cdot (5s)_1 + b \cdot (5s)_2 + a \cdot (5s)_3,$$

$$\Psi(\sigma_u) = \{(5s)_1 - (5s)_3\} / \sqrt{2},$$

$$\Psi(\sigma_g^*) = b \cdot (5s)_1 - a \cdot (5s)_2 + b \cdot (5s)_3,$$

з $5p_{x,y}$ -АО

$$\Psi(\pi_u) = a \cdot (5p)_1 + b \cdot (5p)_2 + a \cdot (5p)_3,$$

$$\Psi(\pi_g) = \{(5p)_1 - (5p)_3\} / \sqrt{2},$$

$$\Psi(\pi_u^*) = b \cdot (5p)_1 - a \cdot (5p)_2 + b \cdot (5p)_3, \text{ де } 5p = 5p_x, 5p_y,$$

з $5p_z$ -АО

$$\Psi(\sigma_u) = a \cdot (5p_z)_1 + b \cdot (5p_z)_2 + a \cdot (5p_z)_3,$$

$$\Psi(\sigma_g) = \{(5p_z)_1 - (5p_z)_3\} / \sqrt{2},$$

$$\Psi(\sigma_u^*) = b \cdot (5p_z)_1 - a \cdot (5p_z)_2 + b \cdot (5p_z)_3.$$

Перші три з наведених МО містять 6 електронів, другі 3 – 12 електронів. Решта 4 електрони локалізуються на зв'язуючій ($\Psi(\sigma_u)$) та незв'язуючій ($\Psi(\sigma_g)$) МО. Вільною залишається лише одна розпушуюча МО $\Psi(\sigma_u^*)$.

Експеримент показав, що існують і інші іони тригалогенів, проте жодної молекули, в якій на місці центрального атома стояв би атом фтору.

Виникло запитання: чи може той же центральний атом йоду за рахунок іншої заповненої p -АО (наприклад, p_y -АО) утворити трьохцентровий зв'язок ще з двома атомами галогену, так щоб друга група зв'язків була орієнтована перпендикулярно першій. І дійсно, вдалося синтезувати молекули

ICl_4^- (плоский квадрат з центральним атомом йоду), I_5^- (спільний атом є кінцевий атом в

трьохцентрових структурах), IF_6^- і BrF_6^- – симетричні октаедри, BrF_4^- - плоский квадрат.

Зрозуміло, не лише заповнена p -АО Γ здатна створювати зв'язки. Це може бути і заповнена p -АО в молекулі I_2 чи ICl , CIF . Відомі молекули ClF_3 (F_2+ClF), один нормальний зв'язок $Cl-F$ з міжатомною відстанню 0,160 нм і один трьохцентровий з відстанню $Cl-F$ 0,170 нм), BrF_3 , BrF_5 (квадратна піраміда складена з атомів фтору, атом Br розміщений в центрі основи, дещо зміщений нижче центра основи).

Оскільки між Γ та Cl_2 може утворюватися зв'язок, то логічно припустити таку можливість і для Xe : $Xe+Cl_2 \rightarrow Cl-Xe-Cl$. Такі сполуки були теоретично передбачені ще в 1951 році, задовго до їх синтезу.

Першими були синтезовані в 1962 році XeF_2 , XeF_4 . На сьогодні відомі і інші сполуки: XeF_6 , KrF_2 , $XeCl_2$. Енергія зв'язку в $XeCl_2$, XeF_4 , XeF_6 близька до 1,3 еВ, тобто одного порядку з енергією зв'язку в Cl_2 чи I_2 . Тому ці сполуки стабільні. У випадку KrF_2 енергія зв'язку E_{KrF_2} складає лише 0,52 еВ, тобто молекула нестійка. Сполуки інертних газів з важкими галогенами (Cl_2 , Br_2 тощо) мають ще менші енергії зв'язку і тому їх не вдається отримати.

Найбільш цікавим з електрононадлишкових молекул є іон FHF^- , який утворюється при взаємодії F^- з HF у водному розчині: $HF + F^- \rightarrow FHF^-$. Така молекула завжди присутня у водних розчинах HF , оскільки електролітична дисоціація HF забезпечує достатню концентрацію F^- . Відомі і тверді солі дифторидів: $NaF + HF \rightarrow NaHF_2$. Структура FHF^- лінійна з атомом водню посередині. Відстань $r_{HF} = 0,113$ нм, в той час як в молекулі HF $r_{HF} = 0,092$ нм. Схема рівнів FHF^- аналогічна розглянутій для I_3^- :

$$\sigma = 1s_H + (2p_z' + 2p_z'')$$

$$\sigma_n = (2p_z' - 2p_z'')$$

$$\sigma^* = 1s_H - (2p_z' + 2p_z'')$$

(6.32)

В утворенні зв'язку беруть участь 4 електрони, які заселяють дві МО: σ і σ_n . Надлишкові електрони концентруються на n -орбіталях, тобто на кінцевих атомах. Отже, молекули будуть стійкі при високій електронегативності кінцевих атомів, що у випадку FHF^- виконується найкраще.

Крім FHF^- відомі і інші іони дигалогенів, проте енергії зв'язків у них значно менші. Останнє приводить до того, що відстані від атома водню до двох атомів галогену будуть неоднакові, хоч лінійна структура молекули і зберігається. Отже, в таких молекулах зв'язки не еквівалентні. В такому випадку говорять про **водневий зв'язок**. Цей термін введений для того, щоб відрізнити ці зв'язки від нормальних зв'язків, які утворює атом водню в молекулах типу H_2 чи HF .

Водневий зв'язок між молекулами $A-H$ і B буде існувати тоді, коли $A-H$ має кислотні властивості, а B виявляє властивості донора електрона. У водних розчинах слабкі кислотні властивості виявляють спирти, карбонові кислоти, вода, тому вони беруть активну участь в утворенні водневого зв'язку з донорами електронів: ефірами (R_1-O-R_2), кетонами (R_1-CO-R_2), амінами ($R-NH_2$) і зокрема аміаком (NH_3), з молекулою води.

Отже, водневий зв'язок можна інтерпретувати двояко: з одного боку, це електроннадлишкова сполука, в якій на атомі водню зменшена електронна густина, а на кінцевих атомах – збільшена завдяки високій їх електронегативності; з іншого боку, атом водню можна розглядати як акцептор електронів (його валентна оболонка заповнена лише частково за рахунок зміщення заряду до більш електронегативного партнера, дипольний момент зв'язку в HCl 1,07 D, зв'язку $O-H$ у H_2O -1,49 D (дипольний момент молекули H_2O 1,82 D), в молекулі HF – 1,82 D), здатний утворювати донорно-акцепторний зв'язок з донором електронів. Виявилось, що енергія водневого зв'язку зменшується зі зменшенням полярності молекули $A-H$. Як правило, енергія водневого зв'язку невелика: для $Cl-H \cdots Cl^-$ вона рівна 14 ккал/моль (0,61 eV), для $Cl-H \cdots Br^-$ – 9 ккал/моль (0,39 eV), для $HOH \cdots Cl^-$ повинна дорівнювати 20-25 ккал/моль (близько 1 eV). Якщо навколо іона Cl^- є надлишок молекул води, то можливе утворення кількох водневих зв'язків. Як і в перхлорат-іоні (ClO_4^-), 4 електронні пари Cl^- можуть взяти участь в утворенні 4 донорно-акцепторних зв'язків. Отже, енергія 4 водневих зв'язків повинна бути близькою до 4 eV. Відомо, що енергія гідратації для Cl^- складає 87 ккал/моль (3,77 eV), що повністю описується в рамках утворення водневих зв'язків.

Коли розчиняється у воді сіль, наприклад $NaCl$, то іони Na^+ добре зв'язуються з молекулами води, оскільки на атомі кисню є надлишковий негативний заряд і локалізовані повністю зайняті n -орбітали, здатні вступати в донорно-акцепторну взаємодію. Отже, тут молекула води виступає донором електронів. З іншого боку, іони Cl^- використовують акцепторні властивості води (атома водню в молекулі води) для утворення донорно-акцепторного зв'язку. Маючи одночасно донорні і акцепторні властивості, молекули води ефективно взаємодіють між собою, утворюючи водневі зв'язки. Ці зв'язки пронизують всі молекули, що є в об'ємі, зумовлюючи ряд ефектів, одним з яких є суттєве підвищення температури кипіння (373K) і плавлення (273K) порівняно зі сполуками подібної будови (сполуками елементів 6-ї групи: H_2S ($T_k = 212,8 K$, $T_{пл} = 187,62K$), H_2Se ($T_k = 231,66K$, $T_{пл} = 207,3K$)), для яких закономірно зі зменшенням молекулярної маси знижується температура кипіння та плавлення. Крім того, суттєво зростає в'язкість води, існує ближній порядок. Останнє приводить до помітного підвищення ентропії випарування ($\Delta S = \Delta H/T = 26$ ккал/моль·K, проти норми 21,0 ккал/моль·K для нормальної рідини), оскільки більше змінюється ступінь хаотичності при випаровуванні.

Кристалічна структура льоду теж визначається водневими зв'язками: кожна молекула води зв'язана з двома сусідніми, виступаючи донором електронів, а з іншими двома – акцептором. Енергія водневого зв'язку між двома молекулами води дорівнює 5-6 ккал/моль (0,22-0,26 eV).

Структура води суттєво впливає на розчинність в ній різних речовин. Молекула розчиненої речовини повинна розірвати водневі зв'язки між молекулами води, що підвищує одночасно енергію і ентропію системи. Отже, для ефективного розчинення речовини в воді необхідно, щоб молекула цієї речовини утворила з молекулою води сильніші зв'язки для пониження загальної енергії і впорядкувала ближній порядок.

Наявність водневого зв'язку чітко фіксується в інфрачервоних спектрах, оскільки частота $A-H$ коливання зменшується зі збільшенням енергії водневого зв'язку $A-H \cdots B$.

6.5. Метод молекулярних орбіталей Гюккеля (МОГ).

Використовуючи метод МОГ, розглянемо задачу етилену, де π - зв'язки утворюються завдяки взаємодії між $2p_z$ -АО двох атомів вуглецю. Задача аналогічна розглянутій в розділі 5.4 для молекули водню. Позначивши діагональні елементи $H_{11} = H_{22} = \alpha$, а недиагональні $H_{12} = H_{21} = \beta$, і нехтуючи в формулах (5.5)-(5.12) інтегралом перекривання S , знаходимо:

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad (6.33)$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2), \quad (6.34)$$

$$E_2 = \alpha - \beta, \quad (6.35)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (6.36)$$

Оскільки $H_{11} = E_C + C$ (де C – кулонівський інтеграл), то величина α часто називається кулонівським інтегралом. Для β зберігається термін “резонансний інтеграл”.

Розрахунок в такому наближенні вперше в 1931 р. зробив Гюккель (E.Hückel, німецький фізик), тому він називається наближенням Гюккеля, а метод – методом молекулярних орбіталей Гюккеля.

Поширюючи наближення Гюккеля на інші спряжені структури, враховують взаємодію лише між сусідніми атомами. Тоді для бутадієну ($\Psi = \sum_{i=1}^4 c_i \varphi_i$) отримаємо систему однорідних рівнянь:

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0, \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta &= 0, \\ c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta &= 0, \\ c_3\beta + c_4(\alpha - E) &= 0. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Ця система має розв’язок при умові:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.38)$$

Для зручності вводять параметр $x = (\alpha - E)/\beta$. Тоді детермінант (6.38) трансформується в

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, \quad (6.39)$$

Розкриваючи цей детермінант, маємо: $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$, звідки

$$x_{1,2} = -\frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}, \quad x_{3,4} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}.$$

Відповідно будемо мати:

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta, \quad E_2 = \alpha + 0,618\beta, \quad E_3 = \alpha - 0,618\beta, \quad E_4 = \alpha - 1,618\beta. \quad (6.40)$$

Підставляючи знайдені величини енергії в (6.37), знаходимо коефіцієнти c_i і явний вигляд МО:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0,3717\varphi_1 + 0,6015\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 + 0,3717\varphi_4, \\ \Psi_2 &= 0,6015\varphi_1 + 0,3717\varphi_2 - 0,3717\varphi_3 - 0,6015\varphi_4, \\ \Psi_3 &= 0,6015\varphi_1 - 0,3717\varphi_2 - 0,3717\varphi_3 + 0,6015\varphi_4, \\ \Psi_4 &= 0,3717\varphi_1 - 0,6015\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 - 0,3717\varphi_4. \end{aligned} \quad (6.41)$$

Просторовий розподіл цих МО наведений на рис. 6.7. Видно, що перші дві МО є зв’язуючими відносно зв’язків 1-2 та 3-4, а дві останні – розпушуючими. Найсильніше зв’яже МО Ψ_1 , яка не має вузлів (тобто, знак хвильової функції не змінюється при переході від атома до атома), Ψ_2 має один вузол і тим розпушує центральний зв’язок, одночасно понижуючи порядок цього зв’язку.

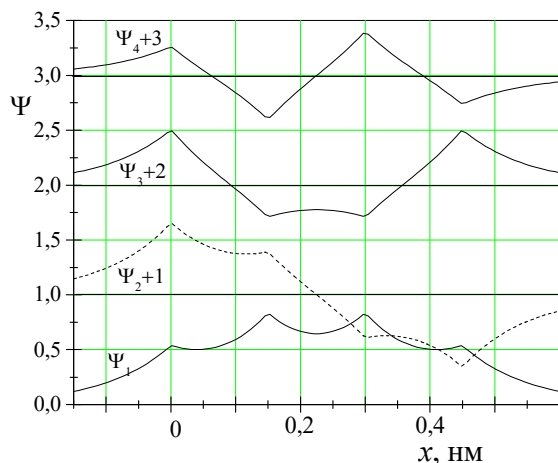


Рис. 6.7. π- Молекулярні орбіталі бутадієну.

Розмістивши 4 електрони на двох нижніх МО, знайдемо повну енергію:

$$E = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta, \quad (6.42)$$

в той час як при локалізованих зв'язках (як дві незв'язані молекули етилену) ми мали б $E = 4\alpha + 4\beta$. Отже, делокалізація дає вигоду енергії $0,472\beta$ ($\beta < 0$).

Тепер подивимося, чи правомірно використовувати метод ВЗ для задачі бутадієну. Для цього утворимо еквівалентні орбіталі:

$$\begin{aligned} \chi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2) = 0,6882(\varphi_1 + \varphi_2) + 0,1625(\varphi_3 - \varphi_4), \\ \chi_B &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_2) = -0,1625(\varphi_1 - \varphi_2) + 0,6885(\varphi_3 + \varphi_4), \end{aligned} \quad (6.43)$$

Видно, що повної локалізації одного π - зв'язку на атомах 1 і 2, а другого – на атомах 3 і 4 не існує (коефіцієнт пропорційності менший за одиницю), хоча певний рівень локалізації все ж таки існує. Цей приклад підтверджує неправомірність використання методу ВЗ для систем спряжених зв'язків.

Розглянуту вище теорію МОГ для бутадієну легко поширити на молекулу полієну з n атомами вуглецю (n -парне число). В цьому випадку детермінант (6.39) трансформується в:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (6.44)$$

В загальному випадку розв'язки цього рівняння мають вигляд:

$$x_k = -2 \cos\left(\frac{\pi k}{n+1}\right) \quad (6.45)$$

або
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi k}{n+1}\right), \quad (6.46)$$

причому
$$c_{km} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{km\pi}{n+1}\right), \quad (6.47)$$

де k – номер МО, m – номер АО. Незавжди пересвідчитись, що формули (6.45)–(6.47) задовольняють задачі про етилен та бутадієн.

Оскільки на кожній МО розміщуються по 2 електрони, то верхньою зайнятою МО (ВЗМО) буде МО з номером $i = n/2$. Наступна МО з номером $j = (n/2+1)$, буде нижньою вільною МО (НВМО). Квантовий перехід електрона з ВЗМО на НВМО відповідає низькоенергетичній смузі поглинання молекули. Енергія цього квантового переходу:

$$h\nu_{ij} = \Delta E_{ij} = -4\beta \sin\left[\frac{\pi}{2(n+1)}\right] \quad (6.48)$$

Можна взяти експериментальні дані щодо енергії квантового переходу $h\nu_{ij}$ низькоенергетичної смуги поглинання для полієнів з різними n ($n = 2$ для етилену, $n = 4$ для бутадієну, $n = 6$ для гексатриєну, $n = 8$ для октатетраєну) і побудувати графік її залежності від $\sin\left[\frac{\pi}{2(n+1)}\right]$, то отримаємо пряму лінію з коефіцієнтом нахилу -4β (рис 6.8). Отже експериментальні дані дозволяють знайти величину резонансного інтегралу

β . Зрозуміло, що таким чином знайдена величина β буде значно відрізнятися від теоретичної, оскільки метод МО є грубим наближенням. Проте, він вірно пояснює різні закономірності в структурі МО.

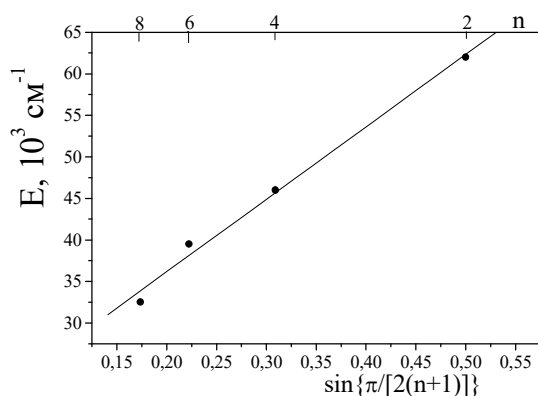


Рис 6.8. Залежність енергії низькоенергетичного квантового переходу в поліенах від числа атомів вуглецю в молекулі.

результати щодо структури МО, ніж модель вільних електронів. Суть останнього полягає в тому, що молекулу уявляють ящиком з шириною $L=(n+1)l$, де l – міжатомна відстань. Енергія k -го стану виразиться формулою:

$$E_k = \frac{k^2 h^2}{8ml^2(n+1)^2}, \quad (6.49)$$

а енергія квантового переходу ($i = n/2, j = n+1$):

$$\Delta E_{ij} = \frac{h^2(2i+1)}{8ml^2(n+1)^2} = \frac{h^2}{8mlL} \quad (6.50)$$

Формула (6.50), як і (6.48), задовільно описує експериментальні дані в ряду, проте хвильові функції в методі вільних електронів

$$\Psi_k = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi kx}{L} \quad (6.51)$$

є гіршим наближенням, ніж в методі МО, хоч на якісному рівні і відтворює їх.

Тепер розглянемо задачу бензолу в методі МОГ. Легко бачити, що в цьому випадку детермінант має вигляд:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (6.52)$$

Розкриваючи детермінант, отримаємо

$$(x^2-1)^2(x^2-4) = 0 \quad (6.53)$$

звідки $x_{1,2} = \pm 1$, $x_{3,4} = \pm 2$, причому корені x_1 та x_2 двократні. Таким чином маємо набір енергетичних рівнів в порядку збільшення енергії:

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_{2,3} = \alpha + \beta, E_{4,5} = \alpha - \beta, E_6 = \alpha - 2\beta. \quad (6.54)$$

Підставляючи ці дані в систему рівнянь для коефіцієнтів c_i , знаходимо їх для кожного енергетичного рівня і отримуємо МО:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\begin{aligned}
\Psi_2 &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) \\
\Psi_3 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) \\
\Psi_4 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6) \\
\Psi_5 &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6) \\
\Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)
\end{aligned}
\tag{6.55}$$

Видно, що перші три МО мають зв'язуючий характер, а решта – розпушуючий. Шість π - електронів займають 3 зв'язуючі МО. Сумарна енергія електронів, локалізованих на цих МО:

$$E = 2(E_1 + E_2 + E_3) = 6\alpha + 8\beta, \tag{6.56}$$

в той час як в методі ВЗ було б $6\alpha + 6\beta$.

Для енергії циклічних полієнів (один цикл) з різними n знайдений загальний розв'язок для енергій:

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi m}{n}\right) \tag{6.57}$$

Для бензолу ($n=6$) цей розв'язок співпадає з (6.54). Його можна поширити на циклобутан (C_4H_4) і циклооктатетраєн (C_8H_8). При $n=4$ $E_1 = \alpha + 2\beta$, $E_{2,3} = \alpha$, $E_4 = \alpha - 2\beta$. Два електрони розміщені на рівні E_1 (зв'язуюча МО), а решта 2 – на незв'язуючій двократно виродженій МО з енергією α .

Аналогічно, для $n=8$ $E_1 = \alpha + 2\beta$, $E_{2,3} = \alpha + \sqrt{2}\beta$, $E_{4,5} = \alpha$, $E_{6,7} = \alpha - \sqrt{2}\beta$, $E_8 = \alpha - 2\beta$. Із 8 електронів 6 займають зв'язуючі МО з енергіями E_1 , E_2 і E_3 , а решта 2 – локалізовані на незв'язуючій МО з енергією E_4 .

Тут ми зустрілися з незв'язуючими орбіталями (коефіцієнт при β дорівнює нулю), тобто, заселення цих МО не впливає на енергію зв'язку в молекулі. Це приводить до того, що такі молекули значно поступаються в стабільності перед бензолом. Аналіз формули (6.57) показує, що незв'язуючі МО утворюються, коли $\frac{2\pi m}{n} = \frac{\pi}{2}$, тобто $n = 4m$.

І навпаки, для виявлення ефективного впливу делокалізації необхідна відсутність незв'язуючих МО, що можливо лише при $n = 4m+2$. Отже, стійкими за правилом Гюккеля будуть циклічні молекули, для яких число π - електронів $n = 4m+2$.

Оскільки для циклобутадієна енергія електронів на зайнятих МО ($4\alpha+4\beta$) виявилася рівною з даними розрахунків за методом ВЗ, то енергія делокалізації дорівнює нулю, що свідчить про низьку стійкість молекули. І дійсно, це відповідає експериментальним даним: його не вдається синтезувати. Циклооктатетраєн існує, проте він не зберігає плоскої структури. Тому це – типова молекула з локалізованими π - зв'язками.

Комбінації молекул бензолу дають ряд поліаценів: нафталін ($C_{10}H_8$, 10 π - електронів), антрацен ($C_{14}H_{10}$, 14 π - електронів), тетрацен ($C_{18}H_{12}$, 18 π - електронів) тощо. Крім цього ряду 6 π - електронів мають циклічні сполуки $C_5H_5^-$ та $C_7H_7^+$, а також їх комбінація – азулен $C_{10}H_8$, який має ту ж кількість атомів, що й нафталін, але іншу геометричну структуру. Оскільки азулен поєднує п'ятичлен і семичлен, в кожному з яких по 6 електронів (з них 2 спільні), то молекула має великий дипольний момент.

Знаючи коефіцієнти c_{il} МО ЛКАО, можна знайти порядок π - зв'язку між атомами l і m :

$$p_{lm} = \sum_{i=1}^n g_i c_{il} c_{im}, \quad (6.58)$$

де i – номер МО, g_i – кількість електронів на i -й МО. Наприклад, для етилену $g_1 = 2$, $c_{11} = c_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $p_{12} = 1$; для бутадієну – $p_{12} = p_{34} = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 = 0,894$, $p_{23} = 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,3717 \cdot (-0,3717) = 0,447$; для бензолу порядок π - зв'язку між сусідніми атомами дорівнює $2/3$.

Оскільки повний зв'язок забезпечують σ - і π - зв'язки, то потрібно для визначення повного порядку зв'язку взяти їх суму. Звичайно для σ - зв'язку вважають порядок рівним 1. Тоді повний порядок зв'язків P для етилену буде $P=2$, для бутадієну $P_{12}=1,894$, $P_{23}=1,447$ (нагадаємо, що з допомогою калібрувального графіка знайдено відповідно 1,95 і 1,35), для бензолу $P_{12}=1,667$ (з калібрувального графіка $P_{12}=1,65$). Сума порядків σ - та π - зв'язків визначає ненасиченість зв'язків для даного атома. Ця характеристика важлива, оскільки від неї залежить швидкість протікання хімічних реакцій за участю даного атома. В методі МО вводять індекс вільної валентності F_m :

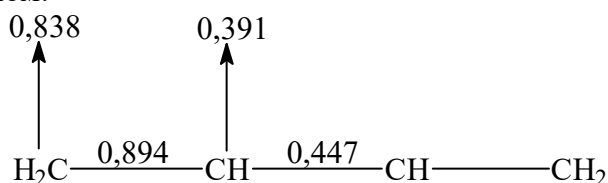
$$F_m = 4,732 - \sum_l P_{ml} \quad (6.59)$$

Величина 4,732 відповідає максимально можливій валентності атома вуглецю, яка реалізується в триметилметані $C(CH_3)_3$. Це молекула, в якій всі атоми вуглецю лежать в одній площині, для кожного характерна sp^2 -гібридизація, всі $2p_z$ -АО утворюють π - систему. Порядок зв'язку для центрального атома з крайніми $p_{12} = p_{13} = p_{14} = \frac{1}{\sqrt{3}}$, а повний порядок $P = 3 \cdot 1 + \frac{3}{\sqrt{3}} = 4,732$.

З формули (6.59) випливає, що індекс вільної валентності для бензолу рівний $F = 4,732 - 2 \cdot 1,667 - 1 \cdot 1 = 0,398$ (тут врахований σ_{C-H} зв'язок), для бутадієну $F_1=0,838$, $F_2=0,391$. Отже кінцеві атоми вуглецю в бутадієні здатні вступати в хімічні реакції, що дійсно має місце.

Аналогом триметилметану в плані структури МО може бути ряд неорганічних молекул, зокрема ізоелектронні сполуки NO_3^- та CO_3^{2-} (кислотні залишки). Це плоскі молекули, в яких АО центрального атома знаходяться в sp^2 -гібридизованому стані. Отже, маємо 3 зв'язки, які потребують 6 електронів. $2p_z$ -АО всіх 4 атомів утворюють π - систему, подібну до тієї, яка реалізується в триметилметані. Єдина відмінність: у вказаних неорганічних молекулах атоми мають різну природу. Чотири $2p_z$ -АО утворюють 4 МО: одну зв'язуючу, одну розпушуючу та 2 незв'язуючі. На зв'язуючій і двох незв'язуючих МО розміщується 6 електронів. Розпушуюча МО залишається вільною. Отже, молекула буде стійкою за рахунок π -делокалізації. Приєднання протонів до даних кислотних залишків порушує π -електронну систему, внаслідок чого молекули, особливо H_2CO_3 , втрачають стійкість.

На молекулярних діаграмах порядки зв'язку та індекси вільної валентності позначають таким чином:



тобто величина порядку зв'язку записується над зв'язком, а індекс вільної валентності - над стрілочкою над атомом.

π - Електронний заряд q_m і повний заряд Q_m на атомі m можна вирахувати за формулою:

$$q_m = \sum_{j=1}^n g_j c_{jm}^2, \quad Q_m = N - q_m, \quad (6.60)$$

де N - число електронів, яке дає системі π - електронів атом m . Легко знайти, що заряди на атомах бутадієну $Q_1 = Q_2 = 0$, отже система π - електронів не має дипольного моменту.

В розрахунках за методом МО необхідно знайти лише 2 параметри - α і β . Точно розрахувати ці величини важко та, мабуть, і не потрібно, оскільки сам метод дуже неточний. Тому краще ці параметри знаходити з експерименту.

При оцінках величину α часто вважають рівною енергії іонізації атома вуглецю з $2p$ -стану, записавши її з від'ємним знаком ($\alpha < 0$). Величину β знаходять зі спектрів поглинання чи з термохімічних даних. Звичайно для вуглецю $\alpha_c \sim 8$ еВ, а $\beta_{cc} \sim 1 \div 2$ еВ.

Якщо до складу молекули входить атом X іншої природи (гетероатом), то кулонівський інтеграл α_x і резонансний інтеграл для зв'язку гетероатома з атомом вуглецю β_{cx} будуть відрізнятися від знайдених для вуглецю. Для зручності їх записують у вигляді: $\alpha_x = \alpha_c + \delta_x \beta_{cc}$, $\beta_{cx} = k_{cx} \beta_{cc}$. При такій формі запису у відповідному місці у детермінанті замість діагонального члена x буде стояти $x + \delta_x$, а замість недіагонального члена - одиниці - k_{cx} . Оскільки α_c залежить від електронегативності атома, то δ_x буде залежати від різниці електронегативностей:

$$\delta_x = a(\chi_x - \chi_c) + b(\chi_x - \chi_c)^2 \quad (6.61)$$

В першому наближенні можна вважати $b = 0$ і $a = 1$, якщо електронегативності даються в шкалі Полінга. Це дає для атома кисню, зв'язаного з одним атомом вуглецю, $\delta_o = 1,0$, а для атома азоту - $\delta_N = 0,5$. Якщо зв'язок є з двома атомами вуглецю, тоді ці величини потрібно збільшити на 1.

У випадку малого спряження (зв'язок $C-O$ чи $C-N$ зображують одинарним) константа $k_{C-O} \approx k_{C-N} \approx 0,8$, при сильному ж спряженні (подвійний зв'язок) $k_{C=O} \approx 1,4$, $k_{C=N} \approx 1,0$.

Зрозуміло, що δ_c залежить від природи гетероатома. Проте, ця величина, як правило, на порядок менша, ніж δ_x для сусіднього атома X .

Зрозуміло, що всі ці поправки не покращують і без того не точний метод МОГ. Це змушує шукати інші, більш точні методи розрахунку. Перше, на що звернули увагу, це факт залежності інтегралу перекривання S та резонансного інтеграла β від міжатомної відстані. Це має значення для молекул типу полієнів, де чергуються менші та більші міжатомні відстані R . Детальні розрахунки показали, що в першому наближенні залежності $S(R)$ та $\beta(R)$ однакові з точністю до постійного коефіцієнта:

$$\beta(R) = S(R) \cdot \beta(R_0) / S(R_0) = S(R) \cdot \text{const} \quad (6.62)$$

Маллікен запропонував для обчислення β формулу:

$$\beta = H_{AB} = (K/2)(\alpha_A + \alpha_B) \cdot S_{AB} = (K/2)(H_{AA} + H_{BB}) \cdot S_{AB} \quad (6.63)$$

Ця формула дозволяє врахувати β без калібрування типу (6.62). Величина $K \approx 2$, тому член $(K/2)$ можна не враховувати. Другою позитивною якістю формули (6.63) є її придатність для обчислень не лише π -, а і σ -МО. Цей метод відомий, як розширений метод Гюккеля (РМГ), або метод Гофмана.

Крім того, при розробці методу РМГ врахували зміну величини α , зумовлену появою заряду на атомі. При додатному заряді енергія зв'язку електрона з ним збільшується і навпаки, при від'ємному – зменшується. Цей факт враховує формула Уейленда–Манна:

$$\alpha_m = \alpha_0 + (1 - q_m)\omega\beta, \quad (6.64)$$

де q_m – заряд, вирахований за формулою (6.60), $\omega = \text{const}$. Наявність формули (6.64) підказує нам, що розрахунки потрібно проводити за методом ітерацій: спочатку беруть всі $\alpha = \alpha_0$ і розраховують систему, знаходячи в результаті заряди q_m . Потім за формулою (6.64) уточнюють величини α_m і знову розраховують молекулу. Ця процедура повторюється до самоузгодження. Вона називається ω -технікою. Величину ω потрібно вгадати, щоб число ітерацій було мінімальним.

Теорія МОГ передбачає нехтування інтегралами перекривання S . Якщо їх врахувати, то $x = \frac{\alpha - E}{\beta - ES}$, звідки енергія стану:

$$E_j = \alpha - x_j \frac{\beta - \alpha S}{1 - xS} \quad (6.65)$$

Виявилось, проте, що врахування S не суттєво покращило теорію. Спроби знаходити параметр β з оптичних та термохімічних експериментальних даних дають суттєво різні результати. Отже, існують кардинальні недоліки теорії, внаслідок чого уточнення в рамках самої теорії не приводять до успіху.

6.6. Метод Парізера, Парра і Попла (ППП).

Оскільки метод МОГ оперує з одноелектронними МО, то для опису синглетного та триплетного станів, врахування обмінного виродження та міжелектронного відштовхування потрібно вийти за рамки МОГ. Таку роботу провели Парізер, Парр і Попл. Їхнім іменем (скорочено ППП) названий і метод розрахунку.

Гамільтоніан в методі ППП має вигляд:

$$\hat{H} = \sum \hat{H}_j + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (6.66)$$

де \hat{H}_j – гамільтоніан j -го π -електрона, який враховує його кінетичну енергію і потенціальну енергію взаємодії з σ -кістяком молекули (σ -кістяк включає ядра і систему σ -електронів).

МО записують у вигляді ЛКАО. Інтегралами перекривання, і всіма інтегралами, що містять вираз $\varphi_i \varphi_j dV$ (i, j – номери атомів в молекулі), в методі ППП нехтується. Таке нехтування називається наближенням нульового диференціального перекривання (НДП).

Для прикладу розглянемо молекулу етилену з хвильовою функцією $\Psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$. Тоді енергія міжелектронного відштовхування з урахуванням НДП дорівнює:

$$\varepsilon = \int \frac{\Psi^2(1)e^2\Psi^2(2)}{r_{12}} dV = c_1^4 \gamma_{11} + 2c_1^2 c_2^2 \gamma_{12} + c_2^4 \gamma_{22}, \quad (6.67)$$

де

$$\begin{aligned}\gamma_{11} &= \int \frac{\varphi_1^2(1)\varphi_1^2(2)}{r_{12}} dV, \\ \gamma_{12} &= \int \frac{\varphi_1^2(1)\varphi_2^2(2)}{r_{12}} dV, \\ \gamma_{22} &= \int \frac{\varphi_2^2(1)\varphi_2^2(2)}{r_{12}} dV -\end{aligned}\quad (6.68)$$

кулонівські інтеграли (γ_{11} і γ_{22} – одноцентрові, γ_{12} – двоцентровий) міжелектронного відштовхування. У виразі (6.67) ми знехтували інтегралами типу

$$\int \varphi_1(i)\varphi_2(i)\varphi_k^2(j)dV \text{ та } \int \varphi_1(1)\varphi_2(1)\varphi_1(2)\varphi_2(2)dV,$$

де $i, j = 1, 2$ – номери електронів, $k = 1, 2$ – номер АО.

Вираз для повної енергії має вигляд:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} + \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \quad (6.69)$$

Варіюючи щодо c_1 та c_2 , і враховуючи, що $\frac{\partial E}{\partial c} = 0$ ($i = 1, 2$), знаходимо:

$$\begin{aligned}c_1(E - H_{11} - 2c_1^2 \gamma_{11} - 2c_2^2 \gamma_{12}) - c_2 H_{12} &= 0 \\ c_2(E - H_{22} - 2c_2^2 \gamma_{22} - 2c_1^2 \gamma_{12}) - c_1 H_{12} &= 0\end{aligned}\quad (6.70)$$

Звідси:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & F_{22} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (6.71)$$

де $F_{11} = H_{11} + 2c_1^2 \gamma_{11} + 2c_2^2 \gamma_{12}$, $F_{22} = H_{22} + 2c_2^2 \gamma_{22} + 2c_1^2 \gamma_{12}$.

Оскільки у вираз (6.71) входять коефіцієнти c_1 та c_2 , то розв'язати задачу можна лише ітераційним методом.

При доведенні формул для розрахунків етилену за методом ППП ми мали справу лише з однією МО. Тому враховували міжелектронне відштовхування лише в межах однієї МО. Якщо молекула має кілька МО, тоді відштовхування між електронами, локалізованими на всіх МО, приведе до уточнення матричних елементів:

$$F_{kk} = H_{kk} + \sum_i \left(\sum_{m \neq k} 2c_{im}^2 \gamma_{km} + c_{ik}^2 \gamma_{kk} \right) \quad (6.72)$$

$$F_{km} = H_{km} - \sum_i c_{im} c_{ik} \gamma_{mk}, \quad (6.73)$$

де i – номер МО, k і m – номери атомів.

Після підстановки виразів в (6.58) для порядку зв'язків і (6.60) для зарядів на атомах, формули (6.72) і (6.73) матимуть вигляд:

$$F_{kk} = H_{kk} + \frac{1}{2} q_k \gamma_{kk} + \sum_{m \neq k} q_m \gamma_{km} \quad (6.74)$$

$$F_{km} = H_{km} - \frac{1}{2} p_{mk} \gamma_{mk} \quad (6.75)$$

Знайшовши корені рівняння (6.71), підставляємо їх в рівняння:

$$\sum_m c_{im} (F_{km} - E_i \delta_{km}) = 0$$

для визначення коефіцієнтів c_{im} .

Врахування в методі ППП міжелектронного відштовхування і коректна постановка задачі дозволили узгодити величини матричних елементів рівняння (6.71) з зарядами на атомах і порядками зв'язків, що в результаті дало значно кращі результати, ніж в методі МОГ.

Якби в методі ППП не хтували диференціальним перекриванням, ми отримали б більш точний метод Рутана, який в свою чергу є наближеним методом, що ґрунтується на методі самоузгодженого поля Хартрі–Фока.

Наближення методу Рутана полягає в тому, що в ньому хвильові функції записані у вигляді ЛКАО.

6.7. Напівемпіричні методи розрахунку фізичних властивостей молекул.

PMX – розширений метод Гюккеля, використовується лише для розрахунку енергії при заданій геометрії молекули. Дає можливість виявити МО та електронні властивості молекули (розподіл зарядів та спінів на атомах) на якісному рівні.

CNDO¹¹ – найпростіший метод з використанням процедури самоузгодженого поля (СУП- метод) з напівемпіричними квантово-механічними розрахунками електронних властивостей основного стану відкритих і закритих систем, геометрична оптимізація загальної енергії. Найчастіше використовується варіант CNDO/2. Дає можливість отримувати результати на якісному рівні. Для точних розрахунків не використовується.

INDO¹² – покращений CNDO, враховує одноцентрові відштовхування між електронами на одному і тому ж атомі. Використовується для тих же задач, що і CNDO.

MINDO/3¹³ – розширюючи INDO, MINDO/3 використовує параметри підгонки до експериментальних результатів замість акуратних розрахунків. Розраховує електронні властивості, загальну енергію, оптимізує геометрію. Для ряду задач використовується як достатньо точний метод.

MNDO¹⁴ – СУП-метод, який використовується для розрахунків органічних молекул, що містять елементи першого і другого рядів періодичної таблиці (без перехідних металів). Видалені деякі помилки MINDO/3. Розраховує електронні властивості, загальну енергію, теплоту утворення, оптимізує геометрію. Один з найточніших сучасних методів напівемпіричних розрахунків молекул.

MNDO/d – модифікований MNDO – метод, який в розрахунках враховує d-атомні орбіталі. Для атомів, що не містять d-АО, тотожний методу MNDO.

ZINDO/1 – основний модифікований метод INDO для розрахунків енергетичного стану молекул, які містять перехідні елементи. Використовується для оптимізації геометрії молекули.

ZINDO/S – параметризований INDO – метод для розрахунку електронних спектрів поглинання перехідних металів з врахуванням взаємодії з однозбудженими конфігураціями.

AM1¹⁵ – напівемпіричний СУП-метод, розроблений шляхом реконструювання методу MNDO, використовується для розрахунків електронних властивостей молекули, оптимізації геометрії, розрахунків загальної енергії і теплоти утворення молекули.

PM3 – параметризований метод AM1, використовується для багатьох головних груп елементів і деяких перехідних металів.

У всіх напівемпіричних методах розрахунку використовується Гамільтоніан:

$$\hat{H} = \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_A^N \sum_l^n \frac{Z_A}{r_{Al}} + \sum_{l < j}^n \frac{1}{r_{lj}} - \sum_l^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_l^2 - \sum_A^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2,$$

де Z_A – заряд A-го ядра, l, j – номери електронів, відстань між якими дорівнює r_{lj} , r_{Al} – відстань від l -го електрона до A-го ядра, маса якого M_A .

Молекулярну орбіталь задають у вигляді:

¹¹ CNDO – Complete Neglect of Differential Overlap – повне нехтування диференціальним перекриванням. (ПНДП).

¹² INDO Intermediate Neglect of Differential Overlap – проміжне (часткове) нехтування диференціальним перекриванням. (ЧНДП).

¹³ MINDO/3 – Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap – модифіковане часткове нехтування диференціальним перекриванням. (МЧНДП/3).

¹⁴ MNDO - Modified Neglect Diatomic Overlap - – модифіковане нехтування диференціальним перекриванням. (МНДП).

¹⁵ AM1 – Austin Model 1, розробка The University of Texas at Austin.

$$\psi_l = \sum_k^M c_{kl} \varphi_k$$

Підставляючи цю МО в рівняння Шредінгера, зводимо задачу до системи алгебраїчних рівнянь:

$$\sum_{k=1}^N c_{kl} (F_{\mu k} - E_l S_{\mu k}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, M. \quad (6.76)$$

$$F_{\mu k} = H_{\mu k} + \sum_{j=1}^N \sum_{p,q=1}^M c_{pj} c_{qj} \{ \langle \mu k | pq \rangle \langle \mu q | pk \rangle \},$$

$$\text{де } \langle \mu k | pq \rangle = \int \frac{\varphi_\mu(r_l) \varphi_k(r_l) \varphi_p(r_j) \varphi_q(r_j)}{r_{lj}} dv_l dv_j,$$

$$H_{\mu k} = \int \varphi_\mu(r_l) \left[-\nabla_l^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{Al}} \right] \varphi_k(r_l) dv_l,$$

$S_{\mu k}$ – інтеграл перекривання атомних орбіталей φ_μ і φ_k .

Одноелектронні рівні енергії знаходять з секулярного рівняння

$$\text{Det}[F_{\mu k} - ES_{\mu k}] = 0.$$

При розробці різних напівемпіричних методів розрахунку розвинуто підхід, при якому ряд членів обчислень наближено оцінюються з досліду чи підбираються, виходячи з критерію співпадання експериментальних та теоретичних величин. Розроблено багато схем з використанням нульового диференціального перекривання (CNDO, MINDO/3, MNDO). При цьому спрощується рівняння (6.76), оскільки в матриці інтегралів перекривання $S_{\mu k}$ всі діагональні елементи дорівнюють одиниці, а недіагональні – нулю.

В методі MNDO (φ_μ локалізована на атомі А, φ_ν - на атомі В):

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 0,5 \sum_{\lambda=1}^A \sum_{\sigma=1}^B p_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle,$$

а в MINDO/3

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 0,5 p_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle,$$

де

$$p_{\lambda\sigma} = \sum_l c_{\lambda l} c_{\sigma l},$$

причому індекс l пробігає всі зайняті МО.

Якщо $\mu \neq \nu$, але обидві орбіталі локалізовані на одному і тому ж центрі, тоді всі інтеграли $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = 0$ внаслідок ортогональності атомного базису, за винятком випадку ($\mu=\nu, \lambda=\sigma$) або ($\mu=\lambda, \nu=\sigma$). Як наслідок, недіагональні матричні елементи фокіана $F_{\mu\nu}$ матимуть вигляд в методі MNDO:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + 2p_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - 0,5 p_{\mu\nu} (\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle)$$

і в методі MINDO/3

$$F_{\mu\nu} = -0,5 p_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$$

До матричних елементів фокіана входять одноцентрові і двоцентрові одно- і двоелектронні інтеграли. Для названих методів розрахунку одноцентрові двоелектронні інтеграли оцінюються з експериментальних даних для ізольованих атомів, або ж підбираються таким чином, щоб одержувати правильні результати щодо опису властивостей молекул. Одноцентрові інтеграли в методі MINDO/3 розглядаються таким чином, немов би вони включають лише сферично симетричні атомні орбіталі.

Діагональний елемент $H_{\mu\mu}$ відповідає енергії електрона на АО φ_μ при умові, що інші електрони в системі відсутні. Недіагональні елементи в методі MNDO записуються так:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (\beta_\mu + \beta_\nu) / 2,$$

де β_μ і β_ν - підгоночні параметри для кожного атома зокрема.

В методі MINDO/3:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \beta_{AB} (I_{\mu} + I_{\nu}),$$

де I_{μ} та I_{ν} - потенціали іонізації атома з відповідної АО, а β_{AA} – двоатомний параметри, який характеризує взаємодію між конкретними атомами А і В.

В методі MNDO виявились свої труднощі, пов'язані з вибором наближення для розрахунку потрібних матричних елементів. І часто результати розрахунку не адекватно описували властивості молекул. Тому співробітники університету в Техасі вирішили спростити задачу і одночасно покращити результати розрахунків. Для цього функцію між'ядерного відштовхування вони записали у вигляді:

$$F_R(AB) = Z_A Z_B \zeta_{ss} [1 + F(A) + F(B)],$$

де

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{A_i} \exp[L_{A_i} (R_{AB} - M_{A_i})^2],$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_i K_{B_i} \exp[L_{B_i} (R_{AB} - M_{B_i})^2].$$

Параметри, що з'явилися в даній теорії, підбираються із експериментальних даних і стосуються індивідуальних атомів, а не пар атомів. Вони підбираються таким чином, щоб результати розрахунку повністю описували всі фізичні і хімічні властивості молекул (теплота утворення молекули, потенціал іонізації, дипольний момент, енергія зв'язку між атомами, властивості аніонів, катіонів та радикалів тощо). Знайдені таким чином константи (параметри теорії) введені в таблицю і використовуються програмою розрахунку молекул.

Для прикладу наведені параметри теорії для деяких хімічних елементів (табл.6.3):

Таблиця 6.3. Параметри теорії в методі AM1.

Параметр	Хімічний елемент			
	H	C	N	O
U_{ss}	-11,396427	-52,028658	-71,860000	-97,830000
U_{pp}		-39,614239	-57,167581	-78,262380
ζ_s	1,188078	1,808665	2,315410	3,108032
ζ_p		1,685116	2,157940	2,524039
β_s	-6,173787	-15,715783	-20,299110	-29,272773
β_p		-7,719283	-18,238666	-29,272773
α	2,882324	2,648274	2,947286	4,455371
K_1	0,122796	0,011355	0,025251	0,280962
K_2	0,005090	0,045924	0,028953	0,081430
K_3	-0,018336	-0,020061	-0,005806	
K_4		-0,001260		
L_1	5,000000	5,000000	5,000000	5,000000
L_2	5,000000	5,000000	5,000000	7,000000
L_3	2,000000	5,000000	2,000000	
L_4		5,000000		
M_1	1,200000	1,600000	1,500000	0,847918
M_2	1,800000	1,850000	2,100000	1,445071
M_3	2,100000	2,050000	2,400000	
M_4		2,650000		

6.8. Порівняння методів розрахунку молекул.

Використовуючи вказані вище напівемпіричні методи розрахунку енергетичної структури молекул, можна розрахувати електронні характеристики довільної молекули і порівняти з експериментальними даними. Таке порівняння буде свідчити про точність методів розрахунку і дозволить вибрати найкращий метод для вирішення конкретної задачі. Для прикладу наведемо дані розрахунків спектру електронного поглинання катіона диметиламінофенілдіазонію (табл. 6.4). В таблиці 6.4 квантові переходи наведені як довжина хвилі в нанометрах у відповідній смузі поглинання, в дужках

наведені величини сил осцилятора відповідного квантового переходу, врахована конфігураційна взаємодія між 5 зайнятими та 5 вільними МО.

Як випливає з таблиці 6.4, є ряд напівемпіричних методів, які дозволяють одержати теоретичні дані, близькі до експериментальних. У випадку катіона діазонію до таких методів слід віднести MINDO/3, MNDO, AM1 та PM3. Досвід показує, що використання методу PM3, а іноді й AM1 чи MINDO/3 для ряду інших молекул дає незадовільні результати. Не завжди задовольняє вимогам експерименту і метод MNDO. В таких випадках кращі результати дає його модифікація – метод MNDO/d. Останній метод враховує d-АО, крім того, уточнені параметри теорії, що суттєво розширило можливості цього методу та уточнило результати розрахунків.

Таблиця 6.4. Дані розрахунків спектру поглинання катіона диметиламінофенілдіазонію з використанням напівемпіричних методів розрахунку, а також експериментальні дані щодо спектру поглинання солі диметиламінофенілдіазонію в водних розчинах

Метод	S ₀ →T ₁	S ₀ →S ₁	S ₀ →S ₂	S ₀ →S ₃	S ₀ →S ₄	S ₀ →S ₅	S ₀ →S ₆	S ₀ →S ₇	S ₀ →S ₈
CNDO	241,14	175,95 (0,000)	168,16 (1,438)	145,11 (0,000)	141,03 (0,026)	135,96 (0,006)	123,09 (0,001)	112,6 (0,558)	106,1 (0,502)
INDO	267,46	187,92 (0,000)	175,15 (1,491)	149,99 (0,005)	143,17 (0,034)	141,5 (0,000)	124,83 (0,024)	115,2 (0,473)	108,26 (0,368)
MINDO/ 3	645,24	394,47 (0,000)	372,99 (0,551)	330,74 (0,002)	330,5 (0,008)	269,3 (0,013)	242,87 (0,274)	205,40 (0,586)	
MNDO	752,35	429,04 (0,000)	381,97 (0,640)	368,31 (0,000)	352,43 (0,002)	271,22 (0,270)	265,66 (0,284)	217,62 (0,651)	216,6 (0,117)
AM1	742,78	400,01 (0,000)	376,9 (0,854)	361,26 (0,002)	336,8 (0,002)	280,42 (0,003)	263,68 (0,107)	257,3 (0,236)	232,8 0,138
PM3	742,62	393,06 (0,000)	374,74 (0,286)	357,90 (0,004)	342,86 (0,002)	263,93 (0,093)	259,24 (0,286)	214,26 (0,498)	
ZINDO1	275,46	196,87 (0,000)	178,88 (1,453)	153,84 (0,005)	148,12 (0,000)	143,11 (0,031)	125,47 (0,061)	117,2 (0,423)	112,7 (0,362)
ZINDOS	999,13	547,91 (0,000)	366,33 (1,075)	327,88 (0,021)	267,65 (0,000)	259,38 (0,057)	199,79 (0,510)	178,66 (0,951)	
Експе- римент		~450 (0,001)	378 (1,000)	()	()	265 ()	240 ()	()	()

Оскільки наведені методи розрахунків напівемпіричні, необхідно витратити багато зусиль великих груп науковців, щоб включити ті чи інші хімічні елементи до таблиць параметрів, які використовуються при проведенні розрахунків. На час написання цієї книги перелік хімічних елементів далеко не повний. Він наведений в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5. Хімічні елементи, які можна розраховувати з використанням програми HyperChem.

	CNDO	INDO	MINDO	MNDO	MNDO/d	AM1	PM3	ZINDO1	ZINDOS
H	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Li	+	+	-	+	+	+	-	+	-
Be	+	+	-	+	+	+	+	+	-
B	+	+	+	+	+	+	-	+	-
C	+	+	+	+	+	+	+	+	+
N	+	+	+	+	+	+	+	+	+
O	+	+	+	+	+	+	+	+	+
F	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Na-11	+	+	-	-	+	-	-	+	-
Mg	+	+	-	-	+	-	+	+	+
Al	+	+	-	+	+	+	+	+	-
Si	+	+	+	+	+	+	+	+	-
P	+	+	+	+	+	+	+	+	-
S	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cl	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Sc	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Ti	-	-	-	-	-	-	+	+	+

V	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Cr	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Mn	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Fe	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Co	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Ni	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Cu	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Zn	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Ga	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Ge	+	-	-	+	+	+	+	-	-
As	+	-	-	-	-	-	+	-	-
Se	+	-	-	-	-	-	+	-	-
Br	+	-	-	+	+	+	+	-	-
Y	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Zr	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Nb	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Mo	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Tc	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Ru	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Rh	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Pd	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Cd	-	-	-	-	+	-	+	+	-
In	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Sn	-	-	-	+	+	-	+	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Te	-	-	-	-	-	-	+	-	-
I	-	-	-	+	+	+	+	-	-
Hf	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Ta	-	-	-	-	-	-	+	-	-
W	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Hg	-	-	-	+	+	+	+	-	-
Tl	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Pb	-	-	-	+	+	-	+	-	-
Bi	-	-	-	-	-	-	+	-	-

Для хімічних елементів, які не увійшли до цієї таблиці, програми, що входять до блоку NuncChem, не можуть порахувати характеристики молекул, до яких вони входять.

Розділ 7. ЕЛЕКТРОННЕ ЗБУДЖЕННЯ МОЛЕКУЛ.

7.1. Ймовірність квантового переходу в молекулі.

Коли фотон взаємодіє з молекулою, тоді виникає збурення електронної системи, внаслідок чого вона переходить до нового стану. Гамільтоніан системи буде включати залежне від часу збурення $\widehat{W}(x, t)$. При цьому рівняння Шредінгера записують у вигляді:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \widehat{H}^0(x)\psi + \widehat{W}(x, t)\psi \quad (7.1)$$

Розв'язок шукають у вигляді:

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}^0 t} \varphi(x, t) \quad (7.2)$$

де

$$\varphi(x, t) = \sum_k C_k(t) \psi_k(x) \quad (7.3)$$

а $\psi_k(x)$ - власні значення незбуреної молекули. Останній запис свідчить, що хвильові функції збуреного стану можна розкласти в ряд за хвильовими функціями незбуреної молекули.

Підставимо (7.3) і (7.2) в (7.1). Домножуючи зліва на $\psi_m^*(x)$ і інтегруючи по x , отримаємо:

$$i\hbar \frac{dC_m(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} C_k(t) \quad (7.4)$$

де $\omega_{mk} = (E_m - E_k) / \hbar$ - частота квантового переходу $E_m \rightarrow E_k$.

Припустимо, що на початку система знаходиться в стані $E=E_n$. Отже, при $t=0$

$$C_k(0) = \delta_{kn} \quad (7.5)$$

Ймовірність знайти систему в стані $E=E_m$ в момент часу t

$$P_{mn}(t) = |C_m(t)|^2. \quad (7.6)$$

Отже, необхідно знайти $C_n(t)$, розглядаючи $\widehat{W}(x, t)$ як мале збурення. Із (7.4) випливає, що при $\widehat{W}(x, t)=0$ $C_k(t) = \text{const}$. Тому для розв'язування рівняння (7.4) вибираємо початкову умову (7.5), підставляємо в праву частину (7.4) і знаходимо в першому наближенні $C_m^{(1)}(t)$ (для всіх m). Потім, підставляючи $C_m^{(1)}(t)$ в праву частину (7.4), знаходимо в другому наближенні $C_m^{(2)}(t)$ і т.д. Процедуру можна продовжувати до знаходження точного розв'язку. Якщо $\widehat{W}(x, t)$ достатньо мале, тоді можна обмежитись першим чи другим наближенням.

Будемо вважати, що фотон створює збурення в період з $t = 0$ до $t = T$. Для малого збурення $\widehat{W}(x, t)$ обмежимося першим наближенням ($m \neq n$):

$$C_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^T W_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \quad (7.7)$$

Розкладемо збурення $\widehat{W}(x, t)$ в інтеграл Фур'є:

$$W(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x, \omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (7.8)$$

звідки

$$W(x, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W(x, t) e^{i\omega t} dt \quad (7.9)$$

Тоді для матричного елемента

$$\begin{aligned} W_{mn}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) W(x, t) \psi_n(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) W(x, \omega) \psi_n(x) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} W_{mn}(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (7.10)$$

Звідси

$$W_{mn}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{mn}(t) e^{i\omega t} dt \quad (7.11)$$

Порівнюючи (7.11) з (7.7), знаходимо:

$$C_m^{(1)} = \frac{2\pi}{i\hbar} W_{mn}(\omega) \quad (7.12)$$

або для ймовірності квантового переходу

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |W_{mn}(\omega_{mn})|^2 \quad (7.13)$$

З виразу (7.13) випливає, що квантовий перехід з енергетичного рівня E_n на E_m можливий лише тоді, коли $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$, тобто, перехід має резонансний характер.

Розглянемо конкретний випадок, коли квантовий перехід відбувається за рахунок збурення

$$W(r, t) = -e\phi = e(\vec{E}\vec{r}) = -\vec{E}\vec{D}, \quad (7.14)$$

де ϕ - електричний потенціал, \vec{E} - електричне поле світла, \vec{r} - радіус-вектор електрона, $\vec{D} = -e\vec{r}$ - дипольний момент молекули. Розміри молекули значно менші довжини хвилі видимого діапазону світла, тому в межах молекули поле світлової хвилі однакове. Введемо одиничний вектор \vec{I} , паралельний вектору \vec{E} (тобто, напрям поляризації світла). Тоді можна виділити скалярну частину $E(t)$ і переписати (7.14) та (7.10):

$$W(r, t) = -E(t)(\vec{I}\vec{D}) \quad (7.15)$$

$$W_{mn}(t) = -E(t) \int \psi_m^*(\vec{I}\vec{D}) \psi_n dv = -E(t)(\vec{I}\vec{D}_{mn}) \quad (7.16)$$

де \vec{D}_{mn} - матричний елемент вектора дипольного електричного моменту. Він має компоненти:

$$D_{mn}^{\xi} = -e \int \psi_m^* \xi \psi_n dv, \quad (7.17)$$

де $\xi = x, y, z$.

Компоненти Фур'є $W_{mn}(\omega)$ буде відповідати компонента Фур'є від $E(t)$, тому

$$W_{mn}(\omega_{mn}) = -E(\omega_{mn})(\vec{I}\vec{D}_{mn}) \quad (7.18)$$

Нарешті,

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |E(\omega_{mn})|^2 |\vec{I}\vec{D}_{mn}|^2 \quad (7.19)$$

Величину $|E(\omega_{mn})|^2$ можна виразити через кількість енергії, що пройшла за час T . Густина електромагнітної енергії $E^2(t)/4\pi$, а потік енергії $cE^2(t)/4\pi$. Звідси, енергія, яка падає на 1 см^2 поверхні зразка

$$E = \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t) dt = \frac{c}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |E(\omega)|^2 d\omega = c \int_0^{\infty} |E(\omega)|^2 d\omega = \int_0^{\infty} E(\omega) d\omega, \quad (7.20)$$

де $E(\omega) = c|E(\omega)|^2$ – енергія світла в інтервалі частоти ω , яку можна виразити через густину променевої енергії $\rho(\omega)$ і час опромінювання:

$$E(\omega) = \rho(\omega)cT \quad (7.21)$$

Тепер формула (7.19) матиме вигляд:

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\vec{I}\vec{D}_{mn}|^2 \rho(\omega_{mn}) \quad (7.22)$$

І останній штрих, який можна ввести в формулу (7.22), це ввести кут між вектором електричного моменту \vec{D}_{mn} і площиною поляризації світлової хвилі \vec{I} : $(\vec{I}\vec{D}_{mn}) = |D_{mn}| \cos \theta_{mn}$. Тоді

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\vec{D}_{mn}|^2 \rho(\omega_{mn}) \cos^2 \theta_{mn} \quad (7.23)$$

Отже, для вирахування ймовірності квантового переходу достатньо знати величину матричного елемента D_{mn} , який повністю визначає властивості молекули.

В загальному випадку формула (7.23) може описати як квантові переходи з нижнього стану до вищого (поглинання світла), так і з вищого до нижчого (вимушене випромінювання).

Проте, дослід показує, що збуджена молекула може і сама по собі випромінити квант світла, тобто, не вимушено, а спонтанно. Досліджуючи ці процеси, Ейнштейн ввів коефіцієнти спонтанного ($a_{m\alpha}^n$) і вимушеного ($b_{m\alpha}^n$) випромінювання, а також поглинання ($b_{n\alpha}^m$) системи атомів чи молекул. Індокси при цих коефіцієнтах означають: верхній – номер стану незбудженої молекули, нижній – збудженої, α - напрям поляризації квантового переходу. На основі випромінювання абсолютно чорного тіла Ейнштейну вдалося встановити співвідношення між цими коефіцієнтами:

$$\frac{a_{m\alpha}^n}{b_{m\alpha}^n} = \frac{\hbar\omega_{mn}^3}{8\pi^3 c^3} \quad (7.24)$$

$$b_{m\alpha}^n = b_{n\alpha}^m \quad (7.25)$$

Оскільки ймовірність поглинання світла дорівнює $b_{n\alpha}^m \rho_{\alpha}(\omega_{mn})$, то

$$b_{n\alpha}^m = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |D_{mn}|^2 \cos^2 \theta_{mn}, \quad (7.26)$$

і

$$a_{n\alpha}^m = \frac{\omega_{mn}^2}{2\pi c^3 \hbar} |D_{mn}|^2 \cos^2 \theta_{mn}, \quad (7.27)$$

Якщо забезпечені умови ізотропного поширення світла (спонтанне випромінювання автоматично забезпечує цю умову), тоді вирази (7.26) та (7.27) необхідно проінтегрувати по всіх напрямках. В цьому разі отримаємо:

$$A_m^n = \frac{4\omega_{mn}^3}{3c^3 \hbar} |D_{mn}|^2, \quad (7.28)$$

і

$$A_m^n = \frac{\hbar \omega_{mn}^3}{\pi^2 c^2} B_m^n \quad (7.29)$$

Величина A_m^n визначає час життя молекули в збудженому стані. Якщо в момент часу t було N_m збуджених молекул, то за час dt спонтанно перейде в основний стан dN_m молекул, тобто:

$$dN_m = -A_m^n N_m dt, \quad (7.30)$$

звідки

$$N_m = N_m^0 e^{-A_m^n t} = N_m^0 e^{-t/\tau_{mn}} \quad (7.31)$$

Отже,

$$\tau_{mn} = 1/A_m^n \quad (7.32)$$

7.2. Інтенсивність і правила відбору для дипольного випромінювання. Електричне квадрупольне та магнітне дипольне випромінювання.

Як впливає з формули (7.23), квантовий перехід реалізується в тому випадку, коли електричний момент $D_{mn} \neq 0$. Якщо ж $D_{mn} = 0$, тоді світло відповідної частоти ω_{mn} не поглинається і не випромінюється, навіть в тому разі, коли рівні E_m та E_n реально існують. В такому випадку говорять про правило відбору, згідно з яким із всіх можливих комбінацій m і n тільки певні комбінації відповідають дозволеним переходам. З іншого боку, рівність $D_{mn} = 0$ не означає, що взагалі неможливо спостерігати квантовий перехід $E_m \rightarrow E_n$. Можливо, цей перехід не виявляється лише в електрично-дипольному наближенні, в той час як в інших наближеннях (магнітно-дипольному, квадрупольному тощо) чи при використанні замість світла енергії електронного удару він буде спостерігатися.

У випадку гармонічного осцилятора, енергія рівнів якого описується формулою

$$E_n = \hbar \omega_0 (n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (7.33)$$

матричні елементи $D_{mn} = e x_{mn} e^{i\omega_{mn} t}$ відмінні від нуля лише в тому випадку, коли $m = n \pm 1$. Отже, частота $\omega_{mn} = \omega_0 (m - n) = \pm \omega_0$, тобто, рівна власній частоті осцилятора. Звідси, осцилятор може поглинати чи випромінювати лише власну частоту.

Реальні осцилятори (наприклад, коливання атомів в двохатомній молекулі) насправді ангармонічні. Отже, на електронну систему діють одночасно два збурення: світлова хвиля та ангармонізм. В такому випадку вказане вище правило відбору порушується і в молекулярному спектрі виявляються фактично всі коливальні частоти.

Тепер розглянемо правило відбору для атома водню. Використовуючи явний вигляд хвильової функції $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, можна показати, що матричний елемент $D_{mn} \neq 0$ лише в тому випадку, коли $\Delta m = 0, \pm 1$ і $\Delta l = \pm 1$. Правило відбору відносно квантового числа n відсутнє.

Оскільки середня випромінювальна однією молекулою за одну секунду енергія дорівнює

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^2} |D_{mn}|^2, \quad (7.34)$$

то N_m збуджених молекул випромінить енергію:

$$I_{mn} = N_m \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^2} |D_{mn}|^2 = \frac{N_m}{\tau_{mn}} \quad (7.35)$$

Ця величина називається інтенсивністю спонтанного випромінювання. Крім інтенсивності квантового переходу існує ще й поняття сили осцилятора квантового переходу f , яка пов'язана з величиною ймовірності A_m^n :

$$f_{mn} = \frac{3\mu c^2}{2e^2 \omega_{mn}^2} A_m^n = \frac{2\mu \omega_{mn} |D_{mn}|^2}{e^2 \hbar} \quad (7.36)$$

Сила осцилятора була введена при розробці теорії дисперсії (розсіювання світла, при якому може змінюватись напрям його поширення, а в загальному випадку може змінюватись і частота). Згідно з цією теорією показник заломлення ($n = \sqrt{\epsilon}$, де ϵ - діелектрична стала) пов'язаний з поляризованістю середовища α ($n^2 = 1 + 4\pi\alpha$), яку можна виразити через коефіцієнт поляризованості β окремого атома: $\alpha = \beta N$, де N - число атомів в 1 см^3 . Коефіцієнт β визначає поляризацію (електричний момент p) молекули під дією змінного поля світлової хвилі: $p = \beta \epsilon$.

Ця теорія дозволила знайти явний вигляд залежності β від частоти світла ω :

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (7.37)$$

де ω_0 - власна частота оптичного електрона (частота квантового переходу в квантовій механіці), μ - його маса. Якщо таких осциляторів багато, тоді

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2} \quad (7.38)$$

де f_k - число осциляторів k -го типу (ціле число в класичній теорії). Проте, досліди показали, що $f_k < 1$. Цей факт змогла пояснити квантова механіка, згідно з якою β (тензорна величина) визначається за формулою:

$$\beta_{ij} = -\frac{1}{\hbar} \sum_k \left(\frac{(D_{kn})_j (D_{nk})_i}{\omega_{nk} - \omega} + \frac{(D_{nk})_j (D_{kn})_i}{\omega_{nk} + \omega} \right), \quad (7.39)$$

де $i, j = x, y, z$, а в ізотропному випадку ($\beta_{xy} = \beta_{xz} = \beta_{yz} = 0$, $\beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta$):

$$\beta = \frac{2}{\hbar} \sum_k \frac{\omega_{kn} |(D_{nk})_i|}{\omega_{nk}^2 - \omega^2} \quad (7.40)$$

Порівняння (7.38) з (7.40) дає (7.36).

Формула (7.39) виводиться через обчислення наведеної світловою хвилею поляризації (електричного моменту) молекули в основному стані: $D_{mn} = -e \int \psi_n^*(r, t) r \psi_m(r, t) dv$, де $\psi_n(r, t)$ - хвильова функція даного стану при наявності збурення - поля світлової хвилі. Якщо ж ці функції використовувати для знаходження моменту, який відповідає квантовому переходу $m \rightarrow n$, $D_{mn} = -e \int \psi_m^*(r, t) r \psi_n(r, t) dv$, то виявляється, що крім незалежного від амплітуди поля світлової хвилі E_0 члена D_{mn}^0 , який фактично визначає матричний елемент дипольного моменту квантового переходу, є ще два залежних від E_0 члени:

$$D_{mn}^{(+)} = -\frac{1}{2\hbar} \sum_k \left[\frac{(E_0 D_{kn}) D_{mk}}{\omega_{nk} - \omega} + \frac{(E_0 D_{mk}) D_{kn}}{\omega_{mk} + \omega} \right], \quad (7.41)$$

$$D_{mn}^{(-)} = -\frac{1}{2\hbar} \sum_k \left[\frac{(E_0 D_{kn}) D_{mk}}{\omega_{nk} + \omega} + \frac{(E_0 D_{mk}) D_{kn}}{\omega_{mk} - \omega} \right], \quad (7.42)$$

причому $D_{mn}^{(+)}$ і $D_{mn}^{(-)}$ відповідають розсіянню світла з частотою, рівною, відповідно, сумі та різниці частоти світлової хвилі та однієї з власних частот молекулярної

системи. Отже, ці члени відповідають комбінаційному розсіюванню світла з поглинанням ($\omega' = \omega + \omega_{mn}$) чи народженням ($\omega'' = \omega - \omega_{mn}$) збудження молекули з частотою ω_{mn} (рис.7.1). При цьому частота розсіяного світла ω' буде збільшеною, а ω'' зменшеною на величину ω_{mn} . Інтенсивність випромінювання світла з комбінованими частотами можна знайти за формулами типу (7.35):

$$I' = \frac{4N_m(\omega_{mn} + \omega)^4}{3c^3} |D_{mn}^{(+)}|^2 \quad (7.43)$$

$$I'' = \frac{4N_m(\omega_{mn} - \omega)^4}{3c^3} |D_{mn}^{(-)}|^2 \quad (7.44)$$

Частоти $\omega' > \omega$, тому їх часто називають фіолетовими або антистоксовими (за прізвиськом англійського фізика Дж.Г.Стокса, 1819-1903), а $\omega'' < \omega$, тому їх називають червоними або стоксовими компонентами комбінаційного розсіювання.

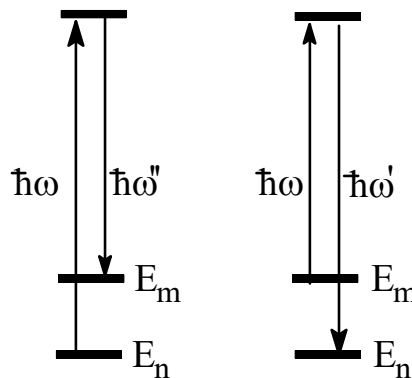


Рис.7.1. Квантові переходи при комбінаційному розсіюванні світла.

Звичайно частоти ω_{mn} відповідають коливанням в молекулі чи кристалі. Оскільки величина N_m для коливань залежить від температури:

$$N_m \sim \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{mn}}{kT}\right) - 1 \right)^{-1}, \quad (7.45)$$

то з пониженням температури величина I' повинна падати. Цей факт підтверджується експериментально.

Вище ми розглянули наближення, при якому можна вважати, що квантові переходи зумовлені лише їхніми дипольними моментами. Якщо ж виявиться, що дипольний момент переходу дорівнює нулю, тоді для пояснення часу життя збудженого стану та інтенсивності квантового переходу доведеться врахувати наступне наближення.

Точною формулою для матричного елемента D_{mn} є

$$D_{mn}(\vec{k}) = \frac{\hbar e}{\mu\omega_{mn}} \int \psi_m^* e^{i\vec{k}\vec{r}} \nabla \psi_n dv, \quad (7.46)$$

де \vec{k} - хвильовий вектор ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$). Оскільки радіус-вектор електрона \vec{r} охоплює лише дану молекулу (середній розмір a), то $ka = 2\pi a/\lambda \ll 1$. Тоді $e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i(\vec{k}\vec{r}) + \dots$. Вираз (7.46) розпадеться на ряд $D_{mn}(\vec{k}) = D_{mn}^{(1)} + D_{mn}^{(2)} + D_{mn}^{(3)} + \dots$. Перший член в правій частині – це описаний вище матричний елемент D_{mn} . Що стосується другого члена, то його записують у вигляді:

$$D_{mn}^{(2)} = \frac{-ie}{2} \left\{ \left(\vec{k} \vec{r} \right) \vec{r} \right\}_{mn} - \frac{e}{2\mu\omega_{mn}} \left[\vec{k} \vec{M} \right]_{mn} \quad (7.47)$$

де M – оператор моменту імпульсу. Перший член справа відповідає електричному квадрупольному, а другий – магнітному дипольному квантовим переходам.

Для електричного квадрупольного випромінювання правило відбору $\Delta l = 0, \pm 2$, а для магнітного дипольного – $\Delta l = 0, \Delta m = \pm 1$. Інтенсивність квадрупольного випромінювання менша в $\left(D_{mn}^{(2)} / D_{mn} \right)^2 \approx (2\pi a / \lambda)^2$ раз. Час життя молекули в збудженому стані в цьому випадку зростає в $(\lambda / 2\pi a)^2$ раз. Якщо характерною величиною часу життя збудженого стану для дипольного випромінювання є $\tau \sim 10^{-8}$ с, то для квадрупольного ($\lambda = 300$ нм, $a = 0,5$ нм) $\tau \sim 10^{-4}$ с.

Оскільки магнітний момент молекули суттєво менший електричного, то і магнітне дипольне випромінювання має дуже малу величину ймовірності квантового переходу.

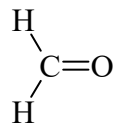
7.3. Квантове збудження електронів в молекулах.

Діаграми енергетичних станів.

Розгляд молекулярних орбіталей (МО) молекул дозволив нам виявити, що молекула, як і атом, може перебувати лише в дискретних енергетичних станах. Основна різниця між проявом в спектрах поглинання атомних і молекулярних станів полягає в тому, що дискретна енергетична структура атома виявляється у вузьких лініях, в той час як для молекул більш характерні широкі, часто наповнені внутрішньою структурою, смуги. Причиною появи цих смуг є міжатомний зв'язок в молекулі, енергія якого суттєво залежить від міжатомної відстані, а також взаємодія між електронними, коливальними та іншими системами.

З попередніх розділів ми виявили, що існують зв'язуючі та розпушуючі σ -орбіталі (відповідно σ і σ^*), зв'язуючі та розпушуючі π -МО (відповідно π і π^*), а також незв'язуючі (тобто ті, що не вносять вкладу в енергію зв'язку) n -МО. Останні можуть бути локалізовані на одному чи кількох атомах, що входять до складу молекули.

Наявність взаємодії між АО при створенні молекули приведе утворення σ - чи π -МО, а відсутність такої – n -орбіталі. Для прикладу розглянемо молекулу формальдегіду (H_2CO):



В цій плоскій молекулі АО вуглецю sp^2 -гібридизовані. Отже є одна σ_{C-O} і дві σ_{C-H} -орбіталі, яким відповідають одна σ_{C-O}^* і дві σ_{C-H}^* -орбіталі.

АО кисню sp -гібридизовані, причому одна sp -АО бере участь в утворенні σ_{C-O} -зв'язку, а друга є n -орбіталлю. Нерозглянутими залишились $2p_z$ -АО вуглецю та дві $2p$ -АО кисню. Взаємодія між $2p_z$ -АО вуглецю та $2p_z$ -АО кисню забезпечує утворення π_{C-O} і π_{C-O}^* -МО. І, нарешті, залишилася одна $2p$ -АО кисню, яка лежить в площині молекули і не бере участі в утворенні зв'язку. Отже, на атомі кисню локалізовані дві n -орбіталі: n_{sp} і n_p .

Взаємодія фотона з молекулою приводить до того, що фотон зникає, а молекула переходить в інший енергетичний стан з іншою електронною структурою. Ця зміна в теорії МО зображається як зміна розподілу електронів на тих же МО, які були в незбудженій молекулі (в основному стані). Наприклад, поглинання формальдегідом кванта світла ($\lambda = 280$ нм) приводить до утворення збудженого стану карбонільної групи, в якій один електрон залишився на n -орбіталі, а другий перейшов на розпушуючу π^* -МО (рис.7.2).

При дії світла з іншою енергією квантів крім $n \rightarrow \pi^*$ - переходів можливі інші квантові переходи: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$. Якщо енергія фотона не точно рівна енергії електронного переходу, тоді початкове збудження буде відповідати переходу системи в електронно-коливний (чи коливально-обертальний) стан молекули.

Як було зазначено в частині 7.2, для характеристики здатності електронної системи поглинати світло

часто використовують силу осцилятора, яку можна розрахувати за формулою (7.36), а також знайти зі

спектру поглинання:

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (7.48)$$

де ν - хвильове число (в cm^{-1}).

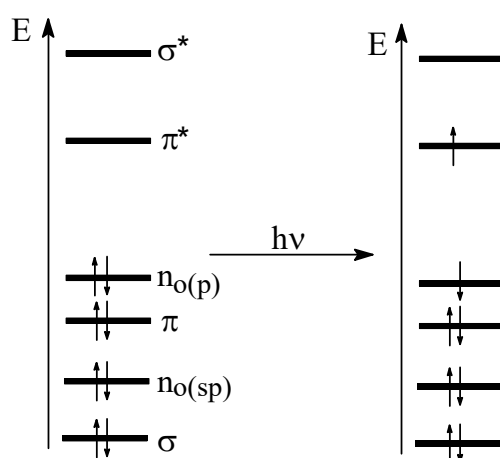


Рис.7.2. Електронне $n \rightarrow \pi^*$ -збудження молекули формальдегіду.

Звичайно σ -електрони забезпечують найбільшу енергію зв'язку. Отже, для їх збудження потрібна велика енергія, суттєво більша, ніж для збудження π -електронів ($E_{\sigma\sigma^*} > E_{\pi\pi^*}$). Оскільки кількість МО дорівнює кількості АО, з яких вони утворені, то з АО, яка не бере участі у створенні зв'язку, може бути створена лише одна n -орбіталь. Для n -орбіталей не існує відповідних розпушуючих МО.

В молекулах, що містять гетероатоми, можуть бути n -орбіталі, локалізовані на гетероатомах. Часто виявляється, що за довгохвильову смугу поглинання таких молекул відповідають саме n -електрони. Природа n -орбіталей в різних молекулах різна. Ми вже бачили два типи n -орбіталей в молекулі формальдегіду. Якщо ж взяти піридин (циклічна молекула типу бензолу, в якому один атом вуглецю замінений на атом азоту), то в ньому на атомі азоту можна виділити одну n -орбіталь sp^2 -типу¹⁶. Аналогічно утворюються і n -орбіталі в молекулах, які містять атом кисню, як гетероатом. Вище ми вже зустрічали один випадок - молекулу формальдегіду (sp -гібридизація АО кисню). Інший випадок (sp^2 -гібридизація АО кисню) – циклічна молекула фурану (C_4H_4O). 6 електронів кисню розподіляться так: 2 підуть на утворення двох σ_{CO} -зв'язків, 2 заселяють sp^2 -гібридну n -орбіталь і ще 2 – $2p_z$ -АО. Остання знаходиться в спряженні з чотирма $2p_z$ -АО атомів вуглецю, утворюючи стійку систему з шести π -електронів.

¹⁶ Розрахунки показують, що n -орбіталь піридину насправді взаємодіє з σ -МО остова, внаслідок чого відбувається часткова делокалізація електронної пари.

В основному стані молекули *n*-орбіталі заселені двома електронами. Проте, існування АО гетероатома, яка, здавалось би, не бере участі у створенні зв'язку, не є достатньою умовою для того, щоб ця АО була локалізованою *n*-орбіталлю. Іноді ця АО втягується в делокалізовану МО, внаслідок чого утворення *n*-МО виключається.

Повертаючись до формальдегіду, відзначимо, що енергії електронів, які заселяють в ній МО, в нульовому наближенні збільшуються в порядку $1s_O < 1s_C < 2s_O < \sigma_{C-H} < \sigma_{C-O} < n_O < \pi_{C-O} < n_C$, де $1s_O$, $2s_O$ і $1s_C$ – АО, локалізовані на атомах кисню і вуглецю, а решта орбіталей відносяться до всієї молекули. Основному стані молекули відповідає електронна конфігурація:

$$(1s_O)^2(1s_C)^2(2s_O)^2(\sigma_{C-H})^2(\sigma_{C-H})^2(\sigma_{C-O})^2(n_O)^2(\pi_{C-O})^2(\pi_{C-O}^*)^0(\sigma_{C-O}^*)^0(\sigma_{C-H}^*)^0$$

В наступному наближенні відбувається резонансна взаємодія між МО, в результаті чого відбувається певна делокалізація *n*-МО.

Для нас важливим буде розглянути ті МО, які формують спектр поглинання молекули в оптичному діапазоні і які описують фотохімічні процеси. Отже, не враховуючи нижні 7 рівнів, електронну конфігурацію основного стану можна записати так: $S_0 = (\pi_{C-O})^2(n_{O(p)})^2(\pi_{C-O}^*)^0(\sigma_{C-O}^*)^0$.

Збудження молекули змінить її електронну конфігурацію, як показано в таблиці 1:

Таблиця 1. Типи електронних переходів в молекулі формальдегіду.

Позначення збудженого стану	Тип переходу	Електронна конфігурація
$n\pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{C-O})^2(n_{O(p)})^1(\pi_{C-O}^*)^1(\sigma_{C-O}^*)^0$
$\pi\pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{C-O})^1(n_{O(p)})^2(\pi_{C-O}^*)^1(\sigma_{C-O}^*)^0$
$n\sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$(\pi_{C-O})^2(n_{O(p)})^1(\pi_{C-O}^*)^0(\sigma_{C-O}^*)^1$
$\pi\sigma^*$	$\pi \rightarrow \sigma^*$	$(\pi_{C-O})^1(n_{O(p)})^2(\pi_{C-O}^*)^0(\sigma_{C-O}^*)^1$

Процес збудження молекули в $n\pi^*$ -стан показаний на рис.7.2. Аналогічно можна зобразити і інші квантові переходи (процеси збудження).

Оскільки в збудженому стані електрони розпаровані, то можливо утворення як синглетного, так і триплетного станів для кожної електронної конфігурації збудженого стану. Отже, існують збуджені стани $^1n\pi^*$, $^3n\pi^*$, $^1\pi\pi^*$, $^3\pi\pi^*$, $^1n\sigma^*$, $^3n\sigma^*$, $^1\pi\sigma^*$, $^3\pi\sigma^*$. При цьому основний стан буде синглетним, оскільки відповідні МО повністю зайняті. Кожному із збуджених станів відповідає певна енергія системи, характерний час життя і електронний розподіл. Властивості збудженої молекули суттєво змінилися, тому можна навіть говорити, що ми маємо іншу молекулу. Природно очікувати, що в збудженому стані реакційна здатність молекули кардинально зміниться внаслідок великого запасу енергії і появи частково звільнених МО.

Іноді діаграму електронних рівнів зображують так, як це показано на рис.7.3.

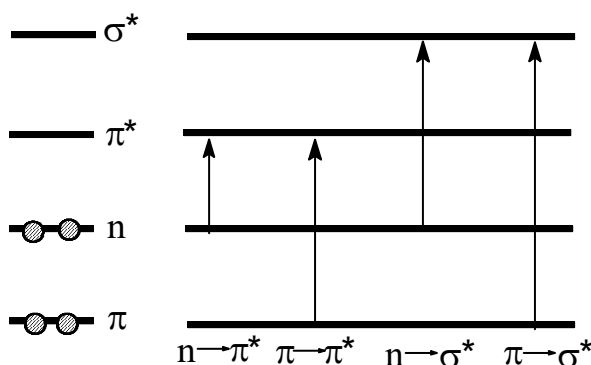


Рис.7.3. Зображення квантових переходів між одноелектронними орбіталями.

Проте, необхідно відзначити, що таке зображення є дуже грубим наближенням до істини. Не звертаючи уваги на термінологічні неточності (кажуть про енергію МО замість енергії електрона, локалізованого на даній МО), підхід, зображений на рис.7.3, не враховує зміну енергії електрона, який залишився на МО після переходу його напарника на вищу МО.

Наприклад, ми знаємо, що енергія зв'язку електрона в атомі водню дорівнює 13,599 еВ. Якщо ж на цю АО помістити ще один електрон (H^-), виділиться енергія $E_d=0,754$ еВ. Отже, сумарна енергія зв'язку двох електронів з ядром складає 14,353 еВ. А оскільки обидва електрони займають одну й ту ж АО, то вони однаково взаємодіють з атомним ядром, тобто, по 7,176 еВ. Отже, видалення одного електрона з повністю зайнятої АО водню спричинює зміщення енергетичного рівня електрона на величину $\Delta E = 13,599 - 7,176 = 6,423$ еВ. Зрозуміло, що для інших орбіталей і інших атомів чи молекул це зміщення буде іншим.

Таким чином, положення енергетичного рівня, що відповідає даній МО, повинно суттєво залежати від його заселення. Тому після $n \rightarrow \pi^*$ -переходу енергетичний рівень другого електрона суттєво понизиться. Далі, на n -орбіталі з'явиться позитивний заряд (оскільки на ній зменшилось число електронів), який буде поляризувати π -систему, включаючи електрон на π^* -МО.

Наступний недолік схеми (рис.7.3) полягає в тому, що вона не допомагає розумінню фізики безвипромінювальних процесів, оскільки розглядаються лише чисто електронні переходи, тоді як в дійсності вони електронно-коливальні (а в газовій фазі електронно-коливально-обертальні).

І останнє, з рис.7.3 не впливає відмінність між енергіями збудження синглетного і триплетного станів.

Всі названі недоліки спробували врахувати, зображуючи схему енергетичних рівнів, як це показано на рис. 7.4. В цій схемі рівень S_0 відповідає загальній енергії молекули в основному стані, S_1 – в $^1n\pi^*$ -стані і т.д. Енергетична відстань від основного до збуджених станів розраховується між нижніми (нульовими) коливальними рівнями цих станів. Коливальні стани над кожним рівнем не зображені, але про їх існування необхідно пам'ятати. Енергія основного стану вибирається за початок відліку. Абсциса ніякого фізичного змісту не несе і існує лише для зручності, оскільки це дає змогу зліва зобразити синглетні рівні, а справа триплетні.

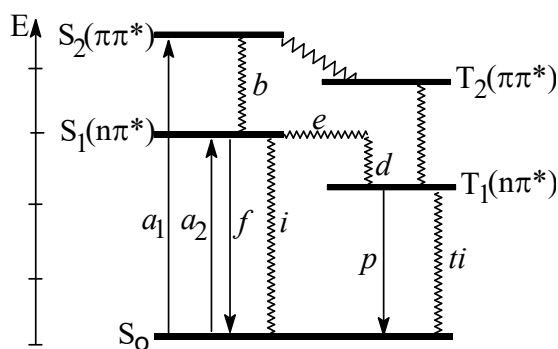


Рис.7.4. Схема енергетичних рівнів для молекул з гетероатомами.

На рис.7.4 нижніми синглетними та триплетними рівнями збудженої молекули є рівні $n\pi^*$ -станів. В реальних системах можливі різні варіанти, наприклад, нижнім синглетним може бути $^1n\pi^*$, а триплетним - $^3\pi\pi^*$ -стан тощо.

Електронні переходи, при яких світло поглинається чи випромінюється, на рис.7.4 зображені суцільними лініями, а безвипромінювальні переходи – хвилястими.

7.4. Релаксація електронного збудження молекули.

Тепер розглянемо шляхи релаксації електронного збудження. Наприклад, молекула при поглинанні світла перейшла в S_2 -стан. Звідси безвипромінювальним шляхом збудження релаксує в S_1 або T_2 -стани. В S_1 -стані електрон живе значно довше, ніж в S_2 -стані. З цього стану можливий випромінювальний квантовий перехід (f від fluorescence) і безвипромінювальні: i – в основний стан, e – до системи триплетних рівнів. Заселення T_1 -стану можливе через S_1 та T_2 -стани. Оскільки мультиплетність T_2 і T_1 -станів однакова і T_1 -стан є нижнім в групі триплетних станів, іноді вдається спостерігати флуоресценцію $T_2 \rightarrow T_1$. І, нарешті, збудження з T_1 -стану релаксує випромінювальним (p від phosphorescence) і безвипромінювальним (t_i) каналами.

Безвипромінювальний перехід здійснюється без зміни енергії між збудженим електронним станом і високоенергетичним коливальним станом нижчого рівня. В конденсованій фазі коливальна енергія швидко втрачається внаслідок передачі теплової енергії сусіднім молекулам. Безвипромінювальний перехід між станами однакової мультиплетності називається внутрішньою конверсією (internal conversion), а між станами різної мультиплетності – міжсистемною конверсією (міжсистемним переходом - intersystem crossing).

Враховуючи той факт, що повну хвильову функцію можна наближено записати як добуток орбітальної (φ), спінової (s) та коливальної (χ) функцій (наближення Борна-Опенгеймера), для дипольного моменту квантового переходу зі стану m в стан n можна записати:

$$\vec{D}_{mn} = e \int \varphi_m \chi_m s_m \vec{r} \varphi_n \chi_n s_n d\tau, \quad (7.49)$$

причому оператор дипольного моменту діє лише на орбітальну хвильову функцію. Тому формулу (7.49) можна переписати:

$$\vec{D}_{mn} = e \int \varphi_m \vec{r} \varphi_n dv \int \chi_m \chi_n d\tau_v \int s_m s_n d\tau_s, \quad (7.50)$$

Перший інтеграл в (7.50) нам вже знайомий і відповідає чисто електронному переходу. Другий інтеграл залежить від перекривання власних коливальних функцій молекул, а третій – від орієнтації спінів електронів послідовно в станах m і n . Ці інтеграли можна розглядати, виходячи з симетрії молекули.

Якщо підінтегральна функція антисиметрична, то величина інтегралу завжди дорівнює нулю. Цей факт покладений в основу методу пошуку дозволених квантових переходів. Отже, до симетрії хвильових функцій ставиться вимога, щоб для дозволених квантових переходів добуток $\varphi_m r \varphi_n$ був симетричним.

Проте, знання симетрії функцій ще не дозволяє врахувати інтенсивності квантового переходу. В цьому випадку потрібно знати просторові властивості хвильових функцій, ступінь їх перекривання. Якщо просторове перекривання функцій відсутнє, то незважаючи на симетричність підінтегрального виразу, величина дипольного моменту переходу буде рівною нулеві. Отже, такий перехід *просторово заборонений*.

Виходячи з цих міркувань, легко зрозуміти, що інтенсивність $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів значно вища, ніж $n \rightarrow \pi^*$, оскільки π - і π^* -МО суттєво перекриваються, а n -орбіталь витягнута в іншому напрямку. Більш того, n - і π -МО локалізовані так, що одна

знаходиться у вузловій площині іншої (в площині, де хвильова функція має нульове значення).

Третій інтеграл в (7.50) визначається правилом відбору щодо спіну: $\Delta s=0$. Якщо спіни спаровані, то $\int s_1 s_2 d\tau_s = 1$. Розпаровування їх під час квантового переходу приводить до рівності інтегралу нулеві. Отже, синглет-триплетні переходи заборонені за спіном. Той факт, що все ж таки фосфоресценція і слабке $S_0 \rightarrow T_1$ -поглинання спостерігаються, пояснюється додатковим змішуванням синглетних і триплетних станів за рахунок збурення – спін-орбітальної взаємодії, тобто, за рахунок взаємодії між орбітальним і спіновим магнітними моментами електронів.

Оператор спін-орбітальної взаємодії

$$H_{SO} \sim \zeta [LS] \quad (7.51)$$

де ζ - параметр, залежний від потенціального поля ядер.

Цей зв'язок приводить до змішування хвильових функцій, так що для триплетного стану вона матиме вигляд:

$$\psi_T^{SO} = \psi_T^0 + \lambda \psi_S^0 \quad (7.52)$$

де

$$\lambda = \frac{\left| \int \psi_S^0 \hat{H}_{SO} \psi_T^0 d\tau \right|}{E_T - E_S} \quad (7.53)$$

Фактично необхідно розраховувати величину λ для всіх синглетних МО, а потім визначати, яка з них дає основний вклад в замішування. Величина λ буде визначати величину

$$D_{S_0 \rightarrow T_1} = \int \psi_S^0 e\vec{r} \psi_T^{SO} dv = \lambda D_{S_0 \rightarrow S} \quad (7.54)$$

Тут важливою умовою прояву $S_0 \rightarrow T_1$ -переходу є нерівність $D_{S_0 \rightarrow S} \neq 0$, тобто, замішування триплетного стану повинно відбуватись з таким синглетним станом, в який немає заборони за симетрією чи перекриванням.

Величина λ буде тим більшою, чим менша різниця $E_S - E_T$ між енергіями станів, МО яких замішуються. Крім того, $\lambda \sim \zeta$, отже визначається полем ядер, або ж ймовірністю знаходження МО поблизу атомних ядер. Особливо сильним буде ефект, коли присутні ядра з великим зарядом (ефекти важких ядер).

Для атомів величину ζ знаходять з тонкої структури їх спектрів (табл.7.1), а для молекул припускають, що ця величина є сумою величин для атомів, які входять до складу молекули.

Таблиця 7.1. Величини ζ (см⁻¹) для атомів.

Атом	ζ	Ат ом	ζ	Ат ом	ζ
C	28	F	282	I	5060
O	152	Cl	587	Sn	2097
N	70	Br	2460	Pb	7294

7.5. Вплив електронно-коливальної взаємодії на ймовірність квантових переходів.

Розрахунок впливу коливальної функції на величину матричного елемента дипольного моменту (7.50) буде можливим після розгляду певних деталей. Ми знаємо хвильові функції коливального стану гармонічного осцилятора, яким в нульовому наближенні можна апроксимувати потенціальну криву між атомами. Реальна

потенціальна крива відрізняється від потенціальної кривої гармонічного осцилятора тим, що при збільшенні міжатомної відстані величина енергії зростає повільніше, досягаючи своєї межі при $r \rightarrow \infty$. Різниця енергій для $r=r_0$ (рівноважна відстань) і $r \rightarrow \infty$ відповідає енергії зв'язку (дисоціації). При зменшенні відстані $r < r_0$ крива потенціальної енергії зростає швидше, ніж для гармонічного осцилятора. Отже, реальна потенціальна крива відповідає ангармонічному осцилятору. Її часто апроксимують функцією:

$$U(\rho) = D(e^{-2a\rho} - 2e^{-a\rho}) = D\left[(1 - e^{-a\rho})^2 - 1\right] \quad (7.55)$$

де $a = \text{const}$, $\rho = \frac{r - r_0}{r_0}$. Видно, що при $\rho = 0$ $r = r_0$, $U = -D$, D – енергія зв'язку (дисоціації).

Функція (7.55) називається кривою Морса¹⁷. Якщо, розкладаючи функцію (7.55) в ряд $\{U(\rho) = D(-1 + a^2\rho^2 - a^3\rho^3 + \dots)\}$, обмежитися квадратичним членом, то ми матимемо випадок гармонічного осцилятора, кубічним – ангармонічного.

Хвильове рівняння, яке описує гармонічний осцилятор, має вигляд:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega_0^2}{2} x^2 \right) \varphi = 0 \quad (7.56)$$

Розв'язком цього рівняння є:

$$E_n = \hbar\omega_0(n + 1/2) \quad (7.57)$$

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_n(\xi), \quad (7.58)$$

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{\xi} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \quad (7.59)$$

де $\xi = \frac{x}{x_0}$, $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega_0}$, $H_n(\xi)$ – поліном Ерміта, $n = 0, 1, 2, \dots$ – квантові числа.

Використовуючи загальні вирази (7.58) та (7.59), легко знайти:

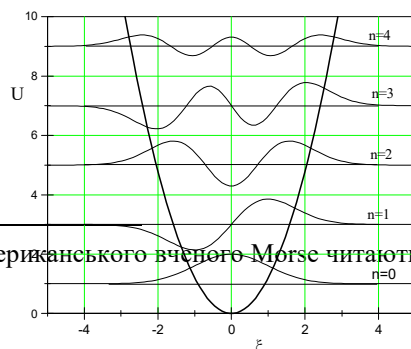
$$\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2x_0^2}, \quad (7.60)$$

$$\varphi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2x_0 \sqrt{\pi}}} \frac{2x}{x_0} e^{-x^2/2x_0^2}, \quad (7.61)$$

$$\varphi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{8x_0 \sqrt{\pi}}} \left(\frac{4x^2}{x_0^2} - 2 \right) e^{-x^2/2x_0^2} \quad (7.62)$$

$$\varphi_3(x) = \frac{1}{\sqrt{3x_0 \sqrt{\pi}}} \left(\frac{2x^3}{x_0^3} - \frac{3x}{x_0} \right) e^{-x^2/2x_0^2} \quad (7.63)$$

і т.д.



¹⁷ Часто прізвище американського вченого Морсе читають з німецькою вимовою – Морзе.

Рис.7.5. Енергетичні рівні та хвильові функції гармонічного осцилятора.

Отже, у випадку гармонічного осцилятора енергетичні рівні розташовані еквідистантно ($\Delta E = \hbar\omega_0$).

У випадку ангармонічного осцилятора, яким є реальна потенціальна яма, зі збільшенням коливального квантового числа відстань між дозволеними рівнями енергії зменшується:

$$E_n = \hbar\omega_0(n+1/2) - \hbar\kappa\omega_0(n+1/2)^2, \quad (7.64)$$

$$\Delta E_n = \hbar\omega_0 - 2(n+1)\kappa\hbar\omega_0 \quad (7.65)$$

де $\kappa = \frac{\hbar\omega_0}{4D} \ll 1$ – постійна ангармонічності.

Для знаходження правила відбору для гармонічного осцилятора вирахуємо величину матричного елемента x_{mn} :

$$x_{mn} = x_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_m(\xi) \xi H_n(\xi) d\xi = x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1,m} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1,m} \right) \quad (7.66)$$

З останньої формули випливає, що матричний елемент x_{mn} , а за ним і дипольний момент квантового переходу відмінний від нуля лише при $\Delta n = \pm 1$, що і є виразом для правила відбору.

У випадку ангармонічного осцилятора діють відразу два збурення: світлова хвиля та ангармонізм. Тому це правило порушується і спостерігаються квантові переходи при довільних величинах Δn . Проте, зі збільшенням величини Δn інтенсивність квантового переходу швидко зменшується.

При розгляді квантових переходів між електронно-коливальними рівнями враховують принцип Франка-Кондона {Д.Франк – німецький фізик (1882-1964), Е.Кондон – американський фізик (1902-1980)}. Основою принципу є те, що електронні переходи здійснюються швидко ($\sim 10^{-15}$ с), а рух ядер відносно повільний ($\sim 10^{-12}$ с), тобто, за час електронного переходу конфігурація ядер не зміниться. Тому найбільш ймовірними переходами між електронно-коливальними рівнями будуть ті, під час яких міжатомна відстань і момент кількості руху залишаються незмінними. Звідси випливає, що швидке перетворення електронної енергії в коливальну загальмоване.

Отже, використовуючи принцип Франка-Кондона, необхідно зобразити криві потенціальної енергії (криві Морса) для двох станів, між якими здійснюється квантовий перехід. Рівноважні відстані для цих двох станів можуть суттєво відрізнятись. Оскільки в наших задачах, як правило, верхньому рівню відповідає більш розпушуюча МО, то для неї слід чекати збільшеної рівноважної відстані. В основному стані система переважно перебуває на нульовому коливальному рівні, який описується хвильовою функцією (7.60) з максимумом ймовірності при $r = r_0$.

Розглянемо три варіанти розміщення потенціальної кривої збудженого стану двохатомної молекули (рис.7.6). Потім зробимо висновки і узагальнимо їх для багатоатомних молекул.

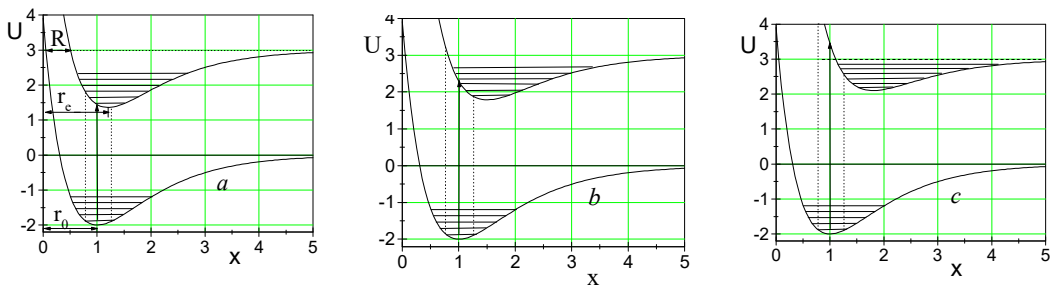


Рис.7.6. Потенціальні криві основного та збудженого станів молекули: *a* – для випадку з однаковими рівноважними між'ядерними відстанями для основного (r_0) і збудженого (r_e) станів ($r_0 \approx r_e$), *b* – для випадку $r_e > r_0 > R$, *c* – для випадку $r_e > R > r_0$, де R – відстань, для якої $U_e(R) = U_e(\infty)$.

З рис.7.6 видно, що квантові переходи можливі лише в межах, відзначених вертикальними (вимога принципу Франка-Кондона) пунктирними лініями, тобто в межах, які займає основна частина функції (7.60). Отже, поглинання буде можливим лише на коливальні рівні, які попадають в обмежену пунктирними лініями область потенціальної кривої збудженого стану. Як впливає з рис.7.6, у випадку *a* такі переходи можливі в коливальні стани з $v = 0, 1$ без зміни швидкості руху ядер. Оскільки в основному стані молекула знаходиться переважно на коливальному рівні $v = 0$, а після квантового переходу вона може виявитись в збудженому стані з коливальним квантовим числом 0, 1 чи 2, то кажуть, що здійснюються квантові переходи типу 0-0, 0-1, 0-2 тощо. Квантові переходи найбільш ймовірно відбуваються в точки, які відповідають потенціальній кривій збудженого стану, оскільки в цих точках кінетична енергія близька до нуля (точка повороту при коливальному русі). В той же час переходи на вищі коливальні рівні можливі, оскільки хвильова функція має ненульову амплітуду за межами перетину коливального рівня з потенціальною кривою. Крім того, швидкості руху атомів і їх координати в основному і збудженому станах можуть дещо відрізнятись в межах співвідношення невизначеностей.

Оскільки ймовірність знаходження молекули в стані з міжатомною відстанню r визначається функцією (7.60) з максимумом при $r = r_0$, то максимальною буде інтенсивність 0-0-переходу і відповідної смуги в спектрі поглинання. Інтенсивності інших смуг будуть закономірно знижуватися зі збільшенням коливального квантового числа збудженого стану.

Тепер розглянемо випадок, зображений на рис.7.6-*b*. З рисунка випливає, що в цьому випадку найбільшу інтенсивність (при $r = r_0$) має перехід на коливальний рівень з квантовим числом $v = 3$. Оскільки в цьому випадку $r_e > r_0$, то молекула почне коливатися між крайніми точками коливального рівня. При зменшенні чи збільшенні коливального квантового числа збудженого стану інтенсивність квантового переходу буде зменшуватися. Час життя в коливальному стані невеликий: за час $\tau \sim 10^{-12}$ с молекула релаксує до стану з $v = 0$. Цей факт спричинює збільшення ширини коливальних смуг в спектрі поглинання системи молекул. Структура спектра поглинання буде розмиватися, проте ще залишиться помітною.

У випадку, зображеному на рис.7.6-*c*, енергія збудженого стану вища за $U(\infty)$. Отже, якщо відразу ж після збудження молекули починається коливальний рух, то молекула розірветься на атоми. І лише у випадку, коли передача надлишкової енергії навколишньому середовищу достатньо велика, щоб відбулася релаксація перш, ніж атоми розійдуться, дисоціації молекули не буде. Можна легко собі уявити таку передачу надлишкової енергії в конденсованому стані, де обидва атоми молекули можуть одночасно вдаритися об сусідні атоми чи молекули і повернутися назад, віддавши надлишкову енергію. В газовій же фазі такий процес можливий лише при достатньо високому тиску газу. В спектрі поглинання буде спостерігатися суцільна смуга, з довгохвильового боку якої можливі прояви квантових переходів на коливальні стани, нижчі рівня дисоціації молекули.

Можна вирішувати і зворотню задачу: визначати відносні положення потенціальних кривих, знаючи розподіл інтенсивностей в спектрі поглинання.

Після збудження молекули відбувається швидка релаксація в нульовий коливальний стан ($v = 0$). Тепер можна застосувати принцип Франка-Кондона до

випромінювання. Він гласить, що після випромінювання молекула виявиться в основному електронному стані з між'ядерною відстанню $r_e > r_0$. Отже, на відміну від збудження, після якого молекула виявилась стиснутою, після випромінювання вона буде розтягнутою. У першому випадку (рис.7.6-а) найбільшу інтенсивність буде мати 0-0-перехід, який відповідає максимальній частоті випромінювання, резонансній частоті 0-0-поглинання. Переходи 0-1, 0-2 тощо будуть мати енергію, зменшену на величину збудження коливальних квантів в молекулі. Отже, спектр випромінювання буде симетричним (відносно 0-0-переходу) до спектру поглинання.

Варто відзначити, що відмінність у формі потенціальних кривих основного і збудженого станів приведе до відмінності в частотах коливань в цих станах. Ця відмінність порушує повну симетричність спектрів поглинання і випромінювання. Проте, на якісному рівні вона зберігається.

В другому випадку (рис.7.6-б) найбільш ймовірним буде випромінювальний перехід до стану, який характеризується приблизно тим же коливальним квантовим числом, що й збуджений стан при поглинанні світла. Співвідношення між інтенсивностями коливальних смуг флуоресценції буде таким же, як і в поглинанні, а спектри поглинання та флуоресценції знову виявляться симетричними відносно 0-0-переходу, хоч сам 0-0-перехід може бути відсутнім.

Познайомившись з процесами, що відбуваються при поглинанні і випромінюванні світла, формулу (7.50) (для $\Delta S=0$ $\int s_m s_n d\tau_s = 1$) перепишемо у вигляді:

$$\bar{D}_{mn} = e \int \varphi_m \vec{r} \varphi_n dv \int \chi_m^v \chi_n^{v'} d\tau_v, \quad (7.67)$$

тобто, матричний елемент D_{mn} дорівнює добутку матричного елемента дипольного моменту чистого електронного переходу на інтеграл перекривання коливальних хвильових функцій m -го та n -го електронних станів.

Виходячи з формул (7.22), (7.35) та (7.67) для інтенсивності випромінювання I_f і поглинання I_a можна записати:

$$I_f = N_m \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^2} |D_{mn}|^2 \left| \int \chi_m^v \chi_n^{v'} d\tau_v \right|^2 \quad (7.68)$$

$$I_a = N_n \frac{4\pi^2 \omega_{mn}}{3\hbar c} |D_{mn}|^2 \left| \int \chi_m^v \chi_n^{v'} d\tau_v \right|^2 \quad (7.69)$$

Вклад $\int \chi_m^v \chi_n^{v'} d\tau_v$ можна оцінити з точки зору квантової механіки. У випадку, зображеному на рис.7.6-а, найбільший вклад буде при $v = v' = 0$. Зі збільшенням v в збудженому стані інтеграл перекривання буде зменшуватись, оскільки χ_m^v - знакозмінна функція, а $\chi_m^{v'}$ - знакопостійна ($v' = 0$). Якщо потенціальні криві основного і збудженого станів взаємно зсунуті (рис. 7.6-б), тоді максимум інтегралу перекривання відповідатиме випадку, коли положенням максимуму функції χ_m^v (в точці повороту) відповідає положенню максимуму функції $\chi_m^{v'}$ ($v' = 0$). Але такий зсув зменшить інтеграл перекривання для 0-0-переходу.

Оскільки ймовірність спонтанного випромінювання виявилась залежною від інтегралу перекривання коливальних хвильових функцій, то від нього (обернено пропорціонально) буде залежати і середній час життя збудженого стану.

7.6. Задачі на повторення.

1. Яка молекула (чи атом) в кожній з наведених груп характеризується більшою ймовірністю інтерконверсії:

а) F, Cl, Br, J;

б) бензол ($E_{S1} = 48050 \text{ cm}^{-1}$, $E_{T1} = 29470 \text{ cm}^{-1}$),

бензохінон ($E_{S1} = 20035 \text{ cm}^{-1}$, $E_{T1} = 18510 \text{ cm}^{-1}$),

піридин ($E_{S1} = 34430 \text{ cm}^{-1}$, $E_{T1} = 29577 \text{ cm}^{-1}$);

в) нафталін, 2-Cl-нафталін, 2-I-нафталін, 1-I-нафталін.

Розділ 8. ПРИРОДА ЕЛЕКТРОННО-ЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ.

8.1. Спектри оптичного поглинання молекули

Ми вже звертали увагу на те, що при електронному збудженні молекули в будь-який стан протікають швидкі процеси релаксації електронного збудження в S_1 - стан. Внаслідок цього ймовірність протікання фотохімічних процесів з вищих збуджених станів низька і треба очікувати, що вони будуть протікати з S_1 - стану. Тому нам потрібні дані щодо цього стану можна отримати зі спектрів поглинання.

Спектри поглинання відображають залежність коефіцієнта поглинання чи пропорційних йому величин (коефіцієнта екстинкції ε , оптичної густини $D = kd = Nde$, де d - товщина зразка, N – концентрація даної сполуки в зразку) від енергії кванта світла. При цьому енергія кванта світла може бути записана в будь-якій прийнятій шкалі (див. табл. 1.1). Можна замість шкали енергії вибрати шкалу довжин хвиль (в нанометрах) величина коефіцієнта поглинання кванта світла відповідає інтенсивності квантових переходів із нульового коливання основного стану в збуджений електронно-коливальний стан. Оскільки, як правило, має практичне значення фотохімічна дія світла в видимій і ближній ультрафіолетовій області спектру, то нас будуть цікавити спектри поглинання в області від 10000 см^{-1} до 50000 см^{-1} (в довжинах хвиль від 1000 нм до 200 нм).

Молекулярні орбіталі, між якими відбувається квантовий перехід, можуть бути локалізовані на певній частині молекули чи делокалізовані на всій молекулі. В будь-якому випадку для позначень групи атомів, відповідальних за квантовий перехід, використовують термін **хромофор**.

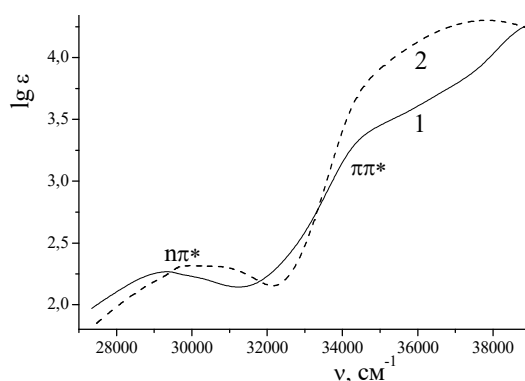
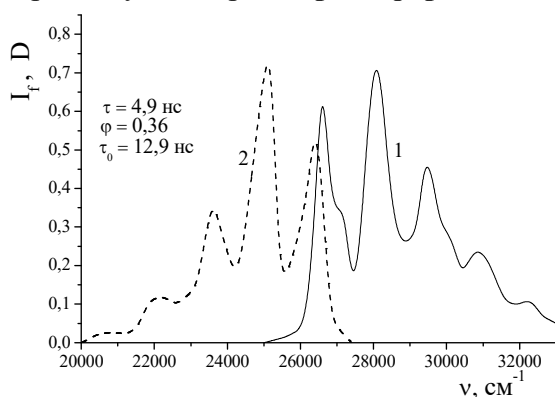


Рис.8.1. Спектр поглинання (1) та флуоресценції (2) розчину антрацену в діоксані при 298 К.

Рис.8.2. Спектр поглинання бензофенону в етанолі (1) і циклогексані (2) при 298 К.

Для лінійних поліаренів (бензол, нафталін, антрацен, тетрацен тощо) хромофором є вся молекула (рис. 8.1). З іншого боку, в молекулі бензофенону можна виділити $n \rightarrow \pi^*$ - смугу поглинання, за яку відповідальна лише карбонільна група поглинання, а також смугу $\pi \rightarrow \pi^*$ - поглинання, зумовлену всією молекулою (рис.8.2).

Для ідентифікації $n \rightarrow \pi^*$ - і $\pi \rightarrow \pi^*$ - поглинання існує ряд критеріїв (таблиця 8.1).

Зрозуміло, що положення та інтенсивність смуг $S_0 \rightarrow S_1$ - поглинання будуть суттєво залежати від електронегативності елементів, що входять до хромофорної групи, оскільки від цього залежить структура і протяжність МО, а також полярність зв'язків в основному та збудженому стані (табл. 8.2).

Розрахунки показують, що при кімнатній температурі і нижче основним заселеним електронно-коливальним станом є стан з $v = 0$ як для основного так і

збудженого електронного станів. Наприклад, при $T=300$ К і енергії коливального кванта $\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$ співвідношенні концентрацій молекул в станах $\nu = 1$ і $\nu = 0$ дорівнює $N_1/N_0 = \exp(-E_0/kT)=0,016$, а при $\nu = 100 \text{ см}^{-1}$, $N_1/N_0 = 0,66$.

Таблиця 8.1. Характеристики $n \rightarrow \pi^*$ - і $\pi \rightarrow \pi^*$ - поглинання.

Характеристика	$n \rightarrow \pi^*$ - поглинання	$\pi \rightarrow \pi^*$ - поглинання
Величина ϵ_{max}	$< 10^2$	$> 10^3$
Структура смуги поглинання	В неполярних розчинниках є чітка коливальна структура, в полярних - смуга розширена, структура нечітка. Частота коливань характерна для зв'язку з атомом, на якому локалізована n-орбіталь.	Структура чітка в більшості розчинників. Частота коливань характерна для зв'язку C=C.
Час згасання флуоресценції τ_f і її квантовий вихід ϕ_f .	$> 10^{-6}$ с $< 10^{-2}$	$< 10^{-7}$ с $> 10^{-2}$
Час згасання фосфоресценції τ_p і її квантовий вихід ϕ_p .	$< 10^{-2}$ $> 0,05$	$> 10^{-2}$ $< 0,05$
Напрямок дипольного моменту $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу	Перпендикулярно до площини молекули.	В площині молекули.
Поведінка смуги поглинання зі збільшенням полярності розчинника чи при введенні електронодонорних замісників.	Смуги зсуваються в область більших енергій (гіпсохромно).	Смуги зсуваються в область менших енергій (батохромно).

Отже, коливальні стани, які виявляються в структурі смуг поглинання ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$), можна вважати практично не заселеними. В той же час рівень заселення низькоенергетичних коливальних станів ($< 100 \text{ см}^{-1}$) високий, що суттєво впливає на ширину структури електронно-коливальної смуги і на величину зміщення між максимумами смуг в спектрах поглинання і випромінювання. Зменшити ширину структурного елемента електронно-коливальної смуги можна шляхом пониження температури. Як правило, це дозволяє спостерігати коливальну структуру смуги поглинання (рис. 8.2).

Таблиця 8.2. Характерні енергії $S_0 \rightarrow S_1$ - переходів для хромофорних груп.

Хромофорна група	$E(S_0 \rightarrow S_1)$, eV	ϵ_{max}
C=C	6,90	10000
C=C-C=C	5,64	20000
Бензол	4,77	200
C=O	4,43	20
C=C-C=O	3,87	100
N=O	2,06	10
N=N	3,54	100
Бензофенон	3,31	65

Оскільки між ймовірностями квантових переходів поглинання і випромінювання існує пропорційна залежність, то із спектру поглинання можна вирахувати час життя збудженого стану відносно процесу випромінювання (τ_0 обернено пропорційне

ймовірності або константі швидкості випромінювального процесу; експериментально знайдений час згасання флуоресценції визначається як величина обернена до суми ймовірностей всіх процесів релаксації збудженого стану):

$$\tau_0 = \frac{3,5 \cdot 10^8}{\bar{\nu}_m^2 \int \varepsilon \cdot d\bar{\nu}} \quad (8.1)$$

де спектр поглинання записаний як залежність коефіцієнта екстинкції від енергії кванта світла вираженого в см^{-1} , $\bar{\nu}_m$ - положення максимуму смуги поглинання.

Наприклад, для молекули бензофенону, де $\bar{\nu}_m = 27000 \text{ см}^{-1}$, $\varepsilon_m = 65$ і напівширина смуги поглинання $\approx 1000 \text{ см}^{-1}$, для часу життя $S_1(n\pi^*)$ - стану отримуємо $\tau_0 \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ с}$.

Із формули (8.1) випливає, що забороненість квантового переходу, зменшуючи коефіцієнт екстинкції, збільшує час життя збудженого стану. Формула (8.1) наближена, оскільки при її виведенні не враховувалися коливальні функції, проте вона дає якісно вірні оцінки (табл.8.3).

Час життя триплетного стану як правило великий, оскільки перехід характеризує дуже низький коефіцієнт екстинкції. Це дуже важливо для фотохімічних реакцій, які мають можливість ефективно протікати в триплетному стані внаслідок великої тривалості його життя.

Таблиця 8.3. Випромінювальний час життя молекул з S_1 - стану.

Сполука	$\tau_{\text{теор}} \cdot 10^9, \text{ с}$	$\tau_{\text{експ}} \cdot 10^9, \text{ с}$
Антрацен	13,5	16,7
Перилен	5,1	5,6
Флуоресцеїн	4,7	5,0
Родамін В	6,0	6,0

Величина коефіцієнта екстинкції $S_0 \rightarrow T_1$ - переходу визначається спіно-орбітальною взаємодією, яка замішує триплетний стан з синглетними. Оскільки ця взаємодія зростає, коли електрон знаходиться біля важкого атома, то існує як ефект внутрішньомолекулярного важкого атома, так і міжмолекулярного впливу важкого атома. Ефект внутрішньомолекулярного важкого атома можна продемонструвати на прикладі $S_0 \rightarrow T_1$ - поглинання антрацену та 9,10-дибромантрацену (рис.8.3), звідки видно, що вплив атомів брому виявляється в суттєвому збільшенні коефіцієнта екстинкції.

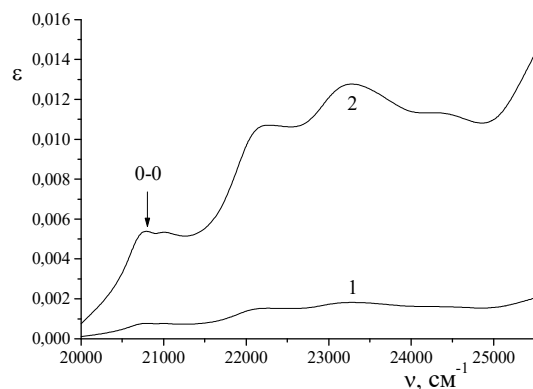
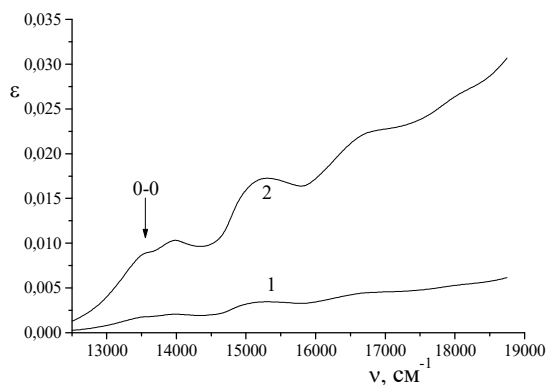


Рис.8.3. Спектр $S_0 \rightarrow T_1$ - поглинання антрацену (1) та 9,10-дибромантрацену (2) в CS_2 при 20°C .

Рис.8.4. Спектр $S_0 \rightarrow T_1$ - поглинання 1-Cl-нафталіну в етанолі (1) та йодистому етилі (2).

Для демонстрації ефекту міжмолекулярного впливу важкого атома можна навести спектри $S_0 \rightarrow T_1$ - поглинання 1-Cl-нафталіну в етанолі (C_2H_5OH) та йодистому етилі (C_2H_5I) (рис.8.4). З цього рисунка видно, що міжмолекулярний вплив важкого атома настільки великий, що розчин набуває інтенсивного жовтого забарвлення.

Для ідентифікації спектру $S_0 \rightarrow T_1$ - поглинання та впливу на нього важкого атома необхідно переконатися, що:

а) спектр поглинання дзеркально симетричний спектру фосфоресценції, а точка їх симетрії лежить поблизу 0-0 – переходу;

б) є ефект важкого атома на інтенсивність $S_0 \rightarrow T_1$ - переходу і немає такого ефекту для $S_0 \rightarrow S_1$ - переходу;

в) нова смуга поглинання не належить неконтрольованим домішкам.

Синглет-триплетне поглинання може збільшуватися за рахунок взаємодії з парамагнітними молекулами, зокрема з молекулярним киснем, який в основному стані парамагнітний (триплетний).

8.2. Спектри випромінювання молекул

Зі спектрів випромінювання можна безпосередньо отримувати інформацію про енергію, природу і час життя S_1 - чи T_1 - стану, а також про найбільш ймовірний напрям фотохімічних процесів.

В загальному випадку в спектрі випромінювання молекул спостерігають дві області: короткохвильову (флуоресценцію) і довгохвильову (фосфоресценцію), які суттєво відрізняються за часом згасання випромінювання. До 1943 року не було розуміння причин того, що властивості двох смуг випромінювання кардинально відрізняються. В 1943 році Теренін висунув гіпотезу про триплетну природу фосфоресценції, яка пізніше знайшла підтвердження в теоретичному і експериментальному плані і знайдено $T_1 \rightarrow T_n$ ($n > 1$) - поглинання, існування ефектів важкого атома, парамагнетизм T_1 - стану.

Дослідження спектрів випромінювання при різних енергіях збуджуючого кванта світла дозволило встановити ряд емпіричних правил:

1. При збудженні молекули в вищій електронний і коливальний стани збудження швидко безвипромінювально релаксує на найнижчий рівень T_1 або S_1 -станів. Ця швидкість настільки велика, що молекула здатна випромінювати лише з нульового коливального рівня S_1 чи T_1 – стану (правило Каші). Звідси випливає, що квантовий вихід люмінесценції не залежить від енергії кванта збудження. З цього правила є виняток, коли молекула здатна виявляти флуоресценцію $S_2 \rightarrow S_0$ чи $T_2 \rightarrow T_1$. Як правило, здатність молекули виявляти $S_2 \rightarrow S_0$ - флуоресценцію зумовлена великою відстанню між S_2 і S_1 - станами і дуже низьким коефіцієнтом екстинкції $S_0 \rightarrow S_1(v)$ - переходу, де $S_1(v)$ - електронно-коливальний стан, ізоенергетичні $S_2(v=0)$ - стану. Цій умові задовольняють азулен, деякі поліметинові барвники тощо (див. Розділ 8.4).

2. Ймовірність випромінювальних і безвипромінювальних процесів для $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу в 10^3 - 10^6 раз менша відповідних процесів для $S_1 \rightarrow S_0$ -переходу. Її можна збільшувати завдяки ефекту важкого атома чи впливу парамагнітних частинок.

3. Безвипромінювальні переходи супроводжують випромінювання і зумовлюють зниження квантового виходу люмінесценції (флуоресценції чи фосфоресценції) і зменшення часу згасання люмінесценції. В той час як швидкості випромінювальних переходів залежать лише від величини моменту переходу, швидкість безвипромінювальних переходів зростає при зменшенні енергії $S_0 \rightarrow S_1$ чи $S_0 \rightarrow T_1$ - переходів.

Іноді безвипромінювальні процеси можуть конкурувати з випромінювальними. Особливо це стосується рідких розчинів при кімнатній температурі. Є ряд органічних сполук, здатних виявляти флуоресценцію в рідких розчинах, проте в цих умовах фосфоресценцію можна зареєструвати лише в рідкісних випадках, хоча в твердих розчинах при 300 К багато сполук здатні до інтенсивної фосфоресценції. Дослідження показують, що ефективність заселення T_1 - стану в рідких розчинах молекул така ж, як і в твердих, проте висока швидкість безвипромінювальних переходів стає на перешкоді фосфоресценції. Вважається, що важливим каналом дезактивації триплетного стану є взаємодія збудженої молекули з домішками.

Час життя збудженого стану і квантовий вихід фосфоресценції чи флуоресценції ми описували в розділі I, де ми бачили, що випромінювальний час життя визначається як $\tau_0=1/k_f$, в той час як реальний час згасання флуоресценції $\tau=1/(k_f+k_i+k_{isc}+k_{pr})$. Враховуючи, що квантовий вихід флуоресценції $\Phi_f=k_f/(k_f+k_i+k_{isc}+k_{pr})$ отримаємо:

$$\tau = \Phi_f \tau_0 \quad (8.2)$$

Для часів згасання фосфоресценції теж можна записати аналогічну залежність:

$$\tau_i = \Phi_{T_1 \rightarrow S_0} \tau_i^0, \quad (8.3)$$

де $\Phi_{T_1 \rightarrow S_0} = k_p/(k_{it}+k_p)$ - квантовий вихід фосфоресценції лише в системі $T_1 \rightarrow S_0$. Величина $\Phi_{T_1 \rightarrow S_0}$ відрізняється від квантового виходу фосфоресценції Φ_p , який є добутком квантових виходів інтерконверсії $S_1 \rightarrow T_1$ і фосфоресценції $T_1 \rightarrow S_0$.

Ми вже говорили, що флуоресценція чи фосфоресценція здійснюється з нульового коливального стану S_1 чи T_1 -рівня на коливальні рівні основного стану. В зв'язку з цим максимальною частотою в спектрі флуоресценції є частота 0-0- переходу. Цей перехід звичайно перебивається з 0-0- переходом в спектрі поглинання. Якщо зобразити спектри поглинання і флуоресценції таким чином, щоб в максимумах 0-0- переходів була однакова інтенсивність, тоді спектр флуоресценції буде дзеркально симетричним спектру $S_0 \rightarrow S_1$ - поглинання відносно точки перетину цих спектрів (рис.8.1). Невелике зміщення максимумів 0-0- смуг відносно точки перетину викликане участю низькоенергетичних коливань в формуванні спектрів. При відсутності низькоенергетичних коливань (чи іншого каналу втрати енергії) смуги 0-0- переходів в спектрах поглинання і флуоресценції повинні співпадати. Якщо частоти коливань в основному та збудженому станах відрізняються (за рахунок зміни порядку зв'язку при збудженні), тоді ефект дзеркальної симетрії буде виконуватися лише на якісному рівні.

Іноді в спектрі люмінесценції можна виділити як область флуоресценції, так і фосфоресценції. У випадку, коли S_1 - стан має $n\pi^*$ - природу, тоді ймовірніше виявиться лише спектр фосфоресценції. Причиною цього є мале $S_1 \rightarrow T_1$ - розщеплення (мале перебивання n і π -МО), що спричинює великий рівень спін-орбітальної взаємодії і, як наслідок, великі швидкості інтерконверсії.

Спін-орбітальна взаємодія впливає на три процеси:

- а) інтерконверсію ($S_1 \rightarrow T_1$),
- б) фосфоресценцію ($T_1 \rightarrow S_0$),

в) безвипромінювальну релаксацію триплетного збудження молекули ($T_1 \rightarrow S_0$). У відповідності з пунктом а) при збудженні молекули в будь-який електронно-коливальний стан це збудження швидко релаксує в T_1 - стан (k_{isc} збільшується), збільшуючи його заселення. Квантовий вихід флуоресценції при цьому зменшується, а фосфоресценції збільшується. В той же час спін-орбітальна взаємодія не впливає на силу осцилятора в спектрі $S_0 \rightarrow S_1$ - поглинання. Не зміниться і ймовірність випромінювального $S_1 \rightarrow S_0$ - переходу.

Для демонстрації впливу спіно-орбітальної взаємодії на $T_1 \rightarrow S_0$ - переходи в табл. 8.4 наведені дані щодо часу згасання фосфоресценції заміщених нафталіну в різних розчинниках. Видно, що збільшення спіно-орбітальної взаємодії як за рахунок ефекту внутрішнього так і зовнішнього важкого атома призводить до зменшення часу згасання (збільшення ймовірності випромінювання) фосфоресценції, збільшення квантового виходу фосфоресценції. Отже, зі збільшенням спіно-орбітальної взаємодії збільшуються константи k_{isc} і k_p . Невелике зменшення сумарного квантового виходу люмінесценції свідчить, що і ймовірність безвипромінювального $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу при цьому зростає, хоч і не так суттєво. В табл. 8.5 подані розраховані (в припущенні $k_i \ll k_f$) на основі експериментальних даних (табл.8.4) константи (рис 1.1), що характеризують фосфоресценцію нафталіну. З табл. 8.5 видно, що вплив атома йоду проявився в збільшенні швидкості інтерконверсії (k_{isc}) в 40 раз, випромінювального ($k_p = 1/\tau_p^0$) $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу в 107 разів і безвипромінювального (k_{ii}) $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу в 24 рази. Оскільки величина k_p більш чутлива до ефекту важкого атома, ніж k_{ii} , то квантовий вихід $T_1 \rightarrow S_0$ - переходу в нафталіні збільшився зі збільшенням спіно-орбітальної взаємодії.

Таблиця 8.4. Час згасання фосфоресценції галоген-заміщених нафталіну та квантові виходи флуоресценції і фосфоресценції нафталіну в різних розчинниках при 77 К.

Сполука	τ_p, c			
	Ефір+ізопентан+етанол	Пропіл хлористий	Пропіл бромистий	Пропіл йодистий
Нафталін	2,5	0,52	0,14	0,076
1-F-нафталін	1,4	0,17	0,10	0,029
1-Cl-нафталін	0,23	0,075	0,06	0,023
1-Br-нафталін	0,014	0,0073	0,007	0,006
1-I-нафталін	0,0023	0,001	0,001	0,001
Квантовий вихід флуоресценції нафталіну Φ_f	0,55	0,44	0,13	0,03
Квантовий вихід фосфоресценції нафталіну, Φ_p	0,05	0,08	0,24	0,35

Таблиця 8.5. Розраховані величини констант, які характеризують фосфоресценцію нафталіну в різних розчинниках при 77 К.

Константа	Розчинник			
	Ефір+ізопентан+етанол	Пропіл хлористий	Пропіл бромистий	Пропіл йодистий
k_{isc}/k_f	0,80	1,27	6,69	32
Φ_{isc}	0,45	0,56	0,87	0,97
$\Phi_{T_1 \rightarrow S_0}$	0,111	0,143	0,276	0,361
τ_p^0, c	22,5	3,64	0,507	0,21
k_{ii}, c^{-1}	0,35	1,65	5,16	8,43

Для уникнення можливого впливу хімічної реакції на процес фосфоресценції при вивченні ефекту зовнішнього важкого атома були досліджені триплетні стани бензолу в заморожених (4.2К) інертних газах. Виявилося, що зі збільшенням маси інертного атома (аргон, криптон, ксенон) час згасання флуоресценції бензолу дорівнює відповідно 16,0, 1,0 і 0,07 (для дейтерованого бензолу C₆D₆: 26,0, 1,0 і 0,07 с).

Крім ефекту важкого атома на величину спін-орбітальної взаємодії впливає природа МО, які беруть участь в електронному переході. Зокрема, як згадувалось вище, у випадку $n\pi^*$ - збудженого стану S₁ → T₁- розщеплення мале (мала величина інтегралу перекривання), що зумовлює збільшення рівня замішування хвильових функцій і, як наслідок, швидкість інтерконверсії суттєво зростає в порівнянні з $\pi\pi^*$ - збудженими станами. Проте, величина $\Delta E_{S_1-T_1}$ в бензофеноні лише в 5 раз менша, ніж в бензолі (6 ккал/моль і 30 ккал/моль, відповідно). Крім того, важливо, що локалізована на атомі кисню n -орбіталь sp - гібридна, що забезпечує кращий доступ електрона до атомного ядра, ніж p -орбіталь. Свій вклад вносить і заміна вуглецю на кисень (ефект важкого атома). Це додатково збільшує величину спін-орбітальної взаємодії, результатом чого є підвищення на 1-4 порядки швидкостей k_{isc} , k_p і k_{ti} . Наприклад, для бензофенону $\tau_p^o \approx 10^{-2}$ с, в той час як для бензолу $\tau_p^o = 28$ с. Велика швидкість інтерконверсії в бензофеноні повністю подавляє його флуоресценцію.

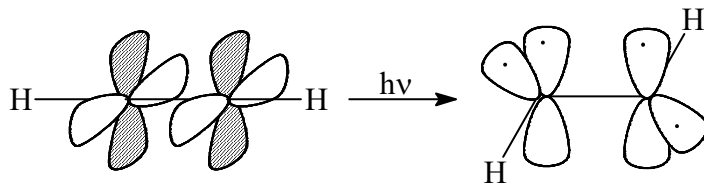
Цьому сприяє і великий час згасання флуоресценції (розрахований на підставі даних про силу осцилятора) внаслідок заборони за симетрією і просторовим перекриванням.

Відомі цікаві випадки, коли нижнім збудженим станом, однієї і тієї ж молекули, наприклад, хіноліну (C₉NH₇ - аналог нафталіну, в якого атом вуглецю в першому положенні замінений на атом азоту), буде $^1n\pi^*$ чи $^1\pi\pi^*$ - стан в залежності від природи розчинника. Нагадаємо, що причиною цього є підвищення енергії $^1n\pi^*$ - стану і пониження $^1\pi\pi^*$ - стану з підвищенням полярності розчинника. В спиртових розчинах нижнім буде $^1\pi\pi^*$ - стан і квантові виходи флуоресценції та фосфоресценції відносяться як 1:2. У вуглеводних же розчинниках енергія $^1n\pi^*$ - стану стає меншою, в результаті чого $\phi_p/\phi_f > 10^2$.

8.3. Властивості збуджених станів молекули.

Тут ми зупинимось лише на властивості збудженої молекули змінювати свою геометричну конфігурацію та реакційну здатність. В той час як властивості основного стану можна досліджувати стандартними фізичними (спектри поглинання, фотоефект, рентгеноструктурний аналіз тощо) чи хімічними методами, властивості збуджених станів досліджують, аналізуючи випромінювання та фотохімічні властивості, а також із застосуванням квантовохімічних методів.

Для прикладу розглянемо збудження молекули ацетилену, який в основному стані є лінійною молекулою. Нижнім збудженим станом цієї молекули є $\pi\pi^*$ -стан. Оскільки π^* -МО розпушуюча, це спричинює зміну геометричної структури молекули. Аналіз теоретичних і експериментальних (флуоресценція) даних свідчить, що в збудженому стані відбувається $sp \rightarrow sp^2$ -перегібридизація АО вуглецю, що забезпечує пониження енергії. Молекула стає плоскою з кутами, рівними 120°, причому атоми водню відхиляються від C-C- осі в різні боки (транс-конфігурація);



Отже, в збудженому стані молекула ацетилену скоріше нагадає бірадикал з дуже слабкою взаємодією між неспарованими електронами.

Розглядаючи аналогічно молекулу формальдегіду ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), для якої в основному стані АО вуглецю sp^2 -гібридні, виявимо, що $n \rightarrow \pi^*$ - збудження (довгохвильова смуга поглинання) приводить до $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перегібридизації. Останнє спричинить суттєве зменшення ефекту розпушування зв'язку π^* -електроном і значне пониження енергії системи.

Раніше ми бачили, що виникнення (чи зміна) дипольного моменту молекули при збудженні легко встановлюється на підставі залежності положення смуг поглинання і випромінювання в розчинах в залежності від полярності розчинника. Наприклад, в тому ж формальдегіді для основного стану $\mu_0 = 2,3 \text{ D}$, а для збудженого $\mu_e = 1,5 \text{ D}$. Отже, в основному стані електронна густина суттєво зміщена на атом кисню. Це зміщення нейтралізується $n \rightarrow \pi^*$ -переходом.

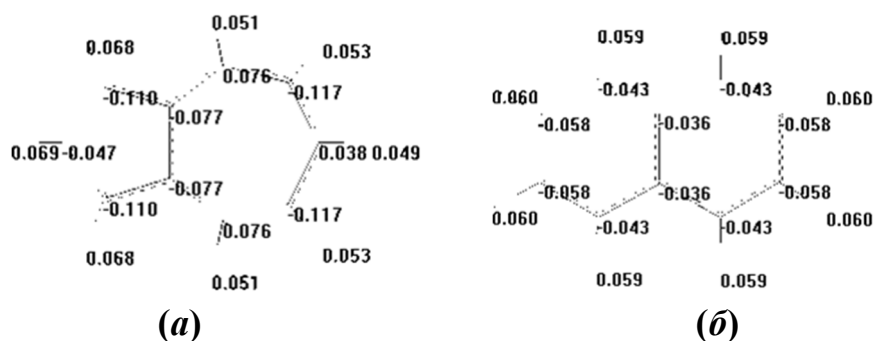
В тому разі, коли молекула виявляє кислотні властивості, тобто, існує рівноважний динамічний процес $\text{A-H} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$, можна підібрати кислотність розчинника таким чином, щоб в спектрі поглинання були присутніми смуги, що відносяться як до A-H , так і до A^- . Збудження молекули приводить до зміни кислотних властивостей і співвідношення концентрацій $(\text{A-H})^*$ і $(\text{A}^-)^*$ буде зміненим, а отже, зміниться і співвідношення інтенсивностей флуоресценції (з врахуванням величин квантового виходу флуоресценції).

Якщо геометрична структура молекули при збудженні не суттєво змінюється (звичайне явище для великих, багатоатомних молекул з делокалізованими зв'язками), тоді їх реакційна здатність (кислотно-основна рівновага) змінюється несуттєво. Проте, якщо в молекулі природа (чи довжина) хоча б одного зв'язку змінюється суттєво, тоді ситуація кардинально змінюється. Наприклад, в розглянутих вище молекулах ацетилену і формальдегіду збудження приводить до значного підвищення реакційної здатності.

Практика показує, що реакційна здатність молекули більша в триплетному стані, ніж в S_1 -стані. Вважається, що основною причиною цього є довгий час життя молекули в T_1 -стані. Проте, не можна відкидати і той факт, що в триплетному стані рух електронів скорельований (вони з великою ймовірністю весь час дуже віддалені один від одного), в той час як в синглетному стані такої абсолютної кореляції немає. Така бірадикальна структура триплетного стану може спричинити підвищення реакційної здатності молекули.

8.4. Аномальна флуоресценція азулену та поліметинових барвників.

Молекула азулену ізомерна до молекули нафталіну (C_{10}H_8). Суттєвою відмінністю між цими молекулами є те, що симетрія азулену (C_{2v}) нижча, ніж нафталіну (V_h). Проте, π -електронна система молекули азулену прагне до розподілу з підвищеною симетрією (енергетично вигідна конфігурація), внаслідок чого відбувається часткове зміщення електронної густини від семичленного до п'ятичленного кільця:



В результаті такого зміщення на п'ятичленному кільці (а) локалізується заряд $q = -0,213e$, а на інших п'яти елементах СН семичленного кільця - $q = -0,213e$, в результаті чого в основному стані молекули азулену з'являється дипольний момент $d = 1,5 D$. Розглядаючи аналогічно молекулу нафталіну (б), ми бачимо, що розподіл зарядів на атомах підкоряється симетрії молекули, внаслідок чого дипольний момент нафталіну в основному стані дорівнює нулю.

Подібність π -електронних систем нафталіну і азулену приводить до близькості УФ спектрів поглинання цих молекул (табл.1, рис.8.5, 8.6). Відмінність же в симетриях цих систем спричинює появу в спектрі поглинання азулену додаткової широкої структурної смуги поглинання з малою величиною сили осцилятора в червоній області спектру (рис.8.7). Наявність такої смуги приводить до появи інтенсивного синього забарвлення азулену.

Таблиця 8.6. Квантові переходи в молекулах нафталіну та азулену (f – сила осцилятора квантового переходу), які формують спектр поглинання. Нижні 5 π -МО ($\pi_1 \div \pi_5$) зайняті електронами, а верхні 5 π -МО ($\pi_6 \div \pi_{10}$) вільні.

Нафталін			Азулен		
Тип переходу	Віднесення	λ , нм (f)	Тип переходу	Віднесення	λ , нм (f)
$S_0 \rightarrow T_1$	$\pi_5 \rightarrow \pi_6, \pi_4 \rightarrow \pi_7$	789 (0)	$S_0 \rightarrow T_1$	$\pi_5 \rightarrow \pi_7$	1600 (0)
$S_0 \rightarrow T_2$	$\pi_5 \rightarrow \pi_8, \pi_3 \rightarrow \pi_6$	568 (0)	$S_0 \rightarrow T_2$	$\pi_5 \rightarrow \pi_6$	1028 (0)
$S_0 \rightarrow T_3$	$\pi_5 \rightarrow \pi_7, \pi_4 \rightarrow \pi_6$	486 (0)	$S_0 \rightarrow T_3$	$\pi_5 \rightarrow \pi_7, \pi_4 \rightarrow \pi_6$	715 (0)
$S_0 \rightarrow T_4$	$\pi_5 \rightarrow \pi_6, \pi_4 \rightarrow \pi_7$	456 (0)	$S_0 \rightarrow T_4$	$\pi_4 \rightarrow \pi_7$	535 (0)
$S_0 \rightarrow S_1$	$\pi_5 \rightarrow \pi_6, \pi_4 \rightarrow \pi_7$	382 (0,0126)	$S_0 \rightarrow S_1$	$\pi_5 \rightarrow \pi_6$	821 (0,006)
$S_0 \rightarrow S_2$	$\pi_5 \rightarrow \pi_7, \pi_4 \rightarrow \pi_6$	380 (0,0041)	$S_0 \rightarrow S_2$	$\pi_5 \rightarrow \pi_7, \pi_4 \rightarrow \pi_6$	535 (0,014)
$S_0 \rightarrow S_3$	$\pi_5 \rightarrow \pi_8, \pi_3 \rightarrow \pi_6$	290 (0,0014)	$S_0 \rightarrow S_3$	$\pi_4 \rightarrow \pi_7$	355 (0,092)
$S_0 \rightarrow S_4$	$\pi_5 \rightarrow \pi_7, \pi_4 \rightarrow \pi_6$	247 (1,4291)	$S_0 \rightarrow S_4$	$\pi_5 \rightarrow \pi_7, \pi_4 \rightarrow \pi_6,$ $\pi_3 \rightarrow \pi_7$	290 (0,823)
$S_0 \rightarrow S_5$	$\pi_5 \rightarrow \pi_6, \pi_4 \rightarrow \pi_7$	235 (0,5988)	$S_0 \rightarrow S_5$	$\pi_5 \rightarrow \pi_{10}$	257 (0,526)
			$S_0 \rightarrow S_6$	$\pi_3 \rightarrow \pi_7, \pi_2 \rightarrow \pi_6$	247 (0,561)

В табл.8.6 зазначено, що квантовий перехід відбувається між результуючими станами, які утворюються внаслідок конфігураційної взаємодії двох чистих станів. Наприклад, $S_0 \rightarrow S_3$ - перехід в молекулі нафталіну зумовлений конфігураційною взаємодією двох квантовий переходів: $\pi_5 \rightarrow \pi_8$ та $\pi_3 \rightarrow \pi_6$.

Азулен – одна з небагатьох типів молекул, для якої не працює загальне правило: флуоресценція молекули відповідає $S_1 \rightarrow S_0$ - квантовому переходу. Насправді для цієї сполуки $S_1 \rightarrow S_0$ - флуоресценцію знайти дуже важко, оскільки швидкість внутрішньої конверсії суттєво (можливо, на 4 порядки) перевищує швидкість випромінювального процесу. Така ситуація не є дивною з огляду на те, що геометрія молекули при збудженні в S_1 - стан значно змінюється внаслідок зміни дипольного моменту молекули.

Були спроби знайти $S_1 \rightarrow S_0$ - флуоресценцію і навіть були повідомлення, що вона знайдена, причому величина квантового виходу не перевищувала 10^{-4} .

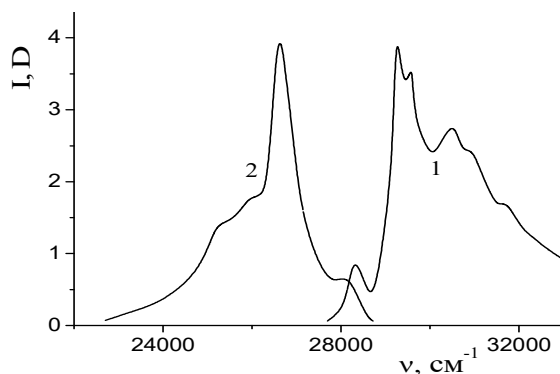


Рис. 8.5. Спектр поглинання (1) та флуоресценції (2) розчину азулену в циклогексані.

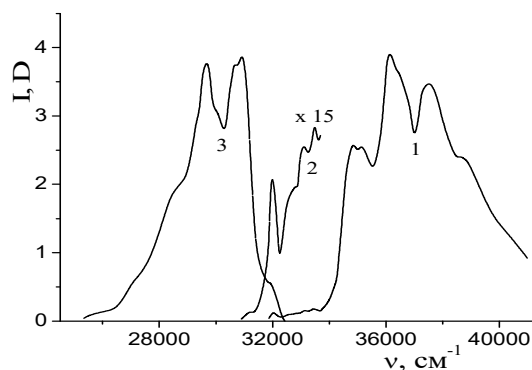


Рис. 8.6 Спектр поглинання (1, 2) та флуоресценції (3) розчину нафталіну в циклогексані.

В той же час умови для внутрішньої конверсії зі стану S_3 (табл. 1) в стани S_2 та S_1 виявились несприятливими (дуже велика відстань, малі зміщення між рівноважними станами).¹⁸ Цей факт спричинив можливість випромінювального квантового виходу зі стану S_3 в стан S_0 (рис.8.5). В цьому молекула азулену виявилась подібною до молекули нафталіну, яка дає флуоресценцію в тій же спектральній області (рис.8.6).

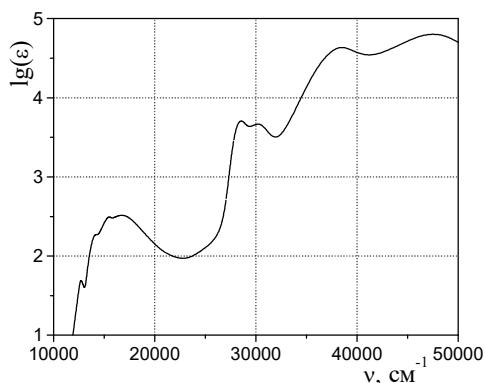
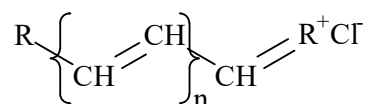


Рис. 8.7. Спектр поглинання (в логарифмічному масштабі) розчину азулену в циклогексані.

Квантовий вихід флуоресценції азулену можна підвищити шляхом повного дейтерування молекули. Оскільки дейтерій в 2 рази важчий водню, то частота С-Н-коливальних при заміні Н на D знизиться в $\sqrt{2}$ рази. Отже, ізоенергетичним до нульового коливального стану S_3 дейтерованого азулену буде коливальний стан S_0 , для якого номер коливання в $\sqrt{2}$ раз більший. А це викличе значне зменшення ймовірності безвипромінювальних переходів, і, як наслідок, збільшення квантового виходу $S_3 \rightarrow S_0$ -флуоресценції.

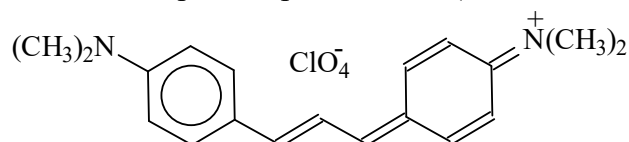
Довгий час вважали, що азулен – єдина сполука з аномальною флуоресценцією. Проте, синтез нових барвників для створення лазерів та їх дослідження показали, що азулен в цьому плані далеко не унікальний. Одним з таких нових класів барвників є поліметинові барвники:

¹⁸ В літературі не згадують про енергетичний стан S_2 , вказаний в табл.1. Стан же S_3 називають станом S_2 . Тому говорять про $S_2 \rightarrow S_0$ - флуоресценцію. Ми ж будемо відносити цю флуоресценцію до $S_3 \rightarrow S_0$ -переходу.



Характерною ознакою поліметинових барвників є наявність непарної кількості метинових груп (-CH=). На кінцях поліметинового ланцюга розміщені ядра (однакові чи різні), які визначають властивості барвника. Якщо ядра однакові, такі барвники називаються симетричними. Якщо циклічні ядра містять атоми іншої природи, їх називають гетероциклами. Якщо до складу гетероциклів входить атом азоту, барвник називають ціаніновим. Крім атома азоту гетероцикли можуть містити атоми кисню (оксазоли), сірки (тіазоли), селену (селеназоли) тощо. В залежності від природи замісників R розрізняють ціанінові (обидва замісники однакові), геміціанінові (один замісник має електродонорні, а другий – електроакцепторні властивості), карбоціанінові барвники тощо. Як правило, в спектрі поглинання цих барвників є довгохвильова інтенсивна смуга, положення якої суттєво залежить від кількості метинових груп в поліметиновому ланцюгу.

Для прикладу розглянемо барвник триметил-ді-(4-диметиламінофеніл)¹⁹



В спектрі поглинання цієї сполуки є довгохвильова інтенсивна смуга з $\lambda_{\text{макс}} = 665$ нм з коливальним повторенням при 640 нм, а також ряд слабких смуг з максимумами в області 440 нм, 400 нм, 300 нм (рис. 8.8).

Дослідження флуоресценції показало, що крім смуги в області 700 нм є смуга короткохвильової флуоресценції з максимумом при 490 нм (рис. 8.8). Дослідження спектра збудження цієї флуоресценції показало, що він відповідає спектру поглинання в області $\lambda < 450$ нм. З рис. 8.8 випливає, що цей спектр відповідає $S_2 \rightarrow S_0$ -переходу. Важливою особливістю спектра поглинання барвника є практична відсутність вкладу електронно-коливального $S_0 \rightarrow S_1(v)$ – переходу в поглинання в області $S_0 \rightarrow S_2$ -переходу, що спричинює значне зниження внутрішньої конверсії $S_2 \rightarrow S_1$ і появу $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценції.

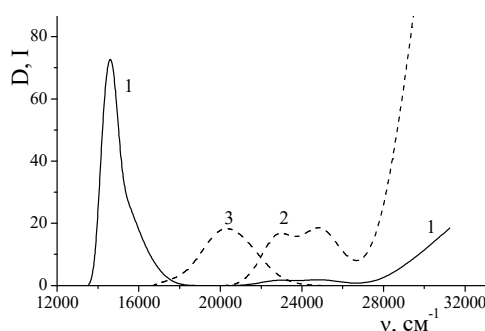


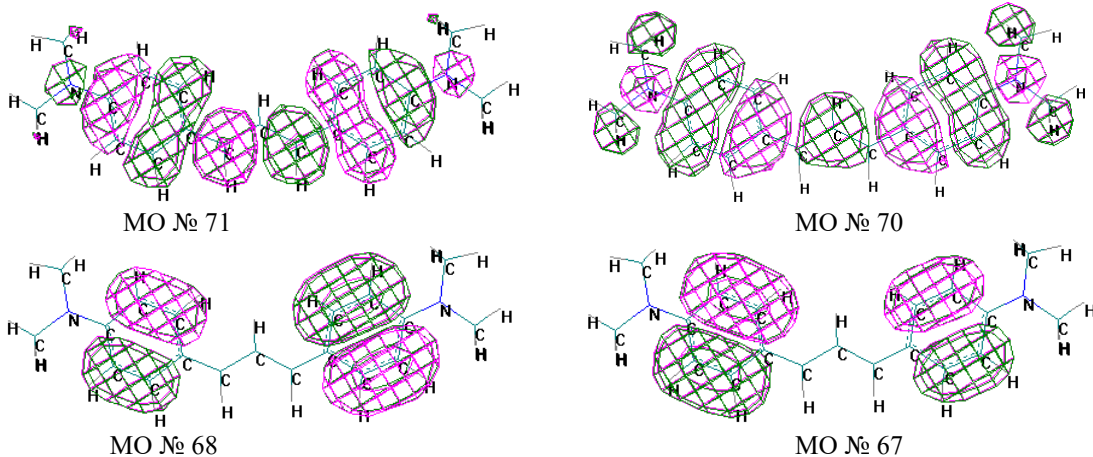
Рис. 8.8. Спектр поглинання триметил-ді-(4-диметиламінофенілу) (1), той же спектр зі збільшеною оптичною густиною в 10 разів (2), спектр $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценції (3).

Квантово-хімічні розрахунки молекули барвника показали, що в формуванні хімічних зв'язків беруть участь 140 s- і p- атомних орбіталей, які створюють 140 МО. З

¹⁹ Е.А.Тихонов, О.В. Пржонская, М.Т.Шпак. Поглощение и флуоресценция при переходах из высоковозбужденных электронных состояний полиметиновых красителей.// Квантовая электроника. 1987, вып.10, с. 92-108.

них повністю заповненими виявляються 70 МО. При цьому ВЗМО має № 70, а НВМО – № 71.

Довгохвильова смуга поглинання ($S_0 \rightarrow S_1$) формується квантовим переходом між ВЗМО та НВМО. Друга ж смуга поглинання з максимумом при 440 нм ($S_0 \rightarrow S_2$) – це відразу два квантові переходи між π -МО №№ 67 і 71 та №№ 68 і 71. Слабке перекривання МО в другому випадку зумовлює малу величину коефіцієнта екстинкції.



Слабке перекривання між π -МО №№ 67 і 70 та №№ 68 і 70, а також відсутність помітного $S_0 \rightarrow S_1(v)$ – поглинання в області $S_0 \rightarrow S_2$ - переходу зумовлює виникнення $S_2 \rightarrow S_0$ - флуоресценції.

Експериментальні дослідження показали, що квантовий вихід $S_2 \rightarrow S_0$ - флуоресценції рідко перевищує 1%. Отже, навіть при слабкому перекриванні спектрів $S_0 \rightarrow S_1(v)$ та $S_0 \rightarrow S_2$ - поглинання внутрішня конверсія ($S_2 \rightarrow S_1$) протікає з великою швидкістю ($\sim 10^{10} \text{ c}^{-1}$).

8.5. Безвипромінювальні переходи.

Основним каналом релаксації енергії збудження з високозбуджених (S_2 , S_3 тощо) станів є внутрішня конверсія в S_1 - стан. Константи швидкості таких процесів лежать в межах $10^{11} \div 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Порівняно з цими процесами процеси внутрішньої ($S_1 \rightarrow S_0$) та інтерконверсії ($T_1 \rightarrow S_0$) є відносно повільними процесами. Однією з причин швидкої внутрішньої конверсії є велика щільність високозбуджених станів, потенціальні поверхні яких часто перетинаються. Причиною малої швидкості інтерконверсії $T_1 \rightarrow S_0$ та внутрішньої конверсії $S_1 \rightarrow S_0$ є велика різниця енергій між відповідними станами.

З іншого боку, інтерконверсія $S_1 \rightarrow T_1$ відбувається між станами з близькими енергіями. Якби не було заборони за спіном, то швидкість інтерконверсії була б близькою до $10^{11} \div 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Спінова заборона знижує швидкість процесу в $10^2 \div 10^6$ раз. В результаті для константи k_{isc} маємо величину в межах $10^5 \div 10^{11} \text{ c}^{-1}$. Отже, інтерконверсія $S_1 \rightarrow T_1$ може конкурувати з флуоресценцією $S_1 \rightarrow S_0$.

Ймовірність конверсії p можна знайти, якщо відомий оператор збурення \hat{p} , який спричинює конверсію:

$$p = \left| \int \psi_{S_1} \hat{p} \psi_{S_0} dv \right|^2 \quad (8.4)$$

Використовуючи наближення Борна-Опенгеймера, маємо $\psi_{S_i} = \chi_{S_i} \varphi_{S_i}$, де χ і φ - хвильові функції коливального та електронного станів, і

$$p = \left| \int \varphi_{S_1} \hat{p} \varphi_{S_0} dv \int \chi_{S_1} \chi_{S_0} dV_v \right|^2, \quad (8.5)$$

тобто, величина p буде визначатися інтегралом перекривання коливальних функцій.

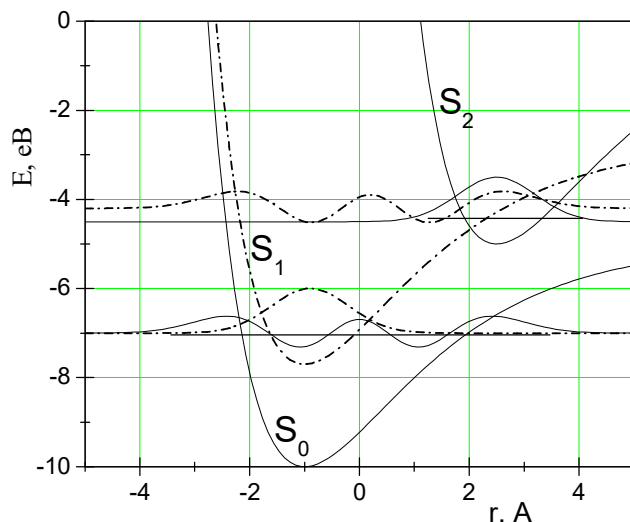


Рис.8.9. Потенціальні поверхні S_0 , S_1 і S_2 – станів з відповідними коливальними функціями.

Розглядаючи рис.8.9, легко помітити, що величина $\int \chi_{S_1} \chi_{S_0} dV_v$ близька до нуля, оскільки в межах коливальної функції $\chi_{S_1}(v=0)$ функція $\chi_{S_0}(v)$ кілька разів змінює знак. В той же час для випадку суттєвого зміщення рівноважних станів, як показано для кривих S_1 і S_2 , інтеграл перекривання хвильові функції коливальних станів $S_1(v)$ (пунктирна крива) і $S_2(v)$ буде мати значну величину, що й забезпечить велику швидкість конверсії.

Для наявності суттєвого зміщення рівноважних відстаней різних електронних станів молекули необхідно, щоб вона не мала жорсткої (незмінної) структури.

Якщо при збудженні молекули жорсткість зберігається в достатній мірі, то безвипромінювальні переходи будуть неефективними. Жорсткість структури зменшується внаслідок того, що молекулярні орбіталі збуджених станів обов'язково розпушують певні зв'язки, що приводить до збільшення відповідної міжатомної відстані. В тих випадках, коли хвильова функція основного стану розпушує певний зв'язок, а хвильова функція збудженого стану є зв'язуючою для цього ж зв'язку, тоді збудження молекули приведе до зменшення відповідної міжатомної відстані. Звичайно, конфігурація потенціальної поверхні залежить від багатьох міжатомних зв'язків в молекулі, але є й визначальні (тобто ті, що дають більший вклад).

Жорсткість значно змінюється для двочастинкових структур: двохатомних молекул чи комплексів з переносом заряду, а також у випадку квантових переходів у σ^* - стан ($\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$). Для цих випадків закономірно очікувати великої ймовірності безвипромінювальної деградації енергії збудження (безвипромінювальні переходи в основний стан, дисоціація молекули тощо).

В молекулах, які мають високу симетрію, збудження не приводить до пониження симетрії і фактор жорсткості є основним, який гальмує безвипромінювальні процеси.

Дейтерування молекули спричинює зменшення коливальної частоти, внаслідок чого стану $S_1(v=0)$ відповідає стан $S_0(v)$ з великим коливальним квантовим числом v , збільшеним відносно того, що є для недейтерованих молекул. Останнє буде причиною зменшення інтегралу перекривання $\int \chi_{S_1} \chi_{S_0} dV_v$ і, як наслідок, зменшення ймовірності безвипромінювальних переходів. В цьому випадку збільшиться час згасання фосфоресценції ($1/\tau_p = k_p + k_{ii}$, $k_p = \text{const}$, k_{ii} зменшується). Наприклад, для бензолу (C_6H_6) $\tau_p = 7$ с, а для дейтерованого бензолу (C_6D_6) - $\tau_p = 26$ с, для антрацену ($C_{14}H_{10}$), відповідно, 0,06 с і 0,1 с. Триpletний стан звичайного і дейтерованого бензолу розміщений вище S_0 -стану на 3,69 еВ, що відповідає наближено 10 коливальним квантам С-Н-зв'язку. Для C_6D_6 це вже буде 14 коливальних квантів, що суттєво зменшить величину k_{ii} .

Коливальна енергія стану $S_0(v)$ швидко передається іншим молекулам, з якими зустрічається коливально-збуджена молекула. В газовій фазі цей процес відбувається через зіткнення, яке проходить тим ефективніше, чим більший тиск газу. В рідині молекули завжди поруч і тому ефективність тепловіддачі буде вищою. В квантовій механіці середовище виступає як система з великою кількістю енергетичних рівнів, частина яких знаходиться в резонансі з електронно-коливальними рівнями збудженої молекули. Середовище збурює електронно-коливальну систему молекул, внаслідок чого відбувається перетворення енергії збудження в тепло. Це ж збурення забезпечує і ефект зовнішнього важкого атома.

Вважаючи оператор \hat{p} , відповідальний за безвипромінювальний перехід, симетричним, знаходимо правила відбору для таких переходів: дозволені переходи типу $u \rightarrow u$, $g \rightarrow g$ (наприклад $S_1 \rightarrow T_1$) і заборонені $u \rightarrow g$, $g \rightarrow u$ ($S_1 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow S_0$). Крім того, розрахунки, проведені Ель-Сайєдом²⁰, свідчать, що для гетероциклічних сполук (є n -орбіталі) для однієї і тієї ж електронної конфігурації (${}^1(n\pi^*) \rightarrow {}^3(n\pi^*)$ і ${}^1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^3(\pi\pi^*)$) безвипромінювальні переходи заборонені, в той час як переходи між різними конфігураціями (${}^1(n\pi^*) \rightarrow {}^3(\pi\pi^*)$ і ${}^1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^3(n\pi^*)$) дозволені.

На основі даних, отриманих з експериментальних досліджень флуоресценції і фосфоресценції, можна вирахувати константи швидкостей випромінювальних і безвипромінювальних процесів. Використовуючи схему енергетичних станів і процесів поглинання та релаксації енергії збудження, наведеної на рис.1.1, можна для співвідношення квантових виходів флуоресценції ϕ_f і фосфоресценції ϕ_p записати:

$$\frac{\phi_p}{\phi_f} = \frac{k_p [T_1]}{k_f [S_1]} = \frac{k_p}{k_f} \frac{k_{isc}}{k_p + k_{ii}}, \quad (8.6)$$

звідки

$$k_{isc} = \frac{k_f \phi_p}{k_p \phi_f} (k_p + k_{ii}) \quad (8.7)$$

Всі величини в цьому виразі, за винятком k_{isc} та k_{ii} , можна знайти з експерименту. Якщо забезпечені умови, при яких $k_{ii} \ll k_p$ (низькі температури), тоді

$$\frac{\phi_p}{\phi_f} = \frac{k_{isc}}{k_f} = \tau_f k_{isc} \quad (8.8)$$

Далі, зменшення сумарного квантового виходу буде викликане збільшенням коефіцієнта k_{ii} . Отже,

$$k_{ii} \approx k_p \frac{1 - \phi_p - \phi_f}{\phi_p}, \quad (8.9)$$

²⁰ El-Sayed M.A., J.Chem.Phys. 1963, V.38, p.2834

вважаючи, що $k_i \ll k_f$. Таким чином ми знаходимо граничну (максимальну) величину для константи k_{ti} . Якщо τ_p – експериментально знайдений час згасання фосфоресценції, то власний час життя

$$\tau_p^0 = \tau_p \frac{1 - \phi_f}{\phi_p} = 1/k_p \quad (8.10)$$

Наприклад, із дослідження спектрів і кінетики люмінесценції замороженого (77 К) розчину 1-Cl-нафталіну знайдено: $\phi_f = 0,06$, $\tau_f = 1 \cdot 10^{-6}$ с, $\phi_p = 0,54$, $\tau_p = 0,3$ с. Смуга флуоресценції дзеркально симетрична до смуги поглинання ($\nu_{00} = 31400$ см⁻¹), а 00-смуга фосфоресценції лежить при 21000 см⁻¹. З цих даних знаходимо $k_p = 1,9$ с⁻¹, $k_{ti} = 1,4$ с⁻¹, $k_{isc} = 5 \cdot 10^7$ с⁻¹.

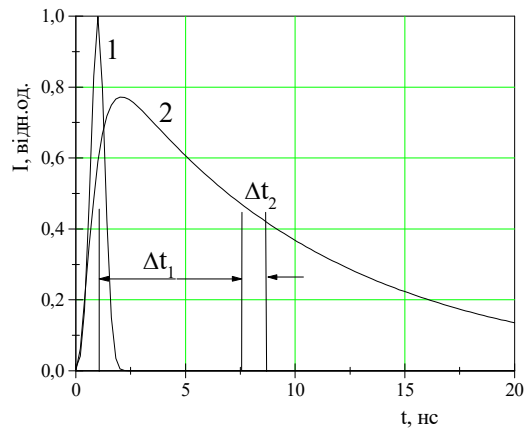
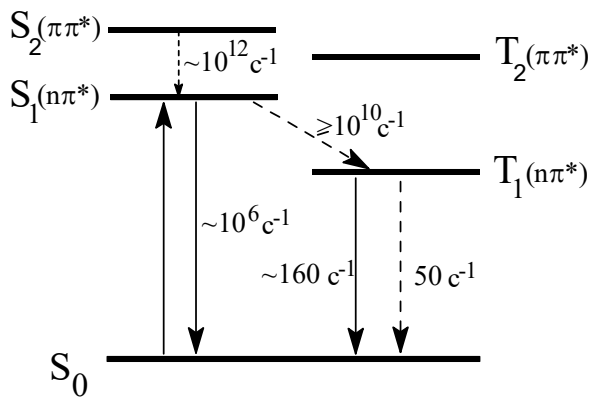


Рис. 8.10. Діаграма енергетичних станів бензофенону і константи швидкостей процесів релаксації енергії збудження.

Рис.8.11. Кінетична залежність інтенсивності флуоресценції (чи фосфоресценції) – (2) після дії лазерного імпульсу – (1).

На відміну від 1-Cl-нафталіну, в спектрі випромінювання бензофенону є лише смуга фосфоресценції. Оскільки довгохвильова смуга S₀→S₁- поглинання відповідає збудженню молекули в ¹(nπ*)- стан, то розрахована величина $k_f \approx 10^6$ с⁻¹, що значно менше, ніж величина $k_{isc} \geq 10^{10}$ с⁻¹. Дослідженнями заморожених розчинів встановлено, що $\phi_p = 0,74$, $\tau_p = 4,7 \cdot 10^{-3}$ с. Звідси, $k_p = 160$ с⁻¹, $k_{ti} = 50$ с⁻¹. Діаграма енергетичних рівнів бензофенону наведена на рис. 8.10 .

Величини квантових виходів, як правило, знаходять із досліджень стаціонарної люмінесценції шляхом порівняння інтенсивностей досліджуваного і відомого розчинів. Інші методи дещо складніші. Кінетичні параметри τ_f і τ_p знаходять шляхом реєстрації згасання флуоресценції чи фосфоресценції при імпульсному збудженні. Тривалість лазерного імпульсу повинна бути суттєво меншою, ніж час згасання, який ми вимірюємо.

У випадку, коли фосфоресценція і флуоресценція дуже слабкі, збуджені стани досліджують шляхом реєстрації наведеного S₁→S₂ чи T₁→T₂- поглинання. Для цього використовують лазер, який посилає короткі імпульси збудження з певною частотою (наприклад, 100 імпульсів за секунду) і реєструють в області прозорості розчину зміну пропускання з певною затримкою Δt₁ після дії лазерного імпульсу, виділяючи для реєстрації вузький часовий інтервал Δt₂ (рис.8.11.).

Для забезпечення реєстрації імпульсу наведеного поглинання використовують світло від постійного джерела (наприклад, лампи розжарювання). Між зразком та приймачем світла може стояти монохроматор, що дозволить реєструвати

випромінювання в різних діапазонах спектра і в результаті записати спектр наведеного поглинання.

8.6. Теорія збурень

Більшість проблем квантової механіки не має таких простих розв'язків, які можна отримати для простих систем, наприклад, для атома водню чи гармонічного осцилятора. Тому розробляють наближені методи розв'язку задач, які можна звести до задач, що відносяться до простої системи, для якої відомі власні значення E_n^0 і власні функції ψ_n^0 . Така можливість існує, коли оператор Гамільтона \hat{H} для нашої задачі мало відрізняється від оператора \hat{H}^0 простої системи. Цю відмінність будемо розглядати як малу поправку або збурення до \hat{H}^0 :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W} \quad (8.11)$$

Величину \hat{W} будемо називати енергією збурення або просто збуренням.

Нехай будуть відомі розв'язки задачі:

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (8.12)$$

і необхідно знайти розв'язки задачі $H\psi = E\psi$ (8.13)

Пошук функції ψ будемо здійснювати у вигляді ряду

$$\psi(x) = \sum_n C_n \psi_n^0(x) \quad (8.14)$$

Такий розклад можливий, оскільки ортонормований ряд ψ_n^0 є повним (аналогічно можна здійснити розклад функцій в ряд Фур'є чи в ряд за функціями Бесселя тощо). Підставивши (8.14) в (8.13), помножимо його на ψ_m^{0*} і проінтегруємо по x :

$$\sum_n H_{mn} C_n = E C_m \quad (8.15)$$

де $H_{mn} = \int \psi_m^{0*} \hat{H} \psi_n^0 dx$.

Враховавши (8.11), маємо

$$H_{mn} = \int \psi_m^{0*} (\hat{H}^0 + \hat{W}) \psi_n^0 dx = E_n^0 \delta_{mn} + W_{mn}, \quad (8.16)$$

де $W_{mn} = \int \psi_m^{0*} \hat{W} \psi_n^0 dx$.

Підставляючи (8.16) в (8.15), отримаємо:

$$\sum_n (E_n^0 \delta_{mn} + W_{mn}) C_n = E C_m \quad (8.17)$$

або $(E_m^0 + W_{mm} - E) C_m + \sum_{n \neq m} W_{mn} C_n = 0$ (8.18)

Отже, будемо мати систему рівнянь для різних m . Система рівнянь (8.18) точна, оскільки не накладалося припущення малості величини W_{mn} . Тепер накладемо це обмеження, записавши $W = \lambda w$, де λ - малий безрозмірний параметр. Тоді замість (8.18) отримаємо:

$$(E_m^0 + \lambda w_{mm} - E) C_m + \lambda \sum_{n \neq m} w_{mn} C_n = 0. \quad (8.19)$$

Розв'язують рівняння (8.19) за степенями λ , вважаючи, що

$$C_m = C_m^{(0)} + \lambda C_m^{(1)} + \lambda^2 C_m^{(2)} + \dots \quad (8.20)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (8.21)$$

При $\lambda = 0$ з рівнянь (8.19)-(8.21) випливає, що

$$E^{(0)} = E_m^0, \quad C_m^{(0)} = 1.$$

Якщо стани системи \hat{H}^0 не вироджені, тоді одному значенню $E^{(0)}$ відповідає одна хвильова функція. В протилежному випадку – кілька функцій ψ_m^0 .

Спочатку розглянемо задачі у відсутності виродження. Підставляємо (8.20) і (8.21) в (8.19), збираючи члени при однакових степенях параметра λ :

$$(E_m^0 - E^{(0)})C_m^{(0)} + \lambda[(w_{mm} - E^{(1)})C_m^{(0)} + (E_m^0 - E^{(0)})C_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} w_{mn} C_m^{(1)}] + \\ + \lambda^2 [(w_{mm} - E^{(1)})C_m^{(1)} - E^{(2)}C_m^{(0)} + (E_m^0 - E^{(0)})C_m^{(2)} + \sum_{n \neq m} w_{mn} C_n^{(1)}] + \dots = 0. \quad (8.22)$$

Розв'язують це рівняння методом послідовних наближень. Випадок нульового наближення ($\lambda = 0$) ми вже розглянули. Якщо в рівнянні (8.19) нас цікавить лише рівень з $m=k$, тоді $C_m = \delta_{mk}$. Підставивши розв'язок нульового наближення в (8.22), отримаємо:

$$\lambda[(w_{mm} - E^{(1)})\delta_{mk} + (E_m^0 - E_k^{(0)})C_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} w_{mn}\delta_{nk}] + 0(\lambda^2) = 0 \quad (8.23)$$

Обмежимося в (8.23) першим наближенням, відкинувши члени порядку λ^2 і вищі. Тоді

$$(w_{mm} - E^{(1)})\delta_{mk} + (E_m^0 - E_k^0)C_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} w_{mn}\delta_{nk} = 0 \quad (8.24)$$

Для $m=k$ отримаємо:

$$w_{kk} - E^{(1)} = 0,$$

звідки поправка першого наближення

$$E^{(1)} = w_{kk} \quad (8.25)$$

Для $m \neq k$ маємо

$$(E_m^0 - E_k^0)C_m^{(1)} + w_{mk} = 0,$$

звідки

$$C_m^{(1)} = \frac{w_{mk}}{E_k^0 - E_m^0}. \quad (8.26)$$

Після цього знаходять поправки другого наближення (члени з λ^2):

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{w_{kn} w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} \quad (8.27)$$

і при $m \neq k, n \neq k$

$$C_m^{(2)} = - \frac{w_{kk} w_{mk}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} + \sum_n \frac{w_{mn} w_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_m^0)} \quad (8.28)$$

Аналогічно знаходять поправки вищих наближень. Тепер необхідно зібрати в (8.20) і (8.21) всі поправки для знаходження енергій і коефіцієнтів.

Вимога до величин збурення W означає, що

$$\left| \frac{\lambda w_{nm}}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1, \quad (m \neq n) \quad (8.29)$$

При виконанні цієї умови поправки до енергії будуть малими, власні значення і власні функції оператора \hat{H} будуть близькими до власних значень і власних функцій оператора \hat{H}^0 . Підставивши матричний елемент енергії збурення, замість (8.29) будемо мати

$$\left| \frac{W_{nm}}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1, \quad (m \neq n) \quad (8.30)$$

Тепер можна реконструювати власні функції і власні значення оператора \hat{H} :

$$E_k = E_k^0 + W_{kk} + \dots, \quad (8.31)$$

$$\psi_k(x) = \psi_k^0(x) + \sum_{b \neq k} \frac{W_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} \psi_m^0(x) + \dots, \quad (8.32)$$

$$W_{mk} = \int \psi_m^{0*} W \psi_k^0 dx \quad (8.33)$$

З (8.31), (8.33) випливає, що поправка до енергії в першому наближенні є середнє значення енергії збурення в незбуреному стані.

При використанні теорії збурень необхідно слідкувати, щоб умова (8.30) чітко виконувалася. Якщо $|E_n^0 - E_m^0|$ - мала величина, тоді умова (8.30) може не виконуватися.

Оскільки при наявності виродження станів одному власному значенню $E = E_n^0$ відповідає кілька власних функцій ($\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \dots, \psi_{nf}^0$), то неможливо вказати, яка з цих функцій буде нульовим наближенням при збуренні системи. Замість окремих функцій $\psi_{n\alpha}^0$ ($\alpha = 1 \dots f$) можна використати лінійні ортогональні перетворення:

$$\varphi_{n\alpha}^0 = \sum_{\beta=1}^f a_{\alpha\beta} \psi_{n\beta}^0, \quad (8.34)$$

$$\sum_{\beta=1}^f a_{\alpha\beta} a_{\gamma\beta}^* = \delta_{\alpha\gamma}, \quad (8.35)$$

причому функції $\varphi_{n\alpha}^0$ будуть теж розв'язками рівняння (8.12) з тим же власним значенням. Отже, функції $\varphi_{n\alpha}^0$ теж є можливими функціями нульового наближення. Проте не відомі коефіцієнти, які давали б правильне нульове наближення. Запишемо

$$\psi(x) = \sum_{n,\alpha} C_{n\alpha} \psi_{n\alpha}^0(x) \quad (8.36)$$

Тоді замість (8.18) отримаємо рівняння, в якому замість індексів m, n будуть стояти пари індексів n, α і m, β :

$$(E_m^0 - W_{m\beta m\beta} - E) C_{m\beta} + \sum_{n,\alpha \neq m,\beta} W_{m\beta,n\alpha} C_{n\alpha} = 0 \quad (8.37)$$

де

$$W_{m\beta,n\alpha} = \int \psi_{m\beta}^{0*} \hat{W} \psi_{n\alpha}^0 dx, \quad (8.38)$$

E_m^0 - енергія m -го квантового рівня задачі без збурення. Ця енергія не залежить від квантового числа α .

Знайдемо тепер квантовий рівень збуреної системи E_k , близький до E_k^0 , і відповідну функцію - $\psi_{k\alpha}(x)$.

При відсутності виродження функції нульового наближення співпадають з незбуреними і $C_{k\alpha}^0 = 1$, а решта коефіцієнтів дорівнює нулю. Цього не можна зробити при наявності збурення, оскільки для одної енергії рівність $(E_k^0 - E) C_{k\beta} = 0$ відповідає $C_{k\beta} \neq 0$ для всіх $\beta = 1, 2, \dots, f_k$. Тому для нульового наближення потрібно записати:

$$C_{k\alpha} = C_{k\alpha}^0 \neq 0 \text{ при } \alpha = 1, 2, \dots, f_k. \quad (8.39)$$

$$C_{n\alpha}^0 = 0 \text{ при } n \neq k.$$

Тепер перепишемо (8.37), взявши лише ті члени, для яких $C_{k\alpha} \neq 0$.

$$(E_k^0 + W_{k\beta,k\beta} - E)C_{k\beta}^0 + \sum_{\alpha \neq \beta} W_{k\beta,k\alpha} C_{k\alpha}^0 = 0, \quad (8.40)$$

$$\beta = 1, 2, \dots, f_k.$$

Для того, щоб однорідна система рівнянь (30) мала розв'язок, необхідно

$$\begin{vmatrix} E_k^0 + W_{11} - E & W_{12} & \dots & W_{1f_k} \\ W_{21} & E_k^0 + W_{22} - E & \dots & W_{2f_k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ W_{f_k 1} & W_{f_k 2} & \dots & E_k^0 + W_{f_k f_k} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (8.41)$$

де $W_{ij} = W_{ki,kj}$. З цього рівняння отримаємо f_k коренів: $E = E_{k1}, E_{k2}, \dots, E_{kf_k}$. Оскільки W_{ij} малі, то корені будуть близькими між собою. Таким чином, наявність збурення призводить до зняття виродження і рівень E_k розпадається на ряд близьких рівнів. Може бути, що виродження знімається не повністю. Тоді деякі з коренів співпадають між собою.

Зрозуміло, що для кожного $E_{k\alpha}$ ми отримаємо свій набір $C_{\alpha\beta}^{(0)} : C_{\alpha 1}^{(0)}, C_{\alpha 2}^{(0)}, \dots, C_{\alpha f_k}^{(0)}, \alpha = 1, 2, 3, \dots, f_k$. Тоді

$$\varphi_{k\alpha} = \sum_{\beta=1}^{f_k} C_{\alpha\beta}^{(0)} \psi_{k\beta}^0(x) \quad (8.42)$$

і кожному $E = E_{k\alpha}$ буде відповідати своя функція $\varphi_{k\alpha}$. Ця функція відрізняється від (8.34) лише тим, що в (8.34) коефіцієнти $a_{\alpha\beta}$ були довільними, а в (8.42) конкретні. Отже, функція (8.42) записана в нульовому наближенні. Для рівнів же маємо перше наближення.

І, нарешті, відзначимо загальне правило: наявність виродження станів в системі пов'язана з певним видом симетрії гамільтоніана. Пониження (чи порушення) симетрії завжди приводить до зняття виродження. Наприклад, гамільтоніан атома водню - сферично симетричний, тому розв'язком рівняння Шредінгера є вироджені ($2n^2$ -кратно) стани. Якщо збурення не має сферичної симетрії, це призведе до зниження симетрії збуреного гамільтоніана і відбудеться часткове чи повне (в залежності від симетрії збурення) зняття виродження.

Для прикладу застосування теорії збурень розглянемо задачу зняття виродження квантового рівня атома водню з $n=2$ в зовнішньому однорідному електричному полі направленому вздовж осі z з напруженістю \vec{E} .

Позначимо хвильові функції $\psi_{200} \rightarrow \psi_1, \psi_{210} \rightarrow \psi_2, \psi_{211} \rightarrow \psi_3, \psi_{21-1} \rightarrow \psi_4$. Загальний стан, що належить рівню E_2^0 , буде $\psi = \sum_{\alpha=1}^4 C_{\alpha} \psi_{\alpha}^0$. Матричний елемент збурення

$$W_{\beta\alpha} = \int \psi_{\beta}^{0*} eEz \psi_{\alpha}^0 dv, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4 \quad (8.43)$$

підставимо в (30) і знайдемо розщеплення рівня з $n = 2$. Виявилось, що відмінними від нуля є лише $W_{12} = W_{21} = -3eEa_0$, а інші дорівнюють нулю внаслідок непарності підінтегрального виразу відносно z . Підставивши отримані дані в матрицю (8.41), знайдемо рівняння:

$$(E_2^0 - E)^2 [(E_2^0 - E)^2 - W_{12}^2] = 0 \quad (8.44)$$

$$\text{Звідси } E_1 = E_2^0 + W_{12}; \quad E_2 = E_2^0 - W_{12}; \quad E_3 = E_4 = E_2^0.$$

Отже, виродження знято лише частково (залишилися 2 рівні на тому ж місці). Тепер, замість однієї спектральної лінії $E_1^0 \rightarrow E_2^0$ в спектрі поглинання буде 3 лінії. Це і є явище розщеплення спектральних ліній в електричному полі. Різниця енергій між рівнями E_1 та E_2 дорівнює $6e\vec{E}a_0 \approx 3 \cdot 10^{-8} \vec{E}$ еВ (якщо \vec{E} дається в В/см). При $\vec{E} = 10^4$ В/см $\Delta E = 3 \cdot 10^{-4}$ еВ. Відмітимо, що $E_2^0 - E_1^0 \approx 10$ еВ.

При наявності збурення

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 + \psi_2^0), \quad E_1 = E_2^0 + W_{12}, \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 - \psi_2^0), \quad E_2 = E_2^0 - W_{12}, \\ \varphi_3 &= \psi_3^0, \quad E_3 = E_2^0, \\ \varphi_4 &= \psi_4^0, \quad E_4 = E_2^0,\end{aligned}\tag{8.45}$$

Як приклад задачі зі збуренням невиродженої системи можна розглянути гармонічний осцилятор з гамільтоніаном

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi_0}{dx^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x^2 \Psi_0 = E\Psi_0\tag{8.46}$$

з розв'язком

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots\tag{8.47}$$

$$\Psi_n(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi),\tag{8.48}$$

де $\xi = x\sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}}$, $H_n(\xi)$ - поліном Ерміта n -го порядку. Тепер введемо збурення у вигляді добавки до потенціальної енергії: $W = \lambda x^3$, яка робить осцилятор ангармонічним. Матричний елемент:

$$\begin{aligned}W_{mn} &= \int \Psi_m^0 W \Psi_n^0 dx = \lambda (x^3)_{mn} = \lambda \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{n(m-1)(m-2)}{8}} \delta_{m-3,n} + \sqrt{\frac{9}{8}} m^3 \delta_{m-1,n} + \right. \\ &\left. + \sqrt{\frac{9}{8}} (m+1)^3 \delta_{m+1,n} + \delta_{m+3,n} \sqrt{\frac{(m+1)(m+2)(m+3)}{8}} \right\}\end{aligned}\tag{8.49}$$

Отже $W_{mm} = 0$, тому поправка до E_m^0 в першому наближенні дорівнює нулю. Поправка другого наближення, яка містить суму по n , легко вираховується внаслідок наявності δ в (8.49). Остаточно в другому наближенні отримаємо:

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{\lambda^2}{\hbar\omega_0} \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^3 \frac{15}{4} \left(n^2 + n + \frac{11}{30}\right)\tag{8.50}$$

Згідно з (8.49) для великих квантових чисел m :

$$W_{mn} \approx \lambda \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}} m^{\frac{3}{2}}.\tag{8.51}$$

Ця величина повинна бути суттєво меншою $\hbar\omega_0$, звідси наближення теорії збурень буде правомірним при $m \ll \left(\frac{\hbar\omega_0}{\lambda}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\mu\omega_0}{\hbar}$.

Дослідження реальних молекулярних систем дозволяє визначити параметри теорії, яка описує вплив ангармонізму на електронно-коливальні спектри молекул. В таблиці 8.6 наведені дані для ряду двохатомних молекул та іонів, які можна

використовувати для зображення реальних потенціальних поверхонь цих молекул та іонів.

Таблиця 8.6. Характеристики двохатомних молекул ($M = M_1M_2/(M_1+M_2)$) – приведена маса молекули, m_p – маса протона, $E_{ел}$ – енергія електронного стану, ω_e і κ_e - коливальні константи молекули, r – рівноважна відстань між ядрами у відповідному електронному стані, $\bar{\mu}$ - дипольний момент молекули

Молекула	M/m_p	Еле ктрон-ний стан	$E_{ел}, \text{см}^{-1}$	$\hbar\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\hbar\omega_e\kappa_e, \text{см}^{-1}$	$r, \text{нм}$	$\bar{\mu}, \text{Дебай}$
Cl_2	17,489	$X^1\Sigma_g^+$	0	564,9	4,0	0,1988	0
		$A^3\Pi_{0u}^+$	18310	239,4	5,42	0,247	
CO	6,858	$X\Sigma^+$	0	2170	13,46	0,1128	0,06
		$A\Pi$	65075	1516	17,25	0,1235	
CO^+	6,858	$X^2\Sigma^+$	0	2214	15,16	0,1115	2,47
		$A^2\Pi$	20734	1562	13,53	0,1244	
		$B^2\Sigma^+$	45877	1734	27,93	0,1169	
H_2	0,5041	$X^1\Sigma_g^+$	0	4395	118	0,07417	0
		$B^3\Sigma_u^+$	91690	1357	19,9	0,1293	
Li_2	3,5091	$X^1\Sigma_g^+$	0	351,4	2,59	0,2672	0
N_2	7,0038	$X^1\Sigma_g^+$	0	2360	14,46	0,1094	0
		$A^3\Sigma_u^+$	50206	1460	13,9	0,1293	
N_2^+	7,0038	$X^2\Sigma_g^+$	0	2207	16,1	0,1116	0
		$B^2\Sigma_g^+$	25461	2410	23,2	0,1075	
NO	7,4688	$X^2\Pi_{1/2}$	0	1904	13,97	0,1151	0,08
		$X^2\Pi_{3/2}$	121				
		$A^2\Sigma^+$	43966	2371	14,5	0,1064	
O_2	8,000	$X^3\Sigma_g^-$	0	1580	12,1	0,1207	0
		$a^1\Delta_g$	7918	1509	12,9	0,1215	
		$b^1\Sigma_g^+$	13195	1432	14,0	0,1227	
O_2^+	8,000	$X^2\Pi_g$	0	1876	16,5	0,1123	0
		$a^4\Pi_u$		1036	10,4	0,1381	
		$A^2\Pi_u$	38795	900	13,4	0,1409	
OH	0,94838	$X^2\Pi$	0	3735	82,8	0,09706	1,4
		$A^2\Sigma^+$	32682	3180	94,9	0,1012	

8.7. Задачі на повторення.

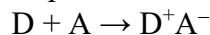
1. Оцінка, зроблена на основі експериментальних даних, свідчить, що квантовий вихід $S_2 \rightarrow S_0$ – флуоресценції менший 10^{-4} (нижча рівня шумів). Відомо, що квантовий

вихід $S_1 \rightarrow S_0$ – флуоресценції $\varphi_{\text{фл}} = 0,1$ при $\tau_{\text{фл}} = 10^{-9}$ с. Необхідно оцінити нижню границю для константи швидкості внутрішньої конверсії із S_2 в S_1 - стан. Будемо вважати сили осциляторів квантових переходів $f(S_2 \rightarrow S_0)$ і $f(S_1 \rightarrow S_0)$ однаковими.

9. ЕКСИМЕРИ ТА КОМПЛЕКСИ З ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ

9.1. Теорія комплексів з переносом заряду.

Зустріч двох молекул, одна з яких має електродонорні (D), а друга – акцепторні (A) властивості, може привести до утворення комплексу з переносом заряду (КПЗ):



Вище ми розглянули молекули з донорно-акцепторним зв'язком, в яких взаємодія відбувається між заповненою n-орбітальною донора і вільною орбітальною акцептора (s, p чи d), в результаті чого утворюється зв'язок ns-, пр чи nd- типу (наприклад, в реакції $Fe + 5CO \rightarrow Fe(CO)_5$ n-МО CO взаємодіє з s- та p-АО заліза). В довільному ж випадку в утворенні КПЗ можуть брати участь n-, π- та σ-МО донорів, а також вакантні π- та σ-МО акцепторів. Отже, можна виділити КПЗ різних типів: (π,π), (π,σ), (σ,σ), (σ,π), (n,π) і (n, σ).

Вперше теорію КПЗ дав Маллікен в 1950 р., використовуючи для розрахунків метод ВЗ. Він припустив, що КПЗ є резонансом двох структур (AD і A⁻D⁺), які мають геометричну структуру КПЗ. В структурі AD відсутня взаємодія між A і D, тому їй відповідає дисоціативна потенціальна поверхня. Стану A⁻D⁺ відповідає потенціальна поверхня зв'язуючого типу, яка утворилась за рахунок кулонівської взаємодії. Часто стан AD має нижчу енергію, ніж A⁻D⁺ (рис. 9.1).

Отже, хвильова функція КПЗ буде мати вигляд:

$$\psi_0 = a_1 \psi(AD) + b_1 \psi(A^-D^+) \quad (9.1)$$

Цьому стану відповідає енергія, яка повинна бути меншою енергії кожної зі структур зокрема, якщо існує взаємодія між цими структурами (тобто, $a_1 \neq 0$ $b_1 \neq 0$). Крім того, цей стан характеризується потенціальною енергією з мінімумом в рівноважному стані (рис. 9.1).

Хвильова функція збудженого стану КПЗ теж уявляється як суперпозиція хвильових функцій вказаних структур:

$$\psi_f = a_2 \psi(AD) + b_2 \psi(A^-D^+) \quad (9.2)$$

Розрізняють два випадки КПЗ. В першому випадку для основного стану $a_1 \gg b_1$, тобто ступінь переносу електрона невеликий, мала енергія зв'язку молекул в комплексі (слабкі комплекси). З іншого боку для збудженого стану $a_2 \ll b_2$ і основний вклад вносить хвильова функція іонної структури (контактна іонна пара). Енергія зв'язку в цьому стані завжди велика і може досягати 4 еВ.

З іншого боку, є сильні КПЗ, в яких в основному стані існує практично повний перенос електрона. Для них $E(A^-D^+)$ близька чи навіть менша $E(AD)$.

Розглянемо спочатку КПЗ першого типу. Енергію зв'язку в таких КПЗ

$$E = \frac{\int \psi_0 \hat{H} \psi_0^* dV}{\int \psi_0 \psi_0^* dV} = \frac{a_1^2 H_{11} + 2a_1 b_1 H_{12} + b_1^2 H_{22}}{a_1^2 + 2a_1 b_1 S + b_1^2} \quad (9.3)$$

знаходимо шляхом варіації постійних a_1 і b_1 :

$$a_1(H_{11}-E) + b_1(H_{12}-ES) = 0, \quad (9.4)$$

$$a_1(H_{12}-ES) + b_1(H_{22}-E) = 0.$$

В припущенні $S = 0$ і $|H_{12}| \ll |H_{11} - H_{22}|$ знаходимо:

$$E_0 = E^+ = H_{11} + \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}} \quad (9.5)$$

$$E_f = E^- = H_{22} - \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}}$$

Отже, енергія зв'язку в основному стані

$$\Delta E_0 = E_0 - H_{11} = \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}} \quad (9.6)$$

Оскільки, як видно з (9.4), $H_{12} = -\frac{a_1}{b_1}(H_{11} - E_0) = \frac{a_1}{b_1} \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}}$,

звідси $H_{12} = \frac{b_1}{a_1}(H_{11} - H_{22})$

$$i \quad \Delta E_0 = \left(\frac{b_1}{a_1}\right)^2 (H_{11} - H_{22}) \quad (9.7)$$

Величина H_{11} – це енергія стану AD , а H_{22} – A^-D^+ . Оскільки $H_{22} > H_{11}$, то $\Delta E < 0$.
Для збудженого стану

$$\Delta E_f = \left(\frac{b_2}{a_2}\right)^2 (H_{22} - H_{11}) \quad (9.8),$$

тобто підвищується.

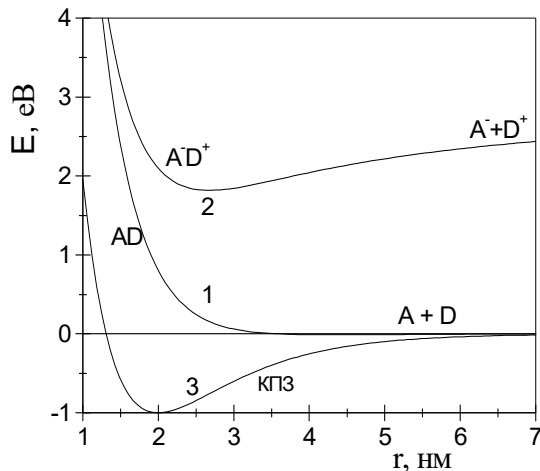


Рис. 9.1. Потенціальні криві станів AD (1), AD^+ (2) і КПЗ (3).

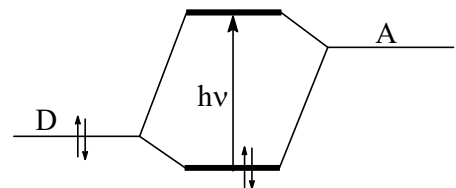


Рис. 9.2. Утворення донорно-акцепторного комплексу і квантовий перехід з переносом заряду.

На рис. 9.2 зображено утворення енергетичних рівнів КПЗ. Оскільки стан AD синглетний, то він може взаємодіяти лише з синглетним станом A^-D^+ . Отже, утворений КПЗ буде синглетним.

Крім синглетного існують і триплетні стани з переносом заряду. Такі стани в першому наближенні не взаємодіють зі станом AD . Тому хвильова функція триплетного стану КПЗ не містить домішки $\psi(AD)$.

При утворенні слабких КПЗ зберігаються енергетичні рівні вихідних сполук A і D , хоч і в дещо збуреному вигляді. Тому стан AD^* буде близьким до D^* , а A^*D – до A^* :

$$E(AD^*) \approx E(D^*)$$

$$E(A^*D) \approx E(A^*).$$

Триплетний стан з переносом заряду згідно з розрахунками Маллікена (1968) повинен лежати вище синглетного (синглетний стан утворюється як резонанс AD і A^-D^+ - структур, тому його енергія знижується). Врахування резонансу (конфігураційної взаємодії) між основним і збудженими станами КПЗ приводить до

підвищення енергії збудження синглетного стану. В той же час таке ж врахування взаємодії триплетного стану КПЗ з вищими Т-станами ($^3(A^-D^+) \leftrightarrow ^3(AD^*)$ чи $^3(A^*D)$) приведе до зниження триплетного рівня КПЗ. В результаті виявилось, що для більшості органічних сполук енергії збудження синглетного і триплетного станів КПЗ близькі. Їх оцінюють за формулою:

$$E(A^-D^+) = I - E_A - W \quad (9.9)$$

де I – потенціал іонізації донора, E_A – енергія спорідненості електрона до акцептора, W – енергія кулонівської взаємодії між A^- і D^+ в збудженому стані КПЗ. Зрозуміло, що формула (9.9) справедлива лише для газової фази. В рідких же розчинах потрібно враховувати енергію взаємодії диполя A^-D^+ з молекулами розчинника (енергію сольватації) ΔH_s :

$$E(A^-D^+) = I - E_A - W - \Delta H_s \quad (9.10)$$

Оскільки величину ΔH_s важко вирахувати, то величину $I - E_A - \Delta H_s$ визначають як величину електрохімічних потенціалів $E_{1/2}^{ок} - E_{1/2}^{відн}$, де $E_{1/2}^{ок}$ – енергія окислення донора, яка визначається на половині хвилі окислення, $E_{1/2}^{відн}$ – енергія відновлення акцептора. Величини $E_{1/2}^{ок}$ і $E_{1/2}^{відн}$ повинні визначатися в тому ж розчиннику, що і ΔH_s .

Викладений вище розгляд КПЗ проведений в наближенні, коли енергія локального збудження $E(AD^*)$ чи $E(A^*D)$ суттєво перевищує $E(A^-D^+)$. Якщо ж ці енергії близькі, тоді хвильова функція збудженого комплексу може бути записана у вигляді:

$$^1\psi_f = a^1\psi(AD) + b^1\psi(A^-D^+) + c^1\psi(A^*D) \quad (9.11)$$

$$^3\psi_f = d^3\psi(A^-D^+) + e^3\psi(A^*D) \quad (9.12)$$

При детальніших розрахунках необхідно враховувати вклади високозбуджених структур A^-D^{+*} , $A^{*-}D^+$, структури A^+D^- та локально збуджених структур $A^{**}D$ і AD^{**} . В такому випадку природа енергетичних станів КПЗ буде розкрита найповніше.

Звичайно в спектрах поглинання розчинів сполук A і D з'являється на довгохвильовому крилі додаткова смуга поглинання (рис. 9.3), яка відноситься до КПЗ. Цій смузі відповідає електронний перехід з основного стану КПЗ в стан, який характеризується хвильовою функцією, в яку вклад стану з переносом заряду є визначальним. Тому і смуга називається смугою з переносом заряду.

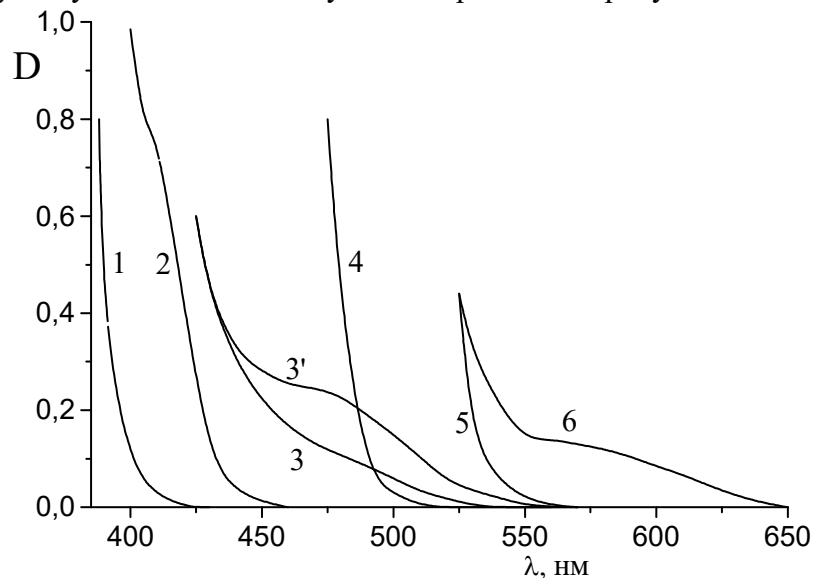


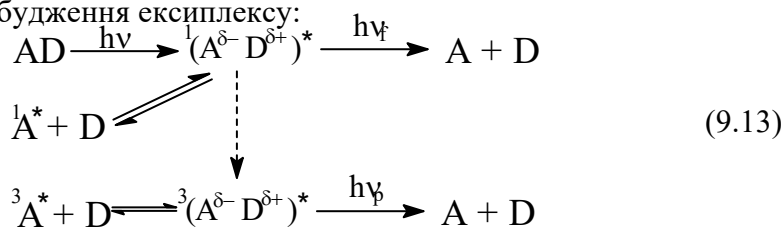
Рис.9.3. Спектри поглинання розчинів антрацену (1), антрахінону (2) та їх суміші в бензолі (3) та етанолі (3'), а також тетрацену (4), діоксотетраценхінону (5) та їх суміші в етанолі (6).

Смуги КПЗ можуть мати високу інтенсивність ($\epsilon_{\text{КПЗ}} \sim 10^4$ л/моль·см). Як правило, це широкі смуги без слідів коливальної структури.

Якщо в функції (9.1) вклад структури A^-D^+ відсутній, то такі комплекси існують лише на час зіткнення (контактні КПЗ). Їх утворюють слабкі донори та акцептори. Вони практично непомітні в спектрах поглинання (іноді їх можна помітити лише в концентрованих розчинниках).

Збудження контактних КПЗ приводить до переведення системи в стан з суттєвим переносом заряду, що значно підсилює зв'язок між компонентами. Такі комплекси називаються ексиплексами (excited complex), оскільки вони міцні лише в збудженому стані. Релаксація збудження ексиплексу відбувається в франк-кондоновській стан. Який є дисоціативним.

Ексиплекси можна створити двома шляхами: 1) прямим збудженням контактного комплексу; 2) взаємодією між збудженою молекулою A^* чи D^* з незбудженою молекулою D чи A , відповідно. Позначивши ексиплекс ${}^1(A^{\delta-}D^{\delta+})^*$ ($\delta-$ та $\delta+$ означає частковий перенос заряду), можна записати схему процесів утворення ексиплексів і релаксації збудження ексиплексу:



В цій схемі передбачена і можливість утворення триплетних ексиплексів.

Збудження молекулярних комплексів часто супроводжується флуоресценцією, яка відповідає смузі з переносом заряду. Наявність флуоресценції свідчить, що збуджений стан має міцний зв'язок між компонентами КПЗ (інакше за час збудження компоненти просто розлетілися б). Як правило, смуги люмінесценції, як і смуги поглинання КПЗ, широкі і безструктурні. Закон дзеркальної симетрії виконується лише наближено, оскільки форми потенціальних кривих для основного і збудженого станів КПЗ суттєво відрізняються. Оскільки ці смуги широкі, то між максимумом поглинання і флуоресценції існує значний (стоксів) зсув. Наприклад, для комплексу нафталіну з пара-хлоранілом $\nu_{\text{погл}} = 20700$ см^{-1} , $\nu_{\text{люм}} = 15600$ см^{-1} , з 1,3,5-тринітробензолом $\nu_{\text{погл}} = 26600$ см^{-1} , $\nu_{\text{люм}} = 19500$ см^{-1} ; для комплексу антрацену з 1,3,5-тринітробензолом $\nu_{\text{погл}} = 21600$ см^{-1} , $\nu_{\text{люм}} = 16400$ см^{-1} .

Найбільший стоксів зсув мають слабкі комплекси, оскільки для них характерна не лише відмінність форми потенціальної поверхні основного і збудженого станів, а і суттєвий зсув мінімумів на потенціальних поверхнях.

Положення смуг поглинання та флуоресценції КПЗ залежить від потенціалу іонізації донора і енергії спорідненості акцептора до електрона ($h\nu_{\text{КПЗ}} = I - E_A - W - E_0$, де E_0 – енергія (ентальпія) утворення КПЗ в основному стані). Отже, в ряді КПЗ з одним і тим же донором смуги поглинання і флуоресценції будуть мати довгохвильове зміщення при збільшенні ϵ акцептора. І навпаки, якщо з експериментальних даних випливає, що смуги поглинання і флуоресценції закономірно зміщуються при заміні компонентів розчину, то це вказує на утворення КПЗ і належність смуг поглинання і флуоресценції до квантового переходу з переносом заряду.

Зміна полярності розчинника спричинює зміщення смуг поглинання і флуоресценції з переносом заряду: зі збільшенням полярності розчинника смуги мають довгохвильове зміщення. При цьому чутливість флуоресценції до полярності розчинника велика, а поглинання мала, внаслідок чого стоксів зсув росте при збільшення полярності розчинника (табл. 9.1).

Таке збільшення стокового зсуву свідчить, що в збудженому стані КПЗ дипольний момент більший, ніж в основному, що спричинює значну взаємодію з молекулами розчинника (сольватацію) і пониження енергії рівноважного стану. Величина стокового зсуву дозволяє знайти різницю дипольних моментів в основному та збудженому станах КПЗ ($\mu_0 - \mu_f$). Ще в середині 1950-х років Ліпперт і Матага запропонували формулу:

$$\Delta\nu = \frac{2(\mu_f - \mu_0)}{hca^3} \Delta f, \quad (9.14)$$

де a – ван-дер-ваальсовий радіус молекули, $\Delta f = \frac{\bar{\epsilon} - 1}{2\bar{\epsilon} + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$, $\bar{\epsilon}$, n – діелектрична

стала та показник заломлення розчинника. Крім того, існують залежності, які функціонально пов'язують μ_f і μ_0 , що в свою чергу дозволяє знайти μ_f і μ_0 зокрема. Правда, є кілька теоретичних підходів до проблеми знаходження дипольних моментів. Ці підходи приводять до кількісно різних результатів, проте якісно вони співпадають: у всіх випадках знайдено $\mu_f > \mu_0$.

Таблиця 9.1. Вплив розчинника на положення смуг поглинання і флуоресценції КПЗ гексаметилбензолу (D) з тетраціанобензолом (A) при 300 К.

Розчинник	Діелектрична стала $\bar{\epsilon}$	$\nu_{\text{погл}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{фл}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu^{\text{ПЗ}} = \nu_{\text{погл}} - \nu_{\text{фл}}$
Циклогексан	2,06	23600	18000	5600
Бензол	2,28	23600	16800	6800
Толуол	2,34	23700	16800	6900
Діоксан	3,0	24200	16400	7800
Діетиловий етер	4,4	24500	16700	7800
Хлорбензол	5,53	23600	16100	7500
н-бутилхлорид	7,0	24000	16600	7400
о-дихлорбензол	10,2	23600	16000	7600
1,2-дихлоретан	10,31	23500	16400	7100

Застосування формул типу (9.14) вимагає, щоб величини μ_f і μ_0 , а також геометрична структура КПЗ не залежали від полярності розчинника. Зрозуміло, що ефекти специфічної сольватації (утворення донорно-акцепторних зв'язків з молекулам розчинника) теж не враховується теорією. Отже, наближення цієї теорії справедливе лише для інертних не дуже полярних розчинників.

Таким чином, ми дійшли висновку, що суттєвий вклад у великий стоковий зсув для КПЗ пов'язаний зі значною перебудовою сольватної оболонки навколо збудженого комплексу. Якщо рідкий розчинник замінити на твердий, то стоковий зсув буде меншим. Як правило, значна перебудова сольватної оболонки спричинює і аномально великі часи життя збудженого стану, які помітно перевищують вираховані зі спектру поглинання. При цьому гальмування перебудови сольватної оболонки (заморожені розчини) забезпечує співпадання вирахованих і експериментально знайдених часів життя.

Релаксація молекул ближнього оточення після збудження КПЗ відбувається повільно ($\tau_{\text{ор}} = \eta V/k_B T$, де η – в'язкість розчинника, V – об'єм, в межах якого відбувається реорганізація розчинника). Отже, випромінювальні переходи можуть відбуватись не лише з термалізованого, а й з нерелаксованого коливального стану. Зрозуміло, що випромінювання з нерелаксованого стану повинно мати більшу енергію,

ніж з релаксованого. Такі ефекти досліджують за допомогою наносекундного лазерного збудження і реєстрації спектра випромінювання з певною затримкою Δt . Змінюючи величину Δt , можна записувати спектри люмінесценції протягом всього часу її згасання. Експерименти показали, що в охолоджених розчинах (τ_{op} збільшується при охолодженні) дійсно спектр флуоресценції зсувається в довгохвильовий бік при збільшенні Δt . При цьому час згасання збільшується зі збільшенням довжини хвилі випромінювання.²¹

Оскільки при кімнатній температурі величина $\tau_{\text{op}} < 10^{-9}$ с (при $\eta \sim 10^{-3}$ $\tau_{\text{op}} \sim 10$ пс), то аналогічні дослідження можна проводити лише у в'язких розчинах з використанням пікосекундних лазерів. Коли $\tau_{\text{op}} < 10$ пс (склоподібні та нев'язкі розчини), тоді положення спектру люмінесценції і час його згасання не залежить від часу затримки Δt .

Інша причина великого стокового зсуву полягає в зміні геометрії комплексу після його збудження. Наприклад, в КПЗ π, π - типу бензолу (D) з тетраціанбензолом (A) молекули розміщені так, що їхні площини паралельні між собою, бензольне кільце донора лежить над бензольним кільцем акцептора на одній осі. Після збудження такого КПЗ площини молекул залишаються паралельними, проте вісь однієї молекули помітно зміщується відносно осі другої.

Розрахунки показують, що орієнтаційна взаємодія КПЗ з розчинником спроможна пояснити стоксів зсув лише на 100 cm^{-1} , в той час як в дійсності він суттєво перевищує 1000 cm^{-1} . Тому величину $\Delta\nu$ пов'язують зі структурною перебудовою збудженого комплексу.

При збудженні в смугу ПЗ в заморожених розчинах можна спостерігати фосфоресценцію КПЗ, спектр якої, на відміну від спектра флуоресценції КПЗ, містить коливальну структуру, подібну до коливальної структури в спектрі фосфоресценції донора електрона. Проте, структура в спектрі фосфоресценції КПЗ менш чітка, ніж в спектрі донора, і з дещо зміненими коливальними частотами. В ряді випадків спектр фосфоресценції КПЗ має довгохвильовий (батохромний) зсув відносно спектру донора. Крім того, заміна природи акцептора повинна впливати на положення спектру фосфоресценції КПЗ.

В літературі описано і випадок, коли спектр фосфоресценції КПЗ нагадує відповідний спектр акцептора.

І, нарешті, спостерігаються спектри фосфоресценції третього типу: безструктурні з великим ($\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$) стоковим зсувом. Як приклад, може служити КПЗ дуролу²² (D) з тетрахлорфталевим ангідридом (A).

Вигляд спектра фосфоресценції залежить від взаємного розміщення триплетних станів донора, акцептора і КПЗ.

Для комплексів першого типу $E(^3(D^*A)) < E(^3(D^+A^-)) \approx E(^1(D^+A^-))$, що забезпечує подібність спектрів фосфоресценції донора і КПЗ.

У другому випадку $E(^3(DA^*)) < E(^3(D^+A^-)) \approx E(^1(D^+A^-))$.

Нижні триплетні стани в цих випадках описуються хвильовою функцією, що є суперпозицією хвильових функцій станів $E(^3(D^*A))$, $E(^3(DA^*))$ і $E(^3(D^+A^-))$.

У третьому випадку $E(^3(D^+A^-)) < E(^3(D^*A))$, $E(^3(DA^*))$ і смуга в спектрі фосфоресценції буде широкою і безструктурною. Для цих КПЗ виконується співвідношення $E(^3(D^+A^-)) < E(^1(D^+A^-))$, хоч розщеплення й невелике і смуги флуоресценції та фосфоресценції відрізняються несуттєво.

²¹ K.Egawa, N.Nakashima, N.Mataga et al. // Chem. Phys. Letters. 1971, v.8, N 1, p.108-110..

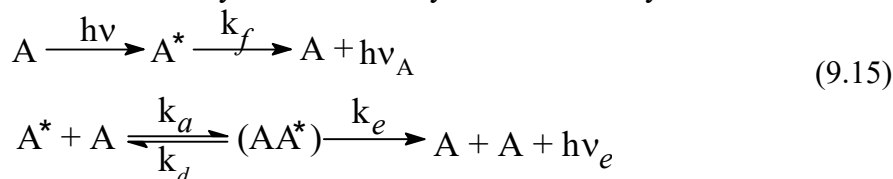
²² Дурол – комерційна назва 1,2,4,5-тетраметилбензолу.

I, нарешті, є четвертий випадок, коли до складу КПЗ входять сильні донори та акцептори електрона. В цьому випадку $E(^3(D^+A^-)) \ll E(^3(D^*A)), E(^3(DA^*))$. Це є граничний випадок КПЗ третього типу. Оскільки в сильних КПЗ енергетичні рівні S_0 та S_1 - станів близькі, то резонанс структур (DA) і (D^+A^-) сильно відштовхує рівень синглетного збудженого стану $^1(D^+A^-)$, в результаті чого синглет-триплетне (S_1 - T_1) розщеплення буде великим. Спектр фосфоресценції містить широку безструктурну смугу ПЗ в близькій інфрачервоній (ІЧ) області.

Всі чотири названі типи КПЗ характеризувалися тим, що перенос заряду в основному стані був малим, а в збудженому великим. Проте, є група КПЗ, для яких основний стан представлений переважно станом з переносом заряду. В цьому випадку $E(^3(D^+A^-)) > E(^1(D^+A^-))$. Різниця енергій S_0 і T_1 - станів в цьому випадку мала, тому T_1 - стан може заселятися термічно. Це спричинює парамагнетизм таких КПЗ. Відомим прикладом таких комплексів є КПЗ тетраціанохінондиметану (TCNQ) з тетрагіофульваленом (ТТФ).

9.2. Ексимери.

Частинним випадком ексиплексів є ексимери – збуджені стани комплексів (асоціатів), в які входять лише молекули однієї природи. Оскільки, як правило, асоціація молекул однієї речовини в розчинах слабка, то ексимери утворюються лише внаслідок взаємодії між збудженою і незбудженою молекулою за схемою:



Вперше ексимери були зареєстровані Фьорстером і Каспером (Förster Th., Kasper K.) в 1954 році при дослідженні флуоресценції пірену. Ці автори помітили, що зі збільшенням концентрації пірену збільшується інтенсивність флуоресценції в довгохвильовій частині і зменшується в короткохвильовій (рис. 9.4). При цьому змін в спектрі поглинання не спостерігалось. Отже, асоціація не збуджених молекул практично відсутня.

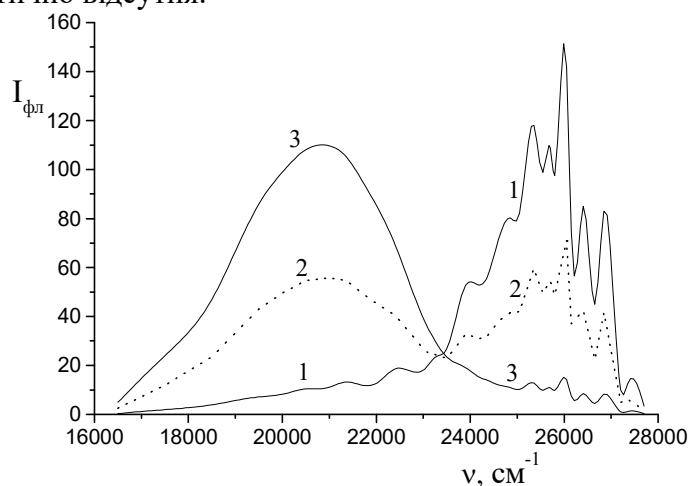


Рис.9.4. Спектри флуоресценції розчинів пірену в циклогексані (300 К): 1 – концентрація $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 2 - $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 3 - $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Ексимери спостерігались також в інертних газах, що спричинило появу лазерів на ексимерах.

Схема процесів (9.15) легко пояснює експериментальні дані. Диференціальні рівняння, які описують цю схему, записуються у вигляді:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \varepsilon[A]I_0 e^{-\varepsilon[A]x} - [A^*](k_f + k_i + k_a[A] + k_d[AA^*]), \quad (9.16)$$

$$\frac{d[AA^*]}{dt} = k_a[A][A^*] - [AA^*](k_e + k_{ie} + k_d), \quad (9.17)$$

де $[A^*]$ і $[AA^*]$ – концентрація збуджених молекул (мономерів) і ексимерів, відповідно. В цих рівняннях враховані випромінювальні ($1/\tau_0 = k_f$, $1/\tau_e = k_e$) і безвипромінювальні (k_i , k_{ie}) процеси деградації збуджених станів.

В стаціонарному режимі збудження ($I_0 = \text{const}$) ліві частини рівнянь рівні нулю. Це дозволяє зйти концентрації збуджених молекул і ексимерів:

$$[A^*] = \frac{(k_e + k_{ie} + k_d)\varepsilon[A]I_0 e^{-\varepsilon[A]x}}{(k_f + k_i)(k_0 + k_{isc} + k_d) + k_a(k_e + k_{ie})[A]}, \quad (9.18)$$

$$[AA^*] = \frac{k_a \varepsilon[A]^2 I_0 e^{-\varepsilon[A]x}}{(k_f + k_i)(k_0 + k_{isc} + k_d) + k_a(k_e + k_{ie})[A]}. \quad (9.19)$$

При малих концентраціях сполуки А в знаменнику доданком, що містить концентрацію $[A]$, можна знехтувати. І тоді

$$[A^*] = \frac{\varepsilon[A]I_0 e^{-\varepsilon[A]x}}{(k_f + k_i)}, \quad (9.20)$$

а величина $[AA^*]$ швидко зменшується ($\sim [A]^2$) до нуля.

При великих концентраціях (в знаменнику формул (9.18) і (9.19) залишається лише член, що містить множник $[A]$) величина $[A^*]$ буде малою, а

$$[AA^*] = \frac{\varepsilon[A]I_0 e^{-\varepsilon[A]x}}{(k_e + k_{ie})}. \quad (9.21)$$

Інтенсивність мономерної флуоресценції $I_{\text{фл}} = k_f[A^*]$, а ексимерної – $I_{\text{ex}} = k_e[AA^*]$. В розбавлених розчинах (при малій оптичній густині $\exp(-\varepsilon[A]x) \approx 1$) будемо мати:

$$I_{\text{фл}} = \frac{k_f}{k_f + k_i} \varepsilon[A]I_0 = \varphi_f \varepsilon[A]I_0, \quad (9.22)$$

де φ_f – квантовий вихід флуоресценції.

В концентрований розчинах

$$I_{\text{ex}} = \frac{k_e}{k_e + k_{ie}} \varepsilon[A]I_0 e^{-\varepsilon[A]x} = \varphi_{\text{ex}} \varepsilon[A]I_0 e^{-\varepsilon[A]x}, \quad (9.23)$$

де φ_{ex} – квантовий вихід ексимерної флуоресценції. Тут можливі два випадки: 1) мала і 2) велика оптична густина розчину $D = \varepsilon[A]d$ (d – товщина кювети).

У випадку малої оптичної густини

$$I_{\text{ex}} = \varphi_{\text{ex}} I_0 D. \quad (9.24)$$

В протилежному ж випадку для вирахування інтенсивності флуоресценції необхідно про інтегрувати по товщині поглинаючого розчину. Отримаємо:

$$I_{\text{ex}} = \varphi_{\text{ex}} I_0 (1 - e^{-D}). \quad (9.25)$$

Співвідношення інтенсивностей ексимерної та мономерної флуоресценції при довільній концентрації розчину:

$$\frac{I_{\text{ex}}}{I_{\text{фл}}} = \frac{k_e k_a [A]}{k_f (k_e + k_{ie} + k_d)} \quad (9.26)$$

збільшується зі збільшенням концентрації $[A]$. В цій формулі константа k_a визначається дифузією молекул в розчиннику, а всі інші константи визначають фотофізичні (k_e , k_f , k_{ie}) чи фотохімічні (k_d) процеси.

Теоретичне і експериментальне вивчення ексимерів показало, що плоскі молекули з π -системами об'єднуються в сандвічеву (компланарні площини) структуру, при якій перекривання π -МО максимальне. При цьому відстань між площинами молекул лежить в межах $0,3 \div 0,35$ нм. Розрахунки показали, що ексимерний стан найкраще описується хвильовою функцією, що є суперпозицією локальних збуджень і станів з переносом заряду:

$$\psi_{ex} = a\psi(AA^*) + a\psi(A^*A) + b\psi(A^+A^-) + b\psi(A^-A^+) \quad (9.27)$$

Мінімізація енергії з такою хвильовою функцією дозволила показати, що в ексимерному стані поверхня потенціальної енергії має мінімум при певній рівноважній відстані r_0 (рис. 9.5). При цьому основний стан представлений лише відштовхувальною потенціальною поверхнею.

Як і для ексиплексів, флуоресценція ексимерів представлена в спектрі широкою безструктурною смугою з великим часом згасання ($10^{-6} \div 10^{-7}$ с). З рис. 9.5 видно, що смуга ексимерної флуоресценції повинна бути суттєво зміщеною в довгохвильову область: $h\nu_{ex} = h\nu_f - \Delta E_0 - \Delta E_f$.

Оскільки спектри поглинання розчину не містять смуг, відповідних флуоресценції (асоціативна взаємодія в основному стані відсутня), то спектр збудження ексимерної флуоресценції відповідає спектру мономерного поглинання, як випливає з формул (9.24) і (9.25).

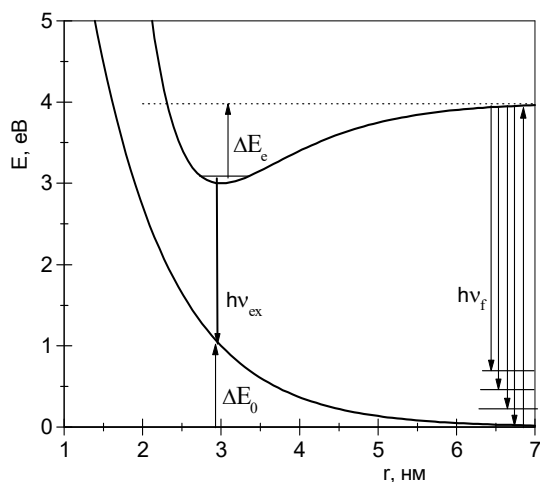


Рис.9.5. Криві потенціальних поверхонь при утворенні ексимерного стану і квантові переходи в мономері та ексимері.

Крім ексимерів були знайдені і змішані ексимери, які утворюються при збудженні розчинів, що містять різні сполуки одного і того ж класу, наприклад, антрацен і його алкілзаміщені похідні чи інші сполуки з близькими енергіями збудження. Тоді резонанс між збудженнями спричинить розщеплення станів і відбудеться зв'язування збудженої молекули однієї природи з незбудженою молекулою іншої природи в ексиплекс.

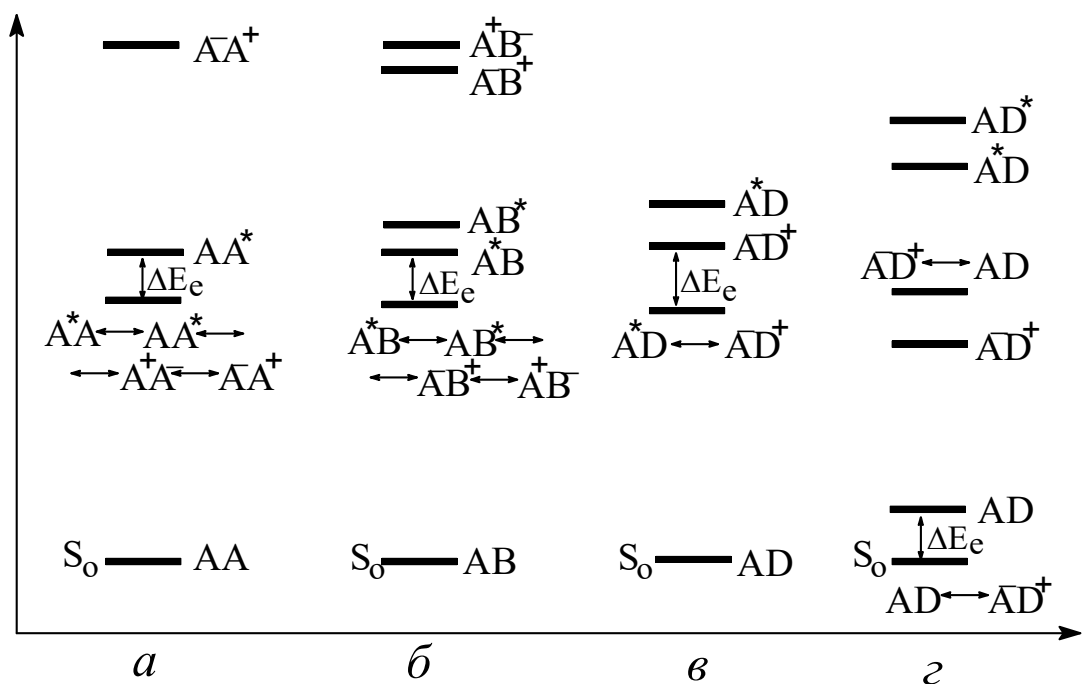


Рис. 9.6. Діаграми енергетичних станів ексимеру (а), змішаного ексимеру (б), ексиплексу (в) і КПЗ (г).

Зрозуміло, що такий ексиплекс буде несиметричним, тому в його хвильову функцію ввійдуть $\psi(AB^*)$ і $\psi(A^*B)$, а також $\psi(A^-B^+)$ і $\psi(A^+B^-)$ з різними коефіцієнтами в кожній парі. Це ставить змішані ексимери в один ряд з ексимерами, оскільки для змішаних ексимерів при кімнатній температурі не існує зв'язування в основному стані. Проте, слабке зв'язування в цих структурах все ж таки існує, що дозволяє фіксувати його при низьких температурах. Всі аспекти, що відрізняють ексимери, змішані ексимери, ексиплекси і стабільні в основному стані КПЗ, наведені на рис. 9,6.

Наявність резонансу між локально збудженим і основним станами в несиметричних структурах спричинює їх полярність. Отже, повинен спостерігатися вплив полярності розчинника на спектри і час згасання випромінювання внаслідок взаємодії дипольного моменту ексиплексу з дипольними моментами розчинника (неспецифічна сольватація), а іноді внаслідок утворення складних комплексів за участю молекул розчинника (специфічна сольватація). Цей вплив без врахування сольватації можна виразити як різницю частот в максимумах випромінювання ексиплексу в газовій фазі і в розчині:

$$v_{e,газ} - v_{e,розч} = \frac{\mu_e^2}{a^3} \left(\frac{\bar{\epsilon} - 1}{2\bar{\epsilon} + 1} - \frac{1}{2} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \quad (9.28)$$

де a – радіус порожнини, в якій знаходиться ексиплекс, μ_e – дипольний момент ексиплексу (вважають, що в основному стані взаємодія відсутня, тобто $\mu_0 = 0$, а вклад потенціальної поверхні основного стану не залежить від природи розчинника). Ця формула справедлива для ексиплексів з великим часом випромінювання, коли швидкість структурної перебудови в них перевищує швидкість випромінювального процесу. Така умова виконується, коли $\tau_e > 1$ нс.

Для прикладу наведемо дані щодо положення максимуму (v_m) смуг флуоресценції ексиплексу, компонентами якого є нафталін ($C_{10}H_8$) і триетиламін ($N(C_2H_5)_3$), в залежності від діелектричної сталої розчинника: в гексані ($\bar{\epsilon} = 1,890$) $v_m = 24640 \text{ см}^{-1}$, в циклогексані (2,023) - 24400 см^{-1} , в толуолі (2,379) – 22780 см^{-1} , в діетиловому етері

(4.335) – 22630 cm^{-1} , в тетрагідрофурані (7,39) – 21440 cm^{-1} , в дихлоретані (9,08) – 21320 cm^{-1} . Ці дані дозволили знайти дипольний момент ексиплексу $\mu_e = 16,0$ Дебай (1 Дебай = 10^{-18} одиниць СГСЕ, при $r = 0,1$ нм $\mu_e = er = 4,8 \cdot 10^{-10}$ од.зар.СГСЕ $\cdot 10^{-8}$ см = $4,8 \cdot 10^{-18}$ од.СГСЕ = 4,8 Дебай).

Якщо дослідження ексиплексів проводяться в неполярних розчинах, то незначної добавки полярного розчинника буде досить для суттєвої зміни спектра флуоресценції ексиплексу, оскільки диполь-дипольна взаємодія сконцентрує полярні молекули навколо ексиплексу.

9.3. Роль КПЗ в інтерконверсії.

Дослідженнями КПЗ тетраціанобензолу з толуолом в заморожених розчинах встановлено, що T_1 -стан КПЗ заселяється під час дії лазерного імпульсу ще до початку релаксації збудженого синглетного стану. Звідси випливає, що інтерконверсії в КПЗ відбувається відразу ж із нетермалізованого стану. Швидкість такої інтерконверсії суттєво більша швидкості структурної релаксації КПЗ. Оскільки в умовах експерименту $\tau_{\text{ор}} < 10$ пс, $k_{\text{isc}} \geq 10^{11}$ с^{-1} , тобто, швидкість внутрішньої релаксації з високозбудженого в S_1 -стан і швидкість інтерконверсії є величинами одного порядку. Для ряду інших КПЗ така швидка інтерконверсії відсутня і реально відбувається лише з термалізованого S_1 -стану.

Квантові виходи флуоресценції КПЗ в рідких розчинах при кімнатній температурі низькі (частіше її взагалі неможливо зареєструвати). Заморожування розчинів спричинює різке підвищення інтенсивності флуоресценції для більшості відомих КПЗ за рахунок зменшення ймовірності безвипромінювальних переходів. Константи швидкості флуоресценції КПЗ ($k_{\text{фл}} = 1/\tau_{\text{фл}}$), як правило, лежать в межах $10^6 \div 10^7$ с^{-1} .

Висока ефективність безвипромінювальних процесів в рідких розчинах пов'язана з великим зміщенням між рівноважними основним і збудженим станами. Це сприяє протіканню процесу безвипромінювального переходу з нульового коливального рівня S_1 - стану на потенціальну криву основного стану. Часто такий перехід здійснюється шляхом тунелювання. Підтвердженням цьому є ефект дейтерування донора електрона, який викликає суттєве (до 2,7 раз) зменшення швидкості безвипромінювальної релаксації збудження КПЗ. Оскільки при заміні атома водню на атом дейтерію частота коливань зменшується, то тунелювання відбувається з більш низького збудженого стану. При цьому ширина бар'єру, через який відбувається тунелювання, збільшується, що спричинює зменшення швидкості безвипромінювального процесу.

Квантовий вихід і час згасання КПЗ залежить від полярності розчинника: зі збільшенням полярності зменшується кулонівська взаємодія між A^- і D^+ , що спричинює збільшення рівноважної відстані між молекулами в КПЗ і збільшує зміщення між потенціальними поверхнями основного (S_0) і збудженого (S_1) станів. Останнє спричинює збільшення ймовірності безвипромінювальних переходів і зменшення квантового виходу флуоресценції. В полярних розчинах ($\bar{\epsilon} > 10$) деякі збуджені КПЗ дисоціюють на іони.

Щодо ймовірності $S_1 \rightarrow T_1$ – інтерконверсії, то виявилось, що

$$\int {}^1\psi(A^-D^+)H_{SO}{}^3\psi(A^-D^+)dv = 0, \quad (9.29)$$

$$\int {}^1\psi(A^-D^+)H_{SO}{}^3\psi(AD^*)dv \neq 0. \quad (9.30)$$

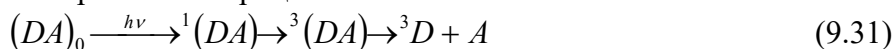
Оскільки реальні триплетні стани КПЗ є суперпозицією станів (D^+A^-), (D^*A), (DA^*) тощо, то величина k_{isc} буде залежати від вкладу локального триплетного збудження в триплетний стан КПЗ та від зміщення поверхонь потенціальних енергій в S_1 і T_1 – станах. Отже, можливі випадки як з високими так і низькими швидкостями

інтерконверсії. Наприклад, T_1 – стан КПЗ тетраціанобензолу з бензолом (або толуолом чи пара-ксилолом) переважно представлений локально збудженим станом. Для цих КПЗ швидкість інтерконверсії переважає швидкість безвипромінювальних $S_1 \rightarrow S_0$ – переходів. З іншого боку, T_1 – стан КПЗ тетраціанетилену з бензолом (чи його алкільними похідними) відноситься до станів з переносом заряду. Тому для цих КПЗ основним каналом дезактивації S_1 – стану є внутрішня конверсія, про що свідчить вплив дейтерування і відсутність фосфоресценції в заморожених розчинах.

Час життя фосфоресценції КПЗ, представленого в основному локально збудженим станом, звичайно менший від часу життя фосфоресценції відповідного донора електрона. І навпаки, якщо при введенні акцептора в твердий розчин час згасання фосфоресценції донора падає і є зміна в спектрі фосфоресценції, то це може бути ознакою утворення КПЗ. Якщо акцептор містить важкі атоми, то час згасання фосфоресценції зменшиться суттєво.

В КПЗ з фіксованим акцептором час згасання фосфоресценції скорочується особливо помітно, коли вклад стану з переносом заряду перевищує 50%. При цьому збільшуються швидкості як випромінювальних, так і безвипромінювальних $T_1 \rightarrow S_0$ – переходів.

Звичайним явищем для ароматичних молекул є низький квантовий вихід інтерконверсії. Виявилось, що існує можливість підвищити її, якщо в розчин ввести додаткову компоненту, здатну утворювати слабкі КПЗ з першою. При цьому можлива ситуація, коли протікають процеси:



Зрозуміло, що такий процес буде ефективним лише тоді, коли кожен крок релаксації збудження відбувається з пониженням енергії, тобто $E[{}^1(DA)] > E[{}^3(DA)] \geq E[{}^3D]$. Результатом такого процесу є лише збільшення інтенсивності (квантового виходу) фосфоресценції без зміни часу її згасання. Якщо ж випромінювальним буде стан ${}^3(DA)$, то час згасання повинен зменшитись.

9.4. Фотохімічні перетворення в комплексах з переносом заряду.

Вище ми згадували про електролітичну дисоціацію збуджених КПЗ, в яких хвильова функція збудженого стану відповідає повному переносу електрона з донора на акцептор електрона ($A^-D^+ \rightarrow A^- + D^+$). Таким чином, утворення молекулярних іонів є первинним фотохімічним процесом в комплексах з переносом заряду.

Вихід іонних продуктів при фотохімічних перетвореннях КПЗ великий в рідких полярних розчинниках. Дослідження залежності квантового виходу (ϕ) продуктів фотопереносу електрона показали²³ що в неполярних розчинниках ($\bar{\epsilon} < 10$) існує слабка залежність величини ϕ від $\bar{\epsilon}$. Суттєве зростання квантового виходу реакції спостерігається в інтервалі $10 < \bar{\epsilon} < 20$. Подальше збільшення $\bar{\epsilon}$ майже не супроводжується збільшенням квантового виходу реакції. Було показано, що експериментальні дані укладаються в емпіричну залежність:

$$\ln(\phi^{-1} - 1) = a / \bar{\epsilon} + \ln(b), \quad (9.32)$$

звідки

²³ Masuhara H., Hino T., Mataga N. Ionic photodissociation of the excited electron donor-acceptor systems. // J/ Phys. Chem. 1975, В.79, #10, p.994-1000.

$$\varphi = \frac{1}{1 + b \cdot \exp(a/\bar{\varepsilon})}. \quad (9.33)$$

Тверді матриці, як правило, мають низьку полярність і ймовірність утворення іонних продуктів безпосередньо з КПЗ невелика. Проте, існує можливість каскадної передачі заряду на молекули оточення М:

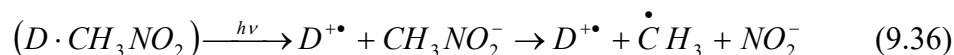


або



Напрямок реакції переносу (електрона чи дірки) та його ефективність залежить від природи молекул твердого розчинника. Зрозуміло, що в реакціях типу (9.34) та (9.35) існуватиме велика ймовірність рекомбінації електрона на молекулі матриці з діркою на молекулі донора. Тому для надійного розділення зарядів важливо, щоб після першої молекули розчинника, яка перехопила заряд зі збудженого КПЗ, існувала друга молекула, здатна з великою ймовірністю перехопити на себе цей заряд. Отже, енергетична поверхня в ближньому оточенні твердого розчинника повинна мати спуск, вздовж якого і буде скочуватись заряд. Саме такого роду розділення зарядів реалізуються в природі в реакції фотосинтезу (див. Розділ 17.1).

Фіксування реакції фотопереносу електрона можливе і в тому випадку, коли відновлена молекула акцептора виявляє нестабільність і розпадається на кінцеві продукти. Як правило, нестабільність виявляють молекули, в яких додатковий електрон локалізується на σ^* -зв'язку. До таких молекул відносяться всі молекули з насиченими зв'язками (CH_4 , CCl_4 , CH_3NH_2 тощо):



В результаті протікання такої реакції утворюється метильний радикал ($\dot{C}H_3$) та катіон-радикал донора, які при певних умовах можуть фіксуватись за допомогою спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Крім того, утворення іонних продуктів приведе до появи електричної провідності в твердому розчині. Важливим в цьому плані є дослідження часу накопичення іонів: якщо він відповідає часу життя синглетних збуджених станів КПЗ ($1 \div 100$ нс), то реакція утворення іонів відбувається саме з цього стану. Якщо ж час накопичення носіїв струму значно більший, то фотохімічно активним є нижній триплетний стан КПЗ (у випадку дисоціації комплексу з високозбуджених триплетних станів час накопичення носіїв струму буде порядку пікосекунд).

Слід відзначити, що реакції типу (9.34)-(9.36) можуть протікати лише з високозбуджених (синглетних чи триплетних) станів КПЗ, релаксація з яких забезпечує перенос електрона на дисоціативний стан відновленого акцептора. В цьому випадку збудження КПЗ в смугу ПЗ не викликає фотохімічних змін в системі. В той же час високозбуджений синглетний стан може бути досягнутий безпосереднім поглинанням кванта світла, високозбуджений триплетний стан досягається двоквантовим шляхом, тобто шляхом поглинання кванта світла збудженим в триплетний стан КПЗ.

Релаксація електрона з високозбудженого стану може протікати не лише в нижній синглетний чи триплетний збуджений стан КПЗ, а й на іншу молекулу в твердому чи рідкому розчині. В цьому випадку кажуть, що створилась гемінальна іонна пара. При цьому чим вище знаходиться високозбуджений стан, тим на більшу відстань r_0 може бути перенесений електрон. Частина іонів гемінальної пари може розійтись на велику відстань (безмежність), а інша частина рекомбінує з діркою на катіоні донора. Якщо доля гемінальних пар при релаксації високозбуджених станів КПЗ складає α , то величину квантового виходу іонних пар φ можна знайти за формулою:

$$\varphi = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{r_c}{r_0}\right), \quad (9.37)$$

де $r_c = e^2 / \bar{\epsilon} k_B T$ - радіус Онзагера.

З формули (9.37) випливає, що зі збільшенням енергії збудження КПЗ, коли електрон після релаксації збудження віддаляється від КПЗ на більшу відстань r_0 , збільшується ймовірність утворення пар іонів від 0 (для $r_0 = 0$) до α (для $r_0 \rightarrow \infty$).

Після утворення гемінальної пари іони з ймовірністю k_{rec} рекомбінують, а з ймовірністю k_{dis} дисоціюють. В такому випадку величина квантового виходу

$$\varphi = \frac{\alpha k_{dis}}{k_{dis} + k_{rec}} = \frac{\alpha}{1 + k_{rec}/k_{dis}}. \quad (9.38)$$

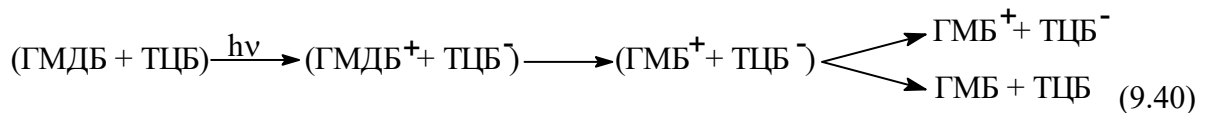
Враховуючи, що $k_{dis} = k_{dis}^0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{\bar{\epsilon} k T}\right)$, де ΔE - енергія кулонівської взаємодії в іонній парі у відсутності розчинника, $\Delta E/\bar{\epsilon}$ - енергія активації процесу виходу іона з іонної (гемінальної) пари, знаходимо:

$$\varphi = \frac{\alpha}{1 + b \cdot \exp(a/\bar{\epsilon})}, \quad (9.39)$$

де $b = k_{rec}/k_{dis}^0$, $a = \Delta E/kT$.

Порівняння формул (9.33) і (9.39) свідчить, що вони однаково описують залежності $\varphi(\bar{\epsilon})$.

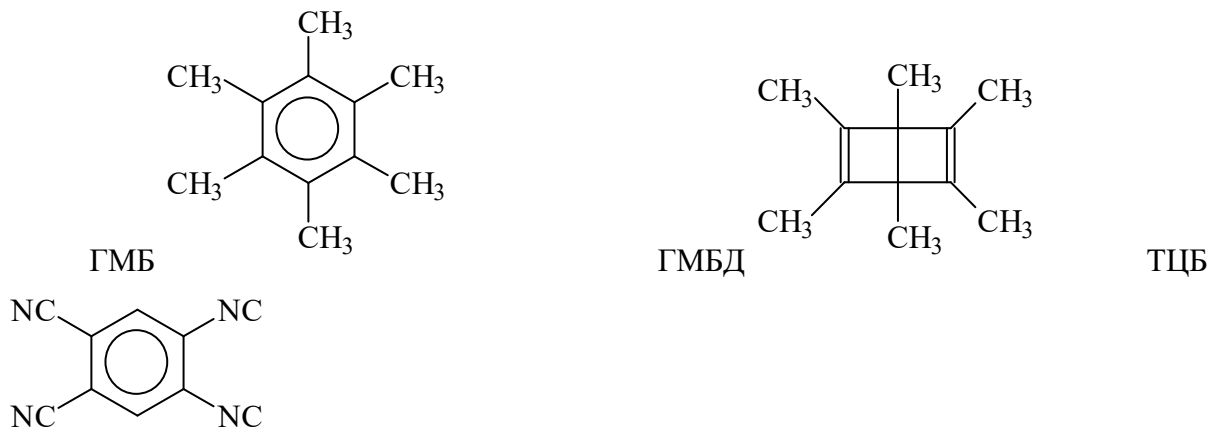
Існують випадки, коли фотохімічні процеси відбуваються безпосередньо в збудженому КПЗ. Для прикладу наведемо результати дослідження КПЗ, який утворює гексаметилбензол (ГМБ) і його менш стабільний ізомер гексаметилдьюарбензол (ГМДБ) з акцептором електрона 1,2,4,5-тетраціанбензолом (ТЦБ):



Виявилось, що квантовий вихід фотоперетворення (фотоізомеризації) ГМДБ в ГМБ в полярних розчинниках (наприклад, в ацетонітрилі (CH_3CN), $\bar{\epsilon} = 36,2$) може перевищувати одиницю. Цей факт свідчить про можливість протікання ланцюгових процесів:

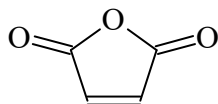


В формулах (9.40) та (9.41) введені позначення:

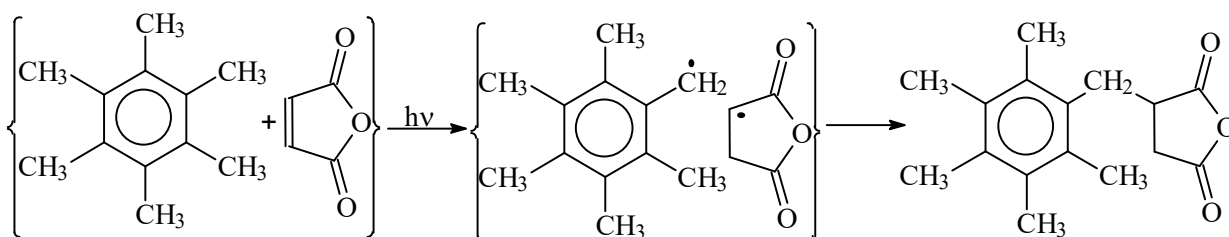


Формула (9.41) передбачає можливість переносу електрона від ГМДБ на ГМБ⁺ в темнових умовах. Зменшення кількості електронів на молекулі ГМДБ приводить до нестійкості її форми і розриву зв'язку між першим і четвертим атомами вуглецю, в результаті чого утвориться стійкіша форма молекули - ГМБ⁺. До реакції (9.41) є конкуруюча реакція переносу електрона від ТЦБ⁻ на ГМБ⁺, що зменшує ефективність ланцюгового процесу (9.41).

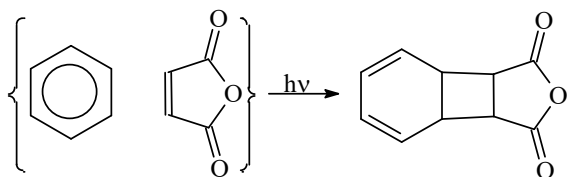
Якщо в ролі акцептора виступає малеїновий ангідрид (МА)



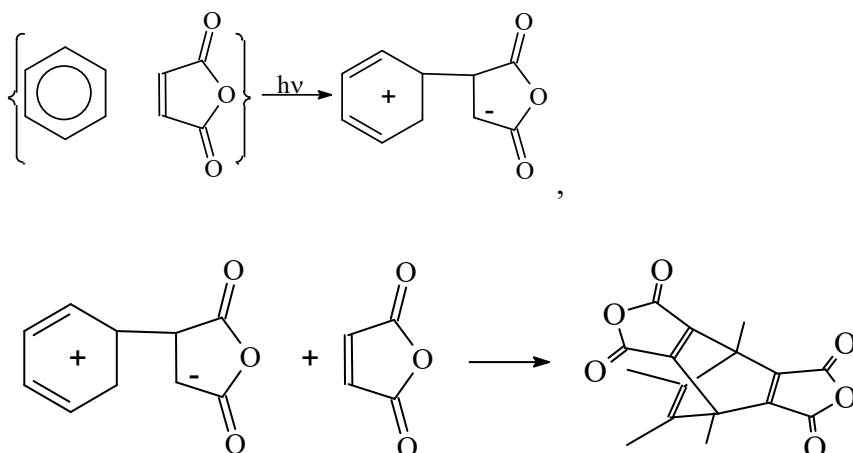
то перенос електрона з ГМБ на МА в КПЗ спричинить розкриття подвійного зв'язку в МА і утворення продукту приєднання:



У тому разі, коли в останній реакції використовують незаміщений бензол, збудження КПЗ приводить до розкриття як подвійного зв'язку МА, так і одного подвійного зв'язку бензолу, внаслідок чого відбувається приєднання бензолу до МА з утворенням чотиричленних циклів:



В останньому випадку реакція проходить в кілька етапів, які включають перенос електрона, утворення першого зв'язку, а потім утворення другого зв'язку. Між стадіями утворення першого і другого зв'язку буде існувати дуже активний проміжний продукт, який приєднує ще одну молекулу МА по першому та четвертому атомах вуглецю бензольного кільця:



Є багато інших фотохімічних процесів, пов'язаних зі збудженими станами КПЗ. Наведені вище приклади показують, що з цими комплексами можна пов'язувати

перспективи оптичного запису інформації, багато інших пристроїв та елементів для приладів різного призначення.

10. МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТРИПЛЕТНОГО СТАНУ.

10.1. Спін-орбітальна взаємодія.

Для опису спін-орбітальної взаємодії розглядають просту модель – одноелектронний атом, в якому електрон рухається навколо ядра і обертається навколо власної осі. Шляхом перетворення координат переходять до системи, пов'язаної з електроном. В такій системі ядро буде рухатись навколо електрона. Рух зарядженого ядра навколо електрона призведе до появи магнітного поля в області електрона. Напрямок магнітного поля перпендикулярний до площини орбіти. Крім цього магнітного поля виникає ще одне магнітне поле внаслідок спінового руху електрона. Це поле направлене вздовж осі спіну електрона. Взаємодія між цими двома магнітними полями називається спін-орбітальною взаємодією. Енергія цієї взаємодії визначається взаємною орієнтацією напрямків магнітних полів (або осей орбітального та спінового рухів). Якщо існує кілька можливих орієнтацій спіну, то утворюється відповідна кількість різних енергетичних станів, що зумовлює тонку структуру атомних спектрів. Кожен стан можна характеризувати спіновим моментом. Якщо цей момент не змінюється з часом, то стан називається чисто спіновим. Квантовий перехід між різними спіновими станами можливий в тому випадку, коли зміна моменту кількості руху компенсується за рахунок інших моментів (закон збереження моменту кількості руху). Проте виявилось, що, оскільки оператори магнітного та електронного моментів не залежать від спінових координат, в полі випромінювання не може виникнути зміна додаткового моменту і тому перенос надлишкового спінового моменту до інших кутових моментів неможливий. Отже квантові переходи зі зміною спінового моменту заборонені.

Враховавши спін-орбітальну взаємодію, ми вводимо залежність спінового кутового моменту від часу, оскільки з простої моделі випливає, що кутовий момент постійно переходить від спінового до орбітального руху і навпаки зі збереженням повного кутового моменту.

Величина магнітного поля орбітального руху ядра навколо електрона збільшується при збільшенні заряду ядра. Отже і спін-орбітальна взаємодія буде зростати при цьому (ефект важкого ядра). Ефект важкого ядра підсилюється ще і внаслідок того, що зі збільшенням заряду ядра зменшується радіус орбіти, що додатково збільшує кутовий момент, який забезпечує стійкість орбітального руху електрона.

Наявність спін-орбітального зв'язку забезпечить можливість прояву синглет триплетних квантових переходів. Інтенсивність таких переходів повинна збільшуватись при наявності хімічного зв'язування (взаємодії) важкого атома з хромофором молекули.

Величину енергії (ε) магнітного дипольного моменту електрона ($\vec{\mu} = -\frac{|e|\hbar\vec{s}}{mc^2}$, де \vec{s} - спіновий кутовий момент), який рухається зі швидкістю v в електричному полі \vec{E} , можна знайти за формулою :

$$\varepsilon = -\vec{\mu}(\vec{E} \times \vec{v}) = \frac{|e|\hbar}{mc^2} (\vec{E} \times \vec{v}) \cdot \vec{s} \quad (10.1)$$

Врахування прецесії спінової осі в магнітному полі приводить до появи коефіцієнта $\frac{1}{2}$. Остаточно :

$$\varepsilon = \frac{|e|\hbar}{2m^2c^2} (\vec{E} \times \vec{p}) \cdot \vec{s}, \text{ де } p = mv. \quad (10.2)$$

Якщо ми розв'язуємо квантово-механічну задачу, тоді замість ε введемо оператор спіно-орбітальної взаємодії H_{SO} .

Для водневоподібних атомів $|e|\vec{E} = \frac{Ze^2}{r^3} \cdot \vec{r}$ і

$$H_{SO} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2r^3} \cdot \vec{l} \cdot \vec{s}, \quad (10.3)$$

де $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ - одноелектронний оператор орбітального кутового моменту.

В центральному полі $|e|\vec{E} = \text{grad}V(r) = \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r}$, тому

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2r} \cdot \frac{\partial V(r)}{\partial r} \cdot \vec{l} \cdot \vec{s} = \xi(r) \cdot \vec{l} \cdot \vec{s}, \quad (10.4)$$

де $\xi(r)$ - фактор спіно-орбітальної взаємодії.

Для багатоелектронного центрального поля формулу (10.4) можна узагальнити:

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \quad (10.5)$$

Величина розщеплення енергетичного рівня визначається діагональним матричним елементом:

$$\zeta_{mm} = \hbar^2 \langle \Psi_m | \xi(r) | \Psi_m \rangle \quad (10.6)$$

Для випадку водневоподібних атомів :

$$\zeta_{nl} = \hbar^2 \langle R_{nl}(r) | \xi(r) | R_{nl}(r) \rangle \quad (10.7)$$

де $R_{nl}(r)$ - радіальна хвильова функція, n і l - квантові числа. Підставляючи $\xi(r) = \frac{Ze^2}{2m^2c^2r^3}$, знаходимо:

$$\zeta_{nl} = \frac{e^2 \hbar^2 Z^4}{2m^2c^2 a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}, \quad (10.8)$$

де a_0 - радіус Бора.

Таким чином, залежність $\zeta_{nl} \sim Z^4$ визначає **ефект важкого атома**. Така залежність характерна для кулонівського поля. Якщо поле відрізняється від кулонівського, тоді відсутня точна залежність від Z^4 . Звертає на себе увагу також обернено-пропорційна залежність від n^3 та $l(l+1/2)(l+1)$.

Для розгляду задачі про змішування станів з різною мультиплетністю формулу (10.5) переписують у вигляді:

$$H_{SO} = \sum_i A_i (l_{xi} S_{xi} + l_{yi} S_{yi} + l_{zi} S_{zi}), \quad (10.9)$$

і розглядають одну (наприклад x) компоненту :

$$H_{SO}^x = \sum_{i=1}^n A_i l_{xi} S_{xi}. \quad (10.10)$$

яку можна переписати у вигляді суми, в якій орбітальні і спінові компоненти окремо симетричні чи антисиметричні стосовно обміну електронами:

$$H_{SO}^x = \frac{1}{4n} \sum_{i,j=1}^n (A_i l_{xi} + A_j l_{xj})(s_{xi} + s_{xj}) + \frac{1}{4n} \sum_{i,j=1}^n (A_i l_{xi} - A_j l_{xj})(s_{xi} - s_{xj}) \quad (10.11)$$

Оператор H_{SO}^x симетричний відносно обміну електронами, зберігаючи необхідну антисиметрію хвильової функції. Проте, окремо для спінових функцій перший член симетричний, а другий - антисиметричний щодо обміну спінами. Дія першого члена на спінову функцію не змінює її симетрії, в той час як другого – змінює симетричну на антисиметричну (чи навпаки). Відомо, що синглетним станам відповідає антисиметрична, а триплетним – симетрична спінова функція. Отже, перший член в (10.11) збереже мультиплетність, а другий приведе до її змін. Отже, дія H_{SO} приводить до змішування станів різної мультиплетності, що і визначає величину моментів квантових переходів $T \leftrightarrow S$.

Повний аналіз дії оператора H_{SO} показує що H_{SO}^x та H_{SO}^y змішують стани з $\Delta m_s = \pm 1$, а H_{SO}^z - з $\Delta m_s = 0$ (тобто без зміни мультиплетності), оскільки

$$\begin{aligned} s_x \alpha &= \left(\frac{\hbar}{2}\right)\beta, & s_x \beta &= \left(\frac{\hbar}{2}\right)\alpha, \\ s_y \alpha &= \left(\frac{i\hbar}{2}\right)\beta, & s_y \beta &= \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)\alpha, \\ s_z \alpha &= \left(\frac{\hbar}{2}\right)\alpha, & s_z \beta &= -\left(\frac{\hbar}{2}\right)\beta, \\ s^2 \alpha &= \left(3\hbar^2/4\right)\alpha, & s^2 \beta &= \left(3\hbar^2/4\right)\beta, \end{aligned} \quad (10.12)$$

причому, спінові функції α ($m_s = 1/2$) і β ($m_s = -1/2$) нормовані:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0.$$

Розглянемо двоелектронні хвильові функції збудженого синглетного (S_1) і триплетного (T_1) станів.

$$\begin{aligned} \Psi_{S_1} &= \frac{1}{2}(\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1))(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) = \frac{1}{2}(a_1b_2 + a_2b_1)(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\alpha_1b\beta_2\rangle - |a\beta_1b\alpha_2\rangle) = S_1 \end{aligned} \quad (10.13)$$

$$\Psi_{T_1^+} = |a\alpha_1b\alpha_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1b_2 - a_2b_1)\alpha_1\alpha_2 = T_1^+ \quad (10.14)$$

$$\Psi_{T_1^0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\alpha_1b\beta_2\rangle + |a\beta_1b\alpha_2\rangle) = \frac{1}{2}(a_1b_2 - a_2b_1)(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) = T_1^0 \quad (10.15)$$

$$\Psi_{T_1^-} = |a\beta_1b\beta_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1b_2 - a_2b_1)\beta_1\beta_2 = T_1^- \quad (10.16)$$

Тут введені спрощені позначення хвильової двоелектронної функції ($\Psi_{S_1} \rightarrow S_1$ тощо) відповідно позначенням енергетичного стану молекулярних орбіталей з номерами a і b , тобто ψ_a і ψ_b , відповідними номерами a і b , символ $|a\alpha_1b\beta_2\rangle$ є визначником Слетера, зображений лише діагональними елементами.

Тепер подіємо на ці хвильові функції операторами $s_{\xi i} \pm s_{\xi j}$, $\xi = x, y, z$. Наприклад:

$$\begin{aligned} (s_{x1} + s_{x2})T_1^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1b_2 - a_2b_1)(s_{x1} + s_{x2})\alpha_1\alpha_2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{2}(\beta_1\alpha_2 + \beta_2\alpha_1)(a_1b_2 - a_2b_1) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}T_1^0 \end{aligned} \quad (10.17)$$

$$(s_{x1} - s_{x2})T_1^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{2}(\beta_1\alpha_2 - \beta_2\alpha_1)(a_1b_2 - a_2b_1) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{2} [(\beta_1 \alpha_2 a_1 b_2 + \beta_2 b_1 \alpha_1 a_2) - (\beta_2 \alpha_1 a_1 b_2 + \beta_1 b_1 \alpha_2 a_2)] = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{2} \left(\begin{vmatrix} + & + \\ | a \beta_1 b \alpha_2 | & - | a \alpha_1 b \beta_2 | \end{vmatrix} \right) = -\frac{\hbar}{\sqrt{2}} S_1^+ \quad (10.18)
\end{aligned}$$

Тут символами $\begin{vmatrix} + & + \\ | & | \end{vmatrix}$ позначений перманентний визначник, тобто такий визначник, в якого всі члени розкладу в ряд беруться з плюсом.

Результуючий запис схожий на хвильову функцію S_1 , тому, враховуючи перманентність визначника, введене позначення S_1^+ .

Аналогічні результати дії інших операторів $s_{\xi i} \pm s_{\xi j}$ можна провести і для хвильових функцій інших станів. Результати такого розрахунку наведені в таблиці 10.1, звідки випливає, що стани з різною мультиплетністю заміщують лише оператори $s_{\xi i} - s_{\xi j}$, $\xi = x, y, z$, причому оператори $s_{x1} - s_{x2}$ і $s_{y1} - s_{y2}$ заміщують хвильові функції S_1 і $T_1^{\pm 1}$ - станів, а оператор $s_{z1} - s_{z2}$ - хвильові функції S_1 і T_1^0 - станів. Там же, як підсумок дії цих операторів, наведені правила відбору станів, які заміщуються дією спінових операторів.

Таблиця 10.1. Результати дії операторів $s_{\xi i} \pm s_{\xi j}$ на хвильові функції S_1 та T_1 - станів (коефіцієнти $\hbar / \sqrt{2}$ опущені).

Оператор	Хвильова функція				Правила відбору	
	S_1	T_1^{+1}	T_1^0	T_1^{-1}	ΔS	ΔM_S
$s_{x1} + s_{x2}$	0	T_1^0	$T_1^{+1} + T_1^{-1}$	T_1^0	0	± 1
$s_{x1} - s_{x2}$	$-T_1^{+1} + T_1^{-1}$	$-S_1^+$	0	S_1^+	1	± 1
$s_{y1} + s_{y2}$	0	$i T_1^0$	$-i T_1^{+1} + i T_1^{-1}$	$-i T_1^0$	0	± 1
$s_{y1} - s_{y2}$	$i T_1^{+1} + i T_1^{-1}$	$-i S_1^+$	0	$-i S_1^+$	1	± 1
$s_{z1} + s_{z2}$	0	$\sqrt{2} T_1^{+1}$	0	$\sqrt{2} T_1^{-1}$	0	0
$s_{z1} - s_{z2}$	$\sqrt{2} T_1^0$	0	$\sqrt{2} S_1^+$	0	1	0

Повна дія оператора (10.9) зводиться до дії операторів кутових моментів на просторові координати, не зачіпаючи спінових. Необхідна антисиметрія хвильових функцій відносно обміну електронами з'являється після дії операторів $A_1 l_{\xi 1} \pm A_2 l_{\xi 2}$; ($\xi = x, y, z$).

Оскільки коефіцієнти A_i залежать лише від r , вони впливають на перетворення хвильових функцій, тобто вони повносиметричні.

Дослідимо дію операторів $l_{\xi i}$ ($\xi = x, y, z$) на просторову частину хвильових функцій. Відомо, що:

$$\begin{aligned}
l_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
l_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (10.19)
\end{aligned}$$

$$l_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

При повороті системи координат навколо осі на кут φ будемо мати перетворення системи координат:

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \varphi + y \sin \varphi \\ y' &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi \\ z' &= z \end{aligned} \quad (10.20)$$

Якщо розглядати дзеркально-поворотну вісь z , то перетворення типу (10.20) збережеться за винятком перетворення $z' = -z$. Обернене перетворення має вигляд:

$$\begin{aligned} x &= x' \cos \varphi - y' \sin \varphi \\ y &= x' \sin \varphi + y' \cos \varphi \\ z &= \pm z', \end{aligned} \quad (10.21)$$

де враховані операція повороту ($z = z'$) і операція повороту-відбивання ($z = -z'$).

З (10.21) знаходимо похідні $\frac{\partial x}{\partial x'} = \cos \varphi$, $\frac{\partial x}{\partial y'} = -\sin \varphi$ тощо. Тепер можна знайти

вигляд операторів l'_{ξ} :

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} l'_x &= y' \frac{\partial}{\partial z'} - z' \frac{\partial}{\partial y'} = y' \left(\frac{\partial x}{\partial z'} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial z'} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z'} \frac{\partial}{\partial z} \right) - z' \left(\frac{\partial x}{\partial y'} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y'} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial y'} \frac{\partial}{\partial z} \right) = \\ &= y' \left(\pm \frac{\partial}{\partial z} \right) - z' \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} \right) = \\ &= (-x \sin \varphi + y \cos \varphi) \left(\pm \frac{\partial}{\partial z} \right) - (\pm z) \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} \right) = \\ &= -\sin \varphi \left(\pm x \frac{\partial}{\partial z} - (\pm z) \frac{\partial}{\partial x} \right) + \cos \varphi \left(\pm y \frac{\partial}{\partial z} - (\pm z) \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (10.22)$$

отже,

$$l'_x = (\pm l_y) \sin \varphi + (\pm l_x) \cos \varphi \quad (10.23)$$

Перетворення всіх операторів l'_{ξ} можна записати в формі:

$$\begin{vmatrix} l'_x \\ l'_y \\ l'_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \pm \cos \varphi & \pm \sin \varphi & 0 \\ \pm \sin \varphi & \pm \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{vmatrix} \quad (10.24)$$

Матриця повороту (10.24) відповідає операціям повороту навколо осей координат, тобто операторам R_x, R_y, R_z . Отже, оператори кутових моментів перетворюються так же, як і оператори повороту. Таким чином, ми можемо, використовуючи теоретико-груповий аналіз, скористуватися таблицею характеристик групи симетрії відповідної молекули для знаходження закону перетворення оператора l'_{ξ} .

Оскільки атомні хвильові функції ми знаємо в сферичній системі координат, перепишемо (10.19) в цій системі:

$$l_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$l_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (10.25)$$

$$l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Діючи цими операторами на 2р-АО, маємо

$$\begin{aligned} l_x p_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) r e^{-\alpha r} \sin \theta \cos \varphi = \\ &= i\hbar (r e^{-\alpha r}) [\sin \varphi \cos \varphi \cos \theta - \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \sin \theta \sin \varphi] = 0 \\ l_x p_y &= i\hbar p_z, \\ l_x p_z &= -i\hbar p_y, \\ l_y p_x &= -i\hbar p_z, \\ l_y p_y &= 0, \\ l_y p_z &= i\hbar p_x, \\ l_z p_x &= i\hbar p_y, \\ l_z p_y &= -i\hbar p_x, \\ l_z p_z &= 0. \end{aligned} \quad (10.26)$$

Отже дія оператора кутового моменту зводиться до множення орбітальної частини хвильової функції на $i\hbar$ і її повороту на 90° за годинниковою стрілкою навколо осі, яка визначає індекс оператора. Якщо компонента оператора кутового моменту і напрямку осі АО співпадають, тоді дія оператора приводить до нульового результату, оскільки компонента кутового моменту АО вздовж власної осі дорівнює нулю.

10.2. Використання теоретико-групового методу для дослідження спін-орбітальної взаємодії.

З викладеного вище випливає, що дія оператора (10.9) на хвильові функції (10.13)-(10.16) приводить до ненульового значення інтегралу $\langle \Psi_i | H_{SO} | \Psi_k \rangle$ лише в тому випадку, коли: 1) хвильові функції Ψ_i і Ψ_k відрізняються лише проекцією спіну одного електрона; 2) добуток представлень $\Gamma_{\Psi_i} \times \Gamma_{\Psi_k}$ містить Γ_{R_x} , Γ_{R_y} , Γ_{R_z} , тобто, зображення інтегралу $I = \langle \Psi_i | H_{SO} | \Psi_k \rangle$, $\Gamma_I = \Gamma_{\Psi_i} \times \Gamma_R \times \Gamma_{\Psi_k}$ повинно містити повносиметричний елемент зображення, що забезпечує умову $I \neq 0$; 3) хвильові функції Ψ_i і Ψ_k відрізняються не більше, ніж на одну зайняту МО. Такі умови забезпечують ортогональність хвильових функцій при відсутності збурення H_{SO} і її порушення при дії оператора H_{SO} . Такій умові задовольняють хвильові функції (10.13)-(10.16).

Із запису операторів l_ξ (10.19) випливає, що вони інваріантні стосовно інверсії. Отже просторова частина оператора H_{SO} парна (g-тип). Таким чином, зрозуміло що замішування хвильових функцій можливе, якщо вони мають однакову парність (g чи u). Спін-орбітальна взаємодія не замішує станів з різною парністю.

Легко бачити, що дзеркальне відбивання осі обертання в площині, що містить цю вісь, змінює напрям обертання. Отже, головна вісь аксіального вектора антисиметрична щодо площини σ_v . Це приводить до того, що H_{SO} замішує лише симетричну хвильову функцію з антисиметричною відносно площини σ_v .

Для прикладу розглянемо молекули бензолу та нафталіну. Перший описується групою симетрії D_{6h} а другий $D_{2h}(V_h)$. В таблиці 10.2 наведені результати розрахунків для молекули бензолу а в таблиці 10.3 - для нафталіну.

З таблиці 10.2 випливає, що π - система молекули бензолу має МО симетрії A_{2u} (зайнята, має найнижчу енергію), B_{2g} (найвища, вільна МО), E_{1g} (вища зайнята МО) та E_{2u} (нижча вільна МО). Основний стан молекули (S_0) описується симетрією A_{1g} . Нижчі збуджені стани відповідають електронній конфігурації $(A_{2u})^2(E_{1g})^3(E_{2u})^1$, характер зображення якого $(E_{1g} \times E_{2u})$ відповідає звідному зображенню, виписаному окремо строчкою в табл. 10.2. Це зображення в групі симетрії D_{6h} розпадається на ${}^1B_{1u}$, ${}^1B_{2u}$ та ${}^1E_{1u}$. Оскільки дипольному моменту квантового переходу відповідають зображення $A_{2u}(z)$ та $E_{1u}(x,y)$, то квантовий перехід $S_0 \rightarrow S_1$ дозволений лише в стан E_{1u} , а в стани ${}^1B_{1u}$ та ${}^1B_{2u}$ заборонений за симетрією.

Розрахунок можливості замішування триплетних станів ${}^3B_{1u}$, ${}^3B_{2u}$, та ${}^3E_{1u}$ з S_1 - станами (права колонка в табл. 10.2) показує, що в замішуванні станів бере участь лише оператор поворотів R_z . Як наслідок дії цього оператора, стан ${}^3B_{1u}$, замішується з ${}^1B_{2u}$, ${}^3B_{2u}$ - з ${}^1B_{1u}$ і ${}^3E_{1u}$ з ${}^1E_{1u}$. Оскільки квантові переходи $S_0 \rightarrow S_1$ в ${}^1B_{1u}$ та ${}^1B_{2u}$ заборонені за симетрією, то замішування ${}^3B_{1u}$ та ${}^3B_{2u}$ з синглетними станами не приведе до зняття заборони квантового переходу $S_0 \rightarrow T_1$ (${}^3B_{1u}$, ${}^3B_{2u}$). Єдиним квантовим $S_0 \rightarrow T_1$ - переходом, який частково дозволяється за рахунок спін-орбітальної взаємодії, буде перехід в ${}^3E_{1u}$ - стан. Поляризація $S_0 \rightarrow T_1$ (${}^3E_{1u}$)- переходу буде співпадати з поляризацією $S_0 \rightarrow T_1$ (${}^1E_{1u}$)- переходу, тобто в площині молекули (x, y) .

Таблиця 10.2. Таблиця характеристик групи D_{6h} і наявність спін-орбітальної взаємодії для замішування хвильових функцій синглетного і триплетного станів бензолу.

D_{6h}	E 2C ₆ 2C ₃ C ₂ 3C ₂ ' 3C ₂ " i 2S ₃ 2S ₆ σ_h 3 σ_d 3 σ_v											МО, r, R			S ₁ (E _{1g} ×E _{2u})	$\langle S_1 R_z T_1 \rangle$ ³ B _{1u} , ³ B _{2u} , ³ E _{1u}		
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-
A _{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-	-	-	-	-	-
A _{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-	R _z	-	-	-	-
A _{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	z	-	-	-	-
B _{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-	-	-	-	-	-
B _{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-		¹ B _{1u} (сЛ)	-	R _z	-
B _{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1					
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-		¹ B _{2u} (сЛ)	R _z	-	-
E _{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	1	R _x ,R _y				
E _{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	-	x,y	¹ E _{1u} (c)	-	-	R _z
E _{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	-					
E _{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	1					
$\chi(\pi)$	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2						
$\chi(x,y,z)$	3	2	0	-1	-1	-1	-3	-2	0	1	1	1						
$\chi(R_x,R_y,R_z)$	3	2	0	-1	-1	-1	3	2	0	-1	-1	-1						
$\chi(E_{1g} \times E_{2u})$	4	-1	1	-4	0	0	-4	1	-1	4	0	0						

Тепер розглянемо молекулу нафталіну, в якій рівням в порядку зростання енергії відповідають МО: A_{2u} , B_{1g} , A_{2u} , B_{2g} , A_{1u} , A_{2u} , B_{1g} , B_{2g} , B_{2g} , A_{1u} . Перші 5 МО заповнені електронами. Враховуючи лише ВЗМО, конфігурація основного стану має вигляд $(A_{1u})^2$, якій відповідає стан S_0 (${}^1A_{1g}$). Конфігурація нижнього збудженого S_1 - стану $A_{1u} \times A_{2u} = A_{2g}$. Оскільки симетрія компонент дипольного моменту квантових переходів інша (A_{2u} , B_{1u} , B_{2u}), то квантовий перехід між ВЗМО та НСМО заборонений за симетрією. Цьому квантовому переходу відповідає слабка смуга в спектрі поглинання.

Таблиця. 10.3. Таблиця характеристик групи D_{2h} і наявність спінів – орбітальної взаємодії для замішування хвильових функцій синглетного і триплетного станів нафталіну.

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_z	σ_y	σ_x	π, r, R	S_n, T_n	$\langle S_n R T_1 \rangle$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	0 - -	S_4	-
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	1	2 - -	-	-
A_{2g}	1	1	1	1	1	1	1	1	0 - R_z	$S_1 T_2$	-
A_{2u}	1	1	1	1	1	1	1	1	3 z -	-	-
B_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	2 - R_y	$S_2 T_1$	-
B_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	1	0 y -	-	-
B_{2g}	1	1	1	1	1	1	1	1	3 - R_x	S_3	-
B_{2u}	1	1	1	1	1	1	1	1	0 x -	-	R_z
$\chi(\pi)$	10	0	-2	0	0	-10	0	2			
$\chi(x,y,z)$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1			
$\chi(R)$	3	-1	-1	-1	3	-1	-1	-1			

Синглет-триплетне розщеплення для цієї конфігурації невелике, внаслідок чого симетрію $^3A_{2g}$ має рівень T_2 . Наступна вільна МО має симетрію B_{1g} . Відповідний збуджений S_2 - стан (конфігурація $(A_{1u})^1(B_{1g})^1$ має хвильову функцію симетрії $^1(B_{1u})$. Квантовий перехід $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ дозволений (поляризація у - в площині молекули вздовж короткої осі). Для цього стану характерне велике S - T -розщеплення, внаслідок чого T_1 -стану відповідає симетрія $^3B_{1u}$. Симетрія всіх можливих збуджених S_n - станів може бути $^1A_{1g}$, $^1A_{2g}$, $^1B_{1u}$ та $^1B_{2u}$. Оскільки $\Gamma(R) \times \Gamma(T_1) = (B_{2u}, A_{1u}, A_{2u})$, то буде існувати єдина комбінація, яка дає S - T - замішування через стан $^1B_{2u}$, тобто $^1B_{2u} \times \Gamma(R_z) \times ^3B_{1u} = A_{1g}$.

Квантовий перехід $S_0 \rightarrow S_3$ має x - поляризацію (вздовж довгої осі молекули), тому таку поляризацію матиме і перехід $S_0 \rightarrow T_1$, в той час як перехід $S_0 \rightarrow S_2$ має поляризацію вздовж короткої осі молекули. $S_0 \rightarrow S_1$ - смуга поглинання проявляється внаслідок взаємодії електронної системи з коливальними станами A_{1u} - симетрії. При цьому смуга поглинання буде мати поляризацію вздовж осі z .

10.3. Розщеплення триплетного стану в нульовому магнітному полі.

Триплетному стану молекули відповідає одна орбітальна, проте три різні спінові хвильові функції, які відповідають проєкціям спіну 1, 0 і -1. Тому спінові хвильові функції зручно позначити у вигляді $|1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$.

При формальному розгляді цих хвильових функцій в станах $|1\rangle$ і $|-1\rangle$ спіни електронів паралельні (відповідно $\alpha(1)\alpha(2)$ і $\beta(1)\beta(2)$), а в стані $|0\rangle$ - антипаралельні ($\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$). Оскільки магнітні диполі в стані $|0\rangle$ розміщені антипаралельно (голова до хвоста), це збільшує енергію взаємодії і стан понизить свою енергію. В інших двох випадках спін-спінове відштовхування приведе до підвищення енергії станів (стани $|1\rangle$ і $|-1\rangle$ мають однакову енергію при відсутності магнітного поля). Якщо прийняти за основу, що середня величина енергії T - стану не повинна змінюватись при наявності спін-спінової взаємодії, тоді можна ввести певний параметр D , який характеризує спін-спінову взаємодію, і вважати, що енергія стану $|0\rangle$ понижується на $-2D/3$, а станів $|1\rangle$ і $|-1\rangle$ - підвищується на $D/3$.

Оскільки стани $|1\rangle$ і $|-1\rangle$ вироджені, відбувається їх замішування і, як наслідок розщеплення на 2 рівні з хвильовими функціями $(|1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}$ та $(|1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}$. Цим станам відповідатимуть енергії $D/3+E$ та $D/3-E$ з розщепленням $2E$ (рис. 10.1).

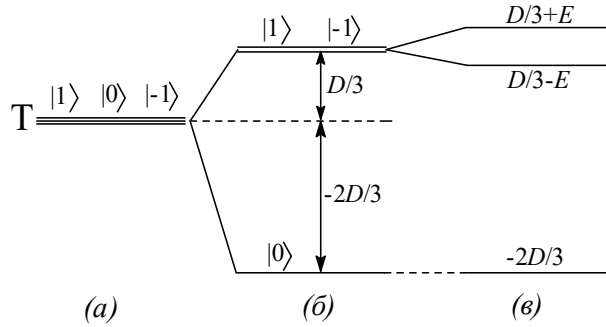


Рис.10.1. Розщеплення триплетного стану в нульовому полі: (а) – без врахування спін-спінової взаємодії, (б) – розщеплення в нульовому наближенні, (в) – розщеплення в першому наближенні.

Величини D і E є константами для даної сполуки. Їх знаходять з експериментальних даних. Розроблена й теорія, що дозволяє вирахувати ці величини.

Теорія використовує гамільтоніан магнітної спін – спінової взаємодії:

$$H_{ss} = g^2 \beta^2 \sum_{i>j} \left[\frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)}{r_{ij}^5} \right], \quad (10.27)$$

де \vec{s}_i - оператор вектора спіну i -го електрона в одиницях \hbar , r_{ij} - міжелектронна відстань.

Матричні елементи:

$$\begin{aligned} \langle 1 | H_{ss} | 1 \rangle &= D/3, & \langle 1 | H_{ss} | \bar{1} \rangle &= E, \\ \langle 0 | H_{ss} | 1 \rangle &= 0, & \langle 0 | H_{ss} | \bar{1} \rangle &= 0. \end{aligned}$$

Звідси матрицею гамільтоніану (10.27) буде:

$$\begin{vmatrix} |1\rangle & \begin{vmatrix} D/3 & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D & 0 \\ E & 0 & D/3 \end{vmatrix} \\ |0\rangle \\ |\bar{1}\rangle \end{vmatrix} \quad (10.28)$$

В нових змінних спін-гамільтоніан матиме вигляд:

$$\hat{H}_s = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right\} + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (10.29)$$

Енергетичне положення рівнів можна знайти з розв'язку вікового рівняння:

$$\begin{vmatrix} D/3 - W & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D - W & 0 \\ E & 0 & D/3 - W \end{vmatrix} = 0 \quad (10.30)$$

Звідси знаходимо положення рівнів, зображеного на рис. 10.1(в):

$$W_1 = -\frac{2}{3}D, \quad (10.31)$$

$$W_{2,3} = \frac{1}{3}D \pm E \quad (10.32)$$

Величини D і E можна вирахувати, знаючи явний вираз просторової частини двоелектронної хвильової функції:

$$D = \frac{3}{4}g^2\beta^2 \left\langle \Psi(ij) \left| \frac{1}{r_{ij}^3} - \frac{3z_{ij}^2}{r_{ij}^5} \right| \Psi(ij) \right\rangle \quad (10.33)$$

$$E = \frac{3}{4}g^2\beta^2 \left\langle \Psi(ij) \left| \frac{y_{ij}^2 - x_{ij}^2}{r_{ij}^5} \right| \Psi(ij) \right\rangle \quad (10.34)$$

Оскільки величина параметра D залежить від міжелектронної відстані як r_{ij}^{-3} (наприклад, для триплетного стану бензолу $D=0,16$ см⁻¹, нафталіну - 0,10 см⁻¹, антрацену - 0,072 см⁻¹, тобто зі збільшенням розміру молекули величина $|D|$ зменшується), то його можна використовувати для оцінки середньої міжелектронної відстані \bar{r}_{ij} в триплетному стані. Величина параметра E суттєво залежить від симетрії хвильової функції (наприклад, при наявності осі третього порядку, перпендикулярної площині молекули, $\bar{x}_{ij} = \bar{y}_{ij}$, $E = 0$), тому її не використовують для визначення \bar{r}_{ij} .

10.4. Вплив магнітного поля на розщеплення триплетного стану. Електронний парамагнітний резонанс.

Взаємодія між спіном та зовнішнім магнітним полем приведе до появи додаткового члена в спин-гамільтоніані:

$$\hat{H}_S = \beta H \cdot \hat{g} \cdot S + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right\} + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (10.35)$$

де β - магнетон Бора, \hat{g} - тензор g- фактора (для вільного електрона $g \approx 2$). Звичайно, g- фактор – анізотропна величина, причому анізотропія зумовлена спин-орбітальною взаємодією. Проте, ця взаємодія слабка і тому часто можна вважати g- фактор ізотропним. В цьому випадку

$$\hat{H}_S = g\beta H (lS_x + mS_y + nS_z) + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right\} + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (10.36)$$

де l, m, n – направляючі косинуси вектора магнітного поля H відносно осей x, y, z .

В цьому випадку вікове рівняння має вигляд:

$$\begin{vmatrix} D/3 - W + g\beta Hn & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta H(l - im) & E \\ \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta H(l + im) & -\frac{2}{3} D - W & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta H(l - im) \\ E & \frac{1}{\sqrt{2}} g\beta H(l + im) & D/3 - W - g\beta Hn \end{vmatrix} = 0 \quad (10.37)$$

Розкривши детермінант, одержимо для довільного напрямку магнітного поля:

$$\begin{aligned} -\left(W - \frac{D}{3} + E\right)\left(W - \frac{D}{3} - E\right)\left(W + \frac{2D}{3}\right) + \\ + (g\beta H)^2 \left[\left(W + \frac{2D}{3}\right) - D(l^2 + m^2) + E(l^2 - m^2) \right] = 0 \end{aligned} \quad (10.38)$$

Рівняння (10.38) легко вирішується для випадків, коли магнітне поле направлене вздовж однієї з осей молекули. Наприклад, при $H \parallel z$, тобто, при $l = m = 0, n = 1$ маємо:

$$\begin{aligned} W_1 &= -2D/3, \\ W_2 &= D/3 - [E^2 + (g\beta H)^2]^{1/2}, \\ W_3 &= D/3 + [E^2 + (g\beta H)^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (10.39)$$

У випадку $H \parallel y$, тобто, при $l = n = 0, m = 1$ маємо:

$$\begin{aligned} W_1 &= -(D - 3E)/6 - [(D + E)^2/4 + (g\beta H)^2]^{1/2}, \\ W_2 &= D/3 - E, \\ W_3 &= -(D - 3E)/6 + [(D + E)^2/4 + (g\beta H)^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (10.40)$$

І, нарешті, при $H \parallel x$, тобто, при $l = m = 0, n = 1$ одержимо:

$$\begin{aligned} W_1 &= -(D + 3E)/6 - [(D - E)^2/4 + (g\beta H)^2]^{1/2}, \\ W_2 &= -(D + 3E)/6 + [(D - E)^2/4 + (g\beta H)^2]^{1/2}, \\ W_3 &= D/3 + E. \end{aligned} \quad (10.41)$$

Із наведених залежностей видно, що при направленні магнітного поля вздовж однієї з координатних осей одна компонента спінового триплету (рис.10.1) не буде зміщуватися в магнітному полі.

Величина $\beta = e\hbar/2mc = 9,2732 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл = $46,686 \text{ м}^{-1}\text{Тл}^{-1} = 4,6686 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}\text{Гс}^{-1}$. При $H = 3000 \text{ Гс}$ ²⁴ зміщення енергетичного рівня в магнітному полі досягне $2\beta H = 0,14 \text{ см}^{-1}$.

На рис.10.2 наведені залежності (10.39)-(10.41) для випадку, коли $D = 0,25 \text{ см}^{-1}$, а $E = 0,01 \text{ см}^{-1}$. Вертикальними лініями відмічені квантові переходи у випадку взаємодії спінової системи з електромагнітною хвилею з $\lambda = 3 \text{ см}$. Наявність таких переходів використовується в радіоспектроскопії для дослідження електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) твердих тіл.

Магнітний дипольний квантовий перехід дозволений для випадку $\Delta M_s = \pm 1$. Тому зрозумілим є квантовий перехід між станами $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ та $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$. Той факт, що в спектрі ЕПР видно і квантовий перехід $|-1\rangle \rightarrow |1\rangle$ (рис.10.2), пояснюється тим, що взаємодія між станами $|1\rangle$ та $|-1\rangle$, яка виявляється в розщепленні (рис.10.1), приводить

²⁴ Напруженість такого порядку має магнітне поле для дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу, якщо в радіоспектрометрі використовується електромагнітна хвиля з довжиною $\lambda \approx 3 \text{ см}$.

до погіршення спінового квантового числа стану (одночасно дві проекції спіну характеризують стан). Наслідком такої взаємодії є зняття строгої заборони на квантовий перехід.

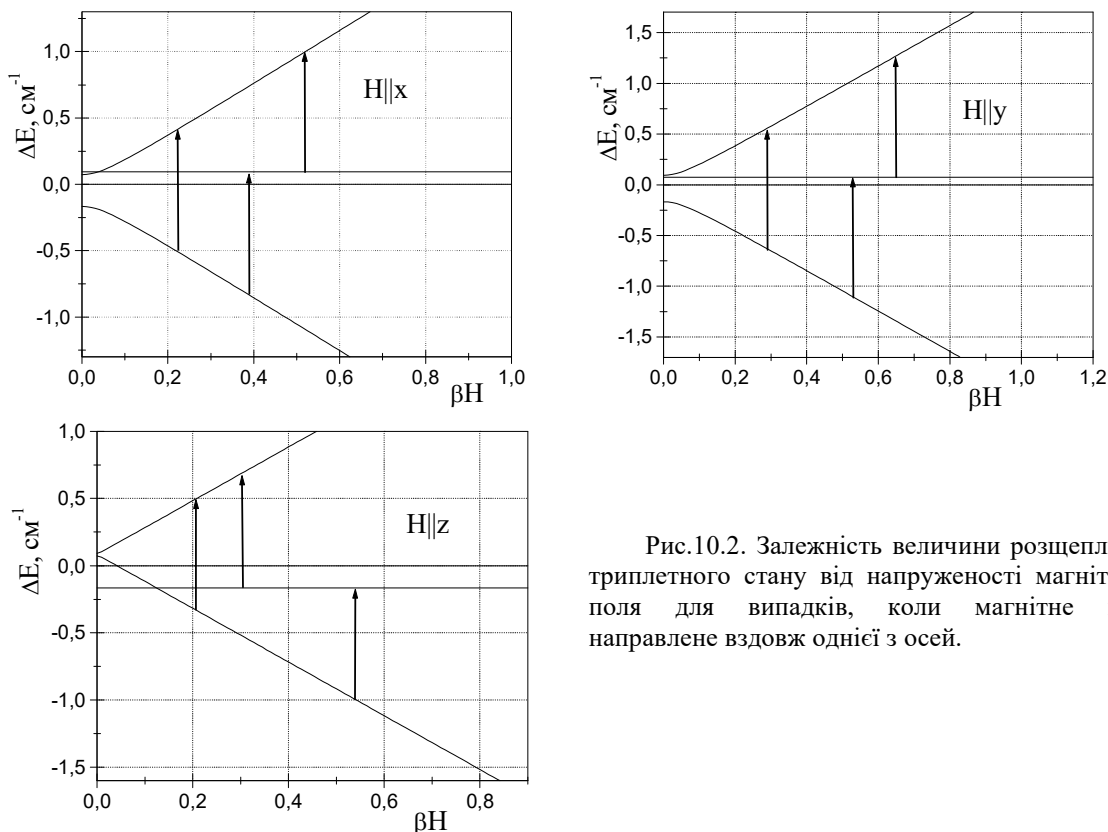
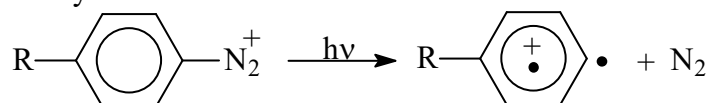


Рис.10.2. Залежність величини розщеплення триплетного стану від напруженості магнітного поля для випадків, коли магнітне поле направлене вздовж однієї з осей.

10.5. ЕПР основного триплетного стану арильних катіонів в монокристалі *n*-діетиламінобензолдіазонію

Продукти фотодисоціації діазосполук (арильні катіони, нітрени, карбени) знаходяться в основному триплетному стані. В даному розділі будуть описані експериментальні дані щодо монокристалів солі діазонію, у якому за допомогою УФ або жорсткого опромінювання вдається створити молекулярні продукти дисоціації в основному триплетному стані:



Оскільки ці парамагнітні центри виявилися стабільними при 77 К, вдалося нагромадити їх у зразку в достатній кількості для проведення досліджень.

Сpektри ЕПР реєструвалися радіоспектрометром, модифікованим для реєстрації другої похідної спектра поглинання з граничною чутливістю $5 \cdot 10^{10}$ спінів/зразок. Досліджено кристали борфториду *n*-діетиламінобензолдіазонію ($\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Осі X, Y, Z досліджуваних кристалів обрані за лабораторну систему координат. Сpektри ЕПР записувалися для різних орієнтації кристала в магнітному полі, одержаних дискретним поворотом навколо однієї з осей X, Y, Z, перпендикулярної магнітному полю H. Для кожної з зазначених орієнтацій спостерігалися три смуги ЕПР, що умовно можна віднести до переходів з $\Delta m_s = 1$ ($-1 \rightarrow 0$ і $0 \rightarrow 1$) і $\Delta m_s = 2$ ($-1 \rightarrow 1$). Усі три стани триплету представлені суперпозицією чистих спінових станів, що і дозволяє переходи з $\Delta m_s = 2$ у спектрах ЕПР.

Для кожної осі повороту кристала побудовані експериментально одержані залежності резонансного магнітного поля H від кута повороту φ кристала навколо осі, перпендикулярної напрямку постійного магнітного поля (рис. 10.2). Результати експерименту показують, що існують дві серії залежностей, що відповідають двом нееквівалентним орієнтаціям молекул в елементарній комірці. Крім того, в межах кожної серії спостерігалися по два центри, що незначно розрізняються орієнтацією.

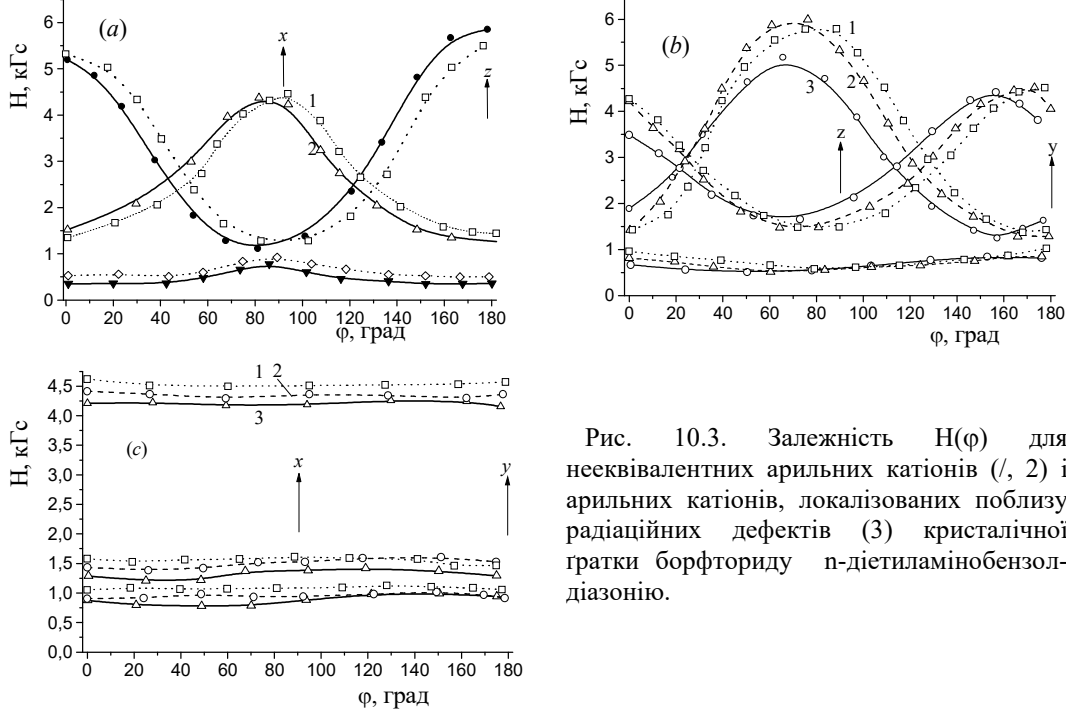


Рис. 10.3. Залежність $H(\varphi)$ для нееквівалентних арильних катіонів (1, 2) і арильних катіонів, локалізованих поблизу радіаційних дефектів (3) кристалічної ґратки борфториду *p*-дістиламінобензолдіазонію.

Якщо опромінювати кристал γ -променями ^{60}Co , то виникне і третя серія смуг ЕПР. Ці смуги добре реєструються в області екстремумів залежності $H(\varphi)$ і майже не спостерігаються для проміжних орієнтацій. Таку серію приписали парамагнітним молекулам, локалізованим поблизу дефекту кристалічної ґратки, створеного жорстким випромінюванням.

Результати експериментів з відпалом кристалів показали, що третій центр відпалюється навіть при 77 К, інші два - з помітною швидкістю при $T > 90$ К (рис. 10.3). Із залежності концентрації центрів від температури в умовах нагрівання зразка з постійною швидкістю визначена енергія активації E_i і частотний фактор p_{oi} процесу відпалу.

Для трьох типів центрів ($i = 1, 2, 3$) отримано: $E_1 = 0,39$ еВ, $E_2 = 0,46$ еВ, $E_3 = 0,21$ еВ, $p_{o1} = 2,44 \cdot 10^{20} \text{ c}^{-1}$, $p_{o2} = 3,44 \cdot 10^{24} \text{ c}^{-1}$, $p_{o3} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

Як і очікувалось, E_i і p_{oi} для центрів, локалізованих поблизу дефектів, виявилися найменшими. Значне збільшення цих параметрів для перших двох центрів викликано впливом компенсаційного ефекту, характерного для молекулярних зразків²⁵.

²⁵ Компенсаційний ефект детально описаний в праці: *Бурштейн А. И. // Успехи химии.— 1978.— 47, вып. 2.— С. 212—235.*

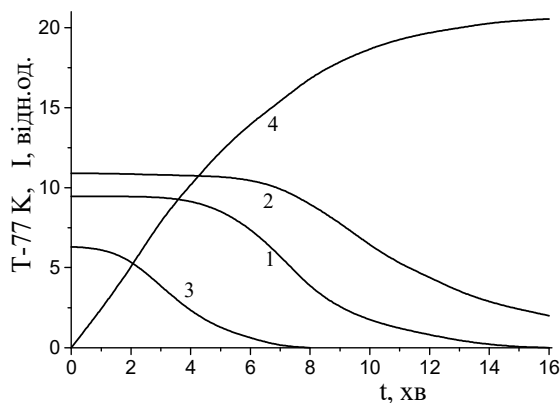


Рис. 10.3. Криві відпалу нееквівалентних арильних катіонів (1, 2) і парамагнітного центра, локалізованого поблизу дефекту (3), при підвищенні температури зразка згідно з кривою 4.

Оскільки арильний катіон має симетрію C_{2v} , експериментальні результати описатись за допомогою спінового гамільтоніана:

$$\hat{H} = \beta \bar{g} HS + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right) + E (S_x^2 - S_y^2), \quad (10.31)$$

де D і E - параметри розщеплення нульового поля.

Відповідно до гамільтоніана (10.31) положення енергетичних рівнів триплетного стану (W_1, W_2, W_3) при різних напрямках магнітного поля щодо осей парамагнітного центра описуються рівнянням

$$\begin{aligned} -\left(\frac{2}{3} D + W \right) \left[\left(\frac{D}{3} - W \right)^2 - E^2 \right] + \left(\frac{2}{3} D + W \right) \beta^2 H^2 (g_{xx}^2 l^2 + g_{yy}^2 m^2 + g_{zz}^2 n^2) - \\ - D \beta^2 H^2 (g_{xx}^2 l^2 + g_{yy}^2 m^2) + E \beta^2 H^2 (g_{xx}^2 l^2 - g_{yy}^2 m^2) = 0, \end{aligned} \quad (10.32)$$

де l, m, n - косинуси кутів між напрямком магнітного поля та осями молекули.

Виявилося, однак, що кутові залежності положень смуг ЕПР і їх інтегральних інтенсивностей не описуються гамільтоніаном (10.31). Це змусило припустити, що реальна симетрія парамагнітного центра нижча, ніж C_{2v} . Найбільш ймовірно, ефекти низької симетрії пов'язані з помітним внеском кристалічного поля в спин-гамільтоніан.

Кристалічне поле може мати симетрію C_{2h}^5 чи більш низьку. У такому випадку спин-гамільтоніан записується у вигляді²⁶:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \beta \bar{g} HS + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right) + E (S_x^2 - S_y^2) + CH_x S_y + BH_y S_x + \\ + F (S_x S_y + S_y S_x) + P (S_x S_z + S_z S_x) + Q (S_y S_z + S_z S_y), \end{aligned} \quad (10.33)$$

причому два останніх члени з'являються тільки тоді, коли симетрія кристалічного поля знижується до $C_1(C_i)$.

Визначення параметрів теорії здійснювалося за методом найменших квадратів на ЕОМ. Ці параметри для двох нееквівалентних типів парамагнітних центрів наведені в таблиці 10.4.

Очікувалось, що параметри \bar{g} , D і E , які характеризують арильний катіон, не будуть залежати від орієнтації молекули в кристалічній ґратці. Однак, як впливає з таблиці 10.4, це не так. Загальним виявилось тільки те, що $g_z > g_x, g_y$. Різними

²⁶ Ефекти низької симетрії висвітлені в монографії: М.Д. Глинчук, В.Г. Грачев, М.Ф. Дейген и др. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. Электронный парамагнитный, двойной электронно-ядерный и параэлектрический резонансы. - М. : Наука, 1981.

виявилися величини B і C , що мають фізичний зміст недиагональних елементів \hat{g} -тензора ($B = \beta g_{yx}$, $C = \beta g_{xy}$). Ненульовими, хоча і маленькими, виявилися параметри P і Q , які свідчать про те, що кристалічна структура (найбільше ймовірно) триклинна. Внаслідок цього дві можливі орієнтації арильного катіона виявилися нееквівалентними, а симетрія кристала понизилася до C_i . Зазначена нееквівалентність привела до розходження не тільки параметрів \hat{g} , D і E , але і термодинамічних параметрів відпалу парамагнітних центрів.

Таблиця 10.4. Параметри спин-гамільтоніана (10.33).

Тип центру	g_x	g_y	g_z	D	E
I	1,892	1,863	1,912	0,258	0
II	1,904	1,904	2,001	0,258	-0,001
Похибка	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0013$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$
Тип центру	F	P	Q	C	B
I	-0,006	0,002	0,002	0,04	0,07
II	0,005	0	-0,004	0,05	0,02
Похибка	$\pm 0,001$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$

Специфікою кристалів солі діазонію є не тільки наявність електростатичного кристалічного поля, але і малі міжмолекулярні відстані, які складають лише 0,35 нм, що приводить до пониження локальної симетрії парамагнітного центра і до розходження параметрів g , D і E для нееквівалентних молекул у кристалічній ґратці.

На підставі цих досліджень можна зробити наступні висновки:

1. При будь-якій орієнтації кристала в магнітному полі спостерігаються три смуги, що відповідають умовно квантовим переходам з $\Delta m_s = 1$ і $\Delta m_s = 2$, причому кутова залежність інтегральної інтенсивності смуг описується спин-гамільтоніаном (10.33).

2. У кристалах солі діазонію утворюються парамагнітні центри двох нееквівалентних орієнтації у вузлах кристалічної ґратки і один тип радіаційно наведених парамагнітних центрів, локалізованих в околиці дефекту к кристалічній ґратки.

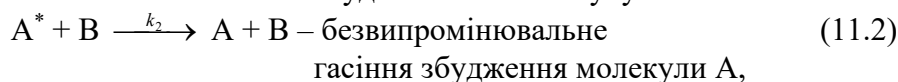
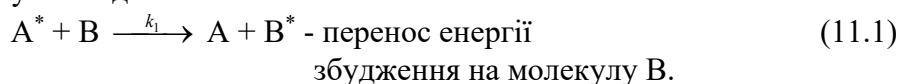
3. При описі ЕПР триплетного стану в молекулярних кристалах типу солей діазонію необхідно враховувати ефект низької симетрії.

4. На нееквівалентні положення арильних катіонів у кристалічній ґратці по-різному впливає кристалічне поле і, можливо, обмінна міжмолекулярна взаємодія, що приводить до розходження g , D і E та термодинамічних параметрів відпалу парамагнітних центрів.

11. ПЕРЕНОС ЕЛЕКТРОННОЇ ЕНЕРГІЇ.

11.1. Гасіння збудження.

Поняття „гасіння збуджених станів” включає всі існуючі процеси дезактивації електронного збудження молекул, які відбуваються за участю компонент зовнішнього середовища (молекул тієї ж чи іншої природи), присутній, як правило, в розчині. В цьому випадку реакцію гасіння збудження молекули А молекулою В схематично записують у вигляді:



де k_1 і k_2 – константи швидкостей відповідних реакцій.

Якщо врахувати процеси збудження і випромінювання молекул А та В:



то процеси гасіння можна описати системою диференціальних рівнянь:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \varepsilon[A]I_0 - [A^*](\tau^{-1} + (k_1 + k_2)[B]), \quad (11.6)$$

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_1[A^*][B] - [B^*]/\tau_B. \quad (11.7)$$

При вмиканні збуджуючого світлового потоку I_0 концентрації $[A^*]$ та $[B^*]$ будуть наростати до стаціонарного стану:

$$[A^*] = \frac{\varepsilon I_0 [A]}{\tau^{-1} + (k_1 + k_2)[B]} \left(1 - e^{-\{\tau^{-1} + (k_1 + k_2)[B]\}t}\right) \quad (11.8)$$

$$[B^*] = \frac{\varepsilon k_1 I_0 [A][B]}{(\tau^{-1} + (k_1 + k_2)[B])(\tau^{-1} - \tau_B^{-1} + (k_1 + k_2)[B]) \{-1 + e^{-\{\tau^{-1} + (k_1 + k_2)[B]\}t}\} + \tau_B (\tau^{-1} + (k_1 + k_2)[B]) (1 - e^{-t/\tau_B})} \quad (11.9)$$

З вигляду формул (11.8) та (11.9) видно, що при $t \rightarrow 0$ справедливо $[A^*] \rightarrow 0$ і $[B^*] \rightarrow 0$. В той же час, при $t \rightarrow \infty$ (стаціонарний стан) отримаємо:

$$[A^*] = \frac{\varepsilon I_0 [A]}{\tau^{-1} + (k_1 + k_2)[B]} \quad (11.10)$$

$$[B^*] = \frac{\varepsilon k_1 \tau_B I_0 [A][B]}{\tau^{-1} + (k_1 + k_2)[B]} \quad (11.11)$$

З формули (11.10) випливає, що концентрація $[A^*]$, а вслід за нею і інтенсивність флуоресценції ($I_{\text{фл}} = [A^*]/\tau$) зменшуються при збільшенні концентрації $[B]$. Співвідношення квантових виходів флуоресценції сполуки А у відсутності (Φ_0) та при наявності сполуки В (Φ_B)

$$\Phi_0/\Phi_B = 1 + (k_1 + k_2)\tau[B], \quad (11.12)$$

тобто, лінійно збільшується з підвищенням концентрації $[B]$. Така залежність квантового виходу від концентрації погасника в літературі називається залежністю Штерна-Фольмера.²⁷

Таке ж співвідношення буде справедливим в даному випадку і для часу згасання флуоресценції сполуки А:

$$\tau/\tau_B = 1 + (k_1 + k_2)\tau[B]. \quad (11.13)$$

Співвідношення інтенсивностей флуоресценції сполук В і А:

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{[B^*]/\tau_B}{[A^*]/\tau} = k_1\tau[B] \quad (11.14)$$

повністю визначається константою k_1 .

Величина констант k_1 і k_2 визначається дифузією молекул в розчиннику. Якщо процес гасіння збудження A^* контролюється дифузією, тобто, процес гасіння відбувається при кожній зустрічі молекул A^* і В, тоді для константи $k_q = k_1 + k_2$ буде верхньою границею константа швидкості дифузії, для знаходження якої існує емпіричний вираз:

$$k_q = \frac{8RT}{3000\eta} \quad (11.15)$$

Якщо в'язкість розчинника η вимірювати в пуазах (г/см·с), а $R = 8,31 \cdot 10^7$ ерг/град·моль, тоді знайдена за формулою (11.15) величина k_q буде вимірюватись в л/моль·с. Наприклад, при $T = 300$ К і $\eta = 10^{-2} \div 10^{-3}$ пуаз будемо мати $k_q = 6,65 \cdot (10^9 \div 10^{10})$ л/моль·с.

Гасіння флуоресценції відбувається, коли молекули A^* і В виявляються сусідами з міжмолекулярною відстанню $r < R_0$, де R_0 – критична відстань, на якій ймовірності випромінювання і гасіння флуоресценції рівні між собою. В цьому випадку кажуть, що молекула в момент гасіння знаходиться в клітині розчинника. Як правило, об'єм клітини розчинника суттєво перевищує об'єм молекул А і В. Якщо при зіткненні молекул A^* і В між ними відбувається взаємодія з утворенням збуджених КПЗ чи ексиплексів, то для виходу молекули з клітини потрібно подолати потенціальний бар'єр. Цей факт спричинює підвищення ефективності гасіння флуоресценції A^* .

11.2. Механізми гасіння флуоресценції.

11.2.1. Перші моделі процесів гасіння флуоресценції.

Вивчення процесів гасіння флуоресценції розчину сполуки А добавками сполуки В показує, що основним механізмом цих процесів є міжмолекулярний перенос енергії (тут ми не зачіпаємо випадку, коли утворюються комплекси (A^*B): $A^* + B \rightarrow A + B^*$). Цей процес вважається одноактним, тобто, без утворення проміжних комплексів.

Звичайно, перенос енергії буде суттєвим лише в тому випадку, коли енергія збудження молекули В менша, ніж молекули А. Цей висновок проілюстрований на рис.11.1.

²⁷ В хімічній літературі автори часто вдаються до гіперболізації і залежність (11.12) називають законом Штерна-Фольмера, що, звичайно, є помилковим твердженням.

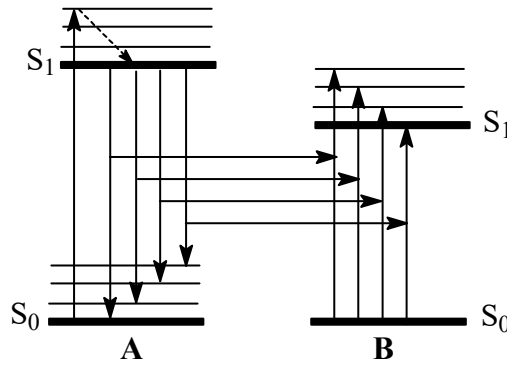


Рис. 11.1. Міжмолекулярний перенос енергії збудження.

З цього рисунка випливає, що при наявності взаємодії між A^* і B енергія квантового переходу $S_1(0) \rightarrow S_0(v)$ може бути використана на збудження $S_0(0) \rightarrow S_1(v)$ молекули B . Отже, для того, щоб погасилась флуоресценція A^* в межах всього спектру випромінювання, необхідно, щоб кожному з випромінювальних квантових переходів в молекулі A^* існував резонансний квантовий перехід з поглинанням енергії молекулою B , тобто спектр поглинання молекули B повинен повністю перекриватись зі спектром випромінювання молекули A^* . Проте, виявляється, що інтенсивність флуоресценції гаситься в межах всього спектру випромінювання і навіть в тій частині випромінювання, де поглинання молекули B відсутнє. Отже, гасіння флуоресценції відбувається не шляхом поглинання молекулою B квантів світла, випромінених молекулою A , а шляхом безпосереднього резонансного переносу енергії збудження. Такий перенос енергії при певних умовах може відбуватися, коли відстань r_{AB} зменшується до $5 \div 10$ нм (середній радіус молекули часто менший 1 нм). Отже, необхідно знайти механізми, які пояснювали б дистанційний перенос енергії збудження.

Спробували застосувати класичний підхід до пояснення цього явища. В цьому підході електронну систему молекули A^* уявляють як механічний осцилятор з частотою коливань ω . Це коливання індуктивно наводить відповідні коливання в молекулі B і відбувається диполь-дипольна взаємодія. Енергія взаємодії зменшується зі збільшенням відстані як r_{AB}^{-3} . Можна порахувати час, необхідний для резонансного переносу енергії збудження, і порівняти його з часом життя збудженого стану молекули A^* . Рівність цих величин при певній відстані R_0 і визначить радіус міжмолекулярного переносу енергії. Виявилось, проте, що класичний підхід дає дуже завищені значення R_0 (~ 100 нм, Перрін, 1927 р.).

11.2.2. Індуктивно-резонансний перенос енергії.

В квантовій механіці розглядається взаємодія між моментами квантових переходів, які визначають поглинання та випромінювання молекул. Ця взаємодія суттєва, коли квантові переходи дозволені в дипольному наближенні. Ймовірність міжмолекулярного переносу енергії збудження визначиться за формулою:

$$P_{A^* \rightarrow B} = \rho \left| \int \psi_{A^*} \psi_B \hat{H}' \psi_A \psi_B^* dV \right|^2, \quad (11.16)$$

де ρ - густина взаємодіючих станів, \hat{H}' - гамільтоніан взаємодії між початковим (A^*B) та кінцевим (AB^*) станами. Використовуючи нестационарну теорію збурень, знаходять, що ймовірність переносу енергії збудження зменшується зі збільшенням міжмолекулярної відстані як r_{AB}^{-6} (Т. Förster).

Гамільтоніан взаємодії відповідає енергії диполь-дипольної взаємодії:

$$V = \frac{1}{R^3} \left\{ (p_A p_B) - \frac{3}{R^2} (p_A R)(p_B R) \right\}, \quad (11.17)$$

де p_A, p_B – дипольні моменти квантових переходів взаємодіючих молекул, R – відстань між ними. Ця енергія залежить від кутів, які визначають взаємну орієнтацію дипольних моментів:

$$\kappa(\theta_1, \theta_2, \varphi) = \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi - 2\cos\theta_1 \cos\theta_2 \quad (11.18)$$

Формула (11.18) записана для полярної системи координат, в якій полярна вісь лежить вздовж радіуса R , θ_1, θ_2 – кути між диполями і цією віссю, φ – різниця азимутальних кутів. У випадку, коли напрямки диполів в об'ємі рівноймовірні, потрібно усереднити величину $\kappa(\theta_1, \theta_2, \varphi)$ по всіх кутах. Отримаємо $\bar{\kappa}^2 = 2/3$. В цьому випадку для квадрата матричного елемента енергії взаємодії маємо:

$$V_{12}^2 = \frac{2}{3} \frac{|p_A|^2 |p_B|^2}{R^6} \quad (11.19)$$

Матричні елементи дипольних моментів $|p_A|$ і $|p_B|$ можна виразити через сили осциляторів f_A і f_B :

$$p_{A,B}^2 = \frac{\hbar e^2}{2m\omega} f_{A,B} \quad (11.20)$$

Зрозуміло, що резонансна взаємодія між дипольними моментами переходів можлива при рівності енергій збудження молекул А і В.

Фьорстер взяв хвильові функції початкового і кінцевого станів у вигляді:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \varphi_A \varphi_B \chi_A \chi_B, \\ \Psi_2 &= \varphi_A \varphi_B \chi_A \chi_B' \end{aligned} \quad (11.21)$$

де φ – електронні, а χ – коливальні хвильові функції. Штриховані функції відповідають збудженому, а не штриховані – основному стану. В цьому разі для матричного елемента (11.19) отримаємо:

$$V_{12} = \int \Psi_1 V \Psi_2 dv = V_{A,B} S_A S_B \quad (11.22)$$

де $S_{A,B}$ – інтеграл перекривання коливальних хвильових функцій основного та збудженого станів однієї і тієї ж молекули, $V_{A,B}$ – матричний елемент диполь-дипольної взаємодії чисто електронних переходів. Звичайно, існує розподіл за енергіями основного $g(E)$ та збудженого $g'(E)$ станів молекул А і В. Щоб отримати повну ймовірність переносу енергії збудження, необхідно проінтегрувати по цих розподілах. Оскільки розподіл для молекули А відповідає випромінюванню (флуоресценції), а розподіл для молекули В – поглинанню, результат знаходять у форму інтегралу перекривання спектра флуоресценції донора (молекули А) та спектра поглинання акцептора (молекули В). В результаті інтегрування для ймовірності переносу енергії знаходимо:

$$W = \frac{9\kappa^2 c^4}{8\pi N_B \tau_A R^6} \int F_A(\omega) \mu_B(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}, \quad (11.23)$$

де $F_A(\omega)$ – нормований (тобто $\int F_A(\omega) d\omega = 1$) спектр флуоресценції, $\mu_B(\omega)$ – показник поглинання (в см^{-1}) в законі Бугера ($I(x) = I_0 e^{-\mu x}$), N_B – концентрація молекул акцептора (в 1 см^3). Якщо визначити радіус переносу енергії R_0 як відстань, на якій ймовірність випромінювання дорівнює ймовірності переносу (тобто $W = 1/\tau_A$), тоді

$$R_0^6 = \frac{9\kappa^2 c^4}{8\pi N_B} \int F_A(\omega) \mu_B(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (11.24)$$

Враховуючи, що квантовий вихід флуоресценції донора $\Phi_0 < 1$ і $\tau_A = \tau_0/\Phi_0$, остаточно для радіуса переносу енергії в розчиннику з показником заломлення n знаходимо:

$$R_0^6 = \frac{3\eta_0}{2(2\pi)^5 n^4} \int F_A(\nu) \varepsilon_B(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (11.25)$$

де ν - хвильове число (см^{-1}), $\varepsilon_B(\nu) = \mu_B(\nu)N_B$ – натуральний коефіцієнт екстинкції. При переході від (11.24) до (11.25) враховано, $\bar{\kappa}^2 = 2/3$.

Оскільки спектри поглинання та флуоресценції однієї і тієї ж сполуки однозначно пов'язані між собою, формулу (11.23) для диполь-дипольного переносу енергії можна переписати через інтеграл перекривання спектрів флуоресценції донора і акцептора:

$$W_{dd} = \frac{3\pi\hbar c^6}{4\tau_A \tau_B R^6} \int F_A(\omega) F_B(\omega) \frac{d\omega}{\omega^6} \quad (11.26)$$

Аналогічно можна знайти ймовірність і для диполь-квадрупольного переносу енергії збудження:

$$W_{dq} = \frac{135\pi\hbar c^8}{4\tau_A \tau_B^q R^8} \int F_A(\omega) F_B(\omega) \frac{d\omega}{\omega^8} \quad (11.27)$$

Співвідношення радіаційних часів життя квадруполя і диполя за порядком величини дорівнює квадрату співвідношення середнього радіуса молекули до довжини хвилі флуоресценції $\{(a/\lambda)^2 \sim 10^{-6}\}$. Таке ж величина буде характеризувати співвідношення W_{dq}/W_{dd} . Зменшення коефіцієнта екстинкції квадрупольного переходу відносно дипольного приведе до зменшення і радіуса переносу. Проте, в формулу (11.25) входить радіус в шостому ступені. Тому зменшення коефіцієнта екстинкції акцептора на 2 порядки приведе до зменшення радіуса всього в 2 рази.

11.2.3. Обмінний механізм переносу енергії.

При суттєвому зменшенні коефіцієнта екстинкції (наприклад, для синглет-триплетних переходів) радіус переносу настільки зменшується, що починають помітно перекриватись молекулярні орбіталі донора і акцептора. Це зумовить виникнення іншого механізму міжмолекулярного переносу енергії, а саме, обмінного механізму. Під словом „обмінний” розуміють одночасний перенос двох електронів: зі збудженого стану донора на збуджений стан акцептора і з основного стану акцептора на основний стан донора. В результаті протікання такого процесу енергія збудження переноситься від донора на акцептор.

Ймовірність обмінного переносу енергії також можна виразити через інтеграл перекривання спектрів:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int F_A(\omega) F_B(\omega) d\omega, \quad (11.28)$$

причому, параметр Z експоненціально залежить від відстані між донором і акцептором, оскільки він визначається перекриванням хвильових функцій взаємодіючих молекул.

Обмінний перенос енергії збудження описує процеси переносу енергії триплетного стану (${}^3A + B \rightarrow A + {}^3B$). Для проведення такого експерименту необхідно, щоб енергія збудження молекули А в синглетний стан ($E_{S_0 \rightarrow S_1}^A$) була меншою енергії збудження $E_{S_0 \rightarrow S_1}^B$ молекули В, а для збудження триплетних станів повинно бути навпаки, тобто $E_{S_0 \rightarrow T_1}^A > E_{S_0 \rightarrow T_1}^B$. В такому разі, опромінювання розчину в довгохвильову смугу поглинання приведе до збудження лише молекули донора А (наприклад,

бензофенону, для якого $E_{S_0 \rightarrow S_1}^A = 3,21$ еВ, $E_{S_0 \rightarrow T_1}^A = 2,99$ еВ). Це збудження швидко релаксує в T_1 - стан молекули, звідки воно має можливість шляхом обмінної взаємодії перейти на T_1 - стан акцептора (наприклад, нафталіну, для якого $E_{S_0 \rightarrow S_1}^B = 3,86$ еВ, $E_{S_0 \rightarrow T_1}^B = 2,65$ еВ). Експериментальні дослідження показали, що в цьому випадку радіус переносу триплетного збудження дорівнює 1,3 нм. Якщо використати інші донори, то величина радіуса переносу зміниться несуттєво. Наприклад, для переносу енергії триплетного збудження від молекули бензальдегіду на молекулу нафталіну $R_0 = 1,2$ нм, а від карбазолу до нафталіну $R_0 = 1,5$ нм).

Процес гасіння фосфоресценції донора при обмінному переносі енергії описують емпіричною формулою:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \exp(NV[B]), \quad (11.29)$$

де N – число Авогадро, $V = \frac{4}{3}\pi R_0^3$.

Оскільки величина R_0 для триплетного переносу енергії мала, то гасіння триплетного стану ефективно лише при великих концентраціях акцептора (константа швидкості реакції триплетного переносу енергії $k_T \sim 2 \cdot 10^2$, а синглетного - $k_S \sim 2 \cdot 10^{11}$ л·моль/с).

11.3. Кінетика флуоресценції в твердих розчинах при наявності резонансного переносу енергії.

На відміну від рідких розчинів будемо вважати, що в твердих розчинах дифузія молекул несуттєва, а міжмолекулярні відстані та їхні взаємні орієнтації за час переносу енергії збудження залишаються незмінними. Такі розчини називаються жорсткими. Оскільки при рівномірному розподілі молекул донора та акцептора в об'ємі твердого розчинника існує певний розподіл відстаней між молекулою донора і молекулами акцептора, необхідно провести дослідження для однієї відстані, а потім результат усереднити ймовірність переносу по сукупності молекул акцептора.

Розчинник будемо вважати прозорим і інертним в процесах міжмолекулярного переносу енергії.

При звичайних інтенсивностях опромінювання лише незначна частина молекул перебуває в збудженому стані. Отже, це випадок слабких джерел світла. В цьому випадку кожен збуджену молекулу можна вважати незалежною від інших збуджених молекул і усереднення зводиться до врахування різних конфігурацій акцепторів енергії відносно донорів. Концентрацію акцепторів також вважають достатньо малою, щоб не враховувати скінчене число місць для цих молекул в околі донора.

Фьорстер запропонував процедуру усереднення, яка дозволила знайти кінетику згасання флуоресценції донора в присутності акцептора.

Запишемо ймовірність того, що молекула акцептора знаходиться в об'ємі dV на відстані R від донора: $\rho(R,t)dV/V$, де V - об'єм, що розглядається. Для загальмованих молекул можна записати:

$$\rho(R,t) = \exp[-W(R)t], \quad (11.30)$$

де $W(R)$ – ймовірність переносу енергії збудження, яка визначається формулою (11.26) для диполь-дипольного переносу енергії. Усереднення цієї ймовірності по всіх донорах дає:

$$\rho(t) = \left(\frac{1}{V} \int \rho(R,t)dV \right)^{N_A} \quad (11.31)$$

Величина $\rho(R,t)$ близька до одиниці у всьому об'ємі. Тому можна ввести маленьку величину $x = 1 - \frac{1}{V} \int \rho(R,t) dV$. Далі використаємо розклад в ряд $e^{-x} = 1 - x$. Цей результат підставимо в (11.31):

$$\rho(t) = \left[\exp\left(\frac{1}{V} \int \rho(R,t) dV - 1\right) \right]^{N_A} = \exp\left[\frac{N_A}{V} \left(\int \rho(R,t) dV - V\right)\right] = e^{-H(t)},$$

де $H(t) = c_A \int (1 - \rho(R,t)) dV$, $c_A = N_A/V$ – концентрація акцептора.

Якщо врахувати тепер, що число збуджених молекул донора $n(t)$ зменшується не лише завдяки випромінювальному процесу, а й внаслідок переносу енергії збудження, то отримаємо:

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau_0) \rho(t) = n_0 \exp(-t/\tau_0 - H(t)) \quad (11.32)$$

При знаходженні функції $H(t)$ необхідно провести інтегрування по всьому об'єму і по всіх напрямках дипольного моменту акцептора та радіус-вектора R . В результаті знаходимо:

$$H(t) = \frac{c_A}{3} \sqrt{\frac{3}{2}} R_0^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \sqrt{\pi} \cdot 2\pi \left[1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln(2 + \sqrt{3}) \right] = 2q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}, \quad (11.33)$$

де $q_1 \approx 3,14 \cdot R_0^3 c_A$.

Підставляючи (11.33) в (11.32), остаточно знаходимо

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - 2q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \quad (11.34)$$

У випадку, коли орієнтаційне усереднення відбувається швидко, то за час збудження молекули донора відбувається усереднення орієнтації молекул акцептора. В цьому випадку при розрахунках функції $H(t)$ з самого початку необхідно покласти $\kappa^2 = 2/3$ і в формулі (11.34) замість величини q_1 запишеться $q_2 \approx 3,71 \cdot R_0^3 c_A$.²⁸

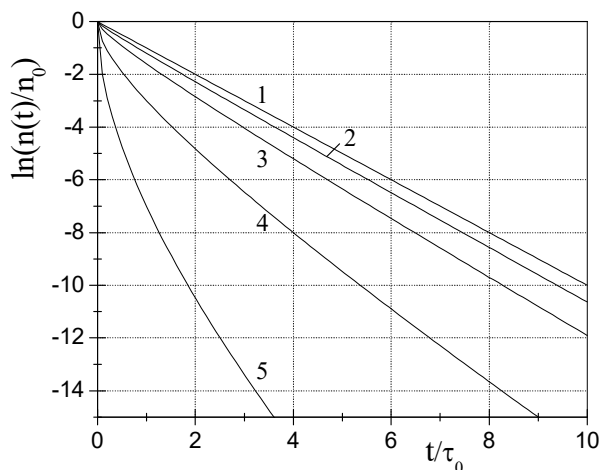


Рис. 11.2. Кінетика згасання концентрації донорів у збудженому стані згідно з виразом (11.34):
1 – $q = 0$, 2 – $q = 0,1$, 3 – $q = 0,3$, 4 – $q = 1$, 5 – $q = 3$.

Розглядаючи вираз (11.34), можна виділити дві ділянки кінетики згасання збудження донора, а саме: 1) малі часи $\frac{t}{\tau_0} \ll 2q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}$ і 2) великі часи згасання

²⁸ Формула (11.34) виведена в роботі Th.Förster. Ann. Physik. 1948, Bd.2, S.55; Zs. Naturf. 1949, Bd.4a, S.321; Discussion Faraday Soc. 1959, V.27, p.7.

збудження $\frac{t}{\tau_0} \gg 2q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}$. Зрозуміло, що зі зменшенням величини q_1 зменшується величина першої ділянки і кінетика наближається до лінійної ($q_1 = 0$). Оскільки на другій ділянці вклад переносу енергії незначний, то при всіх концентраціях молекул акцептора залежності $\ln(n) = f(t)$ будуть зображуватись паралельними лініями (рис. 11.2).

В результаті резонансного переносу енергії від донора до акцептора відбувається зменшення як часу згасання флуоресценції донора, так і квантового виходу його флуоресценції. Це явище називають резонансним гасінням флуоресценції.

Оскільки згасання числа збуджених донорів описується неекспоненціальною функцією, то зміна квантового виходу флуоресценції та її середньої тривалості не пропорційні одна одній. Для відносного квантового виходу флуоресценції та її середньої тривалості можна записати:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{\tau_0 n_0} \int_0^{\infty} n(t) dt, \quad \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\int_0^{\infty} t n(t) dt}{\int_0^{\infty} n(t) dt}, \quad (11.35)$$

де τ_0, η_0 – час згасання і квантовий вихід флуоресценції у відсутності резонансного переносу.

Підставляючи (11.34) в (11.35), знаходимо:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - 2qe^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx, \quad (11.36)$$

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1 + q^2 - (3 + 2q^2)qe^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx}{1 - 2qe^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx} = \frac{3}{2} + q^2 - \frac{\eta_0}{2\eta}. \quad (11.37)$$

При малих концентраціях акцептора, коли $q \ll 1$, вирази (11.36) та (11.37) спрощуються:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \sqrt{\pi}q, \quad \frac{\tau}{\tau_0} = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2}q. \quad (11.38)$$

З останніх співвідношень випливає, що квантовий вихід флуоресценції при резонансному переносі енергії зменшується вдвічі швидше, ніж час згасання флуоресценції.

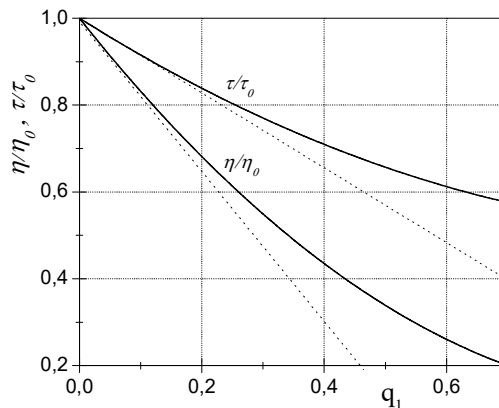


Рис.11.3. Залежність квантового виходу та часу згасання флуоресценції донора від величини

параметра q_1 згідно з виразами (11.36)-(11.38).

Цей висновок теорії перевірявся численними експериментами. Тому можна вважати, що при виконанні початкових умов, коли теорія працює, існує повна відповідність між теорією та експериментом.²⁹ На рис.11.3 зображені залежності відносного квантового виходу та часу згасання флуоресценції від концентрації молекул акцептора (в перерахунку на параметр q_1). Оскільки $q_1 \approx 3,14 \cdot R_0^3 c_A$, для його вирахування спочатку знаходять величину радіусу переносу із перекривання спектрів флуоресценції донора та поглинання акцептора, а знаючи концентрацію c_A , яку задаємо при приготуванні твердого розчину, знаходимо q_1 . Як правило, похибка експерименту для знаходження вказаної на рис. 11.3. залежності не перевищує 10%. Відповідність теоретичних залежностей, зображених на рис. 11.3, експериментальним даним, свідчить про можливість застосування теорії Фьорстера до реальних твердих розчинів.

11.4. Вплив переносу енергії на поляризацію флуоресценції.

Нехай ми опромінюємо твердий розчин світлом, яке поширюється вздовж осі x , поляризованим вздовж осі z , а спостереження ведемо вздовж осі y . Якщо донор і акцептор однакові молекули, тобто досліджується перенос енергії між молекулами одної природи, тоді величина квантового виходу флуоресценції не повинна залежати від наявності переносу енергії. Проте, перенос енергії буде суттєво впливати на поляризацію флуоресценції твердого розчину, оскільки молекули мають різну орієнтацію в просторі, а напрямок дипольного моменту $S_1 \rightarrow S_0$ - квантового переходу (флуоресценції) жорстко прив'язаний до скелету молекули.

Проведемо розрахунок поляризації флуоресценції після здійснення переносу енергії. Ми будемо спостерігати дві компоненти поляризації флуоресценції: I_z та I_x . Ступінь поляризації P та анізотропія флуоресценції r будуть знайдені за допомогою виразів:

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}, \quad (11.39)$$

$$r = \frac{I_z - I_x}{I_z + 2I_x} = \frac{2P}{3 - P}. \quad (11.40)$$

Оскільки анізотропія враховує всі компоненти випромінювання, то вона виявляється адитивною величиною (тобто, можна записати $r = \sum r_i I_i$, де I_i – інтенсивність з анізотропією r_i). Це зумовлює більшу зручність у використанні анізотропії для проведення розрахунків, ніж ступені поляризації.

Для проведення розрахунків будемо вважати, що протягом циклу поглинання-перенос енергії-випромінювання молекули не змінюють своїх орієнтацій.

Компоненти інтенсивності флуоресценції після одного переносу збудження, пропорційні до виразів:

$$I_z \sim \overline{p_z^2 p_z'^2 \kappa^2}, \quad I_x \sim \overline{p_x^2 p_x'^2 \kappa^2}, \quad (11.41)$$

де напрям дипольного моменту квантового переходу p відноситься до молекули, яка поглинає світло, а p' - до молекули, яка випромінює світлі після переносу збудження.

Отже, потрібно усереднити вираз:

$$I_z \sim p_z^2 p_z'^2 [3(p_x \sin\theta \cos\varphi + p_y \sin\theta \sin\varphi + p_z \cos\theta) \times (p_x' \sin\theta \cos\varphi + p_y' \sin\theta \sin\varphi + p_z' \cos\theta) - (p_x p_x' + p_y p_y' + p_z p_z')] \quad (11.42)$$

²⁹ Можна звернутись до публікації Я.А.Терской, В.Г.Брудзь, О.Н.Королькова. Оптика и спектроскопия. 1968, т.25, с.516.

і аналогічний для I_x . Для усереднення по всіх кутах у сферичній системі координат необхідно пам'ятати, що середня величина від синусів та косинусів дорівнює нулю. Для інших функцій маємо:

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta} &= 1/3, \quad \overline{\cos^4 \theta} = 1/5, \quad \overline{\sin^2 \theta} = 2/3, \quad \overline{\sin^4 \theta} = 8/15, \\ \overline{\sin^2 \varphi} &= \overline{\cos^2 \varphi} = 1/2, \quad \overline{\sin^4 \varphi} = 3/8, \quad \overline{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi} = 1/8, \quad \overline{\sin^2 \theta \cos^2 \theta} = 2/15, \\ \overline{p_x^2 p_x'^2 p_z^2 p_z'^2} &= p^8 / 225, \quad \overline{p_x^2 p_x'^2 p_z^4} = p^8 / 75, \quad \overline{p_z^4 p_z'^4} = p^8 / 25. \end{aligned}$$

Провівши розрахунки, отримуємо: $I_z \sim 86/1125$, $I_x \sim 82/1125$ і $r = 2/125 = 0,016$.

До переносу енергії компоненти інтенсивності $I_{z0} \sim p_z^4$, $I_{x0} \sim p_z^2 p_x'^2$, що дає анізотропію $r = 0,4$.³⁰ Отже, після одного переносу енергії збудження анізотропія флуоресценції зменшується в 25 раз. Фактично, враховуючи похибки експерименту, можна вважати, що одного переносу енергії збудження достатньо для повної деполаризації флуоресценції.

Проте, є ще один неврахований факт, а саме, можливість зворотного переносу енергії. Причому, цей перенос енергії не обов'язково повинен бути одноактним. Перш, ніж збудження повернеться на молекулу-донор, воно може зробити кілька кроків по сукупності молекул.

Найбільша деполаризація була б в тому випадку, коли б збудження не поверталось на молекулу-донор. В цьому випадку відносна анізотропія дорівнює відносному виходу флуоресценції: $r/r_0 = \eta/\eta_0$, яка визначається за формулою (11.35). Насправді ж існує певна ймовірність повернення збудження назад. Якщо число первинно збуджених молекул позначити n_1 , а збуджених шляхом переносу енергії – n_2 , тоді можна записати:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau} - wn_1 + \alpha wn_2, \quad (11.43)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau} - wn_2 + \alpha wn_1, \quad (11.44)$$

де α - ймовірність повернення збудження назад, причому $0 \leq \alpha \leq 1$, а величина $w = q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau}}$. Отже, коефіцієнт w залежить від часу та концентрації. Якщо в грубому наближенні його вважати постійним, тоді кінетика зменшення концентрації $n_1(t)$ опишеться виразом:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - 2q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \operatorname{ch}\left(2\alpha q_1 \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right), \quad (11.45)$$

а анізотропія

$$\frac{r}{r_0} = \frac{1}{n_0 \tau_0} \int_0^\infty n_1(t) dt. \quad (11.46)$$

Розрахунки показують, що при $\alpha = 1$, тобто при повному поверненні збудження назад, величина r/r_0 прагне до $1/2$ при збільшенні концентрації.

³⁰ Внаслідок довільної орієнтації дипольного моменту квантового переходу молекули відносно напрямку поляризації світла неможливо створити ізотропний розчин з анізотропією $r = 1$.

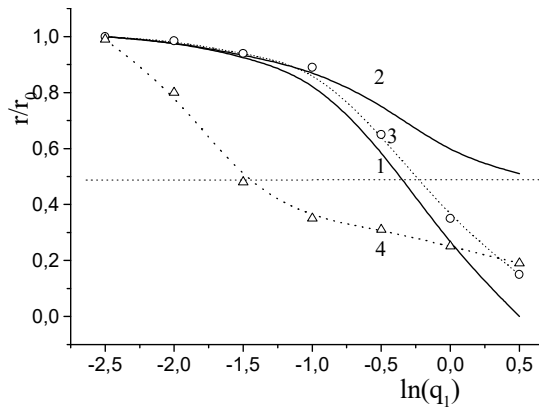


Рис. 11.4. Теоретична залежність (формули (11.45) та (11.46)) анізотропії флуоресценції від параметра q_1 (концентрації молекул) при $\alpha = 0$ (1) та $\alpha = 1$ (2), а також експериментальні дані для родаміну 6Ж в гліцерині (3) та еозину в полівінілацетаті (4).

Численні експериментальні дослідження підтверджують факт концентраційної деполаризації флуоресценції. Проте кількісні дані суттєво відрізняються від теоретичних залежностей, оскільки в теорії використовуються грубі наближення. Крім того, коли розглядають концентраційне гасіння флуоресценції, то в теорії вважають, що розчин залишається мономерним, тобто, не виникають агрегати молекул. Реально ж спостерігається концентраційне гасіння флуоресценції, що свідчить про утворення димерів чи інших асоціатів, флуоресцентна властивості яких відрізняються від властивостей мономерів (окремих молекул). Зрозуміло, що резонансне гасіння флуоресценції димерами суттєво заплутає картину, що не передбачено теорією. Тому дослідження анізотропії флуоресценції повинні супроводжуватись дослідженнями змін часу згасання флуоресценції з тим, щоб не вийти за межі, в яких теорію можна вважати справедливою.

Розвинута теорія не може точно працювати і на малих відстанях, де навіть в рідких розчинах існує ближній порядок і тому не може бути однорідного орієнтаційного розподілу. Крім того, однорідний розподіл може порушуватись тим, що донори і акцептори є іонами.

Проте, коли молекулярних агрегатів немає, експериментальні дані дають залежності, близькі до теоретичних. Наприклад, для розчину родаміну 6Ж в гліцерині ($R_0 = 5,2$ нм) спостерігається концентраційна деполаризація флуоресценції, близька до знайденої теоретично (рис.11.4, крива 3). Із цієї залежності видно, що при великих концентраціях родаміну 6Ж існує часткове повернення збудження назад. І не дивно, оскільки барвник знаходиться в рідкому, хоч і в'язкому, розчиннику. Статистична однорідність розподілу молекул в об'ємі розчинника сприяє лише частковому поверненню збудження назад, оскільки основна частина повторних переносів енергії відбудеться на інші молекули в розчині.

Дослідження анізотропії флуоресценції еозину в полівінілацетаті (ПВА) показує, що залежність анізотропії від концентрації барвника суттєво відрізняється від теоретичної (рис.11.4, крива 4). Паралельні дослідження спектрів поглинання та флуоресценції, квантового виходу флуоресценції та радіуса переносу енергії в системі еозин-ПВА показали, що існують помітні концентраційні зміни в спектрах поглинання та флуоресценції (смуги розходяться в різні сторони), квантовий вихід флуоресценції при підвищенні концентрації барвника до 10^{-2} моль/л збільшується, а з подальшим підвищенням концентрації швидко зменшується. Розрахований радіус переносу енергії з підвищенням концентрації до 10^{-2} моль/л зменшується від 5 нм до 4 нм. Подальше підвищення концентрації приводить до прискорення падіння величини R_0 до 3 нм і менше. Зрозуміло, що вказані ефекти не можуть спостерігатись в розчині, де утворення

асоціатів відсутнє. Нетривіальні залежності свідчать, що у випадку системи еозин-ПВА може утворюватись кілька типів асоціатів, спектроскопічні властивості яких суттєво відрізняються. Це накладає значний відбиток на залежності анізотропії флуоресценції від концентрації барвника, що і спостерігається експериментально (крива 4 на рис.11.4).

11.5. Триplet-триpletна анігіляція.

Під триplet-триpletною анігіляцією розуміють таку взаємодію між двома збудженими в триpletний стан молекулами, при якій обидва триpletні збудження гинуть і з'являється синглетний збуджений стан. Синглетне збудження релаксує до S_1 -стану, з якого відбувається флуоресцентний квантовий перехід.

Схема реакцій, що описує цей процес, має вигляд:



По суті, можна собі уявити, що триplet-триpletна анігіляція відбувається шляхом обмінного переносу енергії триpletного збудження молекули на іншу молекулу, збуджену в триpletний стан. В результаті такої реакції мультиpletність кінцевого стану дорівнює одиниці, якщо на вищий рівень переноситься неспарований електрон, тобто, обидва триpletні збудження передаються одній і тій же електронній парі.

Схема процесів (11.47)-(11.49) опишеться системою диференціальних рівнянь:

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -\frac{[T_1]}{\tau_p} - k_1[T_1]^2 \quad (11.50)$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -\frac{[S_1]}{\tau} + k_1[T_1]^2 \quad (11.51)$$

Оскільки $\tau \ll \tau_p$, можна застосувати квазістаціонарне наближення щодо $[S_1]$, тобто, покладемо $d[S_1]/dt = 0$. Перший член справа в рівнянні (11.51) відповідає інтенсивності сповільненої флуоресценції³¹ (I_{cf}), а другий – генерації синглетного збудження. Оскільки $d[S_1]/dt = 0$, то

$$I_{cf} = \frac{[S_1]}{\tau} = k_1[T_1]^2 \quad (11.52)$$

Як правило, вклад Т-Т- анігіляції в час життя триpletного стану незначний, тобто $\frac{[T_1]}{\tau_p} \gg k_1[T_1]^2$. Тому квадратичним членом в рівнянні (11.33) знехтуємо. В цьому випадку розв'язком рівняння (11.50) буде:

$$[T_1] = [T_1]_0 \exp(-t/\tau_p) \quad (11.53)$$

Підставляючи цей результат в (11.52), будемо мати:

$$I_{cf} = k_1[T_1]_0^2 \exp(-2t/\tau_p) = I_{cf0} \cdot \exp(-t/\tau_{cf}) \quad (11.54)$$

З останнього виразу випливає, що час згасання сповільненої флуоресценції τ_{cf} в 2 рази менший часу життя триpletного збудження τ_p . Цей критерій буде підтверджувати, що ми спостерігаємо саме сповільнену флуоресценцію.

Цікаві явища можна спостерігати, якщо збудження триpletних станів молекули здійснювати шляхом обмінного переносу енергії. Наприклад, візьмемо в ролі донора

³¹ Нормальна флуоресценція характеризується часом життя $\sim 10^{-8}$ с, а тривалість сповільненої флуоресценції лімітується часом життя триpletного стану.

фенатрен, для якого енергія 0-0- смуги поглинання складає $\nu=33000 \text{ см}^{-1}$. В ролі акцептора беремо нафталін ($\nu=34600 \text{ см}^{-1}$). Величина синглет-триплетного розщеплення у випадку нафталіну ($13354 \text{ см}^{-1} = 1,656 \text{ eV}$) більша, ніж для фенатрену ($11270 \text{ см}^{-1} = 1,397 \text{ eV}$). Опроміювання розчину в 0-0- смугу поглинання фенатрену спричинює (після інтерконверсії) генерацію триплетних молекул. Шляхом обмінної взаємодії ця енергія передається на збудження молекул нафталіну в триплетний стан. Триплет-триплетна взаємодія³² спричинює появу сповільненої флуоресценції нафталіну. В цьому випадку енергія кванта світла сповільненої флуоресценції перевищує енергію кванта збуджуючого світла, тобто, флуоресценція спостерігається в антистоксовій області.

Існує і обернений процес до Т-Т- анігіляції, а саме, розпад одного синглетного збудження на 2 триплетні. Як правило, такий ефект спостерігається на молекулах, для яких енергія триплетного збудження не перевищує половини енергії синглетного ($S_0 \rightarrow S_1$) збудження. Наприклад, для молекули тетрацену енергія триплетного збудження (10250 см^{-1}) менша половини енергії синглетного збудження (21100 см^{-1}). Це спричинює миттєвий розпад синглетного збудження на 2 триплетні і відсутність флуоресценції в концентрованих розчинах (в розбавлених розчинах флуоресценція існує). Проте, в кристалічному стані відбувається резонансне зміщення рівнів синглетного стану, енергія нижнього синглетного стану знижується і стає меншою енергії двох триплетних збуджень на 100 см^{-1} . Легко порахувати, що при кімнатній температурі коливальний стан з енергією 100 см^{-1} буде ефективно заповнюватись ($N(100)/N(0) = \exp(-100/kT) = 0,66$), внаслідок чого буде відбуватись швидкий розпад синглетного збудження на два триплетні і флуоресценції не буде. Проте, пониження температури приведе до зменшення вказаного співвідношення на кілька порядків („виморожування” коливальних станів) і з’являється флуоресценція.

Аналогічний процес відбувається і в пентацені, для якого енергії збудження рівні 17100 см^{-1} і 7690 см^{-1} для синглетного і триплетного станів, відповідно. Незважаючи на зміщення синглетних рівнів при переході до кристалічного стану, енергія триплетного збудження залишається меншою половини енергії триплетного збудження. Це спричинює повну відсутність флуоресценції пентацену як в концентрованих розчинах³³, так і в твердому тілі. В той же час ефективність генерації триплетних збуджень зросла до 200%! Цей факт має суттєве значення для генерації носіїв електричного струму і вказує на перспективи створення фотоелектричних джерел струму на молекулярних системах.

Зрозуміло, що процеси Т-Т- анігіляції і поділу синглетного збудження на два триплетні повинні протікати через один і той же проміжний стан. Такий стан з енергією, рівною подвійній енергії триплетного збудження, не може бути локалізованим на одній молекулі. Отже, необхідно припустити, що існує слабке зв’язування двох триплетних збуджень, локалізованих на сусідніх молекулах (контактна пара). Наявність обмінної взаємодії між цими станами (молекулярні орбіталі станів перекриваються) приведе до утворення проміжного стану з сумарним спіном, який може дорівнювати нулю чи двом. Оскільки енергія зв’язування мала, то і розщеплення станів з різною мультиплетністю буде слабким. Отже, можна вважати, що утворення станів з різною мультиплетністю відбувається рівноймовірно. Для нашої задачі важливо, що серед всіх проміжних станів є синглетний стан, локалізований відразу на двох молекулах.

³² При цьому може відбуватись як взаємодія між триплетними станами молекул нафталіну, так і між триплетним станом нафталіну та триплетним станом фенатрену.

³³ В той же час в розбавлених розчинах пентацену спостерігається флуоресценція.

Синглетний проміжний стан не виявлений в спектрах поглинання кристалів пентацену. Певно коефіцієнт екстинкції відповідного переходу дуже малий, внаслідок слабкої взаємодії між триплетними станами. Проте, фотогенерація носіїв струму у відповідній спектральній області є.

Оскільки проміжний синглетний стан є реальним станом, між ним і S_1 - станом повинні відбуватись безвипромінювальні переходи (внутрішня конверсія), що й зумовлює як процеси Т-Т- анігіляції, так і процеси розпаду S_1 - збудження на 2 T_1 - збудження.

Збудження кристалу пентацену в проміжний синглетний стан фактично означає, що одним квантом світла збуджуються дві молекули, що є порушенням другого закону фотохімії (див. Розділ 1).

У випадку, коли існує багато каналів релаксації синглетного і триплетного збудження молекули, швидкість інтерконверсії k_{isc} можна знайти шляхом повного гасіння триплетного збудження погасником, в якому з відомим квантовим виходом ϕ протікають фотохімічні процеси. Оскільки при фотохімічних процесах відбувається заміна однієї сполуки іншою з іншим спектром поглинання, то реєструючи зміни в спектрі поглинання розчину, можна знайти кількість актів фотохімічного перетворення N_p . Тоді кількість погашених триплетних збуджень буде $N_t = N_p/\phi$. Квантовий вихід інтерконверсії за визначенням дорівнює $\phi_{isc} = N_t/N$, де N – кількість фотонів, які при поглинання дали $S_0 \rightarrow S_1$ - збудження.

Для проведення такого експерименту необхідно, щоб Т-Т- перенос енергії від донора до акцептора (погасника) був можливим, а синглет-синглетний – відсутнім. Для повноти гасіння T_1 - стану донора необхідно, щоб концентрація акцептора була достатньо високою.

Такий спосіб визначення ϕ_{isc} послужив розвитку методу **хімічної спектроскопії** – методу визначення ϕ_{isc} в різних молекулах. Для цього вибирають розчин певної речовини, який називають стандартним. Бажано, щоб в стандартному розчині $\phi_{isc}^{CT} = 1$.

Використовуючи один і той же погасник триплетного стану, реєструємо фотохімічні зміни в ньому при виборі різних донорів. Тоді для співвідношення квантових виходів інтерконверсії в донорі D і стандартному розчині можна записати:

$$\frac{\phi^D}{\phi^{CT}} = \frac{\phi_{isc}^D}{\phi_{isc}^{CT}} = \phi_{isc}^D \quad (11.55)$$

де ϕ^D і ϕ^{CT} – помірні квантові виходи фотохімічних реакцій в акцепторі при збудженні молекули донора і стандартної молекули, відповідно.

В ролі стандартної сполуки можна взяти бензофенон, для якого $\phi_{isc}^{CT} = 1$. В ролі погасника може виступати циклогексадієн, який в T_1 - стані димеризується з квантовим виходом, що дорівнює одиниці. Отже, кожен поглинутий квант світла приведе до утворення однієї молекули димеру. Якщо тепер досліджувати ϕ_{isc}^D в певній речовині і при цьому виявиться, що за певний час з бензофеноном (донором) утвориться N_{CT} димерів, а з донором N_D димерів, тоді $\phi_{isc}^D = N_D/N_{CT}$.

Висока ефективність переносу енергії важлива для протікання **фотосенсибілізованих реакцій**, тобто, реакцій зі сполукою А при поглинанні світла сполукою D. Часто в заданій області спектру сполука А не поглинає світла або ж поглинає недостатньо. Тоді потрібно використовувати сенсibilізатори, які підвищують ефективність фотохімічних процесів внаслідок 1) ефективного поглинання світла і 2) високої ефективності переносу енергії на молекули А. Вище ми детально описали цей процес. Для протікання фотосенсибілізованих реакцій з використанням механізму Т-Т-переносу енергії необхідно, щоб у збудженій молекулі акцептора відбувались

незворотні хімічні процеси. Такою фотоактивною молекулою може бути як описаний вище циклогексадієн, так і безліч молекул іншої природи.

12. ФОТОВІДНОВЛЕННЯ І СПОРІДНЕНІ РЕАКЦІЇ.

12.1. Вступ.

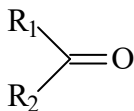
До реакцій фотовідновлення відносяться такі фотохімічні процеси, що супроводжуються переносом електрона від оточення (твердого чи рідкого розчинника, інших розчинених сполук, які є донорами електрона). В цьому плані реакція фотовідновлення є протилежною реакцією до фотоокислення, при якому електрон переноситься від збудженої молекули на молекулу оточення. До реакцій фотовідновлення відносять також ті випадки, коли вслід за електроном переноситься і протон, а також коли в одному акті переноситься як електрон, так і протон, тобто, атом водню.

Інтерес до цього класу фотореакцій зумовлений рядом причин, зокрема 1) можливістю проводити цілеспрямований синтез нових сполук, 2) розвитком теорії процесу, методики досліджень з використанням спектроскопії, 3) розробкою обчислювальних методів дослідження збуджених станів молекул тощо. Високу ефективність має методика дослідження, яка використовує міжмолекулярний перенос енергії.

Маючи такий арсенал методів експериментальних і теоретичних досліджень, можна побудувати енергетичну структуру молекул і зробити однозначні висновки про природу збуджених станів та про шляхи релаксації збудження. Ці дані часто дозволяють передбачити фотохімічні властивості молекул.

12.2. Фотовідновлення карбонільних сполук.

Карбонільні сполуки загальної формули



де R_1 і R_2 – довільні молекулярні фрагменти, в спектрах поглинання мають смуги, які відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \pi^*$ - квантовим переходам. Якщо фрагменти R_1 і R_2 не мають великої розгалуженої π - системи (не більшої, ніж у бензолу), тоді основним збудженим станом буде $S_1(n\pi^*)$ - стан³⁴. Така структура збуджених станів є причиною того, що після збудження молекули у довільний синглетний стан відбувається швидка релаксація (звичайно константа швидкості інтерконверсії для карбонільних сполук $k_{isc} \sim 10^{10} \text{ c}^{-1}$) збудження в нижній триплетний стан (T_1), оскільки квантовий вихід інтерконверсії в цих сполуках, як правило, близький до одиниці ($\phi_{S \rightarrow T} \approx 1$). Останнє спричинює той факт, що співвідношення квантових виходів фосфоресценції та флуоресценції перевищує 50 ($\phi_p/\phi_f = 50 \div \infty$).

Звичайно для карбонільних сполук смуга $n \rightarrow \pi^*$ - поглинання лежить в інтервалі $4,4 \div 3,5 \text{ eV}$ (280 350 нм). Коефіцієнт екстинкції в максимумі $n \rightarrow \pi^*$ - поглинання лежить в інтервалі $20 \div 100 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$. В той же час $\pi \rightarrow \pi^*$ - поглинання спричинює появу смуг в області $4,1 \div 12,4 \text{ eV}$ (300 \div 100 нм).

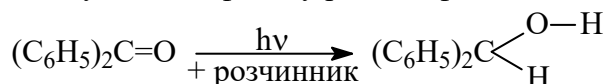
Якщо T_1 - стан відповідає $n \rightarrow \pi^*$ - поглинанню, то воно локалізується на C=O-групі. Звичайно енергія цього збудження лежить в межах $2,8 \div 3,25 \text{ eV}$ (440 \div 380 нм), а час згасання фосфоресценції $\tau_p \sim 10^{-2} \text{ c}$.

³⁴ Якщо хоча б один з фрагментів є нафтильною групою, тоді S_1 - стан буде $\pi\pi^*$ - станом.

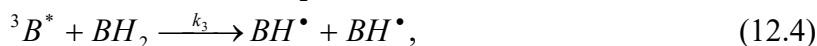
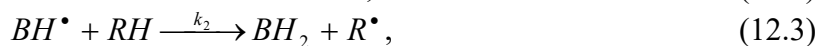
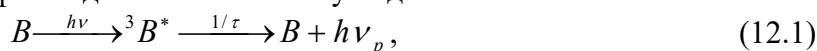
Така властивість карбонільних сполук спричинює той факт, що вони можуть ефективно використовуватись для переносу енергії триплетного збудження на інші молекули в розчині.

Оскільки $n \rightarrow \pi^*$ - збудження забирає з n -МО один електрон, молекула в цьому стані виявляється реакційно здатною, внаслідок чого від розчинника (чи іншої молекули в розчині) відривається атом водню і приєднується до атома кисню карбонільної сполуки. При цьому неспарованим виявляється один електрон на атомі вуглецю, що призводить до переносу ще одного атома водню (чи радикала) від молекул оточення.

Наприклад, для молекули бензофенону реакція фотовідновлення має вигляд:



Для спрощення запису реакцій фотовідновлення позначимо бензофенон буквою В. Тепер схема фотовідновлення може бути деталізованою:



де RH – молекула розчинника, чи інша молекула в розчині, яка виконує роль донора електрона (водню), Q – молекула, яка ефективно гасить триплетне збудження молекули В (погасник триплетного збудження).

Реакція (12.4) називається реакцією диспропорціонування. Вона спричинює появу двох радикалів BH^\bullet . Захоплення другого атома водню радикалом BH^\bullet приводить до створення молекули бензгідролу BH_2 . Рекомбінація радикалів згідно з реакцією (12.5) приводить до утворення молекули бензпінакону B_2H_2 .

Рівняння для концентрації збуджених молекул бензофенону запишемо у вигляді:

$$\frac{d[{}^3B^*]}{dt} = \varepsilon[B]I_0 - [{}^3B^*] \left(\frac{1}{\tau_p} + k_q[Q] + k_1 + k_3[BH_2] \right) \quad (12.7)$$

Якщо RH – молекула розчинника, тоді донорні властивості описуються константою k_1 . Коли ж RH – молекула в розчині, тоді потрібно писати $k_1[RH]$. Відповідно зміниться і розмірність константи k_1 .

Для стаціонарного збудження розчину похідну необхідно прирівняти нулю. Тим самим ми не розглядаємо перехідний процес (наростання концентрації збуджених молекул), який триває не довше τ_p . В цьому випадку кажуть, що розглядають квазістаціонарний процес. Концентрація збуджених молекул для цього процесу визначається з виразу

$$[{}^3B^*] = \frac{\varepsilon[B]I_0}{\frac{1}{\tau_p} + k_q[Q] + k_1 + k_3[BH_2]}. \quad (12.8)$$

Фотоперетворення бензофенону описується реакціями (12.2) та (12.4). Для визначення квантового виходу фотоперетворення (ϕ_B) потрібно розділити суму швидкостей цих реакцій на суму швидкостей всіх реакцій дезактивації триплетного збудження: (12.1), (12.2), (12.4) та (12.6):

$$\varphi_B = \frac{k_1 + k_3 [BH_2]}{\frac{1}{\tau_p} + k_q [Q] + k_1 + k_3 [BH_2]} \quad (12.9)$$

При обробці результатів експерименту оперують величиною, оберненою до φ_B :

$$\varphi_B^{-1} = 1 + \frac{1 + k_q \tau_p [Q]}{k_1 \tau_p + k_3 \tau_p [BH_2]} \quad (12.10)$$

При достатньо великих концентраціях бензпінакону, коли $k_1 \ll k_3 [BH_2]$, вираз (12.10) спрощується:

$$\varphi_B^{-1} = 1 + \frac{k_q [Q]}{k_3 [BH_2]} + \frac{1}{k_3 \tau_p [BH_2]}. \quad (12.11)$$

Згідно з цією формулою експериментальні результати зображують в координатах $\varphi_B^{-1} - \frac{1}{[BH_2]}$ (рис.12.1).

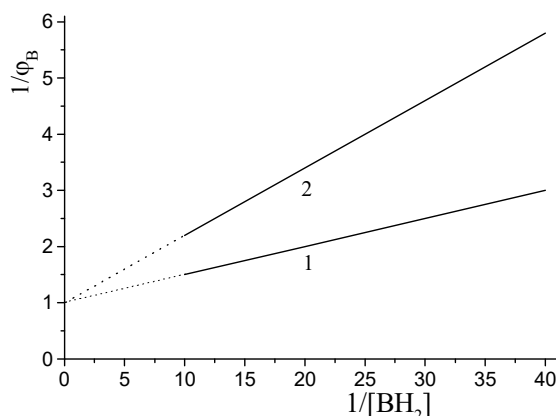


Рис. 12.1. Залежність квантового виходу фотовідновлення бензофенону від концентрації бензгідролу (Ph_2CHOH) (1) і дейтерованого бензгідролу (Ph_2CDOH) (2) в розчині.

Проводячи дослідження фотовідновлення бензофенону в спирті бензгідролом, знайшли $1/k_3 \tau_p = 0,033$. В ролі погасника триплетного стану часто виступає молекулярний кисень. Для цього випадку знайшли $k_q/k_3 \approx 400$. Оскільки експериментальна величина $1/\tau_p = 1,5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$, то $k_3 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ і $k_q = 1 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$.

Такі ж дослідження з дейтерованим бензгідролом дають $1/k_3 \tau_p = 0,13$, тобто, швидкість відриву дейтерію менша, ніж водню, в 3,94 рази.

Дослідження розчину бензофенону в чистому бензолі, тобто фотовідновлення бензофенону бензолом дає величину квантового виходу $\varphi_B = 0,05$. Такі ж дані для води дають $\varphi_B = 0,02$, для гексану - $\varphi_B = 0,67$, для етанолу $\varphi_B = 1,0$.

Проведені дослідження з використанням імпульсного фотолізу свідчать, що активним в процесі фотовідновлення бензофенону є $T_1(\text{пл}^*)$ - стан. Нижній синглетний збуджений стан (S_1), як правило, має більшу реакційну здатність у процесах фотовідновлення, ніж T_1 - стан. Проте, час життя синглетного стану дуже малий і реакція фотовідновлення практично не встигає пройти. З іншого боку, час життя триплетного стану настільки великий, що навіть при малій швидкості фотовідновлення реакція встигає протекти, забезпечуючи високий квантовий вихід.

Наприклад, якщо вважати, що реакція фотовідновлення протікає з синглетного стану і взяти константу $k_1 = 1 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$, $k_{isc} = 1 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$, $k_f = 1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, тоді квантовий вихід

фотовідновлення $\varphi_B = \frac{k_1}{k_1 + k_f + k_{isc}} = 0,09$. Оцінюючи цю реакцію, коли вона протікає з триплетного стану при $k_1 = 1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ (тобто, на 3 порядки зменшена швидкість реакції), $1/\tau_p = 1,5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$, отримаємо $\varphi_b = \frac{k_1}{k_1 + \tau_p^{-1}} = 87\%$.

Досліди показали, що гасіння триплетного збудження бензофенону погасниками (кисень, нафталін) лімітується дифузією молекул в розчині. У всіх випадках виявилось, що константа швидкості переносу атома водню на збуджену молекулу бензофенону на 2 порядки менша константи швидкості гасіння триплетного стану

Квантовий вихід фотовідновлення бензофенону залежить від наявності замісників в фенільних кільцях. Зокрема, якщо в пара-положеннях (4,4-заміщені бензофенону) поміщено групу H_3CO -, тоді квантовий вихід фотовідновлення $\varphi_B = 2,0$, групу H_3C - $\varphi_B = 0,5$, фенільну групу (Ph) – 0,2, групу OH – 0,02, групу NH_2 – 0. Інший результат буде, якщо та ж група буде розташована в орто-положенні (2,2- заміщені бензофенону). Наприклад, якщо поміщено групу H_3C - $\varphi_B = 0,05$.

Якщо ефективність фотовідновлення мала, це означає, що:

1) збудження молекули в триплетний стан відбувається з малим квантовим виходом; при цьому реакція може протікати через S_1 - стан;

2) молекула в триплетному стані не реакційноздатна, тобто, константи $k_1, k_3 \ll \tau_p^{-1}$;

3) триплетне збудження сильно гаситься малими домішками погасника (велика константа $k_q \gg \tau_p^{-1}$);

4) існує зворотна реакція $BH^* + R \rightarrow RH + B$ (доводиться шляхом ізотопного обміну);

5) утворюються внутрішньомолекулярні комплекси;

6) протікає реакція фотопереносу атома водню внутрі молекули (див. Розділ 16).

12.3. Використання фотовідновлення карбонільних сполук для ініціювання полімеризації.

Для проведення реакції фотоініційованої полімеризації необхідно взяти розчин, який містив би карбонільну сполуку (наприклад, бензофенон чи його похідні), донор водню RH (наприклад, тетрагідрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), а також мономер, тобто, компоненту, здатну полімеризуватись. В цьому випадку, крім реакцій (12.1)-(12.6), необхідно записати ряд інших реакцій, відповідальних за протікання полімеризації:



При цьому реакції (12.12) та (12.14) зароджують полімерний ланцюг. Оскільки активність радикалів BH^* та R^* в процесах ініціювання полімеризації різна, відповідні реакції характеризуються різними за величиною константами швидкості реакції k_5 і k_7 .

Ці константи можуть значно відрізнятись, так що фактичним ініціатором буде виступати лише один з двох утворених первинних радикалів.

Реакції розвитку полімерного ланцюга (12.13) і (12.15)-(12.17) вже не залежать від природи ініціатора і характеризуються однією константою k_6 . Реакція (12.18) описує рекомбінацію макрорадикалів і характеризується константою k_8 . При цьому останню реакцію потрібно розуміти ширше, а саме, як рекомбінацію всіх можливих макрорадикалів, утворених при протіканні реакцій (12.12)-(12.17).

Припустимо, що активним радикалом є BH^* . В цьому випадку схема процесів включити реакції (12.1), (12.2), (12.12), (12.16) та (12.18). Відповідні процеси опишуться системою диференціальних рівнянь:

$$\frac{d[{}^3B]}{dt} = \varepsilon I_0 [B] - [{}^3B] \left(\frac{1}{\tau} + k_1 [RH] \right) = 0 \quad (12.19)$$

$$\frac{d[BH^*]}{dt} = k_1 [{}^3B] [RH] - [BH^*] (k_5 M + k_8 \sum BHM_n^*) \quad (12.20)$$

$$\frac{d[BH_2^*]}{dt} = k_5 [BH^*] M - [BH_2^*] (k_6 M + k_8 \sum BHM_n^*) \quad (12.21)$$

$$\frac{d[BH_{m+1}^*]}{dt} = k_6 [BH_m^*] M - [BH_{m+1}^*] (k_6 M + k_8 \sum BHM_n^*) \quad (12.22)$$

Тепер зробимо суму рівнянь (12.20)- (12.22):

$$\frac{d \sum [BHM_n^*]}{dt} = k_1 [{}^3B] [RH] - k_8 \left(\sum BHM_n^* \right)^2 \quad (12.23)$$

Рівняння (12.19) написано для випадку малих оптичних густин розчину ініціатора (бензофенону), при яких інтенсивність світла практично не залежить від глибини проникнення в розчин³⁵.

Рівняння (12.19) можна вважати рівноважним (квазірівноважним), оскільки концентрація $[{}^3B]$ швидко встановлюється на певному рівні і змінюється дуже повільно:

$$[{}^3B] = \frac{\varepsilon [B] I_0}{1/\tau + k_1 [RH]} \quad (12.24)$$

Введемо позначення сумарної концентрації макрорадикалів $y = \sum [BHM_n^*]$. В цьому випадку рівняння (12.23) запишеться у вигляді:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1 [RH]}{1/\tau + k_1 [RH]} \varepsilon [B] I_0 - k_8 y^2 = a^2 - b^2 y^2 \quad (12.25)$$

Розв'язком цього рівняння є

$$y = \frac{a}{b} \operatorname{th}(abt) = \sqrt{\frac{\varphi \varepsilon [B] I_0}{k_8}} \operatorname{th} \left(\sqrt{\varphi \varepsilon k_8 [B] I_0} t \right), \quad (12.26)$$

де $\varphi = \frac{k_1 [RH]}{1/\tau + k_1 [RH]}$ - квантовий вихід утворення первинних радикалів збудженими молекулами ініціатора.

При достатньо великих часах протікання реакції полімеризації ($\geq 10^{-6}$ с) концентрація макрорадикалів стабілізується і буде рівною:

³⁵ Теорія фотоініційованої полімеризації для довільної оптичної густини ініціатора викладена в розділі 15.

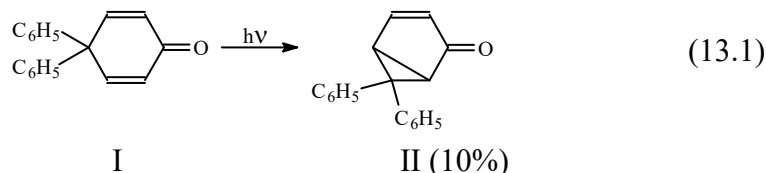
$$y = \sqrt{\frac{\varphi \varepsilon [B] I_0}{k_8}}, \quad (12.27)$$

оскільки при великих часах $th(\sqrt{\varphi \varepsilon k_8 [B] I_0 t}) = 1$. Видно, що концентрація макрорадикалів пропорціональна $[B]^{0,5} I_0^{0,5}$. Це приведе до того, що квантовий вихід утворення макрорадикалів (і швидкість реакції полімеризації) буде пропорціональним $[B]^{-0,5} I_0^{-0,5}$, тобто, буде збільшуватись зі зменшенням інтенсивності світла та концентрації ініціатора. Причиною такої залежності є те, що при малих концентраціях макрорадикалів швидкість їх рекомбінації буде малою, у зв'язку з чим полімерний ланцюг може продовжувати рости. Отже, для збільшення довжини полімерного ланцюга необхідно зменшувати інтенсивність світла і/або концентрацію ініціатора.

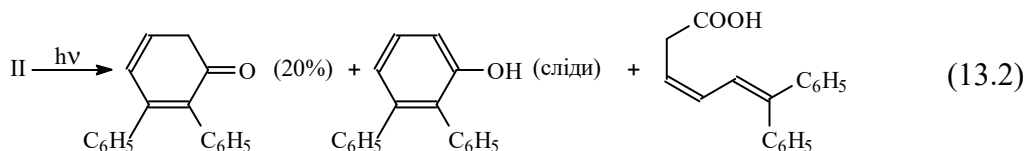
13. РЕАКЦІЇ ПЕРЕГРУПУВАННЯ ТА ІЗОМЕРИЗАЦІЇ.

13.1. Перегрупування 4,4-діфенілциклогексадієнону.

Опис структури збуджених молекул дозволяє зробити висновок стосовно механізмів і шляхів фотохімічних перетворень в молекулах. В даному розділі ми розглянемо реакції перегрупування зв'язків в збуджених молекулах. Прикладом нам послужить детальний опис реакції фотоперегрупування зв'язків в 4,4-діфенілциклогексадієноні (молекула I) в змішаному розчиннику вода-діоксан. Дослідженнями показано, що реакція протікає згідно зі схемою:

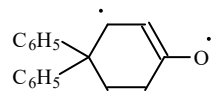


В свою чергу продукт II в підкисленому розчині має реакції фотоперегрупування:

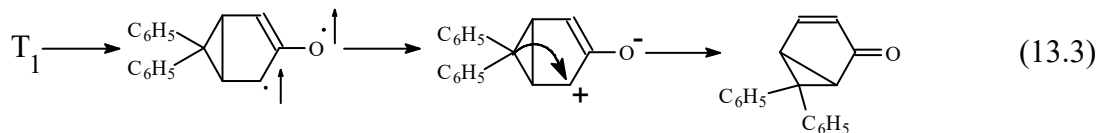


Відомо, що для сполуки I нижнім збудженим синглетним станом є стан $S_1(n\pi^*)$ з енергією збудження $E=3,17$ еВ, а триплетним станом - $T_1(n\pi^*)$ з енергією 3,0 еВ. Для опису реакції перетворення $I \rightarrow II$ постульована схема:

$S_0 \xrightarrow{h\nu} S_1(n\pi^*) \rightarrow T_1(n\pi^*) \rightarrow$ (утворення нових зв'язків) $\rightarrow S_0$ (продукт), причому стану $T_1(n\pi^*)$ відповідає конфігурація:



Реакцію утворення сполуки II можна сенсibilізувати ацетофеноном ($E_T = 3,22$ еВ), який є донором триплетного збудження. Реакція в T_1 -стані швидка, не гаситься акцепторами триплетного збудження (наприклад, нафталіном, $E_T=2,65$ еВ). Вважають, що вона протікає за схемою³⁶:



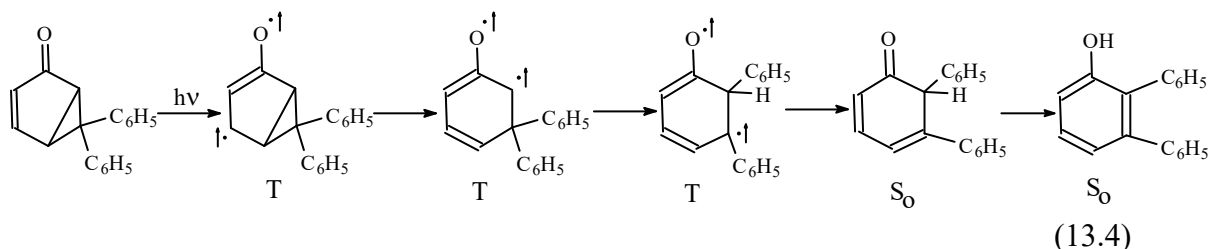
Квантовохімічний розрахунок показує, що перша реакція в цій схемі може ефективно протікати, оскільки вигреш енергії складає 2,26 еВ. При цьому утворюється продукт з основним триплетним станом. Енергія ж молекули в синглетному стані вища на 1,21 еВ. Другим проміжним продуктом в цій схемі виступає біполярний іон.

Розрахунок показує, що біполярний іон насправді не утворюється ні в синглетному, ні в триплетному стані. Тому необхідно сконструювати проміжний продукт, з якого можна одержати кінцевий продукт (продукт II). Вся складність полягає в тому, що для кінцевого продукту основним станом є синглетний стан, рівень якого лежить нижче синглетного стану попереднього продукту на 2,6 еВ, проте триплетний

³⁶ Доведення справедливості такого механізму не існує.

рівень лежить вище відповідного рівня попереднього продукту на 0,55 еВ. Таким чином, остання реакція повинна протікати лише зі зміною мультиплетності, що дає енергетичний виграв в 1,42 еВ. Детальний шлях цієї реакції ще не вивчений.

Другий тип реакції фотоперегрупування продемонструємо з використанням продукту II. В цьому випадку запропонована така схема реакцій, в якій послідовно дуже швидко здійснюється ряд темнових реакцій без зміни мультиплетності стану проміжних і кінцевого продукту реакції:



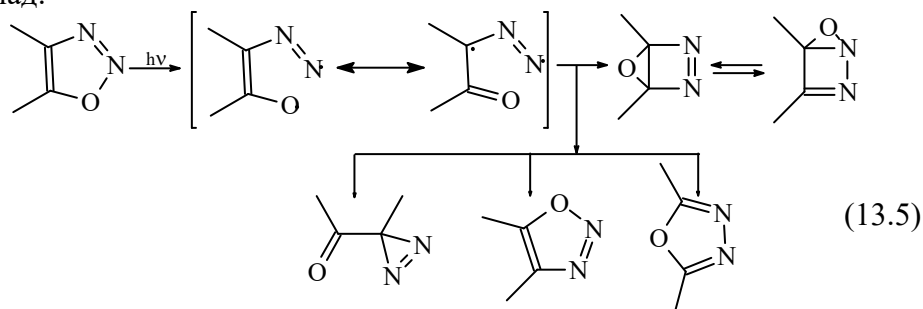
В цій схемі передбачається, що збудження продукту II релаксує до нижнього триплетного $T_1(\pi\pi^*)$ - стану. Наявність неспарованого π - електрона спричинює розкриття тричленного циклу і розширення π - системи. Такий процес повинен протікати екзотермічно в темнових умовах³⁷.

Припускається, що результатом реакції розкриття циклу є переважна локалізація неспарованого π - електрона в положенні 2 молекули, роблячи його реакційно активним³⁸. Ця активність зумовлює внутрішньомолекулярне перенесення фенільного ядра. Така реакція теж виявилась екзотермічною з вирашем енергії електронної системи близько 2,5 еВ. Незважаючи на це, реакція потребує подолання значного бар'єру, оскільки суттєво змінюється геометрична структура молекули.

Остання реакція – перенесення атома водню - сприяє пониженню енергії системи на 0,82 еВ, тому вона може протікати.

13.2. Фотоперегрупування гетероциклів.

Фотоперегрупування гетероциклів продемонструємо на прикладі п'ятичленних циклів, наприклад:



В наведеному прикладі збудження молекули приводить до гомолітичної дисоціації одного із зв'язків гетероатома, в даному випадку N-O- зв'язку. При цьому один електрон виявляється локалізованим на n -МО азоту, а інший – делокалізований на π -МО. Стабілізація бірадикального продукту відбувається шляхом утворення стабільного ізомеру. На схемі показано 5 можливих ізомерних структур, серед яких є

³⁷ Розрахунки показують, що енергія молекули в триплетному стані після розкриття тричленного циклу знижується на 0,1 еВ, проте існує бар'єр для переходу системи в новий стан.

³⁸ Насправді переважна локалізація електронної густини на певному атомі не є достатньою умовою для виявлення його реакційної активності. Для протікання реакції необхідно ще забезпечити виграв енергії.

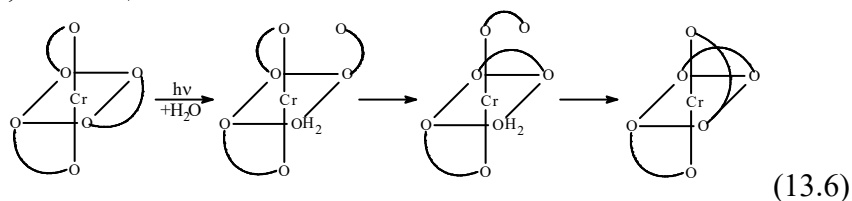
тричленні цикли. Один з п'яти ізомерів при певних умовах (коли два замісники в п'ятичленному циклі тотожні) може бути тотожним вихідній гетероциклічній молекулі.

Аналогічні реакції перегрупування характерні для випадків, коли замість атома кисню використовується атом сірки чи група NH, а один чи обидва атоми азоти заміщені на СН- групу. В результаті в п'ятичленному циклі вихідної молекули може бути один гетероатом і два атоми вуглецю, два гетероатоми і один атом вуглецю чи три гетероатоми. Дослідження реакцій з використанням ізоотопів однозначно показали, що фотоперегрупування гетероциклів відбувається внутрішньомолекулярно.

13.3. Оптична фотоізомеризація.³⁹

В природі існує безліч оптично активних сполук. Характерною особливістю таких сполук є ефект повороту осі поляризації світла при його проходженні через їхні розчини чи кристали. В цьому плані було б важливо знайти фотохімічні процеси, які б перетворювали правоповоротний ізомер (*d*-ізомер) в лівоповоротний ізомер (*l*-ізомер). В цьому випадку спектр поглинання зразка в неполяризованому світлі залишався б незмінним, а в циркулярно-поляризованому можна було б записувати і зчитувати інформацію.

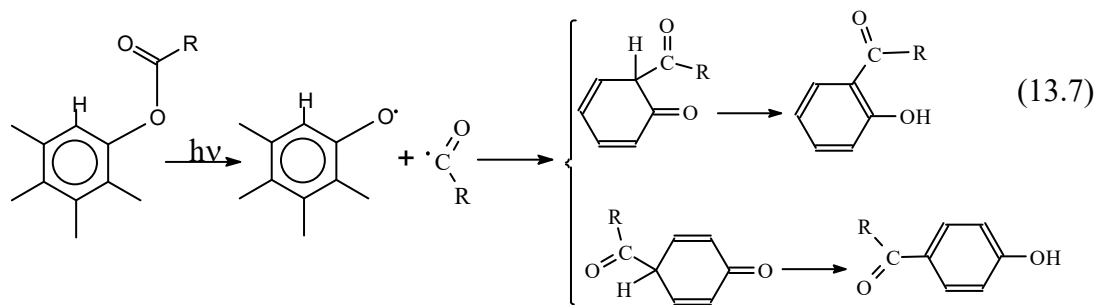
Виявилось, що існують реакції оптичної фотоізомеризації. Для прикладу наведемо результати дослідження розчину триоксалатохромату ($\text{Cr}^{3+}(\text{Ox}^{2-})_3$), де $\text{Ox} = \text{C}_2\text{O}_4$ - оксалат, аніон щавлевої кислоти:



На цій схемі дужкою зображено координацію оксалату. Під дією світла відбувається розкриття оксалатного циклу, тобто, дисоціює один зі зв'язків Cr-O. Потім звільнене місце біля атома хрому займає молекула води. Після цього відбувається замикання розірваного оксалатного циклу, внаслідок чого інший оксалатний цикл розкривається. І, нарешті, вивільнюється молекула води і замикається розірваний оксалатний цикл. В результаті такого ряду перетворень, які можливі лише в присутності молекул води, з *l*-ізомеру триоксалатохромату утворюється *d*-ізомер, що спричинює зміну оптичної активності розчину.

13.4. Фотоперегрупування Фріса.

В літературі постулюється протікання реакції Фріса за радикальним механізмом:



³⁹ Оптичну фотоізомеризацію ще називають фотоіндукованою рацемізацією енантіомерів або ж фотоперетворенням, яке приводить до збагачення розчину одним з оптичних антиподів при опроміюванні.

При цьому частина радикалів виходить з клітини дає феноли та полімерну смолу в незначних кількостях. Рекомбінація ж первинних радикалів, яка може відбуватись шляхом приєднання ацильного радикала $RC^{\bullet}O$ в пара- чи мета-положення фенольного (арилокисьного) радикалу, приводить до утворення кінцевих продуктів. Оскільки проміжними продуктами реакції є радикали, то можливе подавлення цієї реакції молекулярним киснем чи іншими інгібіторами радикальних реакцій. Експеримент же показує, що реакція Фріса протікає в розчинах і в присутності кисню.

Для пояснення цього факту запропонований механізм внутрішньомолекулярного перегрупування в збудженій молекулі. Розглянемо детально таке перегрупування на прикладі α -нафтилового естеру 9-флуоренкарбонової кислоти (НЕФК)⁴⁰.

Численні дослідження фотохімічних процесів у розчинах складних естерів ароматичних спиртів дозволили установити існування двох типів реакцій: дисоціації молекули (процес А) і внутрішньомолекулярного перегрупування (реакція Фріса, процес Б).

Передбачається, що гомолітична дисоціація молекули (процес А) здійснюється по зв'язку $-O-CO-$ переважно з високозбудженого стану молекули. Рекомбінація арилокисьного й ацильного радикалів між собою приведе до утворення оксикетонів (на додаток реакції Фріса). Взаємодія ж цих радикалів з молекулами розчинника дає цілу гаму різних продуктів: альдегіди, переетерифіковані складні естери, феноли, діарили і діалкіли, прості етери і т.д. Процес Б протікає, очевидно, з нижнього збудженого синглетного стану без дисоціації естерного зв'язку з [1,3] чи [1,5]-переміщенням ацильної групи.

З метою уточнення механізмів фотохімічних перетворень складних естерів досліджені розчини α -нафтилового естеру 9-флуоренкарбонової кислоти (НЕФК). Вибір даного естеру обумовлений тим, що всі продукти його фотоперетворення легко ідентифікувати спектральними методами, чого не можна сказати про досліджені складні естери. Особлива увага приділена утворенню нафтолів, що в кінцевому рахунку дозволило домогтися значних успіхів у розумінні механізмів фотохімічних процесів у розчинах НЕФК. Для ідентифікації нафтолів використана реакція азосполучення із сіллю борфториду пара-метоксифенілдіазонію.

Дослідження фотохімічних процесів проводилося в розчинниках різної полярності, протондонорної здатності і в'язкості (етанол, ацетон, ацетонітрил, гексан, цетан) у чи присутності під час відсутності кисню з використанням ртутних джерел ультрафіолетового випромінювання. Про кінетику фотохімічних процесів судили по зміні спектра поглинання, що реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 з використанням кварцової кювети товщиною 1 см.

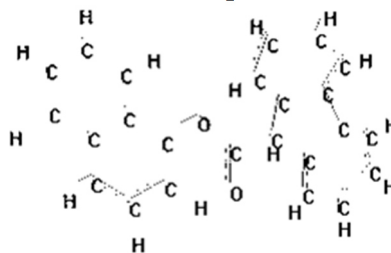
Спектри поглинання розчинів НЕФК.

На рис.13.1 приведений спектр поглинання розчину НЕФК в етанолі. Відразу ж відзначимо, що вид спектра поглинання незначно залежить від природи розчинника. Цей спектр представлений широкою структурною смугою в області частот вище 32000

⁴⁰ Результати взяті зі статті L.N.Bugayova, P.A.Kondratenko. Photochemical reaction Mechanisms in solutions of aryl ester // Functional Materials. 2000, V.7, № 4(1), p.606-612.

cm^{-1} ($\lambda < 310 \text{ nm}$). Крім того, в області $26000\text{--}31000 \text{ cm}^{-1}$ виявляється безструктурна смуга малої інтенсивності ($\epsilon \sim 10^2 \text{ моль}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Для пояснення спектра поглинання НЕФК розглянемо структуру молекули:



Зі структури молекули випливає, що π -система C=O-групи і $2p_z$ -атомна орбіталь естерного кисню спряжені з π -системою нафталінового ядра. Спряження ж із флуоренільним ядром відсутнє. Отже, можна чекати, що спектр поглинання НЕФК представлений сумою поглинань двох фрагментів. Тому порівняли його зі спектром поглинання чистого флуорену і нафтилацетату, що найбільше близько моделює π -електронну систему естерного фрагмента НЕФК. Як видно з рис.13.1, спектр поглинання НЕФК задовільно екстраполюється сумою спектрів поглинання зазначених фрагментів. Отже, слабкі смуги в області $31000\text{--}32000 \text{ cm}^{-1}$ відповідають поглинанню нафталінового ядра, лінія 33200 cm^{-1} – на 85% відноситься до групи нафтилацетату, а інші лінії приблизно в однаковій мірі відносяться до обох фрагментів.

Проведений аналіз показує, що поглинання НЕФК в області вище 31000 cm^{-1} описується квантовими $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, у той час як в області $\nu < 31000 \text{ cm}^{-1}$ – $n \rightarrow \pi^*$ -переходами. Найбільше імовірно, що n -орбіталь, що бере участь в останньому квантовому переході, локалізована на естерному атомі кисню. Квантово-хімічні розрахунки молекули НЕФК, виконані з використанням програми AM1 (метод самоузгодженого полючи з урахуванням конфігураційної взаємодії) підтверджують наведений опис спектрів поглинання.

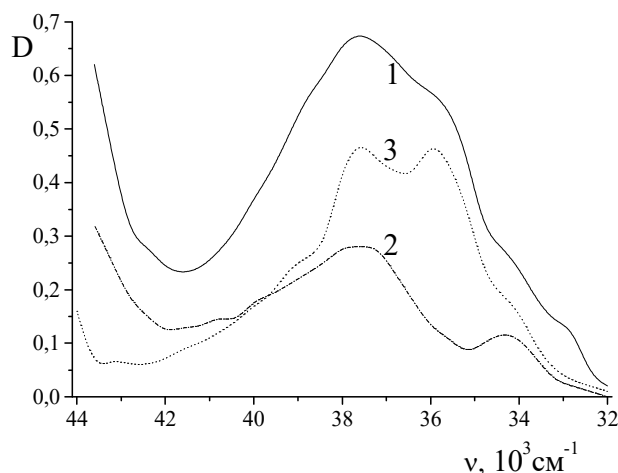


Рис.13.1. Спектри поглинання розчинів НЕФК (1), флуорену (2) і нафтилацетату (3). Концентрація $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Фотохімічні властивості розчинів НЕФК.

Опромінювання розчину НЕФК без видалення з нього кисню приводить до зміни спектра поглинання в спиртовому розчині таким чином, що оптична густина збільшується в області $\nu < 35500 \text{ cm}^{-1}$ і $36000\text{--}43500 \text{ cm}^{-1}$ і зменшується на інших ділянках

(рис.13.2). При цьому з'являються ізобестичні точки в області 43500, 36000 і 35500 см^{-1} , які зберігаються протягом усього часу опромінювання, що свідчить про протікання протягом всього експерименту тих самих фотохімічних процесів.

Виміри показали, що квантовий вихід фотоперетворення НЕФК в етанолі складає 0,12 ($\lambda=254$ нм), що близько до наведених в літературі величин квантового виходу фоторозкладання складних естерів α -нафтолу. Якщо взяти до уваги, що молекула НЕФК містить два фрагменти, один із яких не має фотохімічної активності (якщо не враховувати можливого переносу енергії електронного збудження від флуоренового на естерний фрагмент), то з врахуванням 50%-го неактивного поглинання світла можна припустити, що реальний квантовий вихід складає величину близько 24%.

У розчині НЕФК в ацетонітрилі протікають в основному ті ж фотохімічні процеси, що й в етанолі. Однак, вихід продукту, що поглинає в області 26000 см^{-1} , зменшується, а ізобестична точка в області 36000 см^{-1} не зберігається, що вказує на часткову зміну деяких реакцій у процесі опромінювання (спостерігається зникнення утвореної смуги при 37000 см^{-1}). Дослідження спектрів поглинання продуктів фотолізу концентрованих розчинів дозволило знайти слабку смугу в області 22000 см^{-1} з оптичною густиною на 2 порядки меншою, ніж при 32000 см^{-1} .

Поява довгохвильової смуги (24000-32000 см^{-1}) пов'язана з накопиченням у розчині продуктів фотоперегрупування Фріса – орто- і пара-оксикетонів. З експериментів випливає, що швидкість фотохімічного утворення і вихід оксикетонів при фотолізі НЕФК найвищий в етанолі і зменшується при переході до ацетонітрилу та гексану.

Різним є і співвідношення концентрацій продуктів, що мають поглинання в області 24000-32000 см^{-1} у різних розчинах. Так, у гексані практично весь продукт представлений смугою поглинання з максимумів при 26500 см^{-1} , в етанолі – двома смугами (26500 і 30000 см^{-1}) приблизно рівної інтенсивності, а в ацетонітрилі короткохвильова смуга в 2 рази інтенсивніше довгохвильової.

На відміну від спиртових і ацетонітрильних розчинів, у гексановому розчині НЕФК при малих часах опромінювання (до 1 хв.) утвориться тільки продукт, що має смугу поглинання при 39000 см^{-1} і тільки потім утвориться продукт, що поглинає в області 37000 см^{-1} (явище, обернене до того, що спостерігається в ацетонітрилі). Вихід продуктів, що поглинають в області 39000 см^{-1} , в гексані вищий, ніж в етанолі та ацетонітрилі.

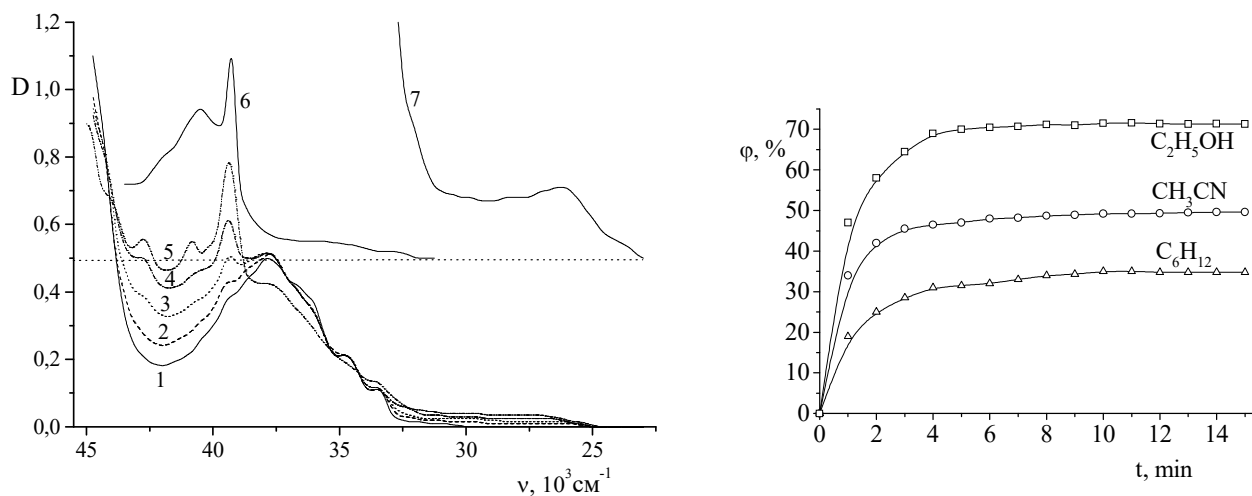


Рис. 13.2. Спектри поглинання розчинів НЕФК у гексані в процесі опромінювання (товщина кювети 2 мм, концентрація $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 - вихідний розчин, 2 – опромінювання 15 с, 3 - 45 с, 4 - 105 с, 5 - 225 с, 6 – розчин з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л у кюветі товщиною 1 см після опромінювання

протягом 20 хв., 7 – розчин з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л у кюветі товщиною 1 см після опромінювання протягом 20 хв. (для кривих 6 і 7 шкала ординат зміщена).

Рис. 13.3. Кінетика накопичення оксикетонів при фотолізі НЕФК у розчинниках різної полярності.

Збільшення в'язкості неполярного розчинника (суміш гексану з цетаном) приводить до зниження швидкості фотолізу.

Порівняння спектра поглинання продукту, що характеризується смугою в області 39000 см^{-1} , зі спектрами поглинання та даними квантово-хімічних розрахунків дозволяє віднести його до 9-флуоренону, утвореному внаслідок взаємодії флуоренільного радикалу з молекулярним киснем. Поглинання флуоренону накладене на поглинання оксикетонів.

Дослідження фотохімічних процесів в розчинах, що не містять кисню, показали, що в етанолі трохи збільшується вихід продукту, що поглинає в області 30000 см^{-1} . Сумарний же вихід продуктів перегрупування Фріса залишився практично незмінним. У той же час вихід продуктів, що поглинають в області 37000 і 39000 см^{-1} , зменшився майже до нуля. Аналогічний результат отриманий для інших розчинників.

У гексан-цетанових розчинах при опромінюванні під час відсутності кисню утвориться білий кристалічний осад. Найбільш імовірно, що це продукти декарбоксилування естеру, тому що реакція декарбоксилування характерна для фотолізу складних естерів у неполярних розчинах (у полярних розчинниках осаду не спостерігалось) і не вдалося підібрати розчинник для розчинення відфільтрованого осаду.

Наведені вище експериментальні результати свідчать на користь того, що перегрупування Фріса здійснюється за механізмом В (без дисоціації молекули з наступною рекомбінацією радикалів). Паралельно здійснюється процес дисоціації (механізм А), однак його внесок в утворення оксикетонів малий, очевидно, внаслідок декарбоксилування радикалів у неполярних розчинниках і дисоціації Ar-O-, а не -O-CO-зв'язку, з наступним відщепленням CO_2 в полярних розчинниках. З такого припущення випливає, що у вакуумованих спиртових розчинах НЕФК 1-нафтол не повинен утворюватися, в той час як його утворення в гексані не виключається. Реакція ж декарбоксилування може здійснюватися і без дисоціації естеру шляхом перегрупування з утворенням 9-(1-нафтил)-флуорену.

Оскільки ідентифікація нафтолів здійснюється за допомогою реакції азосполучення, були проведені допоміжні дослідження спектрів поглинання азобарвників – продуктів сполучення нафтолу з зазначеною вище сіллю діазонію. У видимій області спектр поглинання барвника представлений двома смугами з максимумами при 20000 і 24500 см^{-1} . Виявилось, що введення солі діазонію в опромінений розчин НЕФК приводить до утворення азобарвника, спектр поглинання якого близький до зазначеного.

Дослідження показали, що продукти фотолізу, які поглинають в області 37000 і 39000 см^{-1} , не беруть участі в реакції азосполучення, що природно з урахуванням віднесення цих смуг.

Значну частину нафтолів в опроміненому спиртовому розчині складають похідні α -нафтолу, отримані за механізмом внутрішньомолекулярної перебудови.

Вакуумування ацетонітрильних розчинів НЕФК практично не впливає на спектральні властивості азобарвників. Однак, кількість утвореного азобарвника зменшилася приблизно в 5 разів. Такий ефект свідчить про те, що нафтол в ацетонітрилі утвориться, як і передбачалося вище, у результаті дисоціації Ar-O-зв'язку з наступною взаємодією радикала з молекулярним киснем. На ефективність реакції перегрупування Фріса, як указувалося вище, вакуумування розчину впливає несуттєво.

Реакція сполучення солі діазонію з фотолітом (продуктами фотолізу) НЕФК в гексані і гексан-цетанових сумішах (реакція протікає на границі поділу розчин-осад, тому що сіль діазонію нерозчинна в неполярних розчинниках) приводить до утворення незначної кількості азобарвника, причому, кількість барвника зменшується зі збільшенням частки цетану в змішаному розчиннику. Розчини НЕФК, опромінені у вакуумі, не вступали в реакцію азосполучення.

Оскільки при фотолізі НЕФК утворюються різні нафтоли, провели їхній поділ на хроматографічній колонці. Відомо, що використання гель-хроматографії дозволяє розділити молекули за молекулярними масами. При такому поділі в першій фракції виділяються молекули з великою масою. Такими молекулами є продукти перегрупування Фріса, у спектрі поглинання яких спостерігається слабка смуга в області 29000 см^{-1} і інтенсивна смуга в області 43000 см^{-1} . Друга фракція вже містить флуоренон і продукт, що має слабку смугу поглинання в області 28000 см^{-1} . Спектри поглинання азобарвників, отриманих з різних фракцій, також відрізняються один від одного. Наприклад, азобарвник, отриманий з першої фракції, має смуги поглинання при 22000 і 28000 см^{-1} , що і приводить до зазначеної вище відмінності повного спектра поглинання азобарвників, отриманих у фотолізованих розчинах НЕФК, і азобарвника, що утворився при сполученні α -нафтолу із сіллю діазонію. При порівнянні спектрів поглинання азобарвників, отриманих у різних фракціях, можна знайти не менш трьох типів азобарвників, яким можуть відповідати нафтоли і продукти перегрупування Фріса.

Механізми фотохімічних процесів у розчинах НЕФК.

Можливі механізми фотолізу НЕФК розглянули, виходячи з вигляду спектра поглинання, теоретичних оцінок і квантово-хімічних розрахунків енергетичної структури складного естеру. Як впливає з рис.13.1, смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ - поглинання НЕФК має коливальну структуру, що характерно для довгоживучого стану. Отже, можна припустити, що із синглетного $^1\pi\pi^*$ - стану фотоліз НЕФК практично не здійснюється, а імовірність флуоресценції і релаксації молекули в $^1n\pi^*$ -стан не занадто високі. У той же час смуга $n \rightarrow \pi^*$ - поглинання є широкою та безструктурною. Напрошується висновок, що $^1n\pi^*$ - стан може бути відповідальним за релаксацію молекули по каналу $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$, так і за фотоліз НЕФК. Крім того, у процесах фотолізу можуть брати участь триплетні стани, особливо довгоживучий $^3\pi\pi^*$ -стан.

Врахована також можливість дисоціації молекули з $\pi\sigma^*$ -стану, причому σ^* - орбіталь локалізована на дисоціуючому зв'язку (Ar-O чи -O-CO). Можна показати, що $\pi\sigma^*$ - стан є чистим дисоціативним станом, у той час як $\pi\pi^*$ - і $n\pi^*$ - стани характеризуються ненульовою енергією зв'язку. Можна було б розглянути і $\sigma\pi^*$ -стан, однак, його характеристики нагадують $n\pi^*$ - стан (n - і σ - орбіталі локалізовані на атомі кисню і є sp^2 -гібридизованими атомними орбіталями) з більш високою енергією збудження, викликаною існуванням зв'язку C-O.

Аналіз можливих продуктів фотолізу: нафтильного радикала (Ar•) і Ar-O• показує, що електронна конфігурація цих радикалів має такий вигляд:

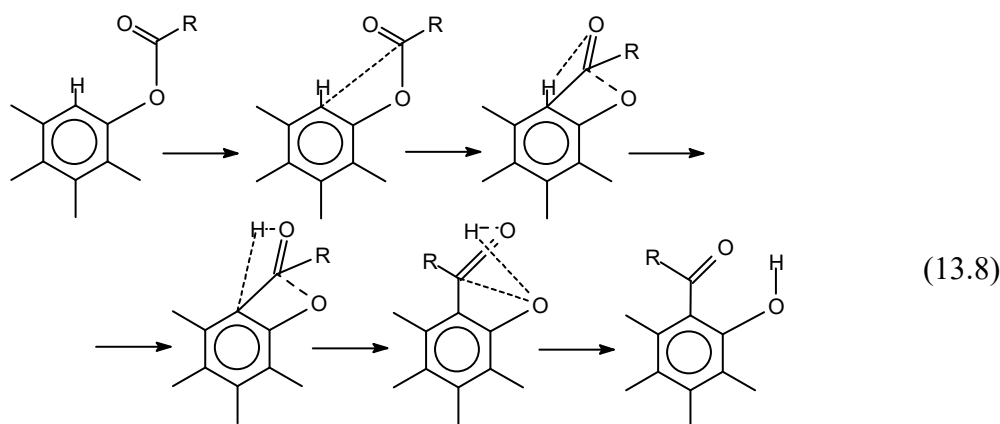
- 1) Ar• $(\pi)^8(\pi^*)^1$ – при дисоціації НЕФК безпосередньо з $n\pi^*$ - чи $\pi\pi^*$ -стану;
- 2) Ar-O• $(\pi)^8(sp^2)^1$ – з $\pi\sigma^*$ -стану;
 $(\pi)^9(p_y)^2(p_x)^2$ – з $\pi\pi^*$ -стану;
 $(\pi)^{10}(p_y)^1(p_x)^2$ – з $n\pi^*$ -стану;
 $(\pi)^{10}(p_y)^2(p_x)^1$ – з $\pi\sigma^*$ -стану,

де sp^2 - гібридна орбіталь, локалізована на атомі α -вуглецю, p_y – на атомі кисню в площині молекули, а p_x - sp_x -гібридна орбіталь атома кисню; $2p_z$ -орбіталь атома кисню спряжена з π -системою молекули і в даному випадку включена в неї.

З цього розгляду випливає, що мінімальну енергію має нафтильний радикал, отриманий при дисоціації НЕФК із $\pi\sigma^*$ -стану. Однозначна відповідь про природу дисоціюючого стану, відповідального за утворення радикала Ar-O•, дати важко, однак, очевидно, мінімальну енергію буде мати радикал, отриманий з $\pi\pi^*$ -стану.

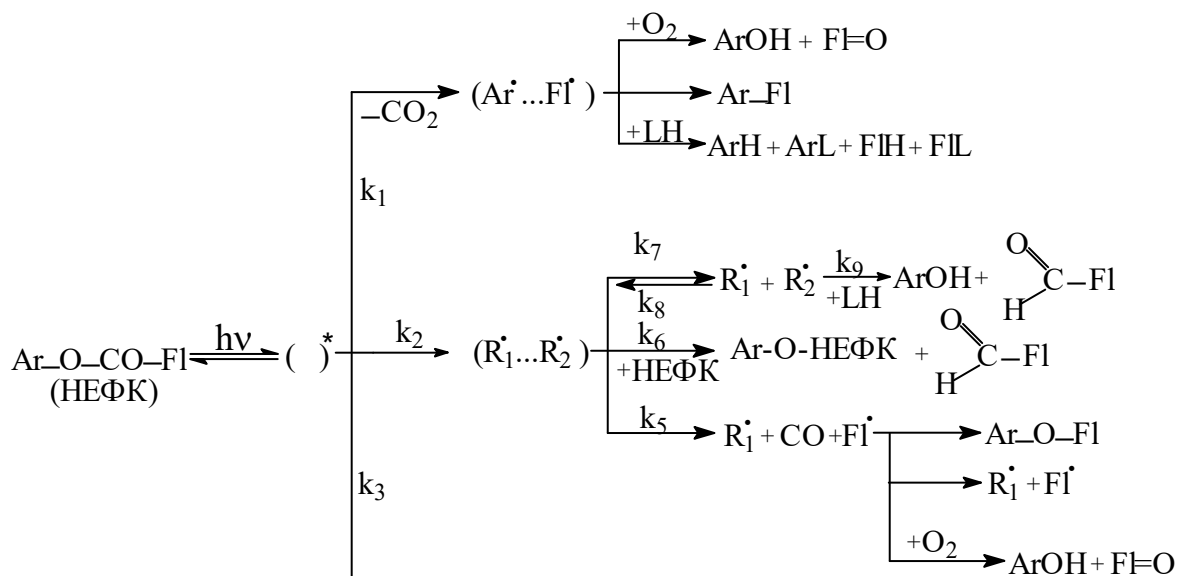
З квантово-хімічних розрахунків випливає, що збудження молекули в $\pi\pi^*$ - чи $n\pi^*$ -стан приводить до підвищення порядку зв'язку Ar-O і пониження порядку O-CO-зв'язку. Отже, утворення Ar• може здійснюватися тільки шляхом предисоціації: $\pi\pi^*$, $n\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ (енергія молекули в $\pi\pi^*$ і $n\pi^*$ - станах нижче, ніж у $\pi\sigma^*$ - стані). Утворення ж Ar-O• може, в принципі, здійснюватися адиабатично з $^1\pi\pi^*$ або $^1n\pi^*$ -стану. Найбільш імовірно, цей процес може спостерігатися при досить високих температурах.

Оскільки в $^1\pi\pi^*$ - стані з'являється значний зсув електронної густини з області нафтильного ядра, варто припустити, що це буде сприяти спонтанній зміні гібридизації атомних орбіталей α -вуглецю з виходом атома кисню з площини молекули. Слідом за цим здійсниться перегрупування Фріса. Такий процес, у принципі, можливий як з $^1\pi\pi^*$ - (відсутній вплив кисню), так і з $^3\pi\pi^*$ -стану. Був проведений розрахунок зміни геометрії молекули після перегібридизації атомних орбіталей і створення перехідного стану. Оскільки програма розрахунку забезпечує таку зміну геометрії (уздовж градієнта енергії на потенційній поверхні), що сприяє оптимізації структури молекули, вдалося з'ясувати динаміку зміни структури, що відповідає перегрупуванню Фріса:



Наявність каналу безвипромінювальної релаксації молекули НЕФК із $^1\pi\pi^*$ - стану приведе до зниження квантового виходу перегрупування Фріса. Швидкість предисоціації у випадку НЕФК, очевидно, велика, що й обумовлює високий квантовий вихід утворення нафтильного і флуоренільного (після відщеплення CO₂) радикалів. Останні в присутності кисню перетворюються в α -нафтол і 9-флуоренон.

На підставі даних про кінетику фотохімічних реакцій НЕФК в ацетонітрилі, етанолі і гексані в присутності і відсутності кисню запропонована наступна схема реакцій:



(13.9)

Тут $R_1^* = Ar - O^*$, $R_2^* = Fl - \dot{C} = O$.

Приведена в схемі реакція дисоціації O-CO-зв'язку в гексані не протікає, а в полярних розчинниках вона є додатковим джерелом ArOH (як у присутності, так і у відсутності кисню). Продукти реакції Фріса виявляють фотоактивність тільки в неполярних розчинниках. Реакції, що характеризуються константами k_4 , k_9 і k_{11} , які пояснюють кінетику накопичення флуоренкарбонової кислоти, істотно відрізняються для використаних розчинників. З експериментальних даних випливає, що різною кінетикою в різних розчинах описується поява продукту, який поглинає в області 37000 см^{-1} . Отже, його можна віднести до флуоренкарбонової кислоти.

Висновки.

Дослідження спектроскопічних і фотохімічних характеристик НЕФК, а також теоретичний розгляд молекули дозволили показати, що:

- спектр поглинання НЕФК формується сумою спектрів поглинання флуорену і α -нафтилацетату;
- переважним механізмом фотолізу НЕФК є предисоціація з утворенням нафтильного радикалу і, після відщеплення CO_2 , флуоренільного радикалу; вихід продуктів перегрупування Фріса залежить від природи розчинника; реакція перегрупування Фріса, найбільш ймовірно, здійснюється з $^1\pi\pi^*$ - стану НЕФК;
- взаємодія первинних радикалів з молекулярним киснем приводить до утворення нафтолу (переважний механізм) і флуоренону;
- хроматографічний поділ нафтолів, що утворились при фотолізі НЕФК, дозволив показати, що утворюється не менше трьох різних нафтолів (ідентифікація нафтолів здійснювалася за допомогою реакції азосполучення).

13.5. Реакції структурної ізомеризації.

Фотоізомеризація та фотоперегрупування – важливий клас внутрішньомолекулярних фотохімічних реакцій, відповідальних за дезактивацію збудженого стану. Такі реакції можуть іти як із синглетних, так і триплетних станів.

Існують такі види ізомеризації: 1) валентна, 2) цис-транс-ізомеризація, 3) таутомеризація.

Більшість цих реакцій мають зворотний характер, отже протікають в обох напрямках при збудженні ізомеру. Для наявності ізомеризації необхідно, щоб основний стан молекули описувався двох'ямним потенціалом, причому кожна яма повинна відповідати певній стабільній конфігурації молекули. В залежності від відносного розміщення потенціальних ям і величини бар'єра між ними розрізняють 3 випадки (рис.13.4):

- 1) бар'єр маленький; перетворення одного ізомеру в інший можливе як термічно так і фотохімічно;
- 2) основні стани двох ізомерів відділені досить великою енергетичною відстанню один від одного; термічний перехід буде здійснюватись лише в один бік;
- 3) бар'єр досить високий, так що термічні реакції неможливі.

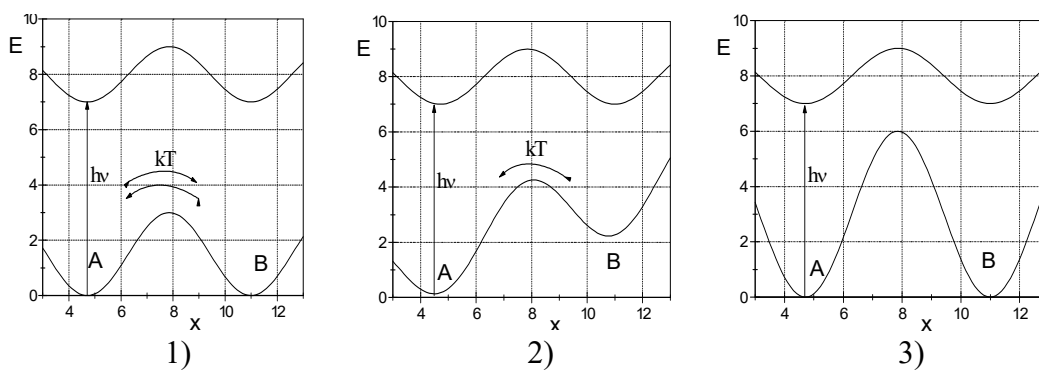
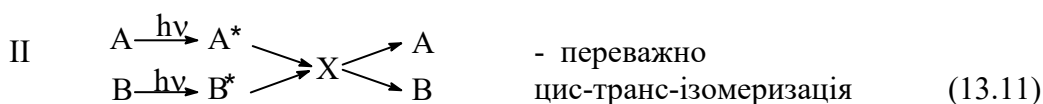
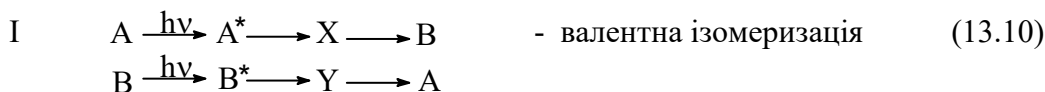


Рис.13.4. Потенціальні поверхні основного та збудженого станів молекул, здатних ізомеризуватися.

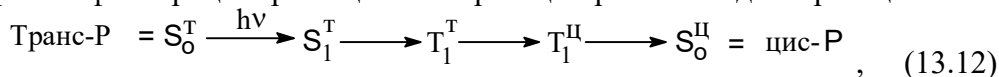
Фотохімічні процеси $A \xrightarrow{h\nu} A^* \rightarrow B$ і $B \xrightarrow{h\nu} B^* \rightarrow A$ можуть іти через різні проміжні стани чи через спільний стан:



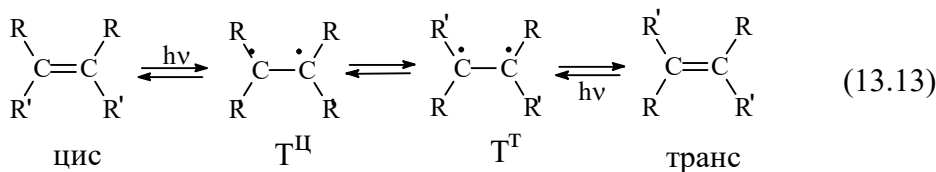
Наприклад, $A^* \rightarrow$ коливальний збуджений стан $V (V(v)) \rightarrow V$.

Транс-цис-ізомеризація.

Прямий фотопроцес транс-цис-ізомеризації протікає згідно з реакцією:



або детальніше



З останнього запису випливає, що фотопроцес можливий в обидва боки (транс→цис і цис→транс). Як експериментально, так і теоретично доведено, що проміжним станом є триплетний стан молекули, мінімум енергії якого відповідає повороту фрагментів молекул навколо C-C-зв'язку на кут, близький до 90° (рис.13.5).

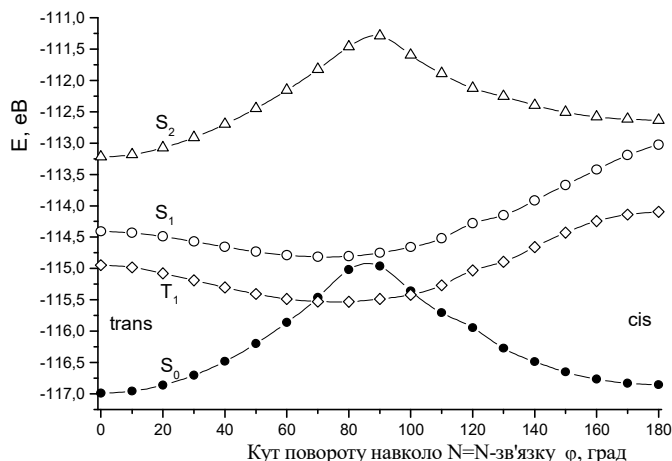


Рис.13.5. Криві потенціальних поверхонь основного і збуджених станів азобензолу при повороті фрагментів молекули навколо N=N-зв'язку.

Аналогічні результати можна одержати і для молекул типу стильбену. В таблиці 1 наведені результати експериментальних досліджень спектрів поглинання вказаних речовин.

Таблиця 13.1. Спектроскопічні характеристики молекул, схильних до фотоізомеризації.

Сполука	Структурна формула	Цис-форма		Транс-форма	
		λ , нм	ϵ , л/моль·см	λ , нм	ϵ , л/моль·см
Азобензол	Ph-N=N-Ph	274	$5 \cdot 10^3$	326	$2,05 \cdot 10^4$
Стильбен	Ph-CH=CH-Ph	277	$1,04 \cdot 10^4$	308	$2,85 \cdot 10^4$
Дихлоретилен	Cl-CH=CH-Cl	193	$1,1 \cdot 10^4$	200	$1,08 \cdot 10^4$

З таблиці 1 випливає, що у всіх наведених випадках довгохвильова смуга поглинання ($S_0 \rightarrow S_1$) транс-форми молекули зсунута в довгохвильовий бік відносно поглинання цис-форми. Проте, у випадку азобензолу та стильбену коефіцієнт екстинкції в максимумі смуги поглинання цис-форми менший 2 рази, ніж для транс-форми. При цьому сила осцилятора квантового переходу не суттєво залежить від форми молекули. Звідси зрозуміло, що у випадку цис-форми смуга поглинання значно ширша, ніж для транс-форми. Такі властивості смуг поглинання двох ізомерних форм молекули спричинюють той факт, що при певній довжині хвилі на довгохвильовому крилі смуг поглинання коефіцієнти екстинкції двох форм молекули стають однаковими. При подальшому збільшенні довжини хвилі основним поглинаючим продуктом буде цис-форма молекули.

Оскільки при опромінюванні розчину одночасно поглинають обидві форми молекули, будуть одночасно протікати процеси транс-цис і цис-транс-ізомеризації. В стаціонарному стані швидкості цих процесів будуть однакові (динамічна рівновага), тобто $\nu_{c \rightarrow m} = \nu_{m \rightarrow c}$.

Оскільки

$$\nu_{c \rightarrow m} = \varphi_{c \rightarrow m} I \frac{\epsilon^c [C] d}{D_\lambda},$$

і

$$\nu_{m \rightarrow c} = \varphi_{m \rightarrow c} I \frac{\epsilon^m [T] d}{D_\lambda},$$

де оптична густина дорівнює $D_\lambda = D_\lambda^c + D_\lambda^m$, тобто сумі оптичних густин обох ізомерних форм, присутніх в розчині, то співвідношення концентрацій цис і транс-форм знайдемо за формулою:

$$\frac{[C]}{[T]} = \frac{\varphi_{m \rightarrow c} \epsilon_\lambda^m}{\varphi_{c \rightarrow m} \epsilon_\lambda^c},$$

або, враховуючи, що $\varphi_{m \rightarrow c} \approx \varphi_{c \rightarrow m}$, отримаємо:

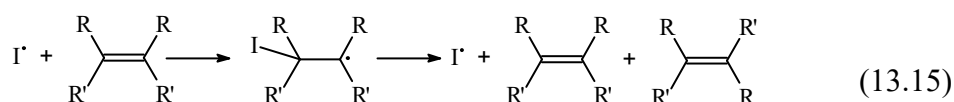
$$\frac{[C]}{[T]} = \frac{\epsilon_\lambda^m}{\epsilon_\lambda^c}.$$

Таким чином, співвідношення концентрацій цис-форми і транс-форми молекули буде обернено-пропорційним величинам коефіцієнтів екстинкції цих форм на довжині хвилі опромінювання. Отже, якщо будемо опромінювати в області максимуму смуги поглинання транс-форми, то значна частина молекул буде перебувати в цис-

формі. Якщо ж опромінювання здійснюється в довгохвильовій області, де основним поглинаючим продуктом буде цис-форма, тоді практично всі молекули будуть знаходитись в транс-формі. Звідси випливає, що співвідношенням концентрацій двох ізомерів в розчині можна керувати.

Фотокаталітична цис-транс-ізомеризація:

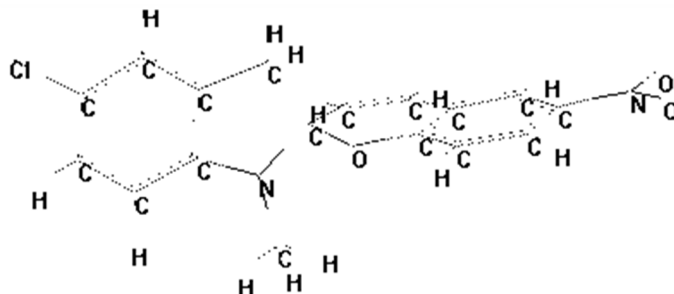
Розглянемо схему процесів:



Тут в ролі каталізатора виступає атом йоду, який одержуємо шляхом фотодисоціації молекули йоду. Маючи один неспарований електрон, атом йоду взаємодіє з молекулою заміщеного етилену, розкриваючи подвійний зв'язок. Це приведе до зникнення π -МО, зв'язок С-С стане одинарним, що спричинить вільне обертання фрагментів молекули навколо С-С-зв'язку. З часом зв'язок між атомами йоду та вуглецю розривається і знову утворюється заміщений етилен, причому серед продуктів реакції половина молекул залишиться в цис-формі, друга ж половина перейде в транс-форму.

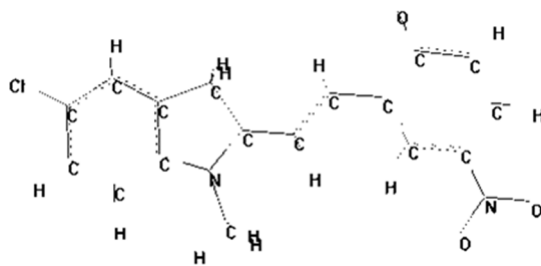
Ізомеризація спіропіранів.

Спіропірани – це сполуки, які в стабільному стані складаються з двох фрагментів, локалізованих в майже перпендикулярних площинах. Звідси випливає, що вони мають дві майже незв'язані π -електронні системи, наприклад:



Опромінювання розчину, що містить молекул спіропірану, приводить до появи фотоіндукованої форми молекули, яка зумовлює його забарвлення. Спектри поглинання розчину до і після його опромінювання показані на рис. 13.6.

Дослідження показали, що фотоіндукована форма молекули має структуру:



яка може утворитися лише внаслідок розриву С-О-зв'язку, розкриття шестичленного кільця, що містить атом кисню, а також $sp^3 \rightarrow sp^2$ -перегібридації атомних орбіталей

атомів азоту та вуглецю, спільного для лівого та правого фрагментів молекули і зв'язаного в основній формі з атомом кисню.

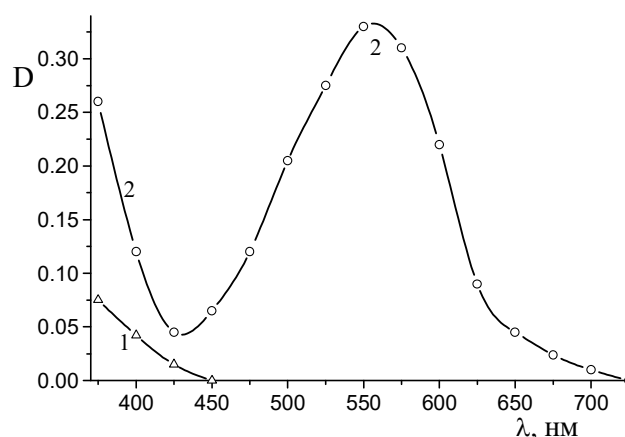


Рис.13.6. Спектр поглинання спіропірану (1) та його фотоіндукованої форми (2).

Розрахунок показує, що верхня зайнята МО основної форми спіропірану локалізована на лівому фрагменті молекули, а нижня вільна – на правому. Квантові переходи здійснюються, як правило, між МО, локалізованими на одному і тому ж фрагменті.

Є ще одна важлива деталь. Виявляється, існують дві ізоенергетичні конфігурації наведеної для прикладу молекули спіропірану. Одна з них має майже плоске п'ятичленне кільце, в той час як у другій атом вуглецю, спільний для двох фрагментів молекули, відхилений від площини, так що двограний кут між лівою та правою половинками п'ятичленного кільця складає 150° . Проте, для неплоскої структури дипольний момент молекули виявився дещо більшим ($5 D$), ніж для плоскої ($4 D$). Взаємодія дипольного моменту з розчинником призведе до стабілізації неплоскої структури.

Результати розрахунку (метод MNDO/d) квантових переходів в стабільній та фотоіндукованій формах спіропірану, які узгоджуються з експериментальними даними, наведені в табл. 13.2 та 13.3.

Як видно з рис.13.6 та таблиць 13.2 і 13.3, спектр поглинання основної форми лежить в УФ області спектру, в той час як фотоіндукована форма має сильну смугу поглинання у видимій області.

Квантові переходи в стани $S_1 \div S_5$, які формують смуги поглинання основної форми спіропірану, відповідають переходам між МО, локалізованими на одному і тому ж фрагменті, і тому не можуть спричинити ізомеризацію молекули. І лише поглинання в стан S_6 , яке відповідає перенесенню електрона з лівого на правий фрагмент молекули, здатний спричинити протікання реакції ізомеризації, оскільки такий перенос приведе до локалізації надлишкового заряду на атомі кисню і розриву С-О-зв'язку. Подальше обертання фрагментів молекули енергетично вигідне і приводить до утворення плоскої фотоіндукованої молекули. В фотоіндукованій молекулі МО повністю делокалізовані, що й викликає суттєвий довгохвильовий зсув спектру поглинання.

Таблиця 13.2. Квантові переходи в стабільній формі спіропірану. При проведенні розрахунків враховано 116 електронів, зайнято 58 МО. В дужках вказано локалізацію МО, між якими здійснюється квантовий перехід.

Мультиплетність	Віднесення (МО, між	Довжина хвилі, λ , нм	Сила осцилятора, f .
-----------------	---------------------	-------------------------------	------------------------

квантового переходу	якими здійснюється квантовий перехід)		
T ₁	57→59 (права)	687.4	0,000
T ₂	52→59, 52→63 (права)	651.5	0,000
T ₃	58→61 (ліва)	538.3	0,000
S ₁	57→60, 55→59 (права)	391.8	0.0280
S ₂	57→59 (права)	377.7	0.0246
S ₃	58→61, 58→62 (ліва)	375.3	0.0150
S ₄	58→61, 58→62 (ліва)	351.2	0.1079
S ₅	57→60, 55→59 (права)	290.3	0.6935
S ₆	58→59 (ліва→права)	270.3	0.0222

Таблиця 13.3. Квантові переходи в фотоіндукованій формі спіропірану.

Мультиплетність квантового переходу	Віднесення	Довжина хвилі, λ, нм	Сила осцилятора, f.
T ₁	58→59	1118.6	0,000
T ₂	57→59	669.0	0,000
T ₃	57→60	534.0	0,000
S ₁	58→59	522.7	1.0015
S ₂	57→61	375.1	0.0162
S ₃	57→59	365.9	0.0802
S ₄	56→59	330.2	0.0563

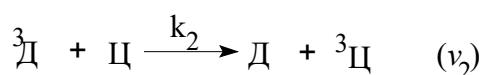
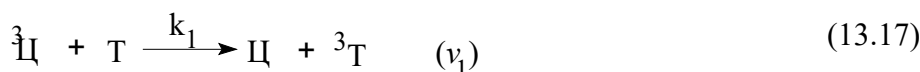
Для протікання зворотної реакції існує дві можливості. По-перше, це квантовий перехід в стан S₂ (між рівнями 57→61), який сприяє переносу електрона з правої частини молекули на ліву, перегібридизації АО і повороту фрагментів молекули до утворення основної форми молекули. Проте, такий перехід відповідає збудженню в УФ області, а експеримент показує, що в процесах ізомеризації активне поглинання в довгохвильову смугу.

По-друге, майже резонансно з квантовим переходом S₀→S₁ (λ = 523 нм) лежить квантовий перехід S₀→T₃ (λ = 534 нм), що забезпечує високий квантовий вихід інтерконверсії і відсутність флуоресценції спіропірану. В той же час перехід в стан T₃ (між рівнями 57→60), який відповідає переносу електрона з правої частини молекули на ліву, а також повороту фрагментів молекули, може викликати ізомеризацію. Цьому сприятиме і той факт, що внутрішня конверсія T₃→T₂ (T₁) дещо загальмована внаслідок низького рівня перекривання хвильових функцій відповідних збуджень.

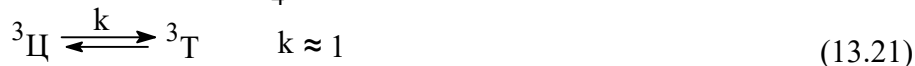
Сенсибілізована цис-транс-ізомеризація.

Якщо процес ізомеризації здійснюється з триплетного стану, необхідно забезпечити його сенсибілізацію шляхом переносу енергії триплетного збудження. В цьому випадку для зручності дослідження використовують такий сенсибілізатор, для якого енергія синглетного збудження менша, ніж у молекули, здатної до фотоізомеризації, а триплетного стану більша відповідної енергії фотоактивної молекули.

В цьому випадку схема процесів матиме вигляд:



(13.18)



13.6. Стереохімія структурної ізомеризації.

Валентна ізомеризація.

Валентна ізомеризація включає внутрішньомолекулярні реакції за участю валентних електронів, а отже, відповідає перебудові π - чи σ -МО. Ця реакція може протікати як термічно, з основного стану молекули, так і в результаті електронного збудження молекули, тобто, фотохімічно.

В ряді випадків валентна ізомеризація приводить до утворення чи розкриття циклів. Наприклад, збудження молекули циклогептатриєну приводить до протікання фотохімічних процесів, в результаті яких утворюється біциклогептадієн:



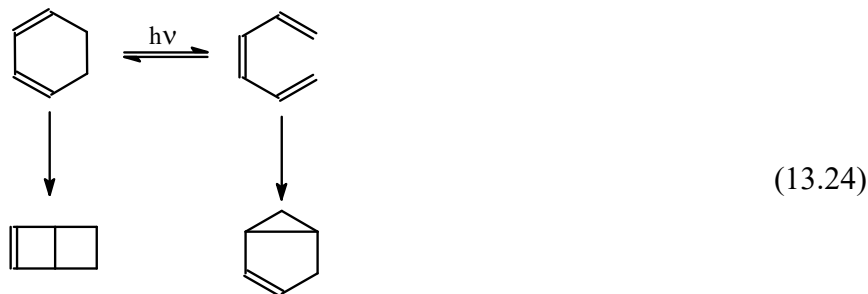
Розрахунок показує, що енергія електронної системи в основному стані продукту перевищує енергію в циклогептатриєні на 1,16 еВ, що виключає можливість темного протікання реакції в тому ж напрямку. Положення енергетичних рівнів циклогептатриєну в збудженому стані ($\Delta E(S_0 \rightarrow T_1) = 1,16$ еВ, $\Delta E(S_0 \rightarrow S_1) = 2,8$ еВ), свідчить, що єдино можливим маршрутом реакції є безвипромінювальний перехід з S_1 -стану циклогептатриєну в основний стан біциклогептадієну. Валентна ізомеризація з триплетного стану неможлива внаслідок існування двох факторів: спінової заборони і необхідності подолання великого бар'єру.

Аналогічно, збудження циклооктадієну приводить до замикання чотиричленного кільця:



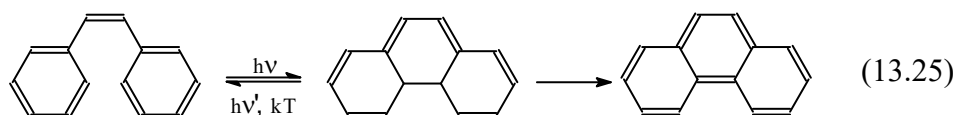
В цьому випадку енергія електронної системи продукту вище енергії циклооктадієну на 0,84 еВ. Енергія збудження молекули циклооктадієну в S_1 -стан дорівнює 4,37 еВ, а в T_1 -стан – 2,07 еВ. Отже, для цього випадку можна припустити, що основним каналом релаксації енергії з S_1 -стану є інтерконверсії в T_1 -стан, з якого можлива конверсія як в основний стан циклооктадієну, так і в основний стан біциклічного продукту.

Дослідження валентної ізомеризації циклогексадієну виявило існування більшого різноманіття реакцій, а саме:

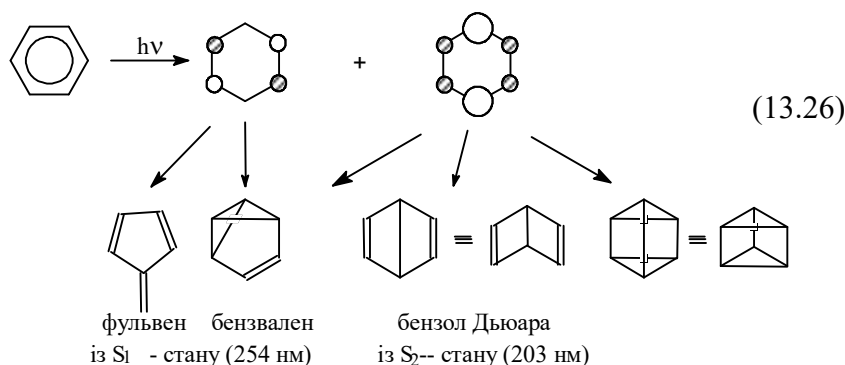


тобто, крім замикання чотиричленного кільця існує реакція з розкриттям циклу з утворенням 1,3,5-триєну. Останній продукт при збудженні може ізомеризуватися в циклогексатієн (основна реакція) чи з утворенням біциклічного продукту.

Молекулу 1,3,5-триєну можна уявити як найпростішу в групі, до якої входить стильбен та азобензол. Тому й не дивно, що існує циклізація цис-стильбену і утворення на цій основі спочатку молекули дигідрофенантрєну, а потім і фенантрєну:



Особливо велике різноманіття реакцій спостерігається в молекулі бензолу при її збудженні:



З розділу 6 ми дізналися, що нижній збуджений стан бензолу двічі вироджений. Квантовий перехід електрона з двічі виродженого стану (ВЗМО) в двічі вироджений стан (НВМО) приведе до розщеплення збудження на 3 стани (В_{1u}, В_{2u}, Е_{1u}, табл.10.2). Квантовий перехід в перші 2 стани заборонений за симетрією (слабкі смуги поглинання, теоретичне положення при 355 нм та 335 нм), а в третій – дозволений (положення згідно з розрахунком при 215 нм, сила осцилятора $f = 0,8$). Збудження молекули в межах слабких смуг поглинання приводить до змін в геометричній конфігурації молекули (вихід атомів вуглецю за межі площини) і, як наслідок, до фотохімічного утворення фульвену та бензвалєну, а в області сильного поглинання – бензвалєну, бензолу Дьюара та призману⁴¹. Утворенню бензолу Дьюара сприяють об'ємні замісники (трет-бутил, CF₃) в молекулі бензолу, які заважають молекулі бути

⁴¹ Раніше, в розділі 6, при розгляді молекули бензолу ми розглядали гіпотетичні структури Дьюара в системі π -електронів. В даному ж випадку йде мова про реальні структури Дьюара, які не мають нічого спільного з гіпотетичними структурами.

плоскою вже в основному стані і спричиняють сильніші геометричні зміни при збудженні молекули.

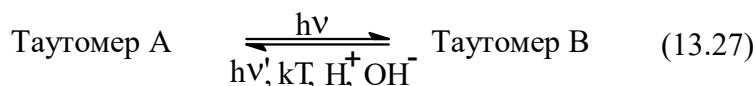
В літературі вказані реакції схематично зображують так, як наведено вище на схемі реакцій. Проте, слід зауважити, що конфігураційна взаємодія між збудженими станами виявляється настільки сильною, що хвильова функція кожного з названих збуджених станів виявляється суперпозицією двох ВЗМО та двох НВМО.

Оскільки флуоресценція бензолу повністю подавлюється фотоізомеризацією, можна припустити, що константа швидкості ізомеризації з усіх збуджених станів має порядок 10^{12} c^{-1} .

Фототаутомерія

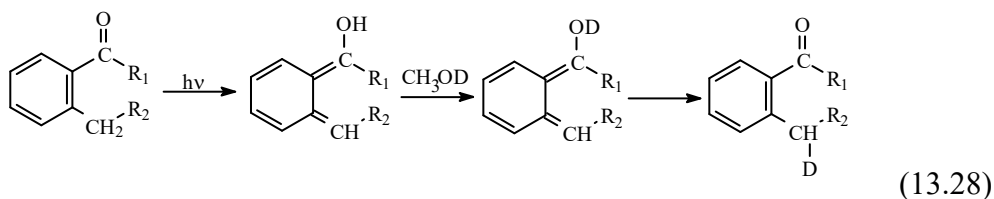
Під фототаутомерією розуміють процеси фотоіндукованого внутрішньомолекулярного переміщення протона. Ця реакція нагадує реакцію внутрішньомолекулярного фотовідновлення, при якій вслід за переносом електрона переноситься і протон.

Як правило, при існуванні таутомерних форм сполуки лише одна з них виявляється енергетично вигідною в основному стані. Інші таутомерні форми зникають при реакціях термічної рівноваги. Енергетичний бар'єр між таутомерними формами в більшості випадків невеликий ($\sim 0,1 \text{ eV}$). Тому сполука знаходиться практично лише в одній таутомерній формі. Таутомерний склад суттєво залежить від температури та кислотності (pH) розчину. Таким чином, реакція таутомеризація записується у вигляді:



З цієї схеми випливає, що утворена від дією світла таутомерні форма може перетворитись в початковий таутомер під дією світла, температури чи змінами кислотності розчину. З іншого боку, нестійкий таутомер можна застабілізувати шляхом утворення водневих зв'язків з іншою сполукою, введеною в розчин.

Якщо в утвореному таутомері атом водню має кислотні властивості, то його легко замінити на атом дейтерію. Для прикладу розглянемо реакцію:



Реакція фототаутомеризації забезпечує перенесення протона до атома кисню карбонільної групи. Утворена ОН-група виявляється полярною (на атомі водню локалізований заряд $q=0,22e$). В полярних розчинниках, зокрема в дейтерованому метанолі, відбувається електролітична дисоціація ОН-групи, так що в динамічній рівновазі будуть два стани молекули ($-\text{OH} \leftrightarrow -\text{O}^-$). Оскільки така ж дисоціація характерна і для дейтерованого метанолу, то виявляється можливим обмін атома водню на атом дейтерію, що і буде свідчити про наявність реакції таутомеризації.

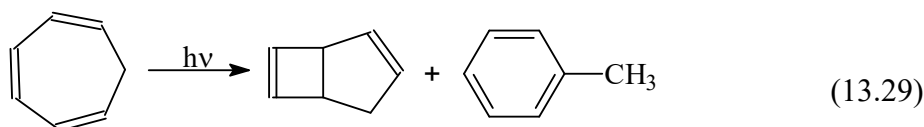
13.7. Реакції з гарячого основного стану.

Потреба в розгляді цього питання виникла у зв'язку з тим, що дослідники часто його експлуатують при інтерпретації фотохімічних процесів, які протікають у твердих полімерних розчинах.

Гарячий основний стан може утворитись внаслідок внутрішньої конверсії з S_1 чи T_1 - стану в основний S_0 - стан (див. Розділ 8.5). В конденсованому стані (тверді та рідкі розчини) надлишкова коливальна енергія передається з молекули, яка виявилась в основному гарячому стані, на молекули оточення. Звичайно швидкість такої релаксації така ж, як і швидкість коливальної релаксації в електронно-коливальному збудженому стані, тобто $\sim 10^{12} \text{ c}^{-1}$. Таким чином, в конденсованій фазі молекула з гарячого основного стану за час $\tau \sim 10^{-12} \text{ c}$ переходить в рівноважний стан і тому хімічні реакції з участю гарячого стану **неможливі**.

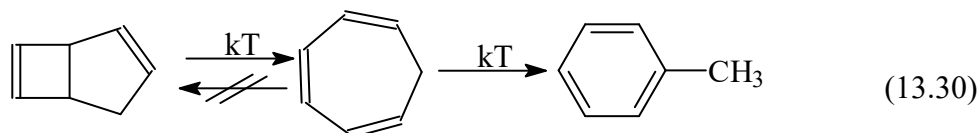
Інша ситуація, коли молекули знаходяться в газовій фазі. В цьому випадку при низьких тисках газу передача надлишкової коливальної енергії іншій молекулі може відбуватись лише від час зіткнень, які можуть відбуватись дуже рідко. Саме середній час між двома зіткненнями молекули з оточуючими молекулами і визначає характеристичний час життя гарячого збудженого стану. Якщо константа швидкості хімічних перетворень молекули, що знаходиться в гарячому стані, перевищує константу швидкості релаксації коливального збудження, тоді хімічні процеси будуть протікати ефективно.

Розглянемо реакцію фотоперетворення циклогептатриєну (1), яка в газовій фазі протікає згідно зі схемою:



причому основним продуктом є толуол, а біциклогептадієн, який виступає єдиним продуктом в конденсованій фазі, в газовій фазі утворюється в незначних кількостях.

Виявилось, що у відсутності світла при нагрівання газів протікають реакції:



тобто, біциклогептадієн при термолізі циклогептатриєну не утворюється. Єдиною реакцією термолізі циклогептатриєну залишається утворення толуолу. Отже, толуол може утворюватись з гарячого основного стану молекули, а біциклогептадієн – не може.

Дослідження показали, що квантовий вихід толуолу при фотолізі циклогептатриєну суттєво залежить від тиску газу⁴². Виявилось, що результат залежав лише від молекулярної маси газу та його температури кипіння. Специфічного ж гасіння, яким є гасіння триплетного збудження молекулярним киснем чи окислом азоту, не спостерігалось. Отже, можна вважати, що триплетний стан не бере участі в фотохімічній реакції. При пониженні тиску до нуля величина квантового виходу толуолу зростала до одиниці. При великих тисках газу, як і в розчині, утворення толуолу не спостерігається.

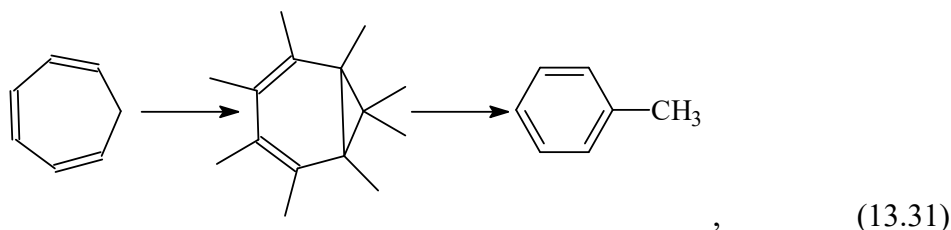
Флуоресценція циклогептатриєну відсутня, а величина розрахованого радіаційного часу життя (із спектрів поглинання) складає 10^{-9} c .

З наведених результатів випливає єдино можливий механізм фотохімічного утворення толуолу – з гарячого основного стану, який утворюється внаслідок швидкої внутрішньої конверсії синглетного збудження циклогептатриєну. Надлишкова

⁴² В цих дослідах для підвищення тиску використовувались інертні гази, а також кисень, метан, сполуки азоту, етер.

коливальна енергія еквівалентна нагріванню молекули, яке спричинює перегрупування зв'язків з утворенням толуолу.

Для пояснення реакції утворення толуолу проведені квантово-хімічні розрахунки продуктів реакції



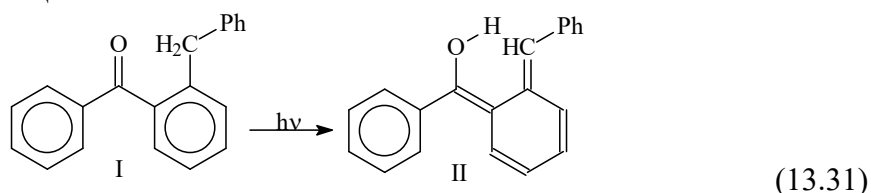
які показали, що енергія основного стану проміжного продукту перевищує відповідну енергію циклогептатриєну на 0,53 еВ, а толуолу – нижча, ніж проміжного продукту на 1,59 еВ. Отже, від проміжного до кінцевого продукту реакція протікає екзотермічно. Для утворення проміжного продукту з основного стану циклогептатриєну необхідно подолати потенціальний бар'єр, що можна досягти лише шляхом нагрівання газу.

Збудження молекули циклогептатриєну в синглетний S_1 - стан вимагає енергії 3,24 еВ, а в триплетний T_1 - стан – 2,34 еВ. Близько до синглетного S_1 - стану знаходиться триплетний T_3 - стан (3,02 еВ), що може забезпечити велику швидкість інтерконверсії з подальшим заселенням T_1 -стану.

Триплетний T_1 -стан біциклічного проміжного продукту лежить нижче триплетного стану циклогептатриєну на 0,46 еВ, що, в принципі, може сприяти безпосередній валентній ізомеризації циклогептатриєну. Проте, такий варіант реакції не залежав би від тиску газу. Отже, безпосередня валентна ізомеризація в триплетному стані без зміни мультиплетності стану виявляється неможливою. Як наслідок, залишається можливість конверсії збудження в основний гарячий стан, з якого і відбувається реакція утворення толуолу.

13.8. Внутрішньомолекулярне фотовідновлення.

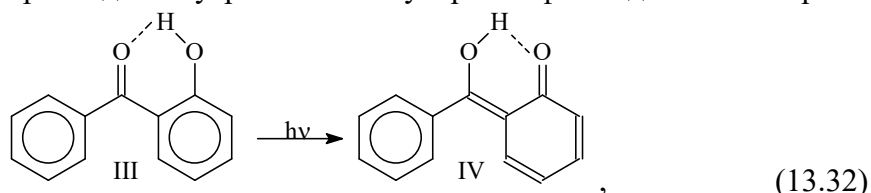
Реакції фотовідновлення описані в розділі 12. Вони передбачають перенесення електрона чи атома водню від сторонньої молекули на збуджену молекулу. Іншим типом реакції фотовідновлення є внутрішньомолекулярне фотовідновлення, при якому брутто-формула молекули не змінюється, тобто відбувається реакція структурної фотоізомеризації:



В цьому випадку експериментальні дослідження показали, що використання як розчинника дейтерованого метилового спирту (D_3COH) сприяє обміну в молекулі II атома водню, локалізованого біля атома кисню, на атом дейтерію. Після цього протікає зворотна реакція утворення дейтерованого продукту I. Ці досліди показали, що насправді в молекулі I протікає реакція внутрішньомолекулярного фотовідновлення. Проте, утворена сполука виявилась нестабільною і швидко (з характеристичним часом 10 с) релаксує до початкового стану. Зовні ж виглядає так, немов би реакція фотовідновлення відсутня.

Дослідження імпульсного фотолізу продукту I показало, що швидкість його зникнення дорівнює швидкості появи продукту II і відповідає реакції з T₁-стану ($\tau_p^{-1} = 2 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$).

Іншим прикладом внутрішньомолекулярного фотовідновлення є реакція,



яка протікає внаслідок утворення внутрішньомолекулярного комплексу.

2-Оксибензофенон (III), як і 2-амінобензофенон, в твердих (77 К) розчинах не люмінесцює. На відміну від 2-заміщених сполук 4-заміщені бензофенони сильно фосфоресціюють. Наявність аміно- та оксигруп в положеннях 2 та 4 бензофенону спричинює повне подавлення його фотовідновлення в спирті. Якщо ж замісником виступає група 4-ОСН₃, тоді реакція фотовідновлення протікає ефективно. При цьому виявилось, що енергетичні структури 4-ОН- і 4-ОСН₃-бензофенону мають однаковий порядок розміщення станів, однакову природу нижнього триплетного стану T₁(nπ*). Замісники несуттєво зміщують і смуги π→π*- поглинання.

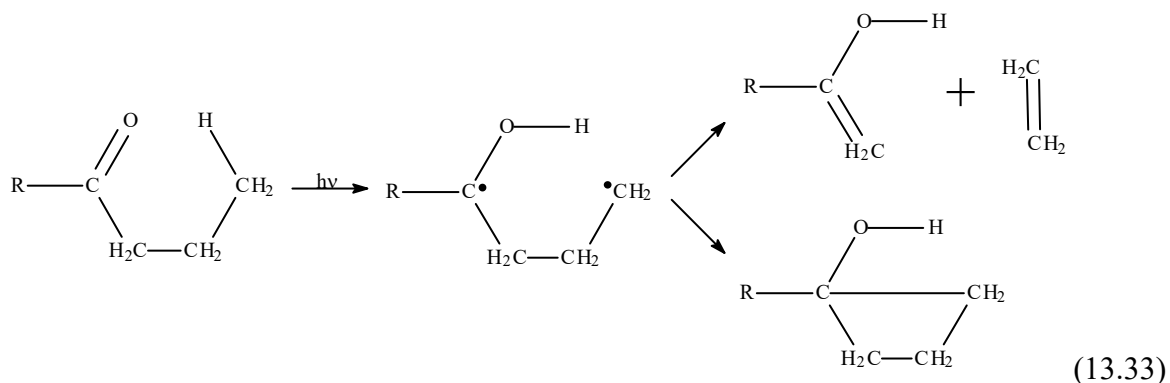
Можна зробити єдиний висновок про причини відсутності флуоресценції 2-ОН та 2-NH₂-бензофенону – наявністю додаткових каналів деградації електронного збудження молекули. З одного боку, це може бути швидкий зворотний внутрішньомолекулярний фотоперенос атома водню. Проте, такий перенос повинен бути у всіх розчинниках, незалежно від їх полярності. Реально ж реакція фотовідновлення відсутня лише в полярних розчинах. Тому було висловлено припущення, що в полярних розчинах може відбуватися депротонування ОН-групи у збудженому стані молекули, що може подавити процес фотовідновлення.

Крім того, існує інформація, що у вказаних молекулах є внутрішньомолекулярний стан з переносом заряду (ПЗ), який виявляється спектрально внаслідок суттєвого довгохвильового зміщення смуги поглинання при розчиненні сполуки в полярному розчиннику (спирті). В результаті такого зміщення стан з ПЗ стає нижнім збудженим станом. Збудження в цей стан спричинює частковий перенос електрона на атом кисню, що не приводить до збільшення індексу вільної валентності цього атома, внаслідок чого реакція фотовідновлення не може протікати.

Положення енергетичних рівнів стану з ПЗ та T(nπ*) суттєво залежить від полярності розчинника, причому зі збільшенням полярності вони рухаються в різні сторони. В неполярному розчині (наприклад, в циклогексані) нижнім є T₁(nπ*)- стан, а в полярному (етанол) – стан з ПЗ. Це приводить до того, що в циклогексані реакція фотовідновлення протікає, а в етанолі – ні.

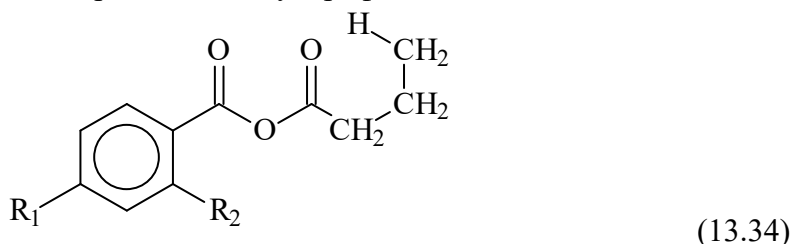
Якщо в розчин 2-NH₂-бензофенону в спирті ввести соляну кислоту, реакція фотовідновлення буде протікати. Причиною цього є протонування аміногрупи, внаслідок чого смуга з ПЗ зникає чи суттєво зміщується в короткохвильову сторону. Нижнім знову стає стан T₁(nπ*) і реакція фотовідновлення з'являється.

Тепер розглянемо карбонільні сполуки, в яких внутрішня будова дозволяє утворення шестичленного перехідного комплексу. В цьому випадку можна очікувати, що замість міжмолекулярного фотопереносу атома водню від розчинника буде протікати реакція внутрішньомолекулярного фотовідновлення.



Якщо в межах шестичленної структури відсутні делокалізовані молекулярні орбіталі, то такий перенос електрона зумовить появу нестабільної бірадикальної структури. Ця нестабільність приведе до утворення π - зв'язків і, як наслідок, до розриву одного C-C- зв'язку. Такий процес називається реакцією розриву зв'язку „типу II”.

Дослідження показують, що в сенсibilізованому бензофеноном (перенос триплетного збудження) фотоперетворенні алкілкетонів реакція типу II не протікає. При цьому зафіксовано утворення вільних радикалів, які утворюються в при прямому фотоперетворенні цих сполук. Таким чином, можна зробити висновок, що реакція типу II протікає лише з синглетного S_1 -стану алкілкетонів, в той час як вільні радикали утворюються з триплетного T_1 -стану. Проте, наведений експериментальний факт не заперечує можливість протікання реакції типу II з триплетного стану, а лише свідчить про низьку швидкість цієї реакції. В інших випадках вона зафіксована, хоч і з малим квантовим виходом. Наприклад, для бутирофенонів



величина квантового виходу етилену з триплетного стану суттєво залежить від природи замісників в положеннях 4 (R_1) та 2 (R_2) фенольного кільця. Коли $R_1 = R_2 = H$, величина квантового виходу $\phi = 0,4$, при $R_1 = CH_3$ і $R_2 = H$ $\phi = 0,39$, при $R_1 = NH_2$ і $R_2 = H$ $\phi = 0,00$, при $R_1 = OH$ і $R_2 = H$ $\phi = 0,00$, при $R_1 = H$ і $R_2 = OH$ $\phi = 0,00$.

З п'яти наведених прикладів реакція протікала лише для двох: незаміщеного бутирофенону та 4-метилбутирофенону. Експериментальні дослідження показали, що лише для цих молекул нижнім збудженим станом є $S_1(n\pi^*)$, в той час як для інших - $S_1(\pi\pi^*)$. В нереакційних молекулах нижнім триплетним є $T_1(\pi\pi^*)$. Квантовохімічні розрахунки (для вільної молекули) показують, що різниця енергій $E_{S_1(n\pi^*)} - E_{S_1(\pi\pi^*)}$ для двох вказаних молекул дещо менша, ніж в інших, для яких реакція відсутня. Проте, у всіх випадках нижнім є стан $S_1(\pi\pi^*)$. Пам'ятаючи, що в полярному розчиннику існує довгохвильове зміщення $n \rightarrow \pi^*$ - смуги поглинання, можна зробити висновок, що може відбутись інверсія $\pi\pi^*$ та $n\pi^*$ - станів. Точніше на це питання може відповісти експеримент з гасіння триплетних станів.

Іншою можливою реакцією є замикання чотирьохчленного кільця (циклізація). Пониження швидкості цієї реакції, внаслідок якого може протікати реакція розриву зв'язку „типу II”, викликане її стереоспецифічністю. Справа в тому, що фрагменти молекули вільно обертаються навколо одинарних зв'язків. Внаслідок цього орієнтація метильного радикалу ($-CH_2^{\bullet}$) дуже рідко буде сприятливою для замикання

чотирьохчленного кільця. І лише у випадку, коли хвильові функції двох радикалів будуть направлені назустріч один одному, може відбутися замикання кільця.

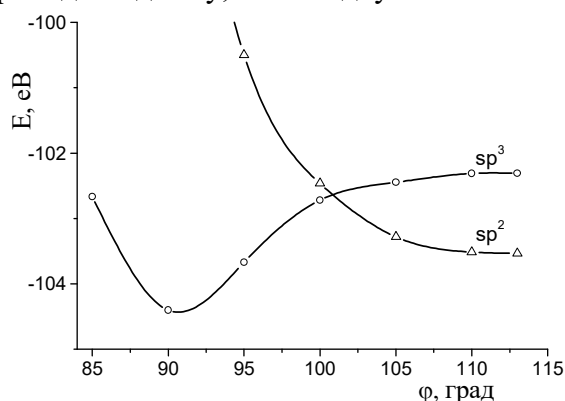


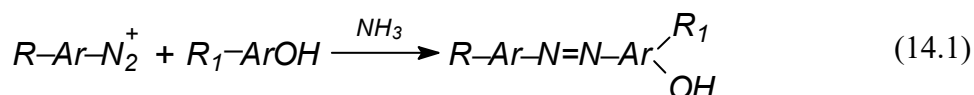
Рис.13.6. Криві потенціальної поверхні фенілпропілкетону, в якому після внутрішньомолекулярного фотопереносу атома водню відбувається утворення чотирьохчленного циклу. Кут ϕ визначається між зв'язками в пропіловому фрагменті, орієнтованими в одній площині.

Розрахунок показує, що після фотопереносу атома водню атомні орбіталі двох атомів вуглецю, на яких переважно локалізовані радикали, стають sp^2 -гібридизованими. Реакція циклізації вимагає, щоб ці АО були sp^3 -гібридизованими (рис.13.6). Якщо sp^3 -гібридизовані АО будуть направлені назустріч одна іншій, тоді відбудеться взаємодія між ними, яка спричинить зменшення міжатомної відстані і утворення хімічного зв'язку. Як видно з рис.13.6, sp^2 - sp^3 -перегібридизація (для взаємно віддалених радикалів) вимагає значної ($> 1,2$ eV) витрати енергії. При зменшенні ж відстані між радикалами система повинна подолати енергетичний бар'єр висотою 1,07 eV. Звичайно, при кімнатній температурі такі реакції не можуть протікати. Якщо ж фенільному фрагменті помістити замісник 4-NH₂, тоді величина бар'єру зменшиться до 0,85 eV, а 4-NO₂ – 0,82 eV. Отже, замісники спричинили невелике зниження бар'єру, проте воно недостатнє для протікання реакції циклізації.

14. ФОТОХІМІЧНЕ ПРИЄДНАННЯ.

14.1. Фотохімічне утворення азобарвників в розчинах азенів.

Відомо, що азобарвники утворюються при взаємодії між солями діазонію й азоскладовими фенольного (чи метиленового) типу в лужному чи нейтральному середовищі:



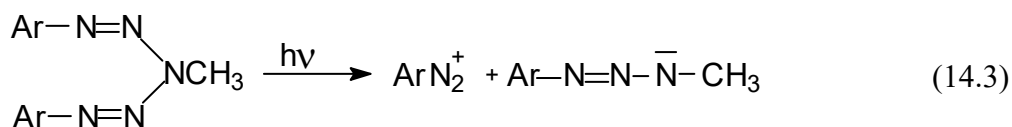
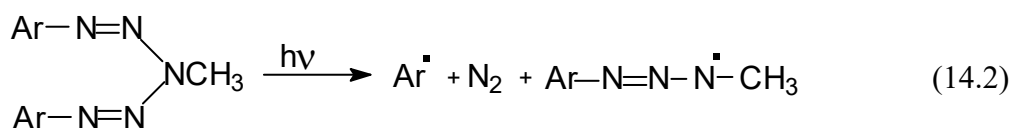
де R і R_1 - замісники у відповідних арильних (Ar) фрагментах. Ця реакція використовується при проявленні зображення після експонування діазотипних матеріалів. Відкриття реакції фотохімічного одержання азобарвника у світлочутливих шарах, що містять азоскладову й азен, як правило, 1,3-діарилтриазен чи 1,5-діарил-3-алкілпентазен, дозволило запропонувати новий тип діазотипних копіювальних матеріалів - негативні діазотипні матеріали.

Вивчення фотопроцесів у рідких і твердих розчинах вище згаданих похідних класу азенів послужило відправною точкою в дослідженні механізмів утворення азобарвника в системах азен-азоскладова.

Використані азени: 1,5-ди-(n -метоксифеніл)-3-метилпентазен (P_1); 1,5-дифеніл-3-метилпентазен (P_2); 1,3-ди-(n -метоксифеніл)-триазен (Tr_1), 1,3-дифеніл-триазен (Tr_2). У ролі азоскладових були обрані сполуки фенольного і метиленового типів, а саме: гідразид і β -оксиетиламід 2-окси-3-нафтоїної кислоти (AC_1 і AC_2 , відповідно), резорцин (AC_3), 3-метил-1-фенілпіразолон (AC_4).

Фотоліз розчинів і плівок проводили УФ світлом ртутної лампи ДРШ-250-2 з використанням світлофільтрів. Спектральні зміни в досліджуваних об'єктах реєструвалися на спектрофотометрі "Specord-M-40". Ідентифікація азобарвників, що утворювались при опромінюванні розчинів і плівок, що містили азен і азоскладову, проводилася шляхом порівняння їхніх спектрів поглинання і спектрів поглинання спеціально синтезованих барвників.

Утворення азобарвника при фотолізі пентазену (P_1 , P_2) чи триазену (Tr_1 , Tr_2) у присутності азоскладової пояснюється (гіпотетично) можливістю одночасного протікання фотодисоціації N-N-зв'язку в азенах за двома механізмами - гомолітичним і гетеролітичним:



Якби діазокатіон утворювався згідно з реакцією (14.3), він вступав би в реакцію сполучення з присутньою в розчині азоскладовою, утворюючи азобарвник.

Дані, отримані при дослідженні фотохімічних перетворень молекул азенів у розчинах і плівках, однозначно свідчать тільки про гомолітичне розщеплення N-N-зв'язку в молекулах азенів. Додавання етанольних розчинів азоскладових до етанольних розчинів азенів не приводить до зміни форми й інтенсивності довгохвильової смуги поглинання останніх, тобто відсутні передумови зміни механізму фотохімічної дисоціації азенів. Однак експериментально виявлено, що

збудження азенів у присутності азоскладової світлом з довжиною хвилі, що відповідає довгохвильовій смузі поглинання азенів, приводить до утворення азобарвника, спектрально ідентичного барвнику, що виходить при реакції азосполучення відповідної солі діазонію та азоскладової (див. рис.14.1). Така реакція спостерігається як у рідких (наприклад, в етанолі) так і у твердих розчинах (наприклад, у полімерних шарах на основі кополімеру бутилметакрилату з метакриловою кислотою).

На рис.14.1 наведені спектри поглинання солі *n*-метоксибензолдіазонію борфториду (*n*-МБД), азоскладової АС₂ і азобарвника (AD), отриманого сполученням солі *n*-МБД і азоскладової АС₂, пентазену Pz і азобарвника, отриманого при фотолізі розчину Pz з АС₂.

Утворення азобарвника спостерігається при фотолізі азенів у присутності всіх азоскладових фенольного типу навіть у гранично розведених розчинах (концентрація обох компонентів не перевищує 10⁻⁶ моль/л). Вихід азобарвника не залежить від рН середовища і при визначених концентраціях компонентів досягає 200% від вихідної концентрації пентазену і 100% - триазену. Ці дані дозволяють припустити, що утворення азобарвника відбувається в асоціатах, що виникають внаслідок темної взаємодії між молекулами азенів і азоскладовими.

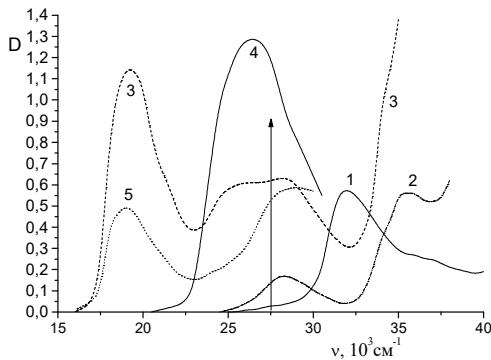


Рис.14.1. Спектри поглинання етанольних розчинів: 1- *n*-МБД (10⁻⁴ моль/л), 2 - АС₂ (5·10⁻⁵ моль/л), 3 - AD (5·10⁻⁵ моль/л), 4 - Pz (3·10⁻⁵ моль/л), 5- після опроміювання розчину, що містить Pz (3·10⁻⁵ моль/л) і АС₂ (2,1·10⁻⁵ моль/л). Стрілкою зазначена довжина хвилі опромінюючого світла.

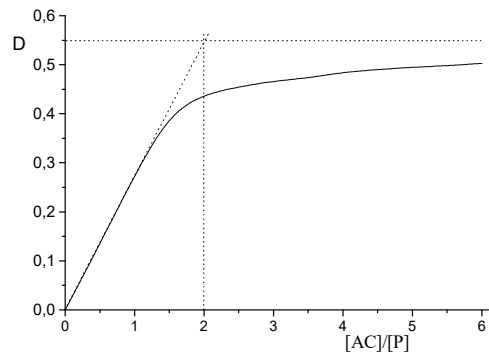


Рис.14.2. Залежність оптичної густини AD від співвідношення [АС]/[P] при [P]=3,2·10⁻⁵ моль/л.

Дослідження залежності оптичної густини утвореного азобарвника (AD) від співвідношення концентрацій азоскладової та пентазену при постійній концентрації останнього (рис.14.2) (оптична густина реєструвалася в області мінімуму поглинання AD (23000 см⁻¹), що дозволяло в єдиних умовах провести дослідження для широкого інтервалу концентрацій компонент) показує, що найбільш ймовірно утворення асоціатів, які включають молекулу пентазену й одну чи дві молекули азоскладової. Як видно з рис. 14.2, при малих концентраціях азоскладової (10⁻⁶-10⁻⁴ моль/л) вихід азобарвника складає 2 молекули барвника на одну молекулу пентазену (тангенс кута нахилу дорівнює 2). Подальше збільшення концентрації азоскладової (від 2·10⁻⁴ до 5·10⁻³ моль/л) приводить до зниження виходу барвника до півтори молекули на одну молекулу пентазену (рис. 14.3). Розрахунки виконувалися з урахуванням частки світла, що поглинається, азоскладовою при зростанні концентрації її в розчині. Зменшення фотовиходу барвника свідчить про те, що можливе існування асоціату P:АС=1:3, причому присутність третьої молекули азоскладової приводить до появи маршруту

реакції фотодисоціації, який не спричинює утворення азобарвника. Вищесказане можна представити у вигляді схеми:



де F_1, F_2, F_3 – асоціати. $P:AC=1:1$, $P:AC=1:2$, $P:AC=1:3$ відповідно, k_1, k_2 і k_3 – константи асоціації.

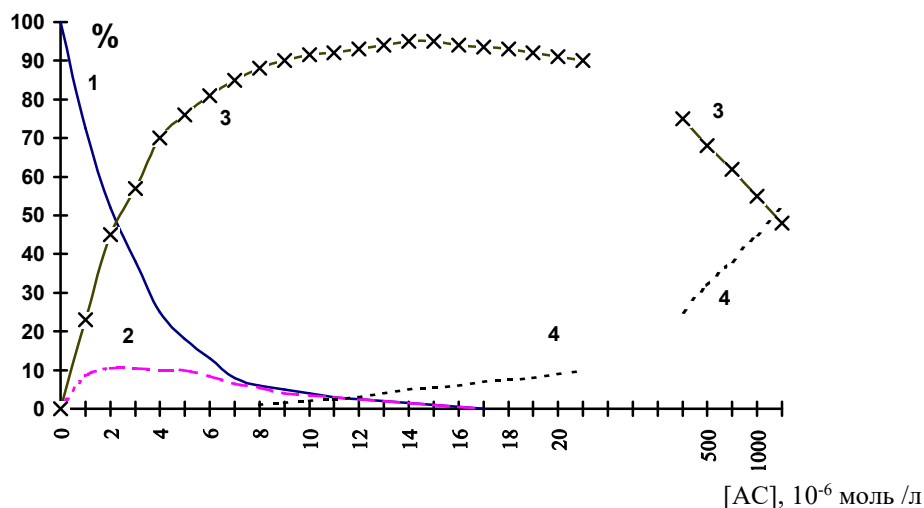
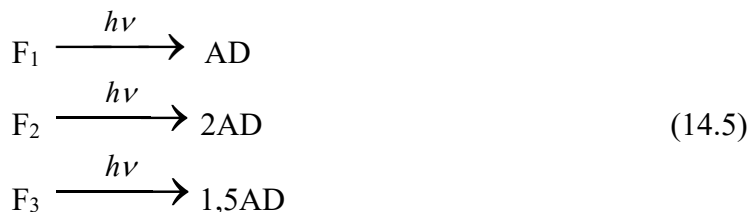
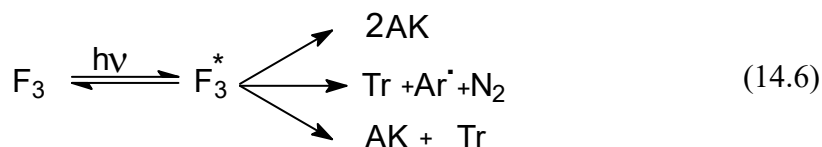


Рис. 14.3. Залежність відносної концентрації пентазєну Pz ($3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л)- 1 та його асоціатів F_1 (2), F_2 (3) і F_3 (4) від концентрації азокомпоненти AC_2 в розчині.

При фотолізі асоціату F_1 із квантовим виходом ϕ_1 утвориться одна молекула азобарвника й одна молекула триазену, фотоліз F_2 і F_3 приводить до утворення, відповідно, двох і півтори молекул азобарвника з квантовими виходами ϕ_2 і ϕ_3 . Фотореакція, що з'являється при фотолізі F_3 і конкуруюча утворенню азобарвника, може бути реалізована в такий спосіб:

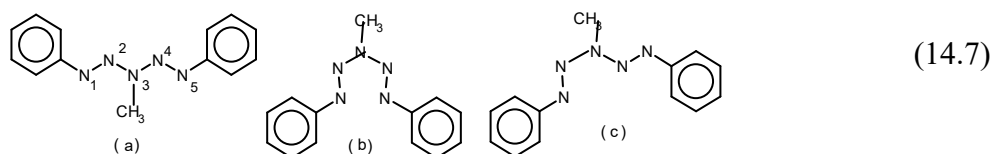


Експериментально було встановлено, що фотоліз пентазєну в присутності надлишку азоскладової ($AC:P > 10$) приводить до утворення анізолу, що відповідає другому варіанту реакції (14.6).

Величини k_1 , k_2 , k_3 були оцінені з експериментальних даних щодо швидкості фотолізу розведених розчинів пентазену ($3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і швидкості утворення азобарвника в цих умовах при постійній концентрації пентазену і різних концентраціях азоскладової. Так було показано, що при малих концентраціях азоскладової ($P:AC \leq 10:1$) константа швидкості фотолізу пентазену (k_0) постійна. У той же час константа швидкості утворення азобарвника зі збільшенням концентрації азоскладової різко збільшується, досягаючи максимуму при $[AC] = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, що свідчить про появу в розчині асоціату F_2 (замість F_1) без зміни правила: основна частина пентазену залишається неасоційованою. Переважне існування асоціату у вигляді F_2 можливе, якщо величина константи асоціації k_1 значно менша величини k_2 , тобто $k_2 \cdot [AC]_0 > 1 + 2k_1[Pz]$, де $[AC]_0$ - концентрація введеної азоскладової. Підстановкою концентрацій знаходимо: $k_2 > 2,5 \cdot 10^5 + 15 \cdot k_1$. З залежності величини оптичної густини утвореного при фотолізі азобарвника від концентрації азоскладової, при малих значеннях останньої випливає, що всі молекули азоскладової асоційовані з пентазеном. Це можливо, якщо $k_1 > 10^5$ л/моль. Тоді $k_2 > 2 \cdot 10^6$ л/моль. Асоціат F_3 виявляє себе при концентраціях азоскладової, що перевищують $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, отже, $k_3 > 5 \cdot 10^3$ л/моль.

Зі співвідношення швидкостей утворення азобарвника при різних концентраціях азоскладової шляхом феноменологічного опису відповідної схеми реакцій можна оцінити величини квантових виходів фотолізу асоціатів $\varphi_1 = 0,26$; $\varphi_2 = 0,73$; $\varphi_3 = 0,42$. Зниження квантового виходу фотохімічного утворення AD за участю асоціату F_3 додатково свідчить на користь схеми реакцій (14.6).

Для моделювання геометричних конфігурацій асоціатів, що задовольняють експериментальні результати, використовувалися дані квантово-хімічних розрахунків молекул азенів. Для пентазенів була показана можливість існування трьох ізомерних форм, що мають близькі величини енергій:



Найнижчою повною енергією володіє ізомер "b". При кімнатній температурі 98,7% молекул пентазену мають конфігурацію "b", конфігурації "a" і "c" 0,7% і 0,6%, відповідно. При цьому атоми азоту несуть на собі заряди: на $N_{(1)}$ і $N_{(5)}$ $-0,17e$, на $N_{(2)}$ і $N_{(4)}$ $-0,05e$, на $N_{(3)}$ $+0,36e$. Всі ізомери пентазену мають плоску структуру. Симетрія МО ізомеру "b" відповідає групі симетрії C_{2v} (є дві площини симетрії і вісь другого порядку).

Оскільки положення та інтенсивність смуги поглинання, що відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в молекулі азену, не залежать від присутності азоскладової у розчині, то утворення асоціату відбувається, очевидно, без взаємодії між МО компонент асоціату.

Для підтвердження знайденого співвідношення між константами k_1 і k_2 проведені квантово-хімічні розрахунки асоціатів F_1 , F_2 і F_3 з використанням напівемпіричних методів розрахунку CNDO, MNDO і AM1. У ролі AC у розрахунках використовували фенол. Ці розрахунки показали, що фенол в асоціаті розташовується таким чином, що компоненти асоціату знаходяться в майже рівнобіжних площинах зі зсувом між ними близько 0,25 нм. При цьому молекула фенолу орієнтується так, що з'являється взаємодія між орто-вуглицем фенолу і $N_{(2)}$ - чи $N_{(4)}$ - атомом пентазенової групи. Виявилось, що взаємодія між компонентами є переважно електростатичною. Плоска конфігурація пентазену в асоціаті не зникає. Взаємодія молекули пентазену з однією молекулою фенолу знижує симетрію асоціату і молекули в асоціаті взаємно поляризуються. Енергія зв'язку між компонентами асоціату F_1 виявилася різної при

використанні різних методів розрахунку, але не перевищуючої 11 ккал/моль, що свідчить про його нестабільність при кімнатній температурі.

Приєднання наступної молекули фенолу до поляризованої молекули пентазену в асоціаті F_1 приводить до збільшення взаємодії і стабілізації асоціату F_2 (тепер енергія зв'язку збільшилася в 3 рази), що і викликає значне збільшення константи k_2 . При цьому симетрія асоціату підвищилася до C_2 . І знову молекула фенолу орієнтується так, що з'являється взаємодія між орто-вуглецем фенолу і, відповідно, $N_{(4)}$ - чи $N_{(2)}$ - атомом пентазенової групи.

Орієнтація молекул фенолу в асоціатах F_1 і F_2 створює передумови для фотохімічного утворення молекул азобарвника шляхом перегрупування зв'язків в асоціаті.

Третя молекула фенолу в асоціаті F_3 взаємодіє в основному з $N_{(1)}$ - і $N_{(5)}$ - атомами пентазенової групи і також розташовується в рівнобіжній площині.

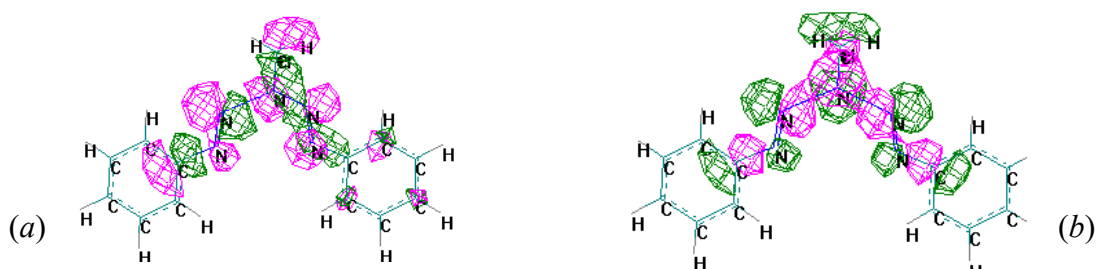
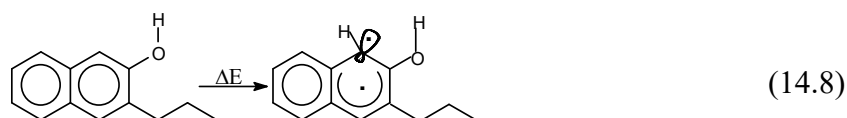


Рис. 14.4. Структура σ -МО збудженої молекули пентазену при несиметричній (a) і симетричній (b) дисоціації.

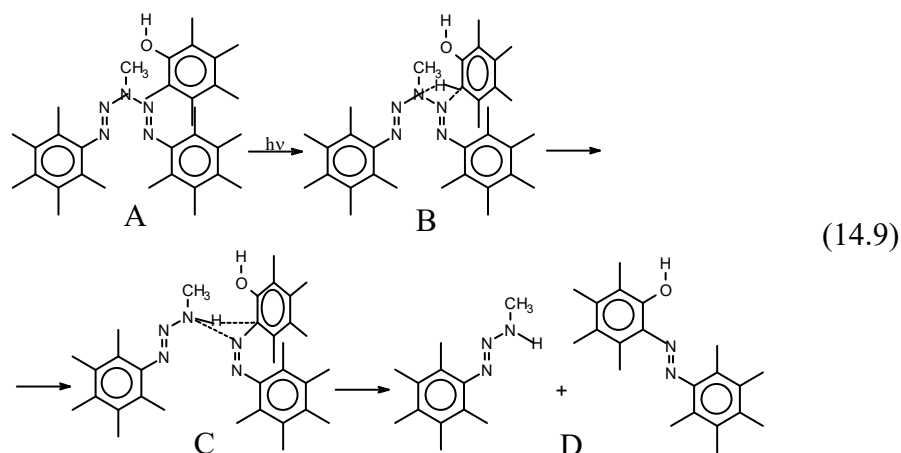
Для з'ясування деталей механізму утворення молекули азобарвника після збудження асоціату розглянемо збуджену молекулу пентазену. Розрахунки показують, що після поглинання молекулою пентазену кванта світла електрон з великою імовірністю локалізується на σ -МО, структура якої представлена на рис. 14.4. Ця МО відповідає відштовхувальній конфігурації потенційної поверхні, тобто дисоціативній поверхні. При несиметричній дисоціації молекули, що реалізується в дійсності, видовжується тільки один зв'язок ($N_{(2)}$ - $N_{(3)}$ чи $N_{(4)}$ - $N_{(3)}$) до її повного розриву. У цьому випадку σ -МО має вигляд, представлений на рис. 14.4a. Якби дисоціація була симетричною, вигляд σ -МО буде таким, як показано на рис. 14.4b. В обох випадках у структуру σ -МО великий внесок вносить локалізована на $N_{(4)}$ (при несиметричній дисоціації) чи на $N_{(2)}$ і $N_{(4)}$ (при симетричній дисоціації) несполучна МО (n-МО). Взаємодія між цим фрагментом МО і молекулою фенолу в асоціаті обумовлює поява проміжного комплексу (ПК), з якого й утворюються кінцеві продукти, тобто азен виступає в ролі незарядженого нуклеофільного агента.

Для створення проміжного комплексу необхідно, щоб відбулася зміна гібридизації атомної орбіталі активної крапки азоскладової (орто-положення) від sp^2 до sp^3 з утворенням наполовину заповненої n-МО і взаємодії її з наполовину заповненою σ -МО пентазену. Для здійснення $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перегібридизації необхідне збудження молекули АС:



Природно, така реакція можлива тільки при наявності взаємодії між електронною системою азоскладової і σ -МО азену, що забезпечує сумарний вигравш

енергії. Взаємодія приведе до утворення хімічного зв'язку між атомами $N_{(4)}$ азену і $C_{орто}$ фенолу і слабкого зв'язку між атомами $N_{(3)}$ азену і H фенолу, зв'язаного з орто-вуглецем. Утворення ПК і подальший хід реакцій представлені на схемі:



Тут структури А відповідає вихідний асоціат, структури В - ПК. Відзначимо, що при утворенні ПК молекула пентазену перестає бути плоскою. Розрахунки показують, що ПК нестабільні і релаксує через стан С до кінцевого стану D. Релаксація $B \rightarrow C$ дає вигреш енергії в кілька електрон-вольт ($60 \div 120$ ккал/моль), а $C \rightarrow D$ – $1 \div 1,5$ еВ ($20 \div 40$ ккал/моль).

Взаємодія між атомом азоту $N_{(3)}$ і атомом водню азоскладової у процесі релаксації ПК збільшується. Таким чином, атом водню переноситься до атома азоту, розривається зв'язок $N_{(2)}-N_{(3)}$ чи $N_{(4)}-N_{(3)}$, а азоскладова набуває плоскої структури. Останнє призводить до значного збільшення енергії зв'язку між активними точками фрагментів асоціату й утворенню стабільної молекули AD. Отже, утворення азобарвника буде проходити по реакції нуклеофільного заміщення на відміну від реакції азосполучення, що виявляє собою класичний приклад електрофільного заміщення.

У випадку симетричного асоціату F_2 перехідної комплекс (ПК₂) буде подвійним, тобто одночасно зв'язуються дві молекули фенолу з молекулою пентазену у відповідності зі схемою (14.9).

Пояснення реакцій (14.6) за участю асоціату F_3 (ізомерна форма "b") можливе в такий спосіб. По-перше, наявність третьої молекули фенолу є на перешкоді для зміни конфігурації пентазену з утворенням ПК₂ і тому зможе утворитися тільки ПК з однією молекулою фенолу або здійсниться фотодисоціація пентазену без зв'язування з фенолом (другий варіант реакції (14.6)). По-друге, збудження асоціату F_3 може релаксувати шляхом ізомеризації у форму "с", що залишається асоційованої по трьох *n*-МО. Останній асоціат швидко руйнується, втрачаючи азоскладові, асоційовані по атому азоту $N_{(2)}$ і/чи $N_{(4)}$. У результаті утвориться асоціат, у якому можливе протікання тільки фотореакції з утворенням однієї молекули AD і триазену або зовсім без утворення AD. По-третє, збуджений асоціат може швидко втратити третю молекулу фенолу і надалі перетерпіти зміни, характерні для F_2 . Отже, така локалізація третьої молекули фенолу може тільки перешкоджати протіканню фотоперегрупування зв'язків між атомами пентазену і перших двох молекул фенолу, що повинно викликати як зниження квантового виходу реакції, так і зниженню виходу азобарвника на одну молекулу пентазену.

Таким чином, на підставі отриманих експериментальних даних по фотохімічному утворенню азобарвника в розчинах і плівках, що містять азен і азоскладову, з урахуванням квантово-хімічних розрахунків можна зробити наступні висновки:

- У розчинах і плівках, що містить молекули азенів і азоскладові, утворюються асоціати азен-азоскладова різного складу (1:1, 1:2, 1:3).
- Утворення асоціату обумовлене слабкою електростатичною взаємодією між його компонентами. Оцінено константи утворення можливих асоціатів.
- Збудження молекули пентазену приводить до локалізації електрона на σ -МО, що відповідає дисоціативному стану молекули; до структури σ -МО входять локалізовані на атомах N₂ і N₄ n -МО азену.
- Взаємодія між збудженою в дисоціативний стан молекулою пентазену і молекулою азоскладової (фенолу) приводить до утворення проміжного комплексу, у якому атоми N₍₃₎ і N₍₄₎ пентазену зв'язуються, відповідно, з атомами Н і С_{орто} фенолу; для утворення проміжного комплексу необхідна $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перегибридизація атомних орбіталей атома орто-вуглецю фенолу.
- Релаксація проміжного комплексу приводить до утворення кінцевих продуктів.

14.2. Димеризація сполук з подвійними зв'язками.

Кінетика бімолекулярних процесів, що протікають у газах чи рідких розчинах, описується константою швидкості цього процесу K , що виражається через суму коефіцієнта дифузії (D_i) взаємодіючих часток:

$$K = 4\pi r(D_1 + D_2)$$

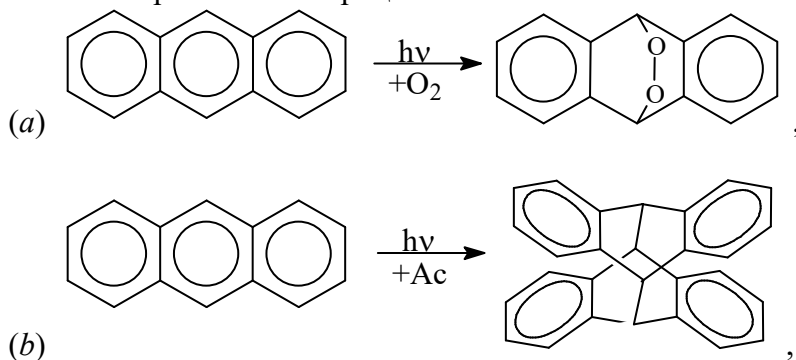
де r - радіус взаємодії часток, $D = k_B T / (6\pi R \eta)$, η - в'язкість середовища, R - середній радіус частки. При відмінності об'ємів взаємодіючих часток (молекул) навіть на порядок їхні радіуси відрізняються усього лише в 2 рази, тобто має місце порівняльний внесок у взаємну дифузію великих і малих молекул.

При вивченні ж дифузійних процесів у твердих розчинах виявилось, що між коефіцієнтом D і об'ємом молекули V , що дифундує, має місце співвідношення $D = A \exp(-kV)$, де A і k - параметри теорії, причому величина k - розпушеність твердої матриці, тобто співвідношення рухливостей великих і малих молекул у твердих розчинах може скласти кілька порядків.

Тому в таких процесах, як фотоокиснювання органічних сполук, дифузією цих сполук порівняно з дифузією кисню можна знехтувати.

Отже, щоб досліджувати дифузію великих молекул у твердій матриці, необхідно розглянути бімолекулярний процес за участю тільки цих молекул. Продемонструємо це на прикладі реакції фотодимеризації антрацену (Ац) у полімерній матриці.

Оскільки фотоокиснювання (а) і фотодимеризація (б) антрацену (Ас) в поліетилені є паралельними процесами:



для виділення димеризації в чистому вигляді досліджувані зразки поміщувалися у вакуум. Опроміювання вакуумованого зразка приводить до зниження оптичної густини в області поглинання антрацену і збільшення в області поглинання діантрацену. Темнового відновлення антрацену не спостерігалось, звідки випливає, що

кисень у шарі практично відсутній. Можна стверджувати, що в ході фотолізу спектральні зміни обумовлені лише реакцією димеризації антрацену.

При такій постановці задачі виникає питання про однорідність полімерної матриці. Тому оберемо свідомо неоднорідну матрицю - поліетилен (ПЕ), у структурі якого маються як пористі, так і кристалічні ділянки. Введення Ас у ПЕ здійснювалося шляхом занурення плівки ПЕ в розчин Ас у гексані на кілька годин. Потім плівка промивалася в гексані і висушувалася. При такому способі введення Ас він заповнює тільки пухкі області матриці.

Опромінювання зразка здійснювалося УФ світлом ($\lambda = 365$ нм) ртутної лампи ДРШ-250-2. Інтенсивність опромінення складала $I_0 = 3,5 \cdot 10^{17}$ квант/(см²с).

На рис. 14.5 наведена кінетика зменшення інтенсивності флуоресценції досліджуваного зразка в процесі опромінювання. Аналогічно поводиться кінетика зміни оптичної густини того ж зразка на довжині хвилі опромінювання.

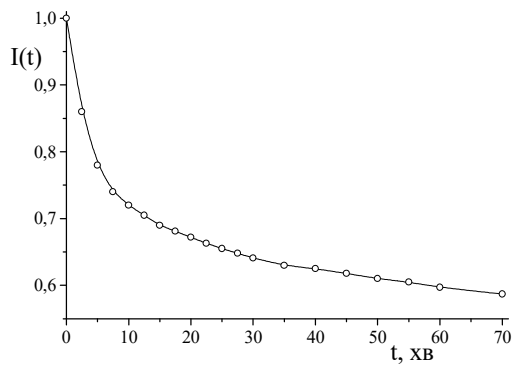


Рис. 14.5. Кінетика фотодимеризації антрацену в поліетилені.

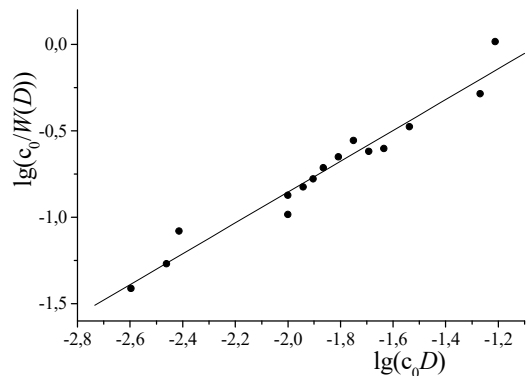


Рис. 14.6. Залежність $c_0/W(D)$ від c_0D , вирахована за формулами (14.7) та (14.4), в подвійних логарифмічних координатах.

Для опису кінетики фотодимеризації можна запропонувати кілька моделей. Для фотохімічних реакцій у твердій фазі в одній з моделей припускають, що вони протікають в умовах нестационарної дифузії, тобто в умовах, коли стаціонарне значення коефіцієнта дифузії ще не установилося. Якщо брати в розгляд реакції погасання флуоресценції Ас, синглет-триплетної конверсії і димеризації Ас, кінетика фотодимеризації опишеться рівнянням:

$$\frac{d[S_o]}{dt} = - \frac{2k_2[S_o]^2 \varepsilon I_0}{1/\tau + k_{isc} + k_2[S_o]} \quad (14.10)$$

де $k_2 = 4\pi Dr(1 + r/(\pi Dt)^{1/2})$ - константа швидкості димеризації в умовах нестационарної дифузії, ε - коефіцієнт екстинкції, τ - час життя синглетного порушення Ас, k_{isc} - константа синглет-триплетної конверсії.

Формула (14.10) не в змозі описати експериментально отриману криву. Доводиться ввести припущення, відповідно до якого не всі молекули Ас здатні вступати в реакцію димеризації.

При такому припущенні теоретична залежність цілком збігалася з експериментальною. При цьому виявилось, що у фотохімічній реакції бере участь 55% усіх молекул Ас, тобто 45% молекул Ас знаходиться в щільних ділянках, що не узгоджується з методом введення Ас у ПЕ. Середній коефіцієнт дифузії виявився рівним $2,64 \cdot 10^{-14}$ см²/с, а ефективний радіус взаємодії $r = 10,96$ мкм, що на 4 порядки перевищує розумну величину, а при такому коефіцієнті дифузії за час експерименту молекули Ас не змістяться зі своїх місць. Більш того, якби ми взяли розумні величини

D і r , те виявилось б, що нестационарної дифузії немає. Єдиний висновок з такої обробки експериментальних даних: процесами нестационарної дифузії кінетика фотодимеризації Ас у ПЕ не описується. Це зумовило необхідність запропонувати модель, здатну несуперечливо описати експериментальні результати.

У цій моделі ПЕ, як неоднорідне середовище, може бути представлений розподілом імовірності ($W(D)$) існування областей шару, що характеризуються коефіцієнтом дифузії в інтервалі від D до $D + dD$. Для кожної окремої області справедливе рівняння (14.10) зі своїм коефіцієнтом D . Для одержання результуючої залежності необхідно проінтегрувати рівняння (14.10) за розподілом величини D :

$$I(t) = \int_0^{\infty} I'(D, t) W(D) dD \quad (14.11)$$

де

$$I'(D, t) = \frac{1}{1 + \frac{8\pi D r \tau \varepsilon I_0 t [S_0^0]}{1 + k_{isc} \tau}} \quad (14.12)$$

являє собою кінетику фотодимеризації в області, що характеризується визначеною величиною D (тут $[S_0^0]$ – початкова концентрація молекул Ас у незбудженому стані).

Природно, проінтегрувати рівняння (14.11) неможливо без знання функції $W(D)$. І не видно, як здійснити зворотне перетворення формули (14.11) для перебування цієї функції. Тому запропоновано оригінальний підхід, а саме: представимо кінетику фотодимеризації у вигляді (14.12), вважаючи, що величина D не є постійною:

$$D = \frac{1}{c_o t} \left(\frac{1}{I(t)} - 1 \right) \quad (14.13)$$

де $c_o = 8\pi r \varepsilon I_0 \tau [S_0^0] / (1 + k_{isc} \tau)$.

Оскільки $I(t)$ нормовано на початкову інтенсивність, і, крім того, повинна виконуватися умова

$$\int_0^{\infty} W(D) dD = 1 \quad (14.14)$$

можна записати $W(D) = dI/dD$ (14.15).

Виходячи з того, що у формулу (14.13) входить у явному вигляді час, формула (14.15) перетвориться в такий спосіб:

$$\frac{c_o}{W(D)} = \frac{c_o}{\frac{dI}{dt}} = - \frac{1-I}{I^2 \left(\frac{dI}{dt} \right)} - \frac{1}{I^2 t} \quad (14.16)$$

Комбінуючи (14.13) і (14.16), знаходимо наближену залежність $W(D)$ (рис. 14.15).

Результати обробки експериментальних даних дозволили установити, що між $W(D)$ і D існує обернено-пропорційна залежність:

$$W(D) = c_D / D, \quad (14.17)$$

тут $c_D = 0,0724$ – константа, що зв'язує імовірність $W(D)$ і коефіцієнт дифузії D .

Підставляючи (14.17) у (14.11), знаходимо

$$I(t) = c_D \left[\ln \frac{D_{\max}}{D_{\min}} - \ln \left(\frac{1 + c_o D_{\max} t}{1 + c_o D_{\min} t} \right) \right] \quad (14.18)$$

Оскільки при $t = 0$ $I(0) = 1$, то $D_{\max} / D_{\min} = \exp(1/c_D) = 10^6$ і при $c_o D_{\max} t \ll 10^6$

$$I(t) = 1 - c_D \ln(1 + D_{\max} c_o t) \quad (14.19)$$

У підсумку виходить проста формула для опису отриманих експериментальних даних. Виявилося, що формула (14.19) добре описує експериментально отриману криву, причому максимально можливим коефіцієнтом дифузії A_c є величина $D = 2 \cdot 10^{-6}$ cm^2/c , а мінімальним що проявляється - $2 \cdot 10^{-12}$ cm^2/c , що узгоджується з відомими експериментальними даними щодо середньої величини коефіцієнта дифузії в ПЕ.

Відразу ж звертаємо увагу на той факт, що коефіцієнти дифузії A_c у рідинах, наприклад, в ацетоні ($4,3 \cdot 10^{-5}$ cm^2/c), етанолі ($1,3 \cdot 10^{-5}$ cm^2/c), толуолі ($2,1 \cdot 10^{-5}$ cm^2/c) не дуже відрізняються від максимальної величини, що спостерігається в ПЕ. Це може бути пов'язане з наявністю в полімерній матриці порожнеч великого діаметра. Залежність (14.17) показує, що таких порожнеч у полімері небагато. Зі зменшенням їхніх розмірів ймовірність виявлення порожнеч збільшується.

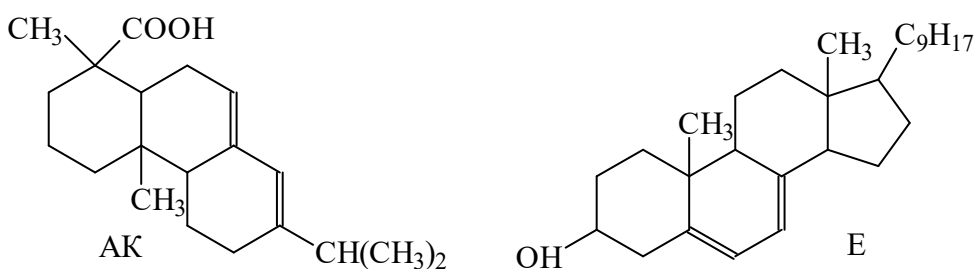
14.3. Сенсibiliзація реакцій фотоокиснення органічних молекул.

14.3.1. Дифузія синглетного кисню при фотосенсибілізованому окиснюванні органічних сполук в полімерній матриці

Дослідженню механізму реакцій за участю синглетного кисню в полімерній матриці приділяється велика увага. У багатьох випадках цей інтерес обумовлений роллю синглетного кисню у фоторуйнуванні полімерів. У зв'язку з цим дослідження реакційної здатності $^1\text{O}_2$ у твердих полімерних матрицях проводиться в основному для з'ясування ефективності його гасіння різними сполуками і впливу на цей процес рухливості матриці, тому що передбачається, що погасники синглетного кисню можуть бути ефективними світлостабілізаторами.

Однак, у деяких випадках фотоокиснювання синглетним киснем є позитивним явищем і ставиться задача його посилення.

Прикладом може бути сенсибілізоване барвником фотоокиснювання фотоактивної сполуки - абієтинової кислоти (АК) чи ергостерину (Е) в термопластичній полімерній матриці.



Ця реакція лежить в основі утворення прихованого зображення на фототермопластичних носіях (ФТПН) при реєстрації голограм. Тому вивчення сенсибілізованого фотоокиснювання абієтинової кислоти представляє не тільки теоретичний інтерес для з'ясування механізму протікання реакцій за участю синглетного кисню у твердих полімерних матрицях, але практично необхідно для подальшого поліпшення характеристик носія.

Було показано, що швидкість фотосенсибілізованого окиснювання абієтинової кислоти в полімерній матриці залежить від концентрації сенсибілізатора. У даній розділі на підставі результатів дослідження макроскопічної кінетики робиться спроба зв'язати це зі зміною реакційної здатності синглетного кисню при його дифузії в полімерній матриці.

вигідніших для реакції умовах. Згодом концентрація таких молекул внаслідок окиснювання зменшується, що приводить до зменшення швидкості фотоокиснювання.

Рівняння, що описує цей процес, у сферичних координатах записується у вигляді:

$$\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} [^1O_2] \right) - \frac{[^1O_2]}{\tau_0} - k_A [^1O_2] [A] = 0. \quad (14.23)$$

Тут D - коефіцієнт дифузії синглетного кисню в полімерній матриці.

Розділивши об'єм зразка на число молекул барвника, одержимо середній об'єм, що приходить на одну молекулу барвника. Для вирішення задачі наближено будемо вважати цей об'єм сферою (якщо молекули 1O_2 не зможуть дійти до границі цього об'єму, його форма не має значення і задається тільки з погляду зручності). Радіус цієї сфери $R_0^3 = \frac{3}{4\pi[B]_0}$. У центрі сфери знаходиться молекула барвника.

Отже, рівняння (14.23) буде описувати процеси у випадку, коли довжина дифузійного зміщення синглетного кисню істотно менша радіуса зазначеної сфери. Якщо ця умова не виконується, необхідно вирішувати двоцентрову задачу, вводячи розподіл густини молекул синглетного кисню в околиці поглинаючого центра.

Розв'язок рівняння (14.23) знаходимо у вигляді $[^1O_2] = \frac{N}{r} e^{-r/L}$, де $L^2 = G\tau_0(1+k_A\tau_0)^{-1}$, L - довжина дифузійного зміщення синглетного кисню в полімерній матриці. При малих концентраціях фотоактивної сполуки $L = \sqrt{G\tau_0}$. Константу інтегрування N знаходимо з початкових умов. Повна концентрація синглетного кисню, породженого молекулами B_0 на відстані x від поверхні запишеться у вигляді:

$$\frac{3}{R_0^3} \int_0^{R_0} \frac{N}{r} r^2 e^{-r/L} dr = - \frac{\tau_0 k_0 k_1 \varepsilon [^3O_2] [B]_0 I_0 e^{-\varepsilon[B]_0 x}}{\left(\frac{1}{\tau_t} + k_0 [^3O_2] \right) \left(\frac{1}{\tau} + k_1 \right) (1 + k_A \tau_0 [A])} = f_0 e^{-\varepsilon[B]_0 x}.$$

Вважаючи $R_0 \gg L$, робимо заміну межі інтегрування $R_0 \rightarrow \infty$ і знаходимо:

$$N = \frac{f(x) R_0^3}{3L^2} = \frac{f(x)}{4\pi[B]_0 L^2}, \quad [^1O_2] = \frac{f(x) e^{-r/L}}{4\pi[B]_0 r L^2}. \quad (14.24)$$

Концентрація фотоактивної сполуки в півці у випадку малих значень $[A]_0$ може бути знайдена з наступного виразу:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + \frac{\beta[A]_0}{k_3} e^{-\varepsilon[B]_0 x}}. \quad (14.25)$$

Стаціонарна концентрація молекул синглетного кисню по даній кінетичній схемі описується формулою:

$$[^1O_2] = \frac{k_0 k_1 \varepsilon [^3O_2] [B]_0 I_0 e^{-\varepsilon[B]_0 x}}{\left(\frac{1}{\tau_0} + k_A [A] \right) \left(\frac{1}{\tau_t} + k_0 [^3O_2] \right) \left(\frac{1}{\tau} + k_1 \right)}. \quad (14.26)$$

Використовуючи (14.24) і (14.26), знайдемо β з (14.2): $\beta = \frac{2k_2 k_A f_0 e^{-r/L}}{4\pi \cdot D_0 r L^2}$, і

підставимо у формулу (14.25). Одержимо:

$$[A] = [A]_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{2k_2 k_A [A]_0 f_0 t}{4\pi k_3 [B]_0 L^2} \right)^n \left(\frac{e^{-r/L}}{r} \right) e^{-n\varepsilon[B]_0 x} \quad (14.27)$$

Вираз (14.27) необхідно усереднити по об'єму сфери радіусом R_0 . Інтегрування проводимо в межах (r_0, R_0) , де r_0 — ефективний радіус взаємодії між молекулами кисню і барвника в триплетних станах. У випадку $r_0 < L \ll R_0$ межі інтегрування (при обчисленні перших трьох інтегралів) можна замінити, спрямувавши $r_0 \rightarrow 0, R_0 \rightarrow \infty$. Для інших членів ряду не можна замінити $r_0 \rightarrow 0$, тому що інтеграли виявляться розбіжними. Оскільки відношення наступного члена ряду (14.27) до попереднього пропорційне часу, для малих часів досить врахування перших членів ряду. Зробивши усереднення, одержимо з точністю до квадратичного члена:

$$[A] = [A]_0 \left\{ 1 - \frac{2k_2 k_A [A]_0 f_0 t (1 - e^{-\varepsilon [B]_0 d})}{\varepsilon \cdot k_3 [B]_0 d} + \left(\frac{2k_2 k_A [A]_0 f_0 t}{k_3} \right) \frac{(1 - e^{-2\varepsilon [B]_0 d})}{16\pi [B]_0^2 L^3 \varepsilon d} \right\} \quad (14.28)$$

Звідси знайдемо швидкість фотосенсибілізованого окиснювання фотоактивної сполуки:

$$v = -\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = v_0 \left\{ 1 - v_0 t \left[\frac{\varepsilon d (1 + e^{-\varepsilon [B]_0 d})}{16\pi L^3 (1 - e^{-\varepsilon [B]_0 d})} - 1 \right] \right\}, \quad (14.29)$$

де

$$v_0 = \frac{2k_2 k_A [A]_0 f_0 (1 - e^{-\varepsilon [B]_0 d})}{\varepsilon \cdot k_3 [B]_0 d}$$

Перетворимо (14.29) до вигляду

$$v = v_0 - v_0^2 t \left(\frac{\gamma}{L^3} - 1 \right) \quad (14.30)$$

де

$$\gamma = \frac{\varepsilon d (1 + e^{-\varepsilon [B]_0 d})}{16\pi (1 - e^{-\varepsilon [B]_0 d})}$$

З формули (14.30) знаходимо

$$-\frac{dv}{dt} = v_0^2 \left(\frac{\gamma}{L^3} - 1 \right) = tg \alpha \quad (14.31)$$

звідки довжина дифузійного зміщення синглетного кисню в термопластичній полімерній матриці

$$L = \gamma^{1/3} \left(\frac{tg \alpha}{v_0^2} + 1 \right)^{-1/3}. \quad (14.32)$$

Експериментальні результати та їх обговорення. Рис. 14.7 ілюструє кінетику протікання фотосенсибілізованого окиснювання фотоактивної сполуки при різних концентраціях еозину.

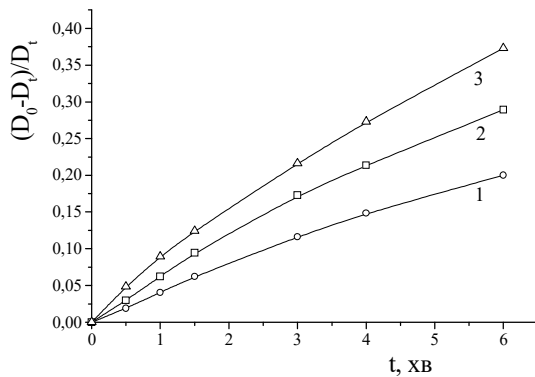


Рис. 14.7. Кінетика окиснювання абієтинової

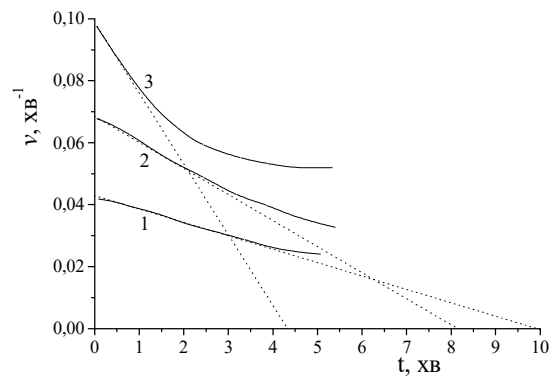


Рис. 14.8. Залежність швидкості фотоокиснювання

кислоти для плівок з різним змістом еозину: 1— від часу опромінення. Позначення кривих ті ж, що 4,16·10⁻², 2— 8,32·10⁻², 3—16,64·10⁻² моль/л. і на рис. 14.7.

На рис. 14.8 приведені залежності швидкості окиснювання від часу опромінення для трьох концентрацій еозину, знайдені з відповідних залежностей рис. 14.7. З нахилу кривих рис. 14.8 визначимо значення tgα, а по відрізьку, що відтинається на осі ординати-значення ν₀. За формулою (14.32) знайдемо довжину дифузійного зміщення синглетного кисню.

Результати розрахунку приведені в таблиці.

Таблиця. Довжина дифузійного зміщення синглетного кисню для плівок з різною концентрацією еозину

[Б]·10 ² , моль/л	$D_{546} = 1g \frac{I_0}{I}$	$\varepsilon d \cdot 10^{21}$ см ³	$\gamma \cdot 10^{21}$, см ³	tgα	ν ₀ , хв ⁻¹	L, Å
4,16	0,2	8,0	1,54	3,7·10 ⁻³	0,042	8,0
8,32	0,26	5,15	0,775	8,16·10 ⁻³	0,068	6,5
16,64	0,32	3,2	0,418	3,0·10 ⁻²	0,10	4,7

З таблиці видно, що зі збільшенням концентрації еозину зменшується довжина дифузійного зміщення синглетного кисню. Це, можливо, зв'язано з процесом утворення взаємодіючої пари барвник - синглетний кисень за схемою $B + {}^1O_2 \xrightarrow{k_B} (B \cdots {}^1O_2)$, що не врахований у рівнянні (14.23). Таке врахування може бути зроблене шляхом перенормування часу життя та синглетного кисню в такий спосіб:

$$\frac{1}{\tau_{0(ef)}} = \frac{1}{\tau_0} + k_B [B] \quad (14.33)$$

звідки

$$L = \sqrt{D \tau_{0(ef)}} = \sqrt{\frac{D}{\frac{1}{\tau_0} + k_B [B]}} = \frac{L_0}{\sqrt{1 + k_B \tau_0 [B]}} \quad (14.34)$$

Формула (14.34) описує отримані експериментальні результати за умови, що $L_0 = 10,5 \pm 1,0$ Å, $k \tau_0 = 19,7 \pm 0,3$ л/моль.

Оскільки $k = 4\pi DR$, де R-ефективний радіус взаємодії молекул еозину і синглетного кисню, можна легко знайти $R = \frac{k_D \tau_0}{4\pi L_0^2} = 25 \pm 3$ Å.

Враховуючи можливість гасіння синглетного кисню на молекулах, які вступають в реакцію окиснення, перепишемо формулу (14.33):

$$\frac{1}{\tau_{0(ef)}} = \frac{1}{\tau_0} + k_B [B] + k'_A [A], \quad (14.33a)$$

де k'_A - константа швидкості гасіння синглетного кисню на молекулах типу A. При цьому необхідно відповідно змінити формулу для обчислення довжини дифузійного зміщення (14.34). Враховуючи цей факт, можна знайти величину $\tau_{0(ef)}$ при $[A] \rightarrow 0$ і константу k'_A , а потім, досліджуючи залежність $\tau_{0(ef)}$ від [B], знайти k_B . Такі дослідження були проведені з ергостерином, ефективність фотоокиснення якого суттєво перевищує описану для абієтинової кислоти. Ці дослідження дозволили показати, що у відсутності сенсibilізатора (еозину) та зданої до окиснення речовини (ергостерину чи абієтинової кислоти) довжина дифузійного зміщення складає $L_0 = 28$ Å,

а радіус гасіння синглетного кисню на ергостерині – 0,25 Å, що на 2 порядки менше, ніж для еозину. Радіус гасіння синглетного кисню на абієтиновій кислоті дорівнює 2 Å.

Таким чином, з огляду на дифузію синглетного кисню в полімерній матриці, одержуємо вираз для швидкості фотосенсибілізованого окиснювання фотоактивної сполуки та ергостерину, за допомогою якого можна оцінити довжину дифузійного зміщення 1O_2 , а також визначити величину ефективного радіуса взаємодії еозину та фотоактивної сполуки A з 1O_2 .

Зменшення L зі збільшенням концентрації еозину може бути пов'язано з наявністю гасіння синглетного кисню внаслідок дії збурювання з боку молекули барвника з ефективним радіусом взаємодії порядку 25 Å.

14.3.2. Дифузія кисню при сенсibiliзованому фотоокиснюванні в аморфних полімерних шарах.⁴³

Реакції за участю синглетного кисню, що протікають у полімерних шарах, давно привертають увагу дослідників. У багатьох випадках це обумовлено роллю синглетного кисню у фоторуйнуванні полімерів. У зв'язку з цим дослідження в основному проводяться в напрямку з'ясування ефективності його гасіння різними сполуками. Однак останнім часом реакції фотоокиснювання синглетним киснем знайшли застосування як первинні процеси при деяких способах запису інформації. Наприклад, пропонується використовувати фоторефракцію, що спостерігається при сенсibiliзованому фотоокиснюванні поліаценових сполук у твердих полімерних шарах, для запису фазових тривимірних голограм.

Відомий спосіб запису плоских рельєфно-фазових голограм на шарах аморфних термопластичних полімерів, при якому як первинний процес використовується сенсibiliзоване фотоокиснювання абієтинової кислоти чи ергостерину. У цьому випадку зображення створюється в результаті модуляції коефіцієнта поверхневого натягу шару при його експозиції. Візуалізація зображення здійснюється нагріванням експонованого термопластичного шару до температури чи розм'якшення при частковому розчиненні в деяких розчинниках, наприклад петролейному ефірі. При цьому приховане зображення перетвориться в геометричний рельєф поверхні полімерного шару.

Кінетика сенсibiliзованого фотоокиснювання абієтинової кислоти і ергостерину, а також питання, пов'язані з впливом дифузії синглетного кисню в полімерному шарі на швидкість фотоокиснювання, розглянуті вище. При цьому виходили з припущення про достатню насиченість шарів молекулярним киснем, що може бути справедливо, якщо дифузія кисню в полімерний шар перевищує його витрату при фотоокиснюванні, за умови, що концентрація кисню в шарі значно вища концентрації сполуки, що фотоокиснюється.

Нижче розглянемо випадок, коли концентрація кисню в полімерному шарі менша концентрації сполуки, що окиснюється, з метою дослідження дифузійних характеристик молекулярного кисню в аморфних полімерних шарах і виявлення особливостей застосування таких шарів для оптичного запису зображення.

Експериментальна частина.

Проводилось дослідження аморфних полімерних шарів, отриманих висушуванням розчину термопластичного кополімеру (вінілбутиловий етер, бутілметакрилат і метакрилова кислота 1:1,5:5 мол. частки), ергостерину і еозину в хлороформі на

⁴³ Дані для цього параграфу взяті зі статті: Кондратенко П.А., Танцюра Л.Я. Диффузия кислорода при сенсibiliзованом фотоокислении в аморфных полимерных слоях. // Химическая физика, 1985, т.4, №6, с. 843-850.

кварцових підкладках при 353 К протягом 2 хв. Товщина шарів складала 1,5—2 мкм. Концентрація ергостерину в шарі $(2 \div 12) \cdot 10^{-2}$ моль/л, еозину — $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Шари експонували пучком світла від лампи ДРШ-250 через світлофільтри БС-8 чи ЖС-18. Вимірювання інтенсивності світла в площині світлочутливого шару здійснювали за допомогою вимірювача потужності ИМО-2 і феріоксалатного актинометра (при експонуванні через синій світлофільтр). Інтенсивність світла ртутної лампи регулювали за допомогою каліброваних сіткових послаблювачів.

При опромінюванні шарів на повітрі видимим світлом, що поглинається еозином, протікає реакція сенсibilізованого фотоокиснювання ергостерину, що приводить до зменшення оптичної густини шарів в УФ області (область поглинання ергостерину). Спектр поглинання у видимій області, обумовлений еозином, не змінюється. Реєстрацію кінетики фотоокиснювання здійснювали неперервно. Для цього використовували додаткове джерело світла — водневу лампу ДВР-25, випромінювання якої проходило через досліджуваний шар, а потім через монохроматор СРМ-2 на довжині хвилі ($\lambda_{\max} = 295$ нм) поглинання ергостерину. В міру зменшення оптичної густини ергостерину інтенсивність випромінювання водневої лампи, що пройшло через шар, збільшувалася, що і реєструвалося за допомогою фотопомножувача, підсилювача та самописця.

Теорія процесу. Обчислювальний експеримент.

Реакції сенсibilізованого фотоокиснювання добре відомі. Механізм сенсibilізованого фотоокиснювання ергостерину може бути представлений наступною відомою схемою:

I. $D \xrightleftharpoons[k_{isc}]{h\nu} D^*$ - збудження сенсibilізатора і флюоресценція;

II. $D \xrightarrow{k_{isc}} D^*$ - інтерконверсія;

III. ${}^3D \xrightarrow{1/\tau_i} D$ - фосфоресценція;

IV. ${}^3O_2 + {}^3D \xrightarrow{k_0} D + {}^1O_2$ - генерація синглетного кисню;

V. ${}^1O_2 + A \xrightarrow{k_A} AO_2$ - утворення фотооксиду ергостерину;

VI. ${}^1O_2 \xrightarrow{1/\tau_0} {}^3O_2$ - дезактивація синглетного кисню.

У відповідності із прийнятою схемою кінетика реакцій, що протікають при опромінюванні, з урахуванням дифузії атмосферного кисню в шар, описується системою рівнянь:

$$\frac{d[D^*]}{dt} = \varepsilon[D]I_0 \exp(-\varepsilon[D]x) - [D^*] \left(\frac{1}{\tau} + k_{isc} \right) = 0, \quad (14.35)$$

$$\frac{d[{}^3D]}{dt} = k_{isc}[D^*] - [{}^3D] \left(\frac{1}{\tau_i} + k_0[{}^3O_2] \right) = 0, \quad (14.36)$$

$$\frac{d[{}^1O_2]}{dt} = k_0[{}^3D][{}^3O_2] - [{}^1O_2] \left(\frac{1}{\tau_0} + k_A[A] \right) = 0, \quad (14.37)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A][{}^1O_2], \quad (14.38)$$

$$\frac{d[{}^3O_2]}{dt} = -k_0[{}^3O_2][{}^3D] + \frac{[{}^1O_2]}{\tau_0} + D \frac{d[{}^3O_2]}{dx^2}. \quad (14.39)$$

В квадратних дужках зазначені концентрації компонентів в основному і збудженому станах, ε - коефіцієнт екстинкції барвника, I_0 - інтенсивність світла, що опромінює зразок, x - відстань усередину від поверхні шару, D - коефіцієнт дифузії атмосферного кисню в шарі.

Рівняння (14.35)—(14.37) є квазістаціонарними, тому що часи досягнення квазірівноважної концентрації збуджених станів дуже малі. Рівняння (14.39) розв'язується при наявності граничних умов:

$$[{}^3O_2]_{x=0} = \text{const} \quad (14.40)$$

(у поверхні шару концентрація кисню постійна); потік кисню на поверхню $x=d$ (d —товщина шару) дорівнює нулю, тому що на ній кисень не витрачається, тобто

$$d[{}^3O_2]/dx|_{x=d} = 0 \quad (14.41)$$

Система рівнянь (14.35)—(14.41) легко розв'язується за умови сталості концентрації кисню в шарі і малій оптичній густини барвника. При невиконанні цих умов аналітичний розв'язок ускладнюється, внаслідок чого задачу розв'язували чисельними методами за допомогою ЕОМ.

Був поставлений обчислювальний експеримент з метою виявлення закономірностей у реакціях сенсibiliзованого фотоокиснювання, що дозволило б знайти метод розрахунку коефіцієнта дифузії молекулярного кисню в полімерному шарі. При проведенні обчислювального експерименту константи швидкостей реакцій I—VI вибирали близькими до експериментальних величин. Варіювали інтенсивність світла I_0 , коефіцієнт дифузії D , товщину шару d і ряд інших параметрів. Інтенсивність світла змінювали в інтервалі $6 \cdot 10^{14}$ квант/см²с (10^{-6} моль·см/с) ÷ $6 \cdot 10^7$ квант/см²с (10^{-3} моль·см/л·с). Оптична густина в області поглинання барвника складала 0,05 - 0,2. Коефіцієнт дифузії D варіювали в межах 10^{-10} см²/с— 10^{-8} см²/с, що за порядком величини відповідає коефіцієнту дифузії синглетного кисню в цих же шарах.

Розглянемо кінетику зменшення оптичної густини (усередненої по товщині концентрації ергостерину), а також профіль протікання фотохімічної реакції по товщині шару. Розподіл концентрації ергостерину і кисню по товщині полімерного шару для різних часів опромінювання отриманий обчислювальним методом і наведений на рис. 14.9. Аналогічні криві можна отримати для інших наборів параметрів, що варіюються.

Як видно з рис. 14.9, обчислювальний експеримент дозволяє виділити три ділянки в процесі фотоокиснювання. На першій ділянці відбувається видалення кисню із шару в результаті реакції фотоокиснювання. Оскільки виконується співвідношення $[{}^3O_2] \ll [A]_0$, то процес на цій ділянці можна наближено описати в припущенні $[A] = \text{const}$ і за відсутності дифузії кисню з атмосфери:

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^3O_2]}{dt} &= -\frac{k_A[A]}{\tau_0^{-1} + k_A[A]} \frac{k_0[{}^3O_2]}{\tau_t^{-1} + k_0[{}^3O_2]} \frac{k_{isc}}{\tau^{-1} + k_{isc}} \varepsilon[D]I_0 \exp(-\varepsilon[D]x) = \\ &= -c_0 \frac{k_0[{}^3O_2]}{\tau_t^{-1} + k_0[{}^3O_2]}. \end{aligned} \quad (14.42)$$

В початковий період часу опромінювання $k_0[{}^3O_2] \gg 1/\tau_t$ і розв'язком рівняння (14.42) є

$$[{}^3O_2] = [{}^3O_2]_0 - c_0 t. \quad (14.43)$$

Далі, зі зменшенням концентрації кисню процес буде описуватися виразом:

$$\frac{1}{k_0 \tau_t} \ln \frac{[{}^3O_2]}{[{}^3O_2]_0} + [{}^3O_2] - [{}^3O_2]_0 = -c_0 t \quad (14.44)$$

Таким же виразом буде описуватись кінетика фотоокиснення ергостерину при глибинах реакції перетворення $\Delta[A] < [{}^3O_2]_0$.

На другій ділянці процесу фотоокиснення (рис.14.43) відбувається формування приповерхневого шару товщиною $x_{кр}$, в межах якого фотоактивна сполука повністю окиснюється. При цьому профіль розподілу концентрації кисню по глибині проникнення змінюється несуттєво. На всій ділянці, де $[{}^3O_2] > 1/k_0 \tau_t$, швидкість реакції

фотоокиснювання практично не залежить від відстані x , внаслідок чого формується сходинка в розподілі $\{A\}(x)$.

Третя ділянка кінетики фотоокиснювання починається від моменту повного формування сходинки.

Як друга, так і третя ділянки процесу фотоокиснювання лімітуються дифузійним потоком кисню через поверхневий шар. В той час як ширина приповерхневого шару $x_{кр}$ помітно зменшується при підвищенні інтенсивності опромінювання, процес фотоокиснювання на третій ділянці не залежить від інтенсивності світла при великих значеннях I_0 .

Чим вища інтенсивність I_0 , тим крутіша залежність $[A](x)$ на межі сходинки. Витрата кисню також здійснюється лише на межі сходинки, оскільки $[A] \approx 0$ при $x < x_{кр}$, а $[^3O_2] \approx 0$ при $x > x_{кр}$. Цей факт приводить до того, що на ділянці $x < x_{кр}$ виконується умова постійності потоку кисню, тобто $d[^3O_2]/dx = \text{const}$. Це дозволяє замінити похідну дробом $[^3O_2]/x_0$, де x_0 – точка перетину прямої $[^3O_2](x)$ з віссю абсцис. Введемо співвідношення $x_{кр} = \beta x_0$, де $\beta \approx 1$ при високих інтенсивностях світла I_0 та тривалих опроміненнях. Зміна оптичної густини шару в області поглинання ергостерину в цьому випадку можна описати таким чином:

$$\frac{d[\bar{A}]}{dt} = D \frac{d[^3O_2]}{dx} = -D \frac{[^3O_2]}{x_0}, \quad (14.45)$$

$$\text{де } d[\bar{A}] = -[A]_0(1-\alpha)dx; \quad \alpha = [^3O_2]_0/[A]_0. \quad (14.46)$$

Оскільки спостерігається рух сходинки з координатою $x = x_{кр}$, то $dx = dx_{кр}$ і

$$[A]_0(1-\alpha)dx_{кр}/dt = D\beta[^3O_2]_0/x_{кр}. \quad (14.45')$$

Розв'язок рівняння (14.45') для руху сходинки знаходимо у вигляді:

$$x_{кр}(t) = [x_{кр}^2(0) + (2D\alpha\beta t / (1-\alpha))]^{1/2} \quad (14.47)$$

Оптичну густину шару в цьому випадку можна знайти за формулою:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_A[A]_0(1-\alpha)(d-x) = \mathbf{D}_0(1-\alpha)(1-x/d), \quad (14.48)$$

де ε_A – коефіцієнт екстинкції сполуки, що окиснюється, на довжині хвилі реєстрації; \mathbf{D}_0 – оптична густина шару перед опромінюванням.

Відзначимо, що формула (14.48) справедлива, починаючи з того часу, коли сходинка (рис.14.43) вже сформувалась. Цей момент відповідає часу $t = 0$.

З (14.48) легко отримати вираз, зручний для використання:

$$\{1 - [\mathbf{D}/\mathbf{D}_0(1-\alpha)]\}^2 d^2 = x_{кр}^2 + \frac{2D\beta\alpha t}{1-\alpha}, \quad (14.49)$$

який дозволяє з експериментальної залежності $\mathbf{D}(t)$ знайти $x_{кр}$ та D . Величина α визначається з першої ділянки кінетики фотоокиснення.

Виходячи з формули (14.42), можна знайти розподіл кисню в області $x > x_{кр}$. В цьому випадку $[^3O_2](x) \ll 1/k_0\tau_i$, і $[^3O_2](x) \sim \exp(-x/L)$, де $L = (D/c_0k_0\tau_i)$ – характеристична довжина розподілу кисню в об'ємі зразка.

Таблиця 14.1. Розраховані величини x_0 , $x_{кр}$ та β при різних величинах інтенсивності світла і коефіцієнта дифузії при початкових концентраціях $[^3O_2]_0 = 10^{-2}$ моль/л та $[A]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

$10^4 \cdot I_0$, моль·см/л·с	X_0 , мкм	$x_{кр}$, мкм	β
$D = 10^{-8}$ см ² /с			
10	0,205	0,286	1,40
1	0,458	0,823	1,80
$D = 10^{-9}$ см ² /с			
10	0,070	0,094	1,34
1	0,212	0,315	1,48

0,1	0,605	0,938	1,55
$D = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$			
1	0,069	0,095	1,37

Розрахунки показують, що величина β ($\beta = x_{кр}/x_o$) збільшується зі зменшенням інтенсивності світла I_o , а також зі збільшенням коефіцієнта дифузії кисню (табл.14.1).

Збільшення концентрації ергостерину приводить до зменшення величин x_o та $x_{кр}$. Збільшення параметра β з підвищенням величини D пов'язане зі зменшенням дифузійного переносу кисню вглиб зразка за межі $x_{кр}$.

З часом при протіканні реакції фотоокиснення співвідношення $\beta = x_{кр}/x_o$ зменшується до одиниці. Тому при достатньо великих часах протікання реакції можна покласти $\beta = 1$, що суттєво спростить формулу (14.49).

Величина α визначається шляхом екстраполяції кінетичних кривих процесу окиснення (рис.14.44), який контролюється дифузією кисню через поверхню шару, до $t = 0$.

Рис. 14.9. Розподіл концентрації ергостерину (суцільні криві) та кисню (пунктирні криві) в товщі шару від часу опромінювання при $I_o=10^{-4}$ моль·см/л·с, $D = 10^{-9}$ см²/с, $[^3\text{O}_2]= 10^{-2}$ моль/л, $[A]_0=8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Час опромінювання: 1 – 0,13, 2 – 0,25, 3 – 0,5, 4 – 1,5, 5 – 4,5, 6 – 13,5, 7 – 30, 8 – 39, 9 – 57 с.

Рис. 14.10. Залежність оптичної густини полімерного шару ($d = 3,4$ мкм), що містить ергостерин ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/л), від часу опромінювання (1, 2). Зображення процесу в координатах формули (14.49): $N_i(t)$ – крива 3, $N_{ii}(t)$ – крива 4. Тут $N_i = (1 - D/D_o(1-\alpha))^2 d^2$.

Криві 3 і 4 на рис.14.10, апроксимовані прямою лінією до перетину з віссю абсцис, дають можливість визначити величину $x_{кр}$, а з нахилу цієї прямої – величину D .

При проведенні описаних вище досліджень потрібно слідкувати, щоб інтенсивність світла була достатньою для існування всіх трьох стадій кінетики фотоокиснення. При малій інтенсивності світла величина $x_{кр}$ може виявитись більшою товщини шару і третьої компоненти кінетики не буде.

З даних, наведених на рис.14.10, можна знайти рівноважну концентрацію кисню в шарі: $[^3\text{O}_2]_o = \alpha[A]_o = 0,932 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($\alpha = 0,233$), величину коефіцієнта дифузії молекулярного кисню в полімерному шарі – $D = 3,1 \cdot 10^{-10}$ см²/с та товщину $x_{кр} = 0,4$ мкм при $I_o = 10^{-4}$ моль·см/л·с.

В попередньому розділі ми знайшли довжину дифузійного зміщення синглетного кисню в цьому ж полімерному шарі ($L = 25$ Å). Оскільки існує залежність $L = (D\tau_o)^{1/2}$, то легко знайти величину $\tau_o = L^2/D = 10^{-4}$ с.

14.3.3. Дифузія кисню при сенсibiliзованому фотоокисненні в неоднорідних аморфних полімерних шарах.⁴⁴

В попередньому параграфі викладена теорія та експериментальні результати, які дозволили з кінетики сенсibiliзованого фотоокиснення визначити коефіцієнт дифузії D та рівноважну концентрацію кисню [3O_2] в однорідних аморфних полімерних шарах. Для цього достатньо експериментальні результати зобразити в координатах, які відповідають формулі (14.49), як це показано на рис.10. Проте виявилось, що обробка експериментальних результатів згідно з вимогами формули (14.49) не дає лінійної залежності при великих часах опромінювання. Це привело до необхідності розвинути теорію з врахуванням неоднорідності полімерного шару по товщині. Зрозуміло, що розчинність молекулярного кисню та його коефіцієнт дифузії повинні залежати від розпушеності (щільності упаковки) полімеру. Світлочутливий полімерний шар готують шляхом поливання на кварцову підкладку розчину композиції, яка містить всі необхідні компоненти, з наступним висушуванням политого шару. При цьому молекули розчинника повинні виходити через поверхню утвореної плівки, що сприяє її розпушуванню поблизу поверхні. В той же час біля підкладки з'являється можливість для ущільнення полімерного шару. Отже розчинність і дифузія кисню повинні падати в міру віддалення від поверхні до підкладки. Відомі рівняння дифузії, які відповідають другому закону Фіка, не спроможні врахувати вказані залежності. Тому необхідно вивести ці рівняння, враховуючи залежність коефіцієнта дифузії $D(x)$ та рівноважної концентрації кисню $N^0(x)$ від відстані від поверхні полімерного шару.

Розділимо полімерний шар вздовж координати x на комірки шириною Δx і пронумеруємо їх. Зміна числа молекул кисню в n -ій комірці опишеться рівнянням (14.39) з дифузійним членом:

$$\frac{dN_n}{dt} = k_{n-1,n} N_{n-1} (N_n^0 - N_n) - k_{n,n-1} N_n (N_{n-1}^0 - N_{n-1}) + k_{n+1,n} N_{n+1} (N_n^0 - N_n) - k_{n,n+1} N_n (N_{n+1}^0 - N_{n+1}), \quad (14.50)$$

де $k_{i,j}$ – константа швидкості переходу молекули через межу розділу i -ої та j -ої комірки, причому $k_{i,j} = k_{j,i}$; N_i , N_i^0 – реальна та гранично можлива концентрації в i -ій комірці.

Введемо залежності:

$$N_n^0 = N_0^0 f(n), \quad (14.51)$$

$$k_{n,n-1} = k_0 F(n-1/2), \quad (14.52)$$

$$D_{n,n-1} = N_0^0 \Delta x^2 k_{n,n-1} = D_0 F(n-1/2), \quad (14.53)$$

де $f(n)$ та $F(n)$ – функції, які відображають залежності розчинності та коефіцієнта дифузії кисню від відстані до поверхні шару. На поверхні ці функції нормовані на одиницю: $f(0) = F(0) = 1$; N_0^0 , D_0 – величини граничної концентрації та коефіцієнта дифузії кисню на поверхні полімерного шару.

Враховуючи співвідношення (14.51)-(14.53), рівняння (14.50) запишемо у вигляді:

⁴⁴ Теорія дифузії кисню в неоднорідних полімерних шарах та метод її дослідження запропоновані в роботі: П.А.Кондратенко, Диффузия кислорода при сенсibiliзованном фотоокиснении в неоднородных полимерных слоях.// Химическая физика, 1987, т.6, №6, с.850-854.

$$\frac{dN_n}{dt} = \frac{D_0}{\Delta x^2} \{F(n-1/2)[N_{n-1}f(n) - N_n f(n-1)] + F(n+1/2)[N_{n+1}f(n) - N_n f(n+1)]\} \quad (14.54)$$

Рівняння (14.39) з дифузійним членом (14.54) зручне для використання при проведенні обчислень на ЕОМ. Щоб отримати аналітичний вираз для дифузії перейдемо від дискретного простору до неперервного, що можливо, коли функції $f(x)$ та $F(x)$ неперервні:

$$\frac{dN}{dt} = D_0 F \left(f \frac{d^2 N}{dx^2} - N \frac{d^2 f}{dx^2} \right) + D_0 \frac{dF}{dx} \left(f \frac{dN}{dx} - N \frac{df}{dx} \right), \quad (14.55)$$

де N , F та f – функції аргументу x .

З рівняння (14.55) випливає, що при $F(x) = f(x) = 1$ або $f(x) = 1$ отримуються відомі рівняння, що відповідають законам Фіка:

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{d^2 N}{dx^2} + \frac{dD}{dx} \frac{dN}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dN}{dx} \right), \quad \text{при } f(x) \equiv 1, D = D_0 F, \quad (14.57)$$

$$\frac{dN}{dt} = D_0 \frac{d^2 N}{dx^2}, \quad \text{при } F(x) \equiv f(x) \equiv 1 \quad (14.57a)$$

Таким чином, з проведеного аналізу випливає, що залежність розчинності кисню від координати x $\{f(x)\}$ повинна бути значно слабшою залежності коефіцієнта дифузії від координати x $\{F(x)\}$. І лише у випадку кристалічних тіл слід чекати суттєвої залежності $f(x)$ внаслідок дефектності поверхні монокристалів і щільної упаковки його об'єму. Тому будемо наближено вважати, що для полімерних шарів залежність $f(x)$ несуттєва.

Для вирішення задачі, яка описується формулою (14.39) з дифузійним членом (14.55), необхідно задати граничні умови:

$$N(0) = N_0, \quad (14.57)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N}{f} \right)_{x=d} = 0. \quad (14.58)$$

Гранична умова (14.58) відображає той факт, що через межу розділу полімерний шар – підкладка дифузійний потік молекул відсутній.

Обчислювальні експерименти показали, що при наявності функціональних залежностей коефіцієнта дифузії та розчинності кисню від відстані до поверхні шару (задавались залежності $f(x) = \exp(-x^2/l^2)$ і $F(x) = \exp(-x^2/l_F^2)$), як і при постійних величинах $f(x)$ та $F(x)$, існує три ділянки кінетики сенсibilізованого фотоокиснення. Відмінність з'являється в залежності концентрації кисню від координати x на третій ділянці кінетики в області $x < x_{кр}$ (рис.14.11). Оскільки дифузійний потік кисню в цій області постійний (немає його витрат на фотоокиснення), справедливе співвідношення:

$$j = D \left. \frac{d[{}^3O_2]}{dx} \right|_{x < x_{кр}} \equiv -D_0 \frac{[{}^3O_2]_0}{x_0} \quad (14.59)$$

На рис.14.11а точці x_0 відповідає точка перетину пунктирної кривої з віссю абсцис. Враховуючи, що $D = D_0 F(x)$, з (14.59) отримаємо:

$$[{}^3O_2](x_{кр}) = [{}^3O_2]_0 (1 - Q(x_{кр})/x_0), \quad (14.60)$$

$$Q(x_{кр}) = \int_0^{x_{кр}} \frac{dx}{F(x)} \quad (14.61)$$

Точка $x = x_{кр}$ (на рис.14.11б відзначена пунктирною лінією) характеризується тим, що $[{}^3O_2](x_{кр})$ – мала величина. В такому разі з (14.60) випливає, що

$$x_0 = Q(x_{кр}) \quad (14.62)$$

Оскільки реакція фотоокиснювання лімітована дифузійним потоком кисню, то кінетика реакції з врахуванням співвідношення (14.59) може бути описана рівнянням:

$$\frac{d[\bar{A}]}{dt} = -\frac{D_0 [^3O_2]_0}{x_0} \quad (14.63)$$

Враховуючи, що $d[\bar{A}] = -[A]_0(1-\alpha)dx_{кр}$, отримуємо рівняння руху зони реакції

$$\frac{dx_{кр}}{dt} = \frac{D_0 \alpha}{(1-\alpha)Q(x_{кр})} \quad (14.64)$$

Звідси знаходимо $Q(x_{кр})$, а потім після диференціювання по $x_{кр}$ отримуємо вираз для залежності коефіцієнта дифузії від $x_{кр}$:

$$F(x_{кр}) = -\frac{1-\alpha}{D_0 \alpha} \left(\frac{dx_{кр}}{dt} \right)^3 / \left(\frac{d^2 x_{кр}}{dt^2} \right) \quad (14.65)$$

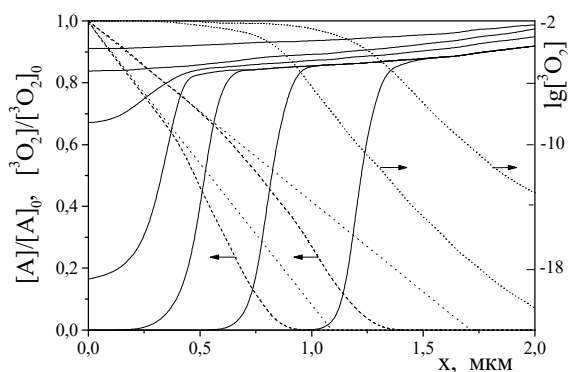


Рис. 14.11. Залежність концентрації кисню (а) і ергостерину (б) від відстані до поверхні шару в процесі фотоокиснювання. Цифрами біля кривих відзначений час опромінювання (с) при $I_0 = 6 \cdot 10^{16}$ квант/см²·с. При обчислюванні використані функції $f(x) = \exp(-x^2/l_f^2)$ і $F(x) = \exp(-x^2/l_f^2)$, з параметрами $l_f = 4$ мкм і $l_f = 1,4$ мкм.

Використовуючи вираз (14.48) для $x = x_{кр}$, знаходимо:

$$F(x) = -\frac{d^2}{D_0^3 \alpha (1-\alpha)} \left(\frac{dD}{dt} \right)^3 / \left(\frac{d^2 D}{dt^2} \right) = C \left(\frac{dD}{dt} \right)^3 / \left(\frac{d^2 D}{dt^2} \right), \quad (14.66)$$

причому коефіцієнт С необхідно вибрати так, щоб $F(0) = 1$, а величині D ставиться у відповідність координата x згідно з (14.48).

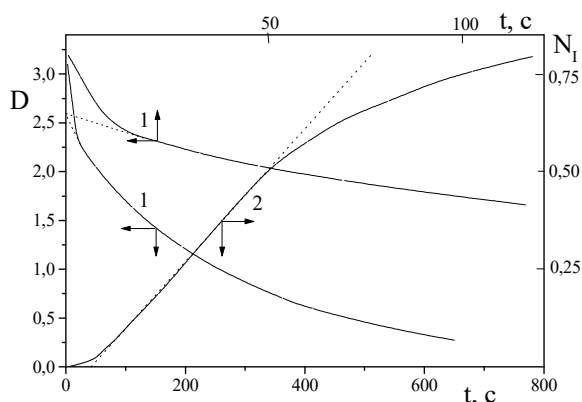


Рис. 14.12. Кінетична крива (в різних часових діапазонах) сенсibilізованого еозином фотоокиснювання ергостерину в полімерній матриці (1) і анаморфоза цієї кривої (2) у координатах рівняння (14.15)

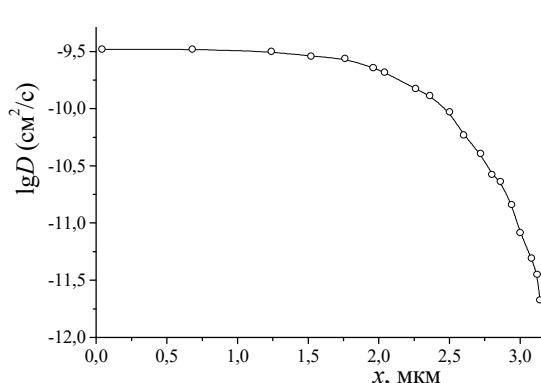


Рис. 14.13. Залежність логарифма коефіцієнта дифузії кисню в полімерному шарі від відстані до поверхні

Формула (14.66) дозволяє визначити $F(x)$ в припущенні, що $f(x)$ несуттєво відхиляється від одиниці.

Експериментальні дані щодо кінетики сенсibiliзованого фотоокиснення наведені на рис.14.12 (крива 1) для випадку, коли концентрація ергостерину складала 0,08 моль/л, а еозину - 0,02 моль/л. Обробка кінетичної кривої в координатах, що відповідає формулі (14.49), показує (рис.14.12, крива 2), що лінійна залежність є протягом 300 с опромінювання, що забезпечує можливість знаходження величини D_0 з великою точністю.

Виконавши обробку кінетичної кривої у відповідності з формулою (14.66), знаходимо залежність $F(x)$, а отже і $D(x)$ (рис.14.13). З рис.14.13 видно, що величина коефіцієнта дифузії суттєво знижується при віддаленні від поверхні шару.

15. ФОТОХІМІЧНИЙ РОЗПАД ТА СПОРІДНЕНІ РЕАКЦІЇ.

15.1. Фотохімічні процеси в барвниках

Виходячи з того, що збуджені стани молекули можуть бути представлені σ^* -МО, локалізованими переважно на певному зв'язку, легко зрозуміти, що збудження молекули в ці стани повинно привести до дисоціації молекули на тому ж зв'язку. Звичайно, збудження молекули в дисоціативний стан ($\sigma\sigma^*$ чи $\pi\sigma^*$ - стан) вимагає, як правило, великої енергії. Релаксація збудження до нижнього збудженого стану спричинить зменшення квантового виходу фотодисоціації молекули. Проте, хоч і з низьким квантовим виходом, фотодисоціація (обезбарвлювання) молекули барвника обов'язково має відбутися. Для прикладу розглянемо фотодисоціацію метиленового голубого (МГ) в залежності від спектрального складу та інтенсивності опромінювання.

Для з'ясування механізму фотохімічної реакції, що протікає в молекулах МГ при низьких і високих інтенсивностях збуджуючого світла, проведені оптичні та фотоелектричні дослідження.

Барвник поміщали в полімерний шар, отриманий висушуванням розчинів полімеру та МГ у суміші етанол - ацетон (1:1) на кварцових підкладках при кімнатній температурі протягом 10 хв, а потім при 353 К протягом 30 хв. Для проведення експериментальних досліджень використовувався кополімер вінілбутилового етеру, бутілметакрилату і метакрилової кислоти (1:1,5:5 мол. частки). Концентрація метиленового голубого - 0,08 моль/л, товщина плівок 5-7 мкм. Отриманий зразок експонували інтегральним світлом ртутної лампи. Видиму область спектра вирізували скляним світлофільтром ЖС-18. Зміна інтенсивності збуджуючого світла здійснювали каліброваними послаблювачами (сітками). Кінетику фотоперетворення МГ досліджували шляхом реєстрації змін в його спектрі поглинання. Для неперервних вимірів кінетики фотоперетворення МГ застосовували спектрометр. Джерелом зондувального світла служила лампа розжарювання чи воднева лампа. Фотоелектричні виміри здійснювали за допомогою пристрою, поміщеного на вході електрометричного підсилювача. Пристрій являв собою два кварцові стекла з напиленим шаром двоокису олова, між якими містився досліджуваний зразок. Запис сигналу робили за допомогою реєструючого потенціометра, приєднаного до виходу підсилювача.

Результати експерименту.

При опромінюванні полімерного шару на повітрі видимим світлом ($\lambda > 450$ нм, $I_0 \ll 10^4$ Вт/м²), що поглинається барвником, спектр поглинання шару у видимій області, зумовлений поглинанням барвника, не змінюється. При інтенсивностях опромінювання $\geq 10^4$ Вт/м² починається процес фотознебарвлювання барвника.

Для з'ясування особливостей протікання фотохімічної реакції МГ у полімерному шарі проведені дослідження кінетики фотоперетворення барвника для різних інтенсивностей видимого світла та ультрафіолету. Швидкість реакції знебарвлення МГ визначали з кривих відносної зміни оптичної густини в смузі $\lambda_m = 667$ нм від тривалості опромінювання. На рис. 15. 1 показана залежність швидкості знебарвлювання МГ в полімерному шарі від інтенсивності опромінювання. З рисунка видно, що при опромінюванні УФ світлом швидкість фотознебарвлення лінійно залежить від інтенсивності (крива 1), а при опромінюванні у видимій області - пропорційна інтенсивності світла в ступені, близькій до двох. При опромінюванні повним світлом ртутної лампи крива швидкості знебарвлювання є суперпозицією лінійної ($k=1$) і квадратичної ($k=1,85$) ділянок.

Зміна спектра поглинання МГ у полімерній матриці при опромінюванні УФ світлом приведена на рис. 15.2. Як видно, спостерігається зниження оптичної густини

вихідної смуги ($\lambda_m = 667$ нм), що супроводжується зсувом у короткохвильову область ($\lambda_m = 655$ нм). Крім того, з'являється нова смуга поглинання з $\lambda_m = 740$ нм. Опромінювання видимим світлом великої інтенсивності ($I_0 > 10^4$ Вт/м²) приводить тільки до зміни оптичної густини вихідної смуги. Поряд зі знебарвленням барвника при великих інтенсивностях опромінювання носія можуть протікати й інші процеси, наприклад, генерація носіїв струму.

При фотоелектричних дослідженнях збуджуюче світло завжди падало на віддалену від вимірювального електрода електрометра поверхню шару, поміщеного в вимірювальну комірку. У випадку, коли в електричний ланцюг було включене джерело ЕРС, опромінювання зразка приводило до появи фотоструму. Для знаходження полярності носіїв струму досліджена фото-ЕРС⁴⁵. Для усунення впливу контактів при вимірі фото-ЕРС між електродами і носієм поміщали ізолюючу прокладку з тефлону.

Кінетика фото-ЕРС не залежала від того, біля якого електрода поміщали прокладку. Виявилось, що при опромінюванні полімерного шару виникає фото-ЕРС з позитивною полярністю на вимірювальному електроді. При вимиканні світла ЕРС зникає. З кожним наступним циклом опромінювання величина фото-ЕРС падає. Паралельно спостерігається зменшення оптичної густини в смугі поглинання барвника. При цьому зменшення оптичної густини повністю корелює зі зменшенням граничного значення фото-ЕРС.

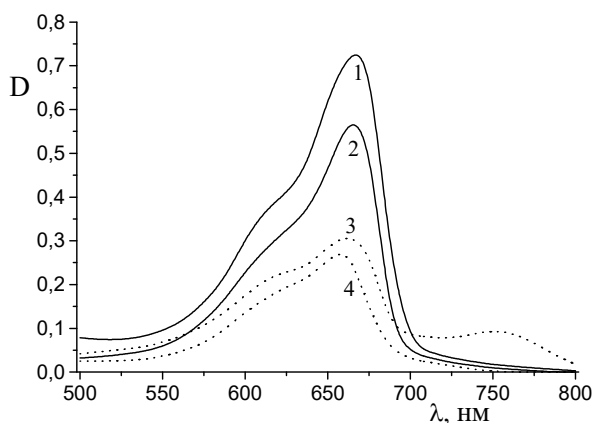
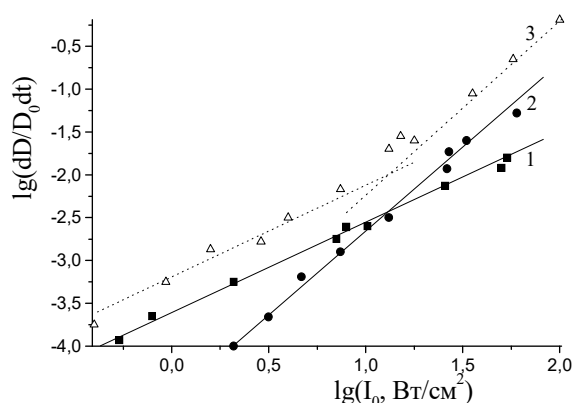


Рис. 15. 1. Залежність швидкості знебарвлення метиленового голубого у фототермопластичному носії від інтенсивності опромінювання УФ світлом (1), видимим світлом (2), повним випромінюванням лампи ДРШ-250 (3)

Рис. 15. 2. Вплив опромінювання на спектр поглинання метиленового голубого у полімерній матриці. Зміни при опромінюванні УФ світлом (1, 3) і видимим світлом (2, 4) області спектра лампи ДРШ-250 $I_0 > 10^4$ Вт/м².

Як видно з рис. 15.1 (крива 1), при опромінюванні УФ світлом шару з МГ протікають одноквантові процеси, про що свідчить лінійний характер залежності швидкості фотоперетворення барвника від інтенсивності світла. Опромінювання світлом у видимій області поглинання МГ приводить до квадратичної залежності швидкості фотохімічного перетворення барвника від інтенсивності світла, що свідчить про процес двоступінчастого (двоквантового) поглинання молекулами барвника (рис. 15.1, крива 2).

В залежності від того, буде досягнутий збуджений стан МГ при поглинанні одного чи послідовному поглинанні двох квантів світла, змінюється спектр поглинання барвника і його продуктів у полімерній матриці (рис. 15.2). При одноквантовому поглинанні (опромінювання УФ світлом) зменшується оптична густина вихідної смуги ($\lambda_m = 667$ нм) і з'являється нова смуга при 740 нм. Смуга з $\lambda_m = 740$ нм виникає також у

⁴⁵ Фото-ЕРС – електрорушійна сила, що виникає під дією світла.

підкислених розчинах МГ внаслідок зворотного перетворення звичайної молекули в протоновану згідно з реакцією $\text{MG} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MGH}^+$. При цьому в спектрі поглинання спостерігаються ізобестичні точки.

Виникнення смуги з $\lambda_m = 740$ нм, що спостерігається при одноквантовому збудженні МГ у полімерній матриці, очевидно, також пов'язано з появою протонованої форми молекули барвника. Однак, якби протонування було єдиною реакцією перетворення барвника, то смуга з $\lambda_m = 740$ нм росла б значно (у 6-7 разів) швидше, ніж спостерігається експериментально. Отже, при збудженні зразка УФ світлом можливе протікання конкуруючих процесів, один із яких приводить до знебарвлення молекул, а другий - до протонування. Співвідношення виходів знебарвлених і протонуваних молекул барвника слабо залежить від інтенсивності опромінювання. Останнє свідчить про те, що з високозбудженого синглетного стану можливе протікання кількох конкуруючих процесів (релаксація в S_1 - стан, дисоціація, фотоперенос електрона тощо), співвідношення швидкостей яких є характеристиками цього стану і тому не залежать від інтенсивності УФ світла.

При часах опромінювання, які перевищують деяке оптимальне значення (~ 5 с при $I_0 = 10^5$ Вт/м²), смуга з $\lambda_m = 740$ нм починає зникати, але значно повільніше, ніж з'являється. Для пояснення повільної кінетики зменшення концентрації MGH^+ можливі два пояснення: 1) протонувана форма барвника при збудженні УФ світлом може знебарвлюватися, однак швидкість процесу менша швидкості знебарвлення основної форми метиленового голубого; 2) якщо знебарвленню піддається тільки основна форма метиленового голубого, то потрібен час для депротонування MGH^+ , після чого здійснюється знебарвлення барвника.

При опромінюванні світлом великої інтенсивності у видимій області протонувана форма не утвориться. Таким чином, у залежності від типу збудження (одно- чи двоквантового) протікають різні реакції.

Обезбарвлення барвника в обох випадках супроводжується генерацією носіїв струму і появою фото-ЕРС.

На підставі наведених даних можна висунути гіпотезу про механізм фотохімічних перетворень у високозбудженій молекулі метиленового голубого. Насамперед здійснюється її іонізація з переносом електрона на матрицю. Утвориться іон-радикал, здатний перехопити атом водню від макромолекули з утворенням MGH^+ . Конкуруючим процесом може бути дисоціація певного зв'язку високозбудженої молекули барвника.

Розрахунки показують, що атом водню переноситься від макромолекули на центральний атом азоту катіон-радикалу МГ (лише на ньому є достатньої величини вільна валентність). Звичайно, можлива і реакція перехоплення протона на збуджену молекулу МГ без фотопереносу електрона на матрицю, але в малополярних матрицях вільних протонів немає. Отже, описаний механізм протонування молекули МГ під дією УФ світла є єдиним для пояснення експериментальних результатів.

Виникнення фотопровідності і полярність фото-ЕРС показують, що основним носієм струму в досліджуваних шарах є дірки й іони. Очевидно, дірки утворюються внаслідок захоплення збудженою молекулою МГ електронів з матриці. З іншого боку, в матеріалах з дірковою провідністю, до яких відносяться й органічні матеріали, електрони захоплюються на пастки і не є визначальними щодо природи провідності речовини. Поява фото-ЕРС в результаті дифузії дірок можлива тільки при досить великій оптичній густині шару, що визначає градієнт концентрації генерованих носіїв струму по товщині, який спостерігається в досліджених фототермопластичних шарах.

Як правило, у водних розчинах за рахунок електролітичної дисоціації метиленовий голубий барвник представлений катіоном MG^+ та аніоном Cl^- . При переході в полімерну матрицю внаслідок суттєвого пониження полярності оточення

електролітична дисоціація зникає. При цьому атом хлору локалізується поблизу атома сірки поза площиною молекули МГ таким чином, щоб кут між S-Cl- зв'язком і площиною молекули складав близько 70° . Збільшення цього кута приводить до короткохвильового зміщення смуги поглинання, що і відбувається в процесі УФ опромінювання зразка з барвником.

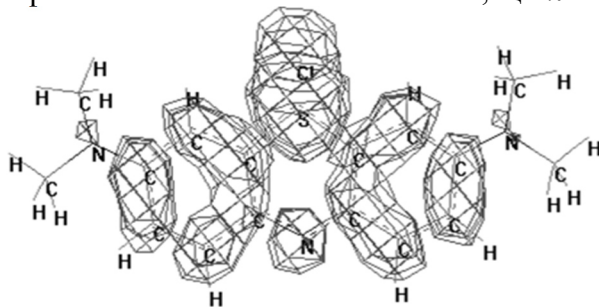
Дослідження молекули МГ·Сl та її іонів з використанням програми MNDO/d показало, що енергія системи в основному стані складає для нейтральної молекули - 4007,25 ккал/моль, для аніона -4063,298 ккал/моль, а для катіона -3833,0778 ккал/моль. Отже, енергія іонізації МГ·Сl складає 174,175 ккал/моль = 7,553 еВ, а енергія спорідненості до електрона 56,045 ккал/моль = 2,43 еВ.

Для того, щоб вирішити питання щодо фотопереносу електрона необхідно поррахувати аналогічні характеристики і для полімерної матриці. Розглянувши ланцюг, який містив всі складові полімерної молекули, знаходимо, що для створення аніона полімеру необхідно витратити 0,185 еВ, тобто, енергія спорідненості від'ємна. Для іонізації полімеру необхідно витратити 9,987 еВ.

Сумарна енергія системи барвник-полімер з переносом електрона від матриці до барвника перевищує енергію основного стану на 7,557 еВ, а для переносу від барвника до матриці - 7,738 еВ. Отже, більш ймовірним є перенос електрона від матриці на молекулу барвника.

Після перенесення електрона з'являється кулонівська взаємодія між катіоном та аніоном. Якщо вважати, що відстань між центрами зарядів дорівнює $0,3 \div 0,5$ нм, то енергія взаємодії складе $2,94 \div 4,9$ еВ (без врахування впливу діелектричного середовища, який на малих відстанях несуттєвий). Отже, дефіцит енергії для переносу електрона від матриці на МГ складе $4,62 \div 2,66$ еВ ($268 \div 466$ нм). Цей дефіцит можна подолати шляхом збудження молекули МГ світлом з енергією, яка перевищує знайдену величину. Реально фотонестабільність МГ виявляється при збудженні світлом з $\lambda < 330$ нм (тобто, в межах знайденого інтервалу).

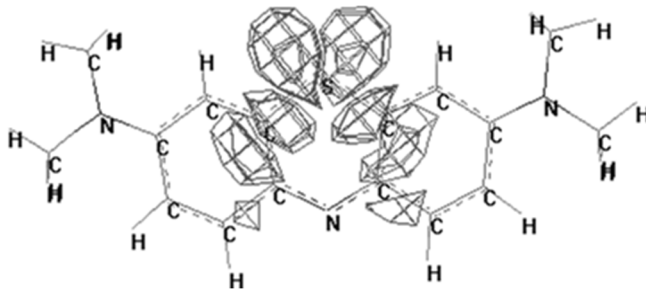
Тепер звернемо увагу на той факт, що фотоперенос електрона від матриці на збуджену молекулу МГ незалежно від типу збудження (в синглетний чи триплетний стан) приведе до утворення одного і того ж аніон-радикалу. Цей аніон-радикал виявить нестабільність, тобто відбудеться розрив S-C- зв'язку, оскільки додатковий електрон локалізується на розпушуючій π^* -МО, причому вклад атома азоту в цю МО малий, а атома сірки - великий. Незважаючи на те, що π^* -МО має симетричну форму



дисоціація молекули відбудеться несиметрично, як розрив одного S-C- зв'язку. Це зумовлено тим, що для розриву двох зв'язків потрібно витратити майже вдвічі більшу енергію. Тому відбувається спонтанне порушення симетрії з дисоціацією одного зв'язку.

Проведений аналіз можливих процесів показує, що в обох випадках збудження молекули МГ (видимим чи УФ світлом) відбудеться дисоціація молекули.

Крім того, існує ймовірність дисоціації молекули при безпосередньому збудженні молекули в стан, який описується σ^* -МО вигляду:



Відповідний квантовий перехід згідно з розрахунками лежить в області 4,6 еВ (267,5 нм, синглет-триплетний перехід), та 4,9 еВ (254,3 нм, синглет-синглетний перехід). Іншого дисоціативного стану, який можна було б досягнути опромінюванням зразка в ближній УФ області спектру, не існує. Тому розрив S-C-зв'язку – єдино можливий шлях дисоціації молекули МГ. Така дисоціація буде протікати з високим квантовим виходом лише при безпосередньому збудженні молекули в дисоціативний стан і у відсутності стеричних утруднень для протікання цієї реакції.

Після дисоціації утворюється продукт, який є хімічно активним бірадикалом, внаслідок чого він приєднує 2 радикали, або розриває С-Н- зв'язок в макромолекулі полімерної матриці з приєднанням утворених фрагментів до продукту дисоціації МГ. Розрахунок показує, що енергетично вигідно приєднання радикалів до атомів азоту та вуглецю. Якби радикал приєднався до атома сірки, а не до атома азоту, то втрата енергії склала б близько 1,5 еВ. Атом сірки залишається зв'язаним з атомом хлору. Такий продукт фотохімічної реакції повинен мати дуже слабку (сила осцилятора $f \sim 0,02$) довгохвильову смугу поглинання в області $\lambda = 450$ нм, внаслідок чого розчин буде дуже слабо забарвлений в жовтий колір.

Наведений механізм фотодисоціації МГ описує експериментальні результати його обезбарвлювання як у випадку одноквантового процесу, так і двоквантового. Тепер необхідно описати механізм утворення MGN^+ , зафіксований при опромінюванні УФ світлом.

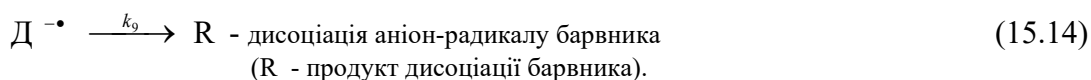
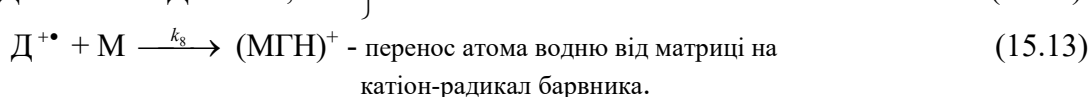
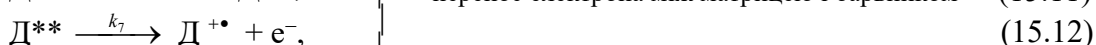
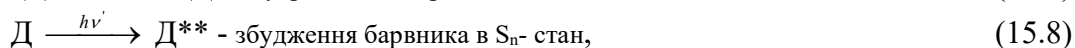
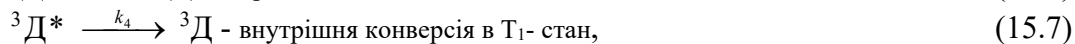
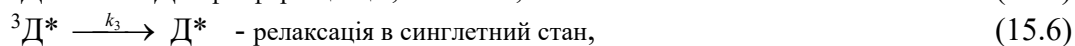
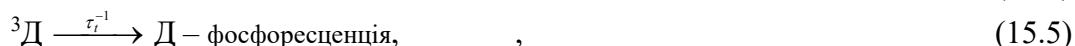
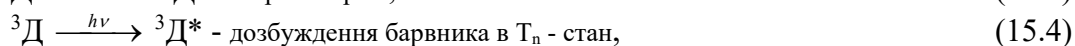
Для утворення MGN^+ необхідно, перш за все, щоб відбувся фотоперенос електрона зі збудженої молекули МГ на молекулу матриці. Лише після цього активний катіон-радикал барвника може перехопити від макромолекули матриці атом водню з утворенням MGN^+ . Той факт, що реакція утворення MGN^+ протікає лише з високозбудженого синглетного стану, можна пояснити наступним чином.

Незалежно від того, з якого рівня (синглетного чи триплетного) відбувається фотоперенос електрона, кінцевий результат – катіон-радикал барвника і електрон на макромолекулі матриці – буде однаковий. Проте, енергетичний рівень синглетного збудженого стану (4,9 еВ) вищий триплетного (4,6 еВ). Отже, енергія активації для переносу електрона з синглетного стану на 0,3 еВ менша, ніж з триплетного стану. Цей факт може повністю пояснити відсутність фотопереносу електрона від молекули барвника на матрицю з триплетного стану.

Таким чином, двоквантове збудження в триплетний стан спричинить реакцію фотопереносу електрона з матриці на МГ, що приведе до його дисоціації по S-C-зв'язку. Одноквантове збудження молекули УФ світлом з $\lambda < 330$ нм дозволяє протіканню двох паралельних процесів: фотопереносу електрона від матриці на МГ і від МГ на матрицю. Для конкретної системи співвідношення ймовірностей таких процесів є величиною постійною, причому константа швидкості переносу електрона від матриці на МГ в 6-7 раз більша константи переносу електрона від МГ на матрицю.

Схему процесів, що протікають при опромінюванні фототермопластичного зразка, можна представити в наступному вигляді:





На користь припущення про справедливість процесу (15.4) свідчать дослідження, які показали, що при опроміюванні метанольного розчину метиленового голубого спалахом рубінового лазера ($E = 0,8$ Дж, тривалість імпульсу 20 нс) у видимій області спектра спостерігається $T_1 \rightarrow T^*$ -поглинання.

Схема (15.1)-(15.14) описується системою диференціальних рівнянь:

$$d[D^*]/dt = \varepsilon_1[D]I_0 - [D^*](1/\tau + k_{isc}) = 0, \quad (15.15)$$

$$d[{}^3D]/dt = k_{isc}[D^*] - [{}^3D](\varepsilon_1 I_0 + 1/\tau_i) = 0, \quad (15.16)$$

$$d[{}^3D^*]/dt = [{}^3D]\varepsilon_1 I_0 - [{}^3D^*](k_3 + k_4 + k_5) = 0, \quad (15.17)$$

$$d[D^{**}]/dt = \varepsilon_2[D]I_0 - [D^{**}](k_i' + k_6 + k_7) = 0, \quad (15.18)$$

$$d[D^{-\bullet}]/dt = k_5[{}^3D^*] + k_6[D^{**}] - k_9[D^{-\bullet}] = 0, \quad (15.19)$$

$$d[D^{+\bullet}]/dt = k_7[D^{**}] - k_8[D^{+\bullet}] = 0, \quad (15.20)$$

$$d[R]/dt = k_9[D^{-\bullet}], \quad (15.21)$$

$$d[M\dot{G}H^+]/dt = k_8[D^{+\bullet}], \quad (15.22)$$

$$-d[D]/dt = k_9[D^{-\bullet}] + k_8[D^{+\bullet}]. \quad (15.23)$$

В системі рівнянь (15.15)-(15.23) є процеси накопичення продуктів (рівняння (15.21), (15.22)) та процес зменшення концентрації МГ (15.23). Це повільні процеси, кінетику яких можна розрахувати, розв'язавши ці рівняння. Всі інші рівняння описують квазістаціонарні процеси⁴⁶ і тому похідні можна прирівняти нулю.

Із системи рівнянь (15.15)-(15.20) знаходимо вирази для $[D^{-\bullet}]$ та $[D^{+\bullet}]$:

$$[D^{-\bullet}] = \left\{ \frac{k_5 k_{isc} \varepsilon_1 \varepsilon_2 I_0^2}{k_9 (\tau_i^{-1} + \varepsilon_1 I_0) (\tau^{-1} + k_{isc}) (k_3 + k_4 + k_5)} + \frac{k_6 \varepsilon_2 I_0}{k_9 (k_i' + k_6 + k_7)} \right\} [D] \quad (15.24)$$

$$[D^{+\bullet}] = \left\{ \frac{k_7 \varepsilon_2 I_0}{k_8 (k_i' + k_6 + k_7)} \right\} [D] \quad (15.25)$$

⁴⁶ Квазістаціонарні процеси – це процеси, в яких досягнення стаціонарності відбувається за час, значно менший часу проведення експерименту. Якщо час спостереження за накопиченням продуктів реакції вимірюється хвилинами чи годинами, то всі процеси, в яких рівноважний стан досягається за малу долю секунди, вважаються квазістаціонарними, тобто, похідну можна прирівняти нулю.

В рівнянні (15.24) враховані обидва варіанти опромінювання зразка: видимим (I_0) і УФ (I'_0) світлом. Якщо ми описуємо одноквантові процеси, будемо вважати $I_0 = 0$. В іншому випадку покладемо $I'_0 = 0$.

З рівнянь (15.22) і (15.23) випливає, що співвідношення швидкостей зменшення концентрацій МГ і накопичення МГН⁺

$$(-d[D]/dt)/(d[MГН^+]/dt) = 1 + k_6/k_7. \quad (15.26)$$

З експерименту відомо, що це співвідношення досягає $6 \div 7$. Отже $k_6/k_7 = 5 \div 6$.

Зміна концентрації МГ при опромінювання у видимій області спектру описується залежністю:

$$-d[D]/dt = \left\{ \frac{k_5 k_{isc} \varepsilon_1 \varepsilon_t I_0^2}{(\tau_t^{-1} + \varepsilon_t I_0)(\tau^{-1} + k_{isc})(k_3 + k_4 + k_5)} \right\} [D]. \quad (15.27)$$

Отже, при $1/\tau_t \gg \varepsilon_t I_0$ будемо мати квадратичну залежність швидкості обезбарвлювання МГ від інтенсивності світла. Зі збільшенням I_0 показник n в залежності швидкості реакції від I_0 ($-d[D]/dt \sim I_0^n$) буде поступово зменшуватись до одиниці.

Невеликого зменшення показника n можна досягти врахуванням того факту, що зі збільшенням інтенсивності світла велика частина молекул МГ буде знаходитись у збудженому стані. Тоді в основному стані залишиться $[D^*] = [D] - [T_1]$. В цьому випадку вираз (15.27) дещо зміниться:

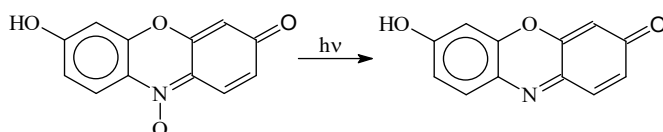
$$-d[D]/dt = \left\{ \frac{k_5 k_{isc} \varepsilon_1 \varepsilon_t I_0^2}{[(\tau_t^{-1} + \varepsilon_t I_0)(\tau^{-1} + k_{isc}) + k_{isc} \varepsilon_1 I_0](k_3 + k_4 + k_5)} \right\} [D]. \quad (15.28)$$

Навіть при $1/\tau_t \gg \varepsilon_t I_0$ величина $k_{isc} \varepsilon_1 I_0$ може виявитись достатньо великою, щоб вплинути на величину показника n . Наприклад, при $k_{isc} \gg \tau^{-1}$, тобто, при низькому квантовому виході флуоресценції барвника, що відповідає даним експерименту для МГ, величина $\varepsilon_t I_0$ може бути близькою до $1/\tau_t$. Легко порахувати, що ефективну величину показника $n = 1,85$, яка відповідає даним експерименту, можна отримати при $\varepsilon_t \tau_t I_0 = 0,075$.

Таким чином, дослідження фотообезбарвлювання барвника МГ дозволило показати, що нестабільність збудженої молекули МГ може визначатися як прямим збудженням в дисоціативний $\pi\sigma^*$ -стан, в якому σ^* -МО локалізована на S-C-зв'язку, так і шляхом фотопереносу електрона з матриці на збуджені молекулу МГ (нестабільністю відновленої молекули МГ).

Для того, щоб довести універсальність факту нестабільності збуджених молекул, наведемо дані і для молекул інших класів. Наприклад, молекула діамантового зеленого (відома в побуті зеленка) при опромінюванні у видимій області спектру виявляє повне стабільність (відсутні процеси двоквантового обезбарвлювання). В той же час УФ опромінювання викликає нестабільність молекули. Тобто, в даному випадку реалізується лише процес фотодисоціації молекули з дисоціативного $\pi\sigma^*$ -стану.

Аналогічні дослідження молекули резазурину (див. нижче) показали, що в цьому випадку протікає реакція:



внаслідок чого резазурин перетворюється в резорурфін. Ця реакція протікає як одноквантовим (УФ), так і двоквантовим (довгохвильова смуга $S_1 \rightarrow S_0$ - поглинання в

матриці полівінілового спирту лежить в області $\lambda = 610$ нм) шляхом. Фотоперенос електрона на молекулу резазурину спричинить збільшення величини заряду, локалізованого на атомі азоту, що спричинить пониження його валентності і відщеплення аніону кисню. В результаті фотохімічного утворення резорурфіну спектр поглинання зміщується на 20 нм в короткохвильовий бік. При цьому суттєво зростає оптична густина у видимій області спектру (при $\lambda < 600$ нм), внаслідок чого колір зразка змінюється від синього до рожевого. Як і у випадку з МГ, двоквантові процеси ефективно протікають при інтенсивності світла $I_0 > 1$ Вт/см². Енергетична структура резазурину буде розглянута нижче.

15.2. Фотоліз карбонільних сполук, азидів та діазосполук.

15.2.1. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ молекул зі зв'язком типу Хе-О.

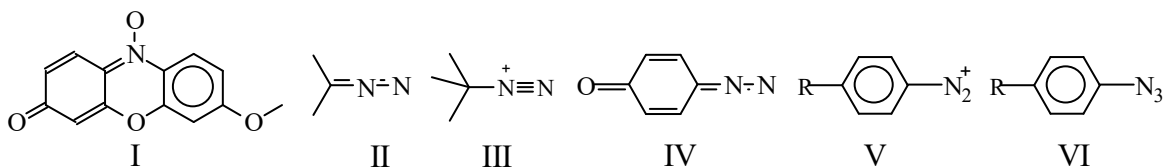
На даний час достатньо розробленою є класифікація хімічних зв'язків в молекулах (валентні, іонні, донорно-акцепторні, водневі). Окремим типом зв'язку є хімічний зв'язок між атомом з повністю зайнятими атомними орбіталями (АО) та атомом кисню, оскільки вимагає попереднього збудження атома кисню зі стану з електронною конфігурацією $(2p_z)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$ в стан з електронною конфігурацією $(2p_z)^2(2p_x)^2(2p_y)^0$, щоб повністю звільнити одну АО. Результатом такого зв'язку є утворення молекул типу ClO_n^- чи IO_n^- ($n=1-4$) і, як наслідок, молекули XeO_n . Відомо, що молекули типу ClO_n^- чи IO_n^- в розчинах виступають як акцептори електронів, незважаючи на наявність міжелектронного відштовхування. Зрозуміло, що нейтральна молекула XeO_n буде значно сильнішим окислювачем, що призводить до вибуху цієї речовини при контакті навіть зі слабкими донорами (наприклад, з папером).

В даному розділі розширені можливості утворення молекул за рахунок вказаного типу зв'язку. При цьому замість атомів Хе і О візьмемо молекули, які характеризувалися б тими ж властивостями, що і вказані атоми, а саме, одна з молекул повинна мати повністю зайняту молекулярну орбіталь (МО) (включаючи n-МО), а інша – перебувати в триплетному стані.

До першого типу молекул належать: молекулярний азот (N_2), молекули (в тому числі циклічні) з гетероатомом, на якому локалізована n-МО (R_1-O-R_2 , R_1-S-R_2 , $R_1-N=R_2$, R_1-NH-R_2 , R_1-CO-R_2 тощо, де R_1 , R_2 – довільні фрагменти молекули) та ін.

Другий же представлений молекулярними структурами типу карбенів ($R_1R_2C^*$), нітренив (RN^*), арильних катіонів ($R-\text{C}_6\text{H}_5^+$) тощо. Крім того, в ролі одного із вказаних фрагментів може виступати аніон галогену чи атом кисню.

В роботі проведені експериментальні та теоретичні дослідження молекул вказаних типів, а саме: резазурину (I) як представника молекул з гетероатомом, діазометану (II), катіона метилдіазонію (III), діазохінону (IV), солей діазонію (V), азидів (VI):



Експериментальні дослідження стосувались спектроскопічних та фотохімічних властивостей вказаних сполук, а теоретичні – квантово-хімічних розрахунків (методи

MNDO та AM1) збуджених станів молекул. Для порівняння проведено розрахунки молекул ClO_n^- , IO_n^- , які могли б допомогти зрозуміти властивості молекули XeO_n .

Експериментальні дослідження розчинів молекул проведені з використанням спектрофотометра Spexord M-40 та ртутної лампи ДРШ-1000 (виділялась одна лінія випромінювання ртуті за допомогою світлофільтрів).

Результати досліджень.

Молекули ClO_n^- та XeO_n . Результати розрахунків енергетичної діаграми ClO^- наведені на рис. 15.3, з якого видно, як утворюється хімічний зв'язок між атомами. В даній молекулі всі π -МО заселені електронами. Нижньому синглетному стану S_1 відповідає перенос одного електрона з π^* -МО на σ^* -МО, причому остання утворюється внаслідок взаємодії p_z -АО взаємодіючих атомів. Квантовий перехід $S_0 \rightarrow S_1$ чи $S_0 \rightarrow T_1$ не спричинює дисоціацію молекули. Дисоціація можлива лише при $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - збудженні (енергетичні поверхні $S(\sigma\sigma^*)$ та $T(\sigma\sigma^*)$ - станів чисто дисоціативні).

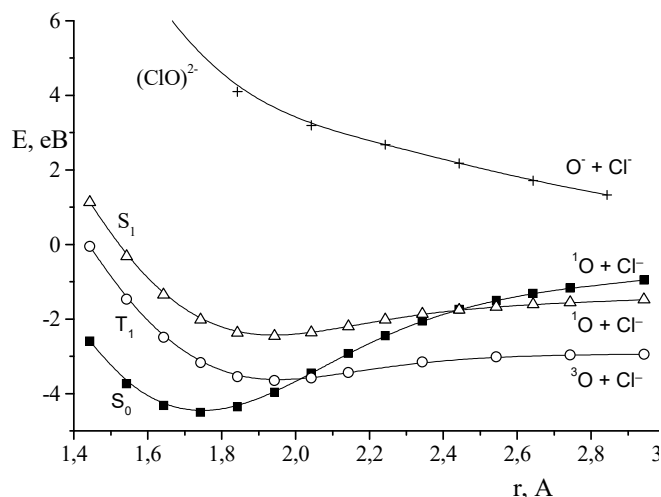


Рис. 15.3. Енергетична діаграма ClO^- .

Оскільки молекули $HalO_n^-$ (Hal = атом галогену) виступають в розчинах в ролі акцепторів електронів, розглянемо і енергетичну поверхню $HalO_n^{2-}$. Розрахунки показують, що вона чисто дисоціативна, тобто, перенос електрона на $HalO_n^-$ приводить до відщеплення аніона кисню ($ClO_n^- + e^- \rightarrow Cl^- + O^-$). У вакуумі процес переносу електрона неможливий, оскільки така реакція проходить з підвищенням енергії системи внаслідок міжелектронного відштовхування. Проте, у водних розчинах буде виграти енергія за рахунок взаємодії $HalO_n^{2-}$ з молекулами розчинника (поляризації розчинника).

Усунення ефекту значного міжелектронного відштовхування при переході до XeO_n приводить до суттєвого підвищення окислювальних властивостей останньої. Як результат, XeO_n в будь-якому агрегатному стані вибухає в присутності навіть такого слабких донорів електрона.

У зв'язку з такою відмінністю властивостей $HalO_n^-$ та XeO_n в подальшому будемо порівнювати властивості двох подібних структур, які відрізнялися б зарядом в основному стані, та однієї і тієї ж структури в основному та відновленому (плюс один електрон) станах.

Резазурин. Представником молекул, в яких для утворення зв'язку з атомом кисню використовується n -МО, виберемо резазурин, молекула якого утворюється після

приєднання атома кисню до резорурфіну. Експериментальні дослідження рідких і твердих розчинів резазурину показують, що вони дають інтенсивну флуоресценцію, а спектри поглинання в ацетоні чи полімерному шарі характеризуються досить вузькою інтенсивною смугою в області $\lambda=650$ нм (зі збільшенням полярності розчинника смуга поглинання зміщується в короткохвильовий бік, до 580 нм у водних розчинах) і незначним поглинанням в області 350-520 нм, що спричинює синє забарвлення розчину (рис. 15.4).

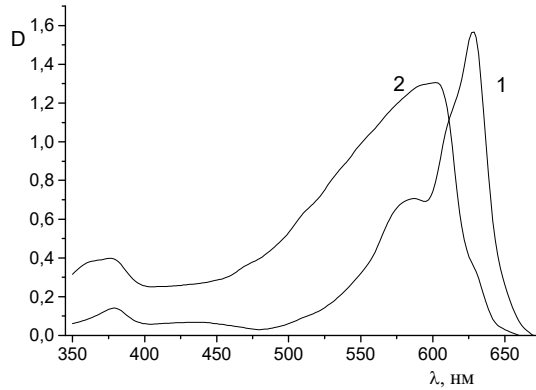


Рис. 15. 4. Спектри поглинання резазурину (1) та резорурфіну (2) в ацетоні.

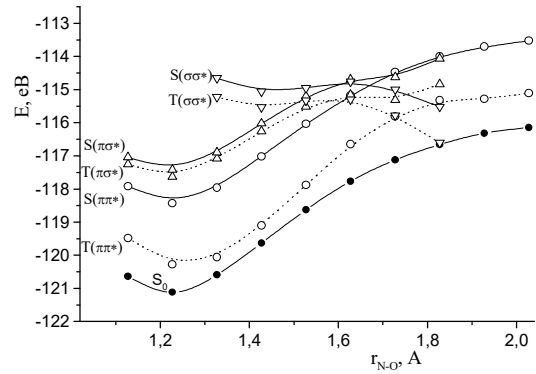


Рис. 15.5. Енергетична структура резазурину в залежності від довжини N-O зв'язку.

Двоквантове збудження молекули світлом в області 650 нм або одноквантове в області $\lambda \leq 315$ нм приводить до дисоціації зв'язку N-O з утворенням резорурфіну. Ця сполука має довгохвильову смугу поглинання в області 580 нм (рис. 15.4) і досить великий фон в синьо-голубій області, внаслідок чого розчини мають рожевий колір. Таким чином, фотоліз резазурину змінює колір опромінених ділянок від синього до рожевого. Флуоресценція резорурфіну значно слабкіша, ніж резазурину.

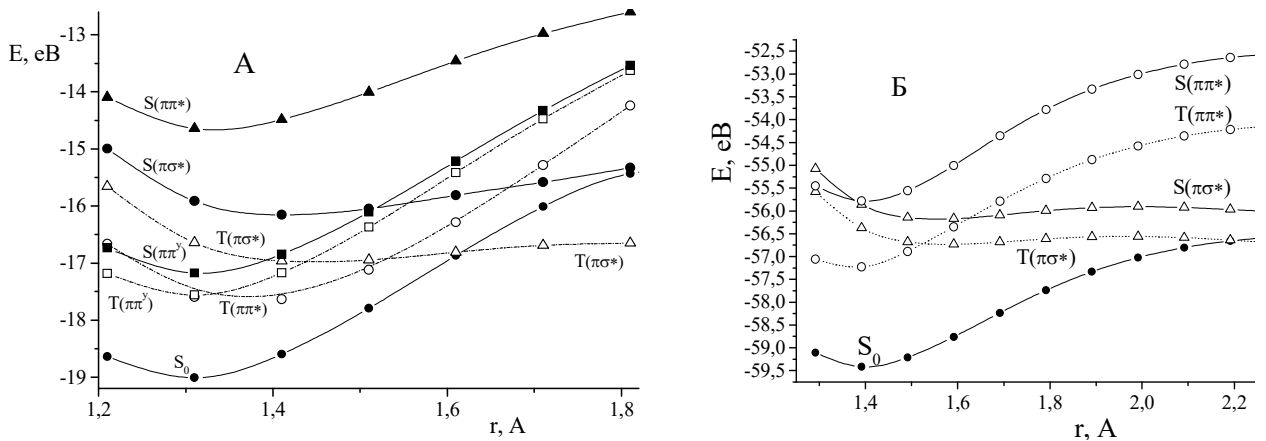


Рис. 15.6. Енергетичні діаграми H_2CN_2 (А) та $H_3CN_2^+$ (Б).

Розрахунок енергетичної структури резазурину показав, що довгохвильова смуга поглинання відповідає збудженню молекули в $S_1(\pi\pi^*)$ - стан. Електронна система в збуджених синглетних і триплетних $\pi\pi^*$ - та $\pi\sigma^*$ - станах (σ^* - МО локалізована на N-O зв'язку) має глибокі енергетичні ями. І лише стани $T(\sigma\sigma^*)$ та $S(\sigma\sigma^*)$ мають дисоціативну енергетичну поверхню. Проте, для збудження молекули в ці стани потрібна енергія квантів, що значно перевищує необхідну для збудження в $\pi\pi^*$ - чи $\pi\sigma^*$ -

стані (рис. 15.5). Це і спричинило той факт, що фотодисоціація резазурину можлива лише при збудженні в області $\lambda \leq 315$ нм.

Тут варто відзначити, що $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - збудження будь-якої молекули приведе до її дисоціації з розривом зв'язку, на якому локалізовані σ - та σ^* - МО. Проте, енергії такого збудження, як правило, вищі тих, що спостерігаються для резазурину.

В той же час виявилось, що фотоперенос електрона на молекулу резазурину спричинює суттєве пониження енергії N-O- зв'язку до 8 ккал/моль = 0,35 еВ. При такій енергії зв'язку аніон (дублетний стан) виявляється нестабільним при кімнатній температурі і відбувається дисоціація з квартетного стану (два спіни локалізуються на атомі кисню і один – на резорурфіні).

Молекула діазометану та катіон метилдіазонію. Найпростішою видається молекула діазометану (II) та її протонована форма (III). Розрахунки енергетичних поверхонь цієї молекули при варіації довжини C-N-зв'язку показують, що така молекула має смугу поглинання в УФ області спектру, які відносяться до $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантового переходу, а також слабкі смуги поглинання на межі видимої та УФ області спектру, яким відповідають $\pi \rightarrow \sigma^*$ - та $\pi \rightarrow \pi^y$ - квантові переходи (рис. 15.6). Згадана σ^* -МО локалізована на C-N-зв'язку, а π^y - МО на діазогрупі. З енергетичної діаграми видно, що дисоціація молекули можлива з гарячого $S(\pi\sigma^*)$ - стану (збудження молекули в момент малої довжини C-N-зв'язку), так і з $T(\pi\sigma^*)$ - стану. Останній скоріше за все утвориться внаслідок переносу енергії з $S(\pi\pi^y)$ на $T(\pi\sigma^*)$ - стан (предисоціація) і спричинить дисоціацію молекули навіть з термалізованого стану (незначна глибина потенціальної ями) з утворенням карбену в триплетному стані та молекули N_2 .

Розрахунок показав, що захоплення молекулою одного електрона майже не змінює величини енергії молекули в основному стані (енергія спорідненості близька до нуля). Отже, відновлення молекули II не приведе до її дисоціації.

Протонування діазометану з утворенням метилдіазонію (III) суттєво змінює структуру енергетичних поверхонь основного та збудженого станів. Така молекула легко дисоціює з $S(\pi\sigma^*)$ - та $T(\pi\sigma^*)$ - станів, які утворюються шляхом предисоціації з $S(\pi\pi^y)$ - стану. Проте, цей процес вимагає більшої енергії квантів збудження, ніж у випадку молекули II.

Виявилось, що метилдіазоній має велику енергію спорідненості до електрона (більше 7 еВ), причому ця енергія збільшується зі збільшенням довжини C-N- зв'язку. Наслідком цього є зменшення енергії C-N- зв'язку від 2,15 еВ для метилдіазонію до 0,53 еВ для його відновленої форми. Такий ефект буде достатнім для дисоціації відновленої молекули при кімнатній температурі, тобто, можлива сенсibiliзація дисоціації метилдіазонію шляхом фотопереносу електрона.

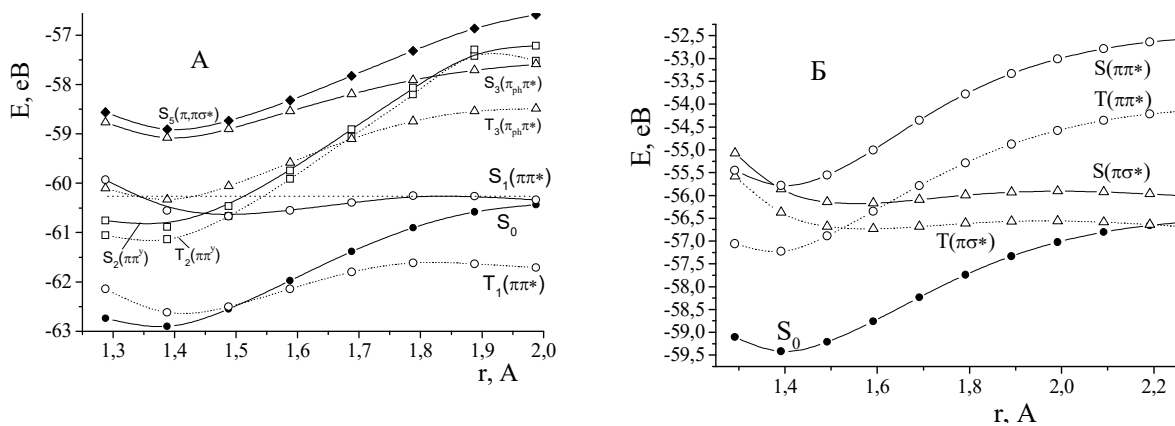


Рис. 15.7. Енергетична діаграма діазохінону (А) ($\Delta E[S_1(\pi\pi^*)]=0,166$ еВ) та п-гідроксифенілдіазонію (Б) ($\Delta E[T(\pi\sigma^*)]=0,166$ еВ).

Діазохінон і катіон діазонію. Тепер розглянемо структури IV і V. Результати розрахунку показали, що дисоціація діазохінону можлива лише з $S(\pi\pi^*)$ -стану, якій є S_1 -станом молекули (рис. 15.7). Величина енергетичного бар'єру для процесу дисоціації з цього стану складає лише 0,17 еВ, що забезпечить високу ефективність дисоціації молекули. Всі інші стани виявились неактивними щодо процесу дисоціації, внаслідок чого продукт фотолізу буде знаходитись в збудженому синглетному стані. Молекула IV має велику енергію спорідненості до електрона (близько 3 еВ), величина якої майже не залежить від довжини C-N- зв'язку, оскільки σ^* -МО при цьому не задіяна а отже у енергія C-N- зв'язку майже не зміниться. Це є основною причиною того, що після захоплення електрона молекула не зможе дисоціювати.

Протонування молекули IV з утворенням катіона V кардинально змінює властивості молекули. Тепер дисоціативними будуть $S(\pi\sigma^*)$ - та $T(\pi\sigma^*)$ - стани, в які перейде катіон внаслідок предисоціації з $S(\pi\pi^*)$ - стану. Скоріше за все основним продуктом дисоціації буде гідроксифенільний катіон в збудженому синглетному стані, після чого відбудеться його релаксація в основний триплетний стан. Енергетичний бар'єр для дисоціації з $S(\pi\sigma^*)$ - стану не перевищує 0,2 еВ, а з $T(\pi\sigma^*)$ - стану – 0,17 еВ.

Очікуваним був результат із захопленням електрона катіоном V. Виявилось, що енергія спорідненості катіона V до електрона в рівноважній геометричній конфігурації складає 5,9 еВ і зростає до 8,25 еВ при видовженні C-N- зв'язку до 0,2 нм. Енергетична поверхня відновленого катіона V не має бар'єра при видовженні C-N-зв'язку. Отже, фотоперенос електрона на катіон V спричинить його дисоціацію на арильний радикал та молекулу азоту.

Заміна замісника в катіоні V не змінює механізмів дисоціації – з дисоціативного синглетного та триплетного $\pi\sigma^*$ - станів, в які перейде катіон внаслідок предисоціації з $S(\pi\pi^*)$ - стану.

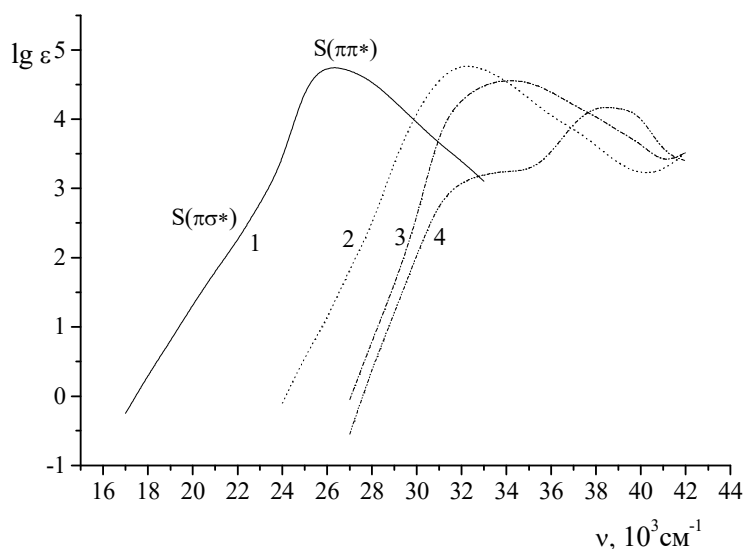


Рис. 15.8. Спектри поглинання водних розчинів пара-заміщених солей фенілдіазонію. Замісники: 1 – $N(C_2H_5)_2$, 2 – OCH_3 , 3 – Br, 4 – H.

Експериментальні дослідження і теоретичні розрахунки показують, що енергія збудження в $S(\pi\pi^*)$ - стан закономірно зростає зі збільшенням електроноакцепторних властивостей замісника (від NH_2 до NO_2). Як $\pi \rightarrow \pi^*$ - так і $\pi \rightarrow \sigma^*$ - квантові переходи

можна спостерігати експериментально (рис. 15.8), оскільки слабкі $\pi \rightarrow \sigma^*$ - квантові переходи (їх видно лише як довгохвильовий злам на смузі поглинання при кімнатній температурі і як смугу в заморожених розчинах) знаходяться в області менших енергій, ніж довгохвильовий $\pi \rightarrow \pi^*$ - квантовий перехід. Як видно з рис. 15.8, коефіцієнт екстинкції для $\pi \rightarrow \sigma^*$ - квантового переходу на кілька порядків менший, ніж для $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу. Оскільки $\pi\sigma^*$ - стан дисоціативний, пряме збудження в слабку смугу викликає дисоціацію катіона діазонію з тим же квантовим виходом, що і при збудженні в $S(\pi\pi^*)$ - стан. Отже, енергетична структура катіона діазонію забезпечує релаксацію збудження катіона повністю через $\pi\sigma^*$ - стан.

В усіх випадках є невеликий енергетичний бар'єр для дисоціації катіона з $S(\pi\sigma^*)$ - стану. В жорстких розчинниках, зокрема в заморожених, може загальмуватись процес дисоціації внаслідок стеричних утруднень. Це приведе до $S(\pi\sigma^*) \rightarrow T(\pi\sigma^*)$ - конверсії і дисоціації катіонів з $T(\pi\sigma^*)$ - стану. Перевіркою встановлено, що навіть в заморожених до 4,2 К розчинах процес фотодисоціації має високу ефективність.

Незалежно від природи замісника в катіоні V він має велику енергію спорідненості до електрона (від 4,5 еВ для аміно- до 6,5 еВ для нітро-заміщеного ФД). Захоплення ним електрона при кімнатній температурі приведе до дисоціації на молекулу азоту та арильний радикал. Отже, в усіх випадках з діазокатіонами можлива сенсibilізація їх фотолізу барвниками. Оскільки енергія спорідненості КД до електрона залежить від природи замісника, основна маса барвників зможе виступити сенсibilізатором фотолізу КД лише з певним набором замісників, які забезпечать вигрaш енергії при переносі електрона зі збудженої молекули барвника на КД. Наприклад, експериментальні дослідження показують, що ксантенові барвники ефективно сенсibilізують КД з замісниками від OCH_3 до NO_2 , в той час як у випадку з $p\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -ФД квантовий вихід фотопереносу електрона падає на 2 порядки.

Азиди. Наступну групу зі зв'язком між молекулярними фрагментами типу Хе-О складають азиди (VI). Ці молекули складаються з лінійної групи N_3 та фрагменту R. В ролі останнього можуть виступати атом водню чи лужного елемента, будь-який багатоатомний фрагмент (радикал). Найпоширеніше застосування мають заміщені фенілазиди (ФА).

Азиди, як і солі діазонію, мають одну спільну рису з XeO_n - здатність вибухати. Вище ми бачили, що перенос електрона на XeO_n і КД спричинює дисоціацію молекули, що може бути основою процесу вибуху. Подивимось тепер на аналогічні процеси в азидах. Дослідження модельних систем HN_3 та LiN_3 показало, що в обох випадках енергія спорідненості молекули до електрона мала (від 0 до 0,5 еВ для HN_3 і від 0 до 0,3 еВ для LiN_3 в залежності від довжини дисоціуючого зв'язку). Розрахунок енергетичної діаграми збуджених станів цих молекул показав, що молекула HN_3 зможе дисоціювати з триплетного $T(\pi, \pi^y + \sigma^*)$ - стану при довільній температурі або з гарячого $S(\pi, \pi^y + \sigma^*)$ - стану. Для обох цих станів активною є МО, яка за своєю природою є гібридною між π^y -МО та σ^* -МО. Аналогічний розрахунок LiN_3 показує, що він зможе дисоціювати з гарячого $T(\pi, \sigma^*)$ - стану, оскільки величина енергетичного бар'єру досягає 1 еВ. Єдине, що може допомогти процесу дисоціації LiN_3 , це вплив полярного розчинника. Як бачимо, Перенос електрона чи фотодисоціація окремо від інших чинників не здатні пояснити властивості LiN_3 як вибухівки.

Результати розрахунку енергетичної діаграми фенілазиду подібні до отриманих для HN_3 . В цьому випадку ефективність фотодисоціації буде високою як з $S(\pi, \sigma^*)$ так і $T(\pi, \sigma^*)$ - стану. Енергетичний бар'єр в $T(\pi, \sigma^*)$ - стані складає лише 0,06 еВ, що дає змогу протікати реакції фотодисоціації практично при будь-якій температурі. Експериментальні дослідження фенілазиду в заморожених (4,2 К) спиртових розчинах

чи в полімерних шарах показали, що фотодисоціація справді має місце. При цьому виявилось, що молекулярний азот кристалізується в певних ділянках розчинника (полімерного шару). При нагріванні зразка азот переходить в газову фазу і створює в полімерній матриці пухирці (везикули) внаслідок високого тиску газу. Отже, теоретичні розрахунки енергетичної структури і механізмів фотодисоціації азидів повністю підтверджені експериментально.

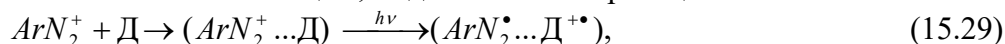
Перенос електрона на молекулу фенілазиду приводить до збільшення енергії електронної системи на 1 еВ при рівноважній геометрії молекули. Енергетична поверхня фенілазиду з надлишковим електроном відповідає дисоціативній поверхні. Отже, при реалізації переносу електрона на фенілазид відбудеться його дисоціація. Проте, сенсibilізація цього процесу барвниками неможлива, що впливає як з даних розрахунку, так і з наших експериментів. Скоріше за все, перенос електрона можливий з матриці чи барвника лише при високоенергетичному збудженні.

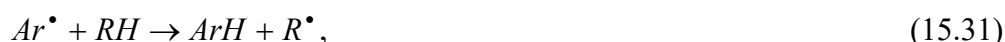
Таким чином, в роботі проведені теоретичні та експериментальні дослідження молекул зі зв'язком типу Хе-О між фрагментами. Ці дослідження дозволили встановити механізми фотодисоціації вказаних сполук та вивчити їхні акцепторні властивості, спроможні забезпечувати можливість сенсibilізації фотолізу вказаних сполук барвниками. Порівняння властивостей досліджуваних сполук з їхніми прообразами (ClO_n^- , IO_n^- та XeO_n) дозволило зрозуміти суттєву відмінність властивостей діазоксіонів та солей діазонію, які відрізняються лише наявністю позитивного заряду на катіоні діазонію. Аналіз результатів дослідження дозволив показати, що:

- існують цілі класи молекул (солі діазонію, азиди), здатних до фотодисоціації при збудженні в довгохвильову смугу поглинання за рахунок предисоціації в $\pi\sigma^*$ - стан, причому σ^* - МО локалізована на дисоціуючому зв'язку; ці молекули не дають флуоресценції чи фосфоресценції внаслідок ефективної релаксації збудження через $\pi\sigma^*$ - стан;
- перенос електрона на солі фенілдіазонію та фенілазиди забезпечує необхідні умови для дисоціації молекули, проте, це забезпечує можливість сенсibilізації до видимої області спектру барвниками лише солей діазонію; сенсibilізація фотолізу азиду можлива лише до високоенергетичного випромінювання;
- молекули зі зв'язком, який створюється внаслідок взаємодії n- МО одного фрагмента та атома кисню, мають дисоціативну енергетичну поверхню, яка відповідає $\sigma\sigma^*$ - стану; збудження в цей стан досягається двоквантовим (при збудженні в довгохвильову смугу поглинання) чи одноквантовим шляхом з використанням квантів світла, енергія яких суттєво перевищує енергію $\pi \rightarrow \pi^*$ - збудження;
- дисоціація молекули зі збудженого стану чи внаслідок захоплення додаткового електрона не здатна повністю пояснити фізику вибуху речовини XeO_n та молекул зі зв'язком типу Хе-О.

15.2.2. Сенсibilізація фотодисоціації катіона діазонію.

В останні три десятиліття з'явилося кілька десятків наукових праць, присвячених вивченню сенсibilізації фотолізу солей діазонію (СД), в яких були закладені основи світлочутливості сенсibilізованих діазотипних матеріалів. В цих роботах було показано, що сенсibilізація фотолізу СД здійснюється за рахунок переносу електрона від сенсibilізатора до катіона діазонію (КД), об'єднаних електростатичними силами в асоціат, згідно зі схемою реакцій:





де Ar - арильний фрагмент КД, Д - донор електрона (сенсibilізатор), RH – розчинник.

Наявність асоціації КД з молекулою сенсibilізатора підтверджується спостереженням смуг поглинання з переносом заряду, залежністю ефективності сенсibilізації від діелектричної сталої розчинника, а також залежністю оптичної густини в спектрі поглинання барвника від концентрації СД. Ці результати дозволили знайти величини енергій спорідненості КД до електрона при різних замісниках в фенільному фрагменті КД. Виявилось, що величина енергії спорідненості КД до електрона закономірно збільшується зі збільшенням σ^+ - константи Гамета⁴⁷ (від 4,5 еВ для пара-N(CH₃)₂- до 6,5 еВ для пара-NO₂-фенілдіазонію). Зрозуміло, що для існування фотопереносу електрона від молекули сенсibilізатора на КД необхідно, щоб потенціал іонізації збудженої молекули ($I_G^* = I_G - h\nu$) був меншим за енергію спорідненості КД до електрона (E_A), в той час як потенціал I_G повинен бути більшим E_A , щоб в темнових умовах перенос електрона не відбувався. Такі співвідношення обмежують вибір сенсibilізатора.

Дослідження показали, що ефективними сенсibilізаторами фотолізу СД (вивчали пара-заміщені борфториду фенілдіазонію - ФД) можуть виступати барвники, зокрема, ксантенові, тіазинові, оксазинові, поліметинові тощо. В той же час ароматичні сполуки (поліацети) виявились нездатними забезпечити сенсibilізацію СД.

Оскільки енергія спорідненості КД до електрона залежить від природи замісника, то, як показали дослідження (табл.1), ефективність сенсibilізації закономірно зростає зі збільшенням σ^+ - константи (константи Гамета) замісника.

Як правило, оптична густина в області поглинання барвника падає в процесі сенсibilізованого фотолізу СД у відповідності до реакції (15.29). Такий ефект спостерігається не тільки у водних розчинах, а і в етанолі чи ацетоні. І лише в формаїді (H₂NCHO) пониження концентрації барвника відсутнє внаслідок утворення активного радикалу розчинника (R[•] = H₂NC[•]O). Більше того, активність цього радикалу виявилась достатньою для відновлення всіх КД, крім п-(C₂H₅)₂N-ФД, що дозволило реалізувати ланцюгову реакцію дисоціації цих КД:



В інших розчинниках активність радикалу R[•] виявилась низькою.

Таблиця 1. Квантові виходи сенсibilізації фотодисоціації водних розчинів (рН=6,0) солей діазонію.

СД	п-(C ₂ H ₅) ₂ N-ФД	п-CH ₃ O-ФД	п-Br-ФД
Барвник			
Флуоресцеїн	3,2·10 ⁻³	0,25	0,34
Еозин	1,6·10 ⁻²	1,18	1,37
Бенгальський рожевий	4,6·10 ⁻²	0,29	0,27

Виходячи з наведених даних, можна було чекати, що ефект сенсibilізації буде існувати як в рідкому, так і твердому розчиннику, і не повинен залежати від температури. Проте, з проведених досліджень УФ спектрів поглинання та спектрів ЕПР опромінених розчинів виявилось, що в заморожених розчинах (вода, етанол, ацетон,

⁴⁷ Електронодонорні та електроноакцепторні властивості замісників в катіонах характеризуються емпіричним параметром - σ^+ - константою (в молекулах - σ - константою), введеною Гаметом (Л.Гаммет. Основы физической органической химии. М.: Мир. 1972. 534 с.).

формамід, діметилформамід) фотоперенос електрона від молекули сенсibilізатора до КД відсутній.

З іншого боку, дослідження сенсibilізованого фотолізу СД в полімерних шарах показали, що при кімнатній температурі в твердому полімерному розчині реакція фотопереносу електрона відсутня і відсутній ефект сенсibilізації СД (рис. 15.9). З рис. 15.9 випливає, що введення пластифікатора (поліетиленгліколю - ПЕГ) в полімерний шар забезпечує протікання реакцій сенсibilізованого фотолізу СД, причому швидкість реакції (швидкість зміни пропускання Т розчину в області смуги поглинання СД (313 нм) – dT/dt при малих часах пропорціональна швидкості сенсibilізованого фотолізу СД – $d[СД]/dt$) зростає зі збільшенням вмісту пластифікатора в шарі. Залежність швидкості сенсibilізованого фотолізу СД від природи полімерної матриці пояснюється тим, що ПЕГ по-різному пластифікує їх. Найкраще пластифікація виявилась у випадку полівінілацетату (ПВА) та полівінілпіролідону (ПВП), гірше для кополімеру метилметакрилату з метакриловою кислотою (СММ) та полівінілетилаллю (ПВЕ). Практично у всіх випадках пластифікований полімер нагадує гель. Таким чином, ефективність сенсibilізованого фотолізу СД збільшується при зменшенні жорсткості полімерного розчинника.

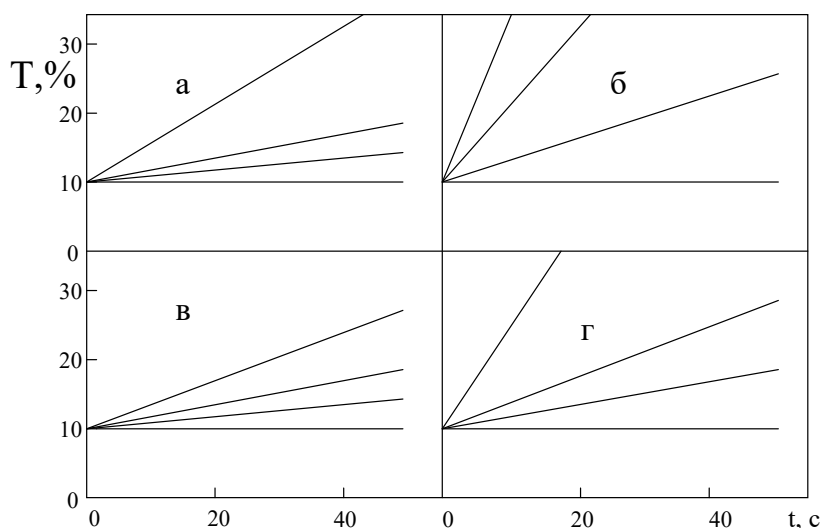


Рис. 15.9. Кінетика сенсibilізованого еозинном фотолізу $H_3CO-Ph-N_2^+$ при різних концентраціях пластифікатора (ПЕГ): 0%, 10%, 30%, 42% в різних полімерних матрицях: а) – СММ, б) – ПВА, в) – ПВЕ, г) – ПВП.

Для з'ясування такого впливу полімерного розчинника на швидкість сенсibilізованого фотолізу СД в роботі проведені квантово-хімічні розрахунки (з використанням методів MNDO та AM1) енергетичної поверхні електронної системи КД та його відновленої форми (ArN_2^*) в залежності від довжини дисоціюючого зв'язку r_{C-N} . Розрахунки проведені для оптимізованої геометрії КД, після чого вводився надлишковий електрон і задавалась довжина дисоціюючого C-N-зв'язку. Результати таких розрахунків наведені на рис. 15.10. Ці розрахунки показали, що при переносі електрона на КД його геометрія виявляється нерівноважною: лінійна структура групи C-N-N повинна замінитись на зігнуту, причому величина кута $\angle CNN$ залежить як від природи замісника в пара-положенні ФД, так і від довжини C-N-зв'язку (див. вставки на рис. 15.10).

Оскільки при переносі електрона на КД утворюється радикал з лінійною структурою групи C-N-N, можливе протікання реакції розриву C-N-зв'язку безпосередньо з такого стану (ArN_2^*)*, а також реакції термалізації до рівноважної

геометрії ArN_2^{\bullet} . Можливість дисоціації радикала з нетермалізованого (гарячого) стану впливає з того, що потенціальний бар'єр для видовження C-N-зв'язку у всіх випадках невисокий, а ймовірність утворення стану з енергією, вищою бар'єру, велика, оскільки в багатьох миттєвих випадках $E_A > I_G^*$.

Наявність інших молекул поблизу радикалу (ArN_2^{\bullet})* при існуванні взаємодії між ними приведе до термалізації в стан ArN_2^{\bullet} . Останнє означає, що геометрія радикалу зміниться до рівноважної, а надлишок енергії перейде в теплову енергію системи молекул. Ймовірність термалізації повинна зростати з появою стеричних ускладнень, викликаних жорсткістю полімерної матриці. А це, в свою чергу, стане на заваді видовження C-N-зв'язку і дисоціації ArN_2^{\bullet} .

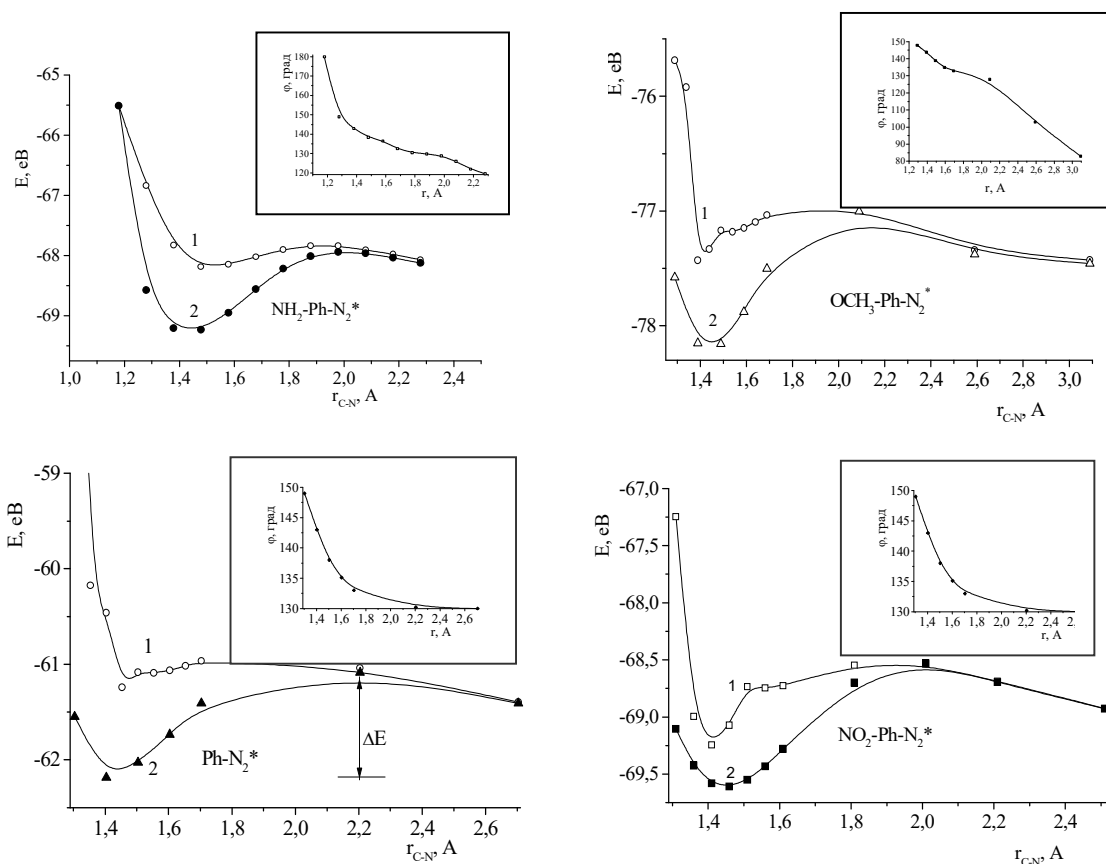
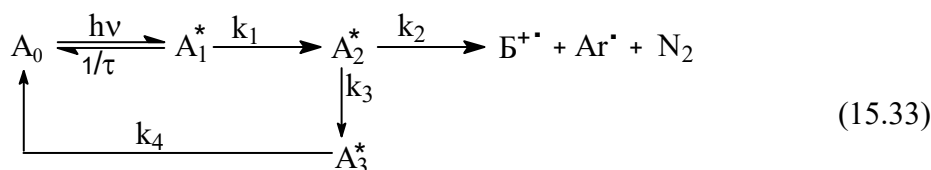


Рис. 15. 10. Криві потенціальних поверхонь для відновлених катіонів n-заміщених фенілдіазонію з лінійною (1) та оптимізованою (2) геометрією. На вставках - залежність величини $\angle\text{C-N-N}$ від довжини C-N-зв'язку в оптимізованій геометрії радикалу.

Як видно з рис. 15.10, величина бар'єра, який існує на перешкоді дисоціації ArN_2^{\bullet} , близька до 1 еВ, що є достатньою величиною для повного гальмування дисоціації при кімнатній температурі. В такому разі слід чекати повернення електрона на окислену молекулу барвника.

Отже, повна схема процесів сенсбілізованого фотолізу СД буде мати вигляд:



де $A_0 = (B \dots ArN_2^+)$ – асоціат в основному стані,
 $A_1^* = (B^* \dots ArN_2^+)$ – асоціат зі збудженою молекулою барвника,
 $A_2^* = (B^+ \dots (ArN_2^{\bullet})^*)$ – асоціат після утворення ArN_2^{\bullet} в гарячому стані,
 $A_3^* = (B^+ \dots ArN_2^{\bullet})$ – асоціат після термалізації ArN_2^{\bullet} .

В цьому випадку кінетика сенсibilізованого фотолізу СД матиме вигляд:

$$\frac{d[Ar^{\bullet}]}{dt} = -\frac{d[A_0]}{dt} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau} \varepsilon[A_0] I_0 = \varphi_1 \varphi_2 \varepsilon[A_0] I_0, \quad (15.34)$$

де $\varphi_1 = \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau}$ – квантовий вихід фотопереносу електрона від B^* на КД в асоціаті,

$\varphi_2 = \frac{k_2}{k_2 + k_3}$ – квантовий вихід дисоціації $(ArN_2^{\bullet})^*$ в асоціаті.

Для одного і того ж КД в певному розчиннику величина φ_2 буде незалежною від природи сенсibilізатора. Отже, відмінність квантового виходу сенсibilізованого фотолізу СД при використанні різних барвників зумовлена лише величиною φ_1 , яка залежить від співвідношення I_G^* та E_A . Саме цим і зумовлена мала величина квантового виходу сенсibilізованого фотолізу п- $(C_2H_5)_2N$ -ФД барвниками і, зокрема, флуоресцеїном (табл.1).

В схемі процесів (15.33) кількість окислених (обезбарвлених) молекул барвника та зруйнованих КД однакова, що спричинює необхідність вводити ці компоненти в однакових концентраціях. Цей факт обмежує використання сенсibilізованих діазоматеріалів лише записом контрастного зображення, оскільки напівтонове зображення буде мати великий фон поглинання барвника. Позбутися фону можна лише шляхом суттєвого зменшення концентрації барвника і використання розчинників (пластифікаторів), здатних відновлювати окислені молекули барвника та вести радикально-ланцюговий процес.

Таким чином, проведені в даній роботі експериментальні та теоретичні дослідження сенсibilізованого фотолізу СД дозволили встановити, що:

- 1) реакція фотопереносу електрона від збудженої молекули барвника на КД забезпечує протікання сенсibilізованого фотолізу СД в рідких розчинах і не забезпечує в полімерних шарах;
- 2) пластифікація полімерного шару спричинює виникнення реакції сенсibilізованого фотолізу СД, причому швидкість реакції зростає при підвищенні вмісту пластифікатора;
- 3) квантово-хімічні розрахунки відновленого КД показали, що фотоперенос електрона приводить до утворення ArN_2^{\bullet} в гарячому стані; термалізованому стану ArN_2^{\bullet} відповідає геометрія зі зламаною C-N-N-групою;
- 4) дисоціація ArN_2^{\bullet} можлива лише з гарячого стану; термалізація ArN_2^{\bullet} приводить до повної зупинки реакції дисоціації ArN_2^{\bullet} , натомість проявляється реакція зворотного переносу електрона на молекулу окисленого барвника;
- 5) реакція сенсibilізованого фотолізу СД буде протікати лише в тому випадку, коли енергія іонізації молекул барвника в збудженому стані ($I_G^* = I_G - h\nu$) буде меншою енергії спорідненості КД до електрона; величина останньої лежить в межах від 4,5 еВ (для п- $(C_2H_5)_2N$ -ФД) до 6,5 еВ (для п- NO_2 -ФД).

15.3. Механізм фотодисоціації молекули пентазену

Розчини пентазену характеризуються підвищеною світлочутливістю, що забезпечує можливість їхнього використання в різних фототехнологічних процесах. Проте, дослідженню пентазенів і можливостей застосування їхньої світлочутливості в літературі приділяється невиправдано мало уваги. Зокрема, до цього часу надійно не встановлені механізми фотодисоціації молекул пентазену. Це і спонукало провести дослідження, які дозволили б знайти механізми фотолізу пентазенів і пояснити відомі з літератури результати.

Основними сполуками, які досліджувались, були пара-заміщені 1,5-дифеніл-3-метилпентазена ($R-C_6H_5-N=N-N(CH_3)-N=N-C_6H_5-R$, де $R = H, OCH_3, NO_2$).

Синтез вказаних пентазенів проведено за відомою методикою, тобто, шляхом реакції азосполучення солі діазонію з метиламіном в охолоджену ($<0^\circ C$) водному розчині.

Спектри поглинання та фотохімічні властивості розчинів пентазену.

Спектри поглинання розчинів пентазену реєструвались на спектрофотометрах Specord UV Vis та Specord M40. З їх допомогою досліджувалися і фотохімічні властивості пентазенів.

Як правило, спектри поглинання містять в ближній УФ області спектру інтенсивну широку смугу, за якою слідуєть слабкі смуги (рис. 15.11). Положення смуг поглинання залежить від природи замісника в фенільному фрагменті. Зокрема, для незаміщеного дифенілпентазену максимум інтенсивної довгохвильової смуги поглинання лежить при $\lambda=363$ нм (27540 cm^{-1}), а при наявності замісників: $p-OCH_3$ - 380 нм (26310 cm^{-1}), $p-NO_2$ – 362 нм (27625 cm^{-1}). З цього ряду видно, що положення максимуму смуги поглинання корелює з електронодонорними властивостями замісника: з підвищенням електронодонорності смуга поглинання зсувається в довгохвильову область спектру (батохромно). Проте, в цьому ряді можна було чекати сильнішого короткохвильового зсуву смуги поглинання у випадку нітро-заміщеного пентазену. Але, хоч зміщення і незначне, смуги поглинання в цьому випадку значно розширені.

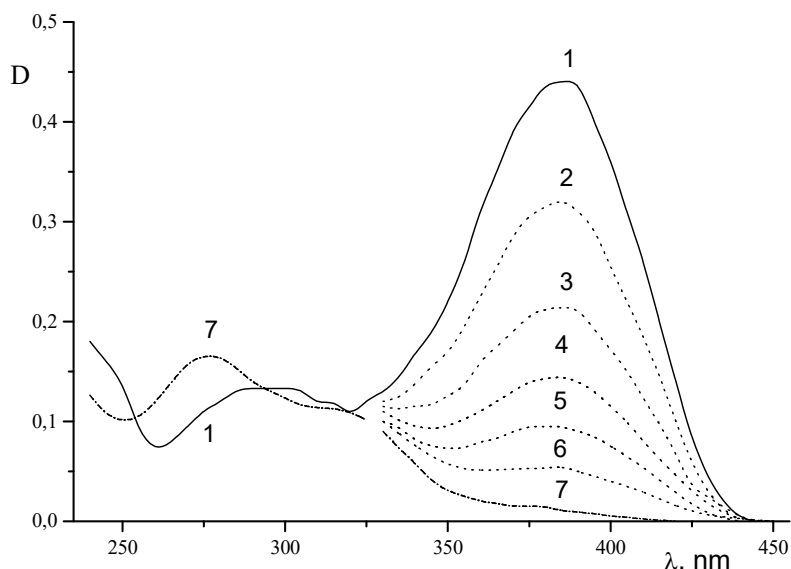


Рис. 15.11 Спектр поглинання етанольного розчину (10^{-5} моль/л) ди-(пара-метоксифеніл)-метил-пентазену (1) та після його опромінювання УФ світлом (365 нм) протягом 5 с (2), 10 с (3), 15 с (4), 20 с (5) та 30 с (6). Крива 7 – спектр поглинання триазену - після опромінювання вихідного розчину повним світлом ртутної лампи протягом 30 с (7).

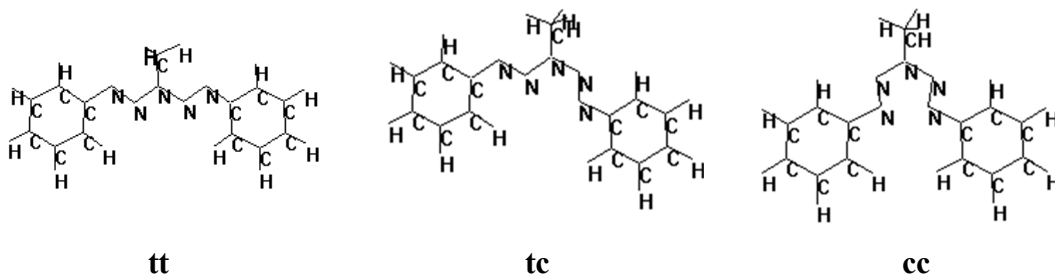
Опромінювання етанольного розчину пентазену монохроматичним світлом ($\lambda=365$ нм від ртутної лампи) дозволило встановити кінетику фотодисоціації пентазену, яка, виходячи зі спектрів поглинання, відповідає реакції $Pz \xrightarrow{h\nu} Tr^\bullet + N_2 + R-C_6H_4^\bullet$, де Tr^\bullet – триазенільний радикал, $R-C_6H_4^\bullet$ – заміщений феніл, фрагмент пентазену. Після темної реакції з розчинником радикали перетворюються, відповідно, в триазен та заміщений бензол. Порівняння цієї кінетики з кінетикою фотолізу стандартного водного розчину феріоксалату калію ($K_3Fe(C_2O_4)_3$) з концентрацією $[C_1]=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для якого квантовий вихід фотолізу відомий ($\phi = 1,24$), дозволило розрахувати квантовий вихід фотодисоціації пентазену.

Дослідження кінетики фотолізу феріоксалату та пентазенів дозволили знайти співвідношення швидкостей фотолізу цих розчинів, а звідси і квантові виходи фотодисоціації заміщених пентазенів (табл.2): $\phi = 0,85$ при $R=H$, $\phi = 0,95$ при $R = OCH_3$, $\phi = 0,02$ при $R = NO_2$.

Квантово-хімічні розрахунки.

Для інтерпретації спектроскопічних та фотохімічних властивостей проведені квантово-хімічні розрахунки з використанням напівемпіричного методу АМ1 (метод самоузгодженого поля). Для розрахунків збуджених станів враховувалась конфігураційна взаємодія (КВ) між 10 заповненими та 10 вільними МО. Атоми азоту в пентазеновій групі понумеровані від першого до п'ятого (N_1, N_2, N_3, N_4, N_5).

Оскільки молекула пентазену може мати різні геометричні конфігурації, була розрахована сумарна енергія електронів в молекулі для конфігурацій⁴⁸:



В першій конфігурації обидві половинки молекули знаходяться в транс-конфігурації відносно центрального атома азоту ($N_{(3)}$). Позначимо її – **tt** (тобто, trans-trans), другу конфігурацію – **tc** і третю – **cc** (cis-cis).

Розрахунок для молекул пентазену показали, що вклад **tt** і **ct**-конфігурацій значно менший 1% для всіх пентазенів. Перехід від конфігурацій **tt** і **ct** до конфігурації **cc** здійснюється без потенціального бар'єру. Отже, практично всі молекули знаходяться в **cc**-конфігурації.

Молекулярні орбіталі пентазенів в cc-конфігурації.

Для всіх досліджених пентазенів молекулярні орбіталі мають характеристики, наведені в таблиці 3.

Структура МО, наведених в табл.3, дозволяє прогнозувати можливі фотохімічні процеси в молекулах пентазенів. Легко бачити, що квантовий перехід електрона на нижню вільну молекулярну орбіталь (НВМО) з верхньої зайнятої МО (ВЗМО) повинен спричинити обертання фрагментів молекули навколо N_1-N_2 та N_4-N_5 - зв'язків. Це важлива передумова для існування реакцій фотоізомеризації пентазену. Дійсно, такі процеси спостерігалися в заморожених (77 К) етанольних розчинах пентазену.

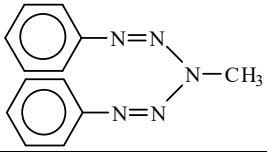
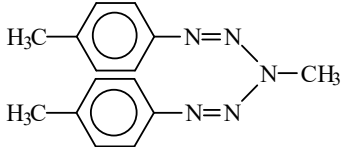
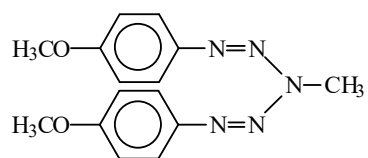
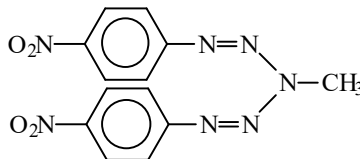
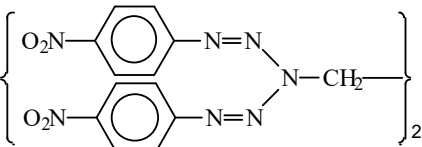
Квантовий перехід на σ^* -МО повинен спричинити дисоціацію молекули шляхом розриву зв'язку в найслабкішому місці, а саме N_2-N_3 чи N_3-N_4 - зв'язку.

⁴⁸ Дивись розділ 14.

Зрозуміло, що квантовий перехід між верхньою зайнятою МО (ВЗМО) та нижньою вільною МО (НВМО) буде відповідальним за довгохвильову смугу поглинання. Наведені ВЗМО та НСМО відносяться до π -МО. При заміні замісника σ -МО може піднятися вище.

Експериментальні дані, отримані при дослідженні заморожених до 77 К розчинів пентазену, показують, що опромінювання таких розчинів приводить до змін у спектрі поглинання пентазену, як показано на рис. 15.12, тобто відбувається фотохімічний процес перетворення пентазену в інший продукт. Подальше відігрівання розчину з наступним заморожуванням (без опромінювання) приводить до відновлення попереднього спектру поглинання. Така поведінка спектрів поглинання свідчить, що ми маємо справу з фотоізомеризацією, причому фотоізомер стабільний лише при низьких температурах. Підвищення температури приводить до протікання зворотної темної реакції в попередню форму пентазену. Отже, потенціальна яма, що відповідає ізомеру, мала.

Таблиця 2. Спектроскопічні і фотохімічні характеристики триазену та пентазенів в етанольному розчині при 295 К.

№	Сполука	λ , нм	ϵ , л/(моль·см)	ϕ
		278	13500	0,1
II		365	28200	0,85
III		368	29000	0,6
IV		384	26900	0,95
V		365	33100	0,01
VI		403	84000	0,001

Таблиця 3. Характеристики МО 1,5-ди(п-метоксифеніл)-3-метилпентазену, включаючи дію

оператора відбивання в площині, перпендикулярній площині молекули.

№ МО	Тип МО	Дія оператора відбивання	Локалізація МО	Вплив МО на N ₂ -N ₃ -зв'язок	Вплив МО на N ₁ -N ₂ -зв'язок
Вільні молекулярні орбіталі					
4	σ^*	σ^*	Пент. група	Розпушує	розпушує
3	π^*	$-\pi^*$	Феніл	-	-
2	π^*	π^*	Феніл	-	-
1	π_2^*	π_2^*	Делокалізована	Розпушує	розпушує
0	π_1^* (НВМО)	$-\pi_1^*$	Делокалізована	-	розпушує
Зайняті молекулярні орбіталі					
-1	π (ВЗМО)	π	Делокалізована	Розпушує	зв'язує
-2	π	$-\pi$	Делокалізована	-	сл.розпушує
-3	σ	$-\sigma$	Пент. група	зв'язує	зв'язує
-4	π	π	Феніл	-	-

Оскільки можливі процеси фотоізомеризації молекули, які конкурували б з процесами фотодисоціації, були проведені розрахунки енергетичних станів молекули пентазену в залежності від кута відхилення площин фенільних фрагментів відносно площини молекули. При розрахунках припускали, що обидва фрагменти відхиляються від площини молекули одночасно в різні чи в одну сторону (симетрична ізомеризація), чи обертається лише один фрагмент (асиметрична ізомеризація).

Ці розрахунки показали, що симетрична ізомеризація не може реалізуватися, оскільки при одночасному обертанні фрагментів молекули енергія системи підвищується для всіх збуджених станів.

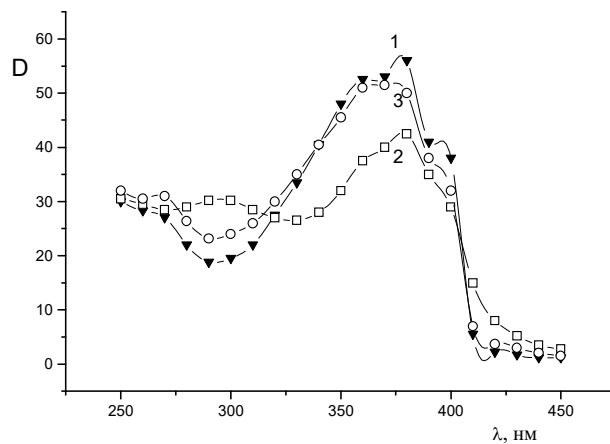


Рис. 15.12. Спектри поглинання замороженого етанольного розчину дифенілпентазену (77 К) до опромінювання (1), після короткочасного опромінювання (365 нм) (2) та після переморожування зразка.

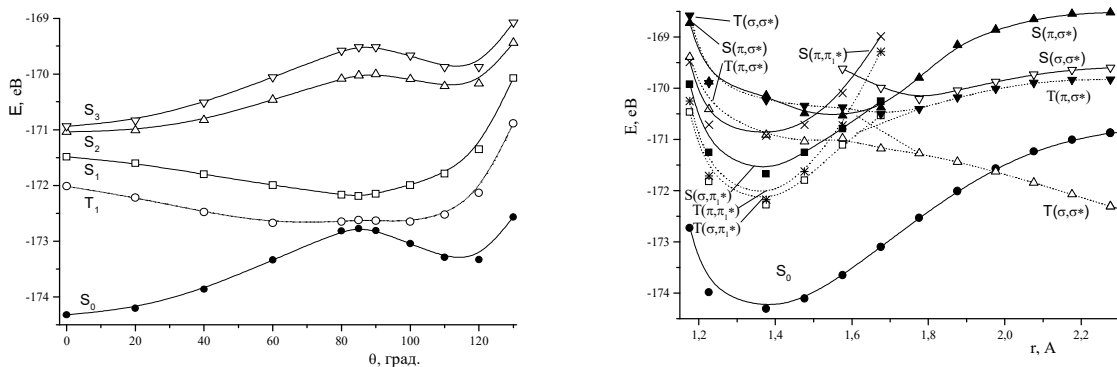


Рис. 15.13. Залежність енергії енергетичних станів 1,5-ди(п-метоксифеніл)-3-метилпентазену від кута повороту навколо N₄-N₅-зв'язку (несиметрична ізомеризація).

Рис. 15.14. Енергетична діаграма молекули 1,5-ди(п-метоксифеніл)-3-метилпентазену.

Обертання лише одного фрагмента молекули справді викликає пониження енергії електронної системи в T₁-стані (рис. 15.13.), тобто, буде протікати реакція ізомеризації. Як впливає з рис. 15.13, потенціальна яма в ізомерному стані дійсно мала, внаслідок чого ізомер буде стабільним лише при низьких температурах. Зрозуміло, що така реакція буде конкурувати з реакцією дисоціації збудженої молекули, що приведе до зниження квантового виходу її дисоціації.

Тепер розглянемо, як будуть змінюватись енергії молекули і окремих термів при збільшенні відстані між атомами N₂ та N₃. Оскільки експеримент показує, що при фотолізі пентазену утворюється триазен, це свідчить, що молекули дисоціюють несиметрично, тобто, в процесі дисоціації симетрія молекули понижується. Саме це і зумовило проведення вказаних розрахунків.

Були проведені розрахунки для трьох пара-заміщених пентазенів, які суттєво відрізняються своїми фотохімічними властивостями: нітро-, метокси- та незаміщеного пентазену. Результати розрахунків для 1,5-ди(п-метоксифеніл)-3-метилпентазену наведені на рис. 15.14.

З рис. 15.14 випливає, що нижньому синглетному збудженому стану (S₁) відповідає σ₁*-стан з силою осцилятора f₁ = 0,004, стану S₂ - σ₂* з f₂ = 0,035, стану S₃ - π₁* з f₃ = 0,560. При нормальних умовах в спектрі поглинання розчинів пентазену ми бачимо інтенсивну довгохвильову смугу поглинання, яка відповідає переходу в S₃-стан. На довгохвильовому крилі смуги поглинання є слабка смуга, яку можна віднести до збудження молекули в S₁-стан.

Аналіз рис. 15.14 показує, що при збільшенні відстані між атомами N₂ та N₃ стани T(σ₁*), T(π₁*), S(σ₁*) та S(π₁*) характеризуються потенціальними кривими з глибокими ямами. В той же час стани T(πσ*), T(σσ*), S(πσ*) та S(σσ*) таких ям не мають або мають неглибокі ями. Це дуже важливо, оскільки для розриву N₂-N₃-зв'язку необхідно, щоб електрон в збудженому стані молекули локалізувався на σ*-МО (в наших випадках в T(πσ*)-стані), зосередженій на даному зв'язку. А пониження енергії відповідного терму при видовженні зв'язку якраз і забезпечує необхідну локалізацію електрона. Отже, для дисоціації молекули електрон з НВМО в збудженому стані молекули повинен перескочити на σ*_{N-N}-МО, тобто, повинен відбутись процес релаксації чи предисоціації.

Взаємодія між T(πσ*) і T(σσ*)-станами приводить до того, що на відстанях 0,15-0,18 нм вказані триплетні стани повністю заміщуються, в результаті чого у випадку 1,5-ди(п-метоксифеніл)-3-метилпентазену утворюється чистий дисоціативний стан, крива якого перетинає криву стану S(π₁*) в мінімумі (r = 0,136 нм) потенціальної енергії, а стан T(σ₁*) - на відстані r = 0,159 нм, причому точка перетину вища дна потенціальної ями стану T(σ₁*) на 1,2 еВ.

Таким чином, збудження молекули в S(π₁*)-стан приводить до переносу енергії на дисоціативний T(πσ*)-стан, причому цей процес ефективно конкурує з переносом енергії в нижні синглетні стани, які не є резонансними з S(π₁*)-станом. Певно, існує ненульова ймовірність переносу енергії з T(πσ*) на T(σ₁*) та S₀-стани в точках їх перетину. Як результат, квантовий вихід фотодисоціації буде дещо меншим одиниці.

Оскільки збуджена молекула швидко релаксує в дисоціативний стан, процес дисоціації при кімнатній температурі буде суттєво переважати реакцію фотоізомеризації. В той же час, в заморожених розчинах, де процес видовження

дисоціюючого зв'язку дуже загальмований оточуючими молекулами, ймовірність релаксації збудження в $T(\sigma\pi^*)$ - стан буде близькою до одиниці. В цьому випадку єдиним фотохімічним процесом буде ізомеризація молекули, що і спостерігається експериментально.

Аналогічний аналіз потенціальних кривих 1,5-дифеніл-3-метилпентазену показав, що стан $T(\pi\sigma^*)$ лежить відносно стану $S(\pi\pi^*)$ дещо нижче, внаслідок чого перетин потенціальних кривих спостерігається при $r = 0,126$ нм в точці, яка лежить вище мінімуму $S(\pi\pi^*)$ -стану на 0,48 еВ. Отже, релаксація збудження $S(\pi\pi^*) \rightarrow T(\pi\sigma^*)$ буде протікати лише шляхом предисоціації. Крім того, виявилось, що потенціальна крива змішаного $T(\pi\sigma^*) \leftrightarrow T(\sigma\sigma^*)$ - стану має максимум при $r = 0,176$ нм, в якому енергія вища дна цієї кривої на 0,23 еВ. Взаємодія дисоціативного стану з нижніми триплетними станами в точці перетину при 0,159 нм додатково знизить ймовірність фотодисоціації молекули, що приводить до значного пониження квантового виходу цієї реакції. Проте, в цьому випадку точка перетину нижнього синглетного і дисоціативного станів лежить вище дна потенціальної кривої S_1 -стану всього на 0,2 еВ, що забезпечить додаткову реакцію предисоціації з $S(\sigma\pi^*)$ (тобто S_1)-стану.

У випадку молекули 1,5-ди-(*n*-нітрофеніл)-3-метилпентазену рівні $S(\pi\pi^*)$ та $S(\sigma\pi^*)$ - станів лежать дуже близько один до одного, що зумовлює швидку релаксацію електронного збудження між ними і суттєве розширення інтенсивної смуги поглинання. Крива дисоціативного стану $T(\pi\sigma^*)$ перетинає криві $S(\pi\pi^*)$ та $S(\sigma\pi^*)$ - станів майже в мінімумах, що повинно забезпечити високу ймовірність подальшої релаксації збудження на $T(\pi\sigma^*)$ - стан. Проте виявилось, що енергія електронної системи в $T(\pi\sigma^*)$ - стані при збільшенні відстані між атомами N_2 та N_3 підвищується до перетину з кривою $T(\sigma\sigma^*)$ при $r = 0,2$ нм. Утворюється бар'єр висотою 0,7 еВ, що суттєво гальмує процес дисоціації. Перетин же конфігураційних кривих $T(\pi\sigma^*)$ та $T(\pi\pi^*)$ при 0,15 нм приводить до подальшої релаксації збудження в $T(\pi\pi^*)$ - стан з подальшою дезактивацією в основний стан. Отже, незначна фотохімічна активність 1,5-ди-(*n*-нітрофеніл)-3-метилпентазену пояснюється збільшенням висоти бар'єру, характерного для дисоціативного $T(\pi\sigma^*)$ - стану.

Спробуємо описати деталі процесу дисоціації, аналізуючи його як співвідношення константи швидкості дисоціації до суми констант релаксації молекули з триплетного $T(\pi\sigma^*)$ - стану. При цьому константу швидкості дисоціації запишемо у формі $k_{dis} = k_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$, де ε - енергія активації процесу дисоціації, а величина квантового виходу $\varphi = 1/[a \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) + 1]$, де $a = k_{TT}/k_0$, а k_{TT} - константа швидкості релаксації збудження в $T(\pi\pi^*)$ -стан. Крім згаданих вище енергій активації, відрахованих від дна потенціальної кривої $T(\pi\sigma^*)$ - стану, візьмемо ще одну групу енергій, відрахованих від енергії $T(\pi\sigma^*)$ - стану на відстані, що відповідає мінімуму $S(\pi\pi^*)$ - стану (відповідно, 0, 0,09 еВ та 0,45 еВ). Результати обробки експериментальних даних показали, що в

координатах $\ln\left(\frac{1}{\varphi} - 1\right)$ - ε залежність спрямляється з великою похибкою, якщо за ε

брати повну висоту бар'єру, і добре спрямляється в іншому випадку. З іншого боку виявилось, що величина нахилу цієї прямої відповідає ефективній температурі 2100 К при врахуванні повної висоти бар'єру і 1350 К в іншому випадку. Зрозуміло, що у випадку використання повної висоти бар'єру ми говоримо про термалізацію збудження і тому температура повинна бути кімнатною. Отже цей механізм не відповідає отриманій величині ефективної температури. В іншому випадку з самого початку допускається дисоціація з гарячого стану і тому логічно, що знайдена температура дорівнює 1350 К.

Висновки.

Таким чином, наведені результати експериментальних та теоретичних досліджень спектроскопічних та фотохімічних властивостей пара-заміщених дифенілпентазену дозволили показати, що:

- спектр поглинання молекул пентазену містить крім інтенсивної смуги в ближній ультрафіолетовій області спектру ще й слабкі довгохвильові смуги синглет-синглетного поглинання, які вдається спостерігати в експериментах; вказані слабкі смуги поглинання відповідають квантовим переходам $\sigma \rightarrow \pi_1^*$ та $\sigma \rightarrow \pi_2^*$, а інтенсивна смуга - переходу $\pi \rightarrow \pi_1^*$;
- ефективним каналом релаксації електронного збудження молекули пентазену є несиметрична ізомеризація молекули, яка в ряді випадків може успішно конкурувати з фотодисоціацією;
- фотодисоціація молекул пентазену протікає лише з пониженням симетрії молекули в дисоціативному стані; основним механізмом дисоціації збудженої метокси- чи нітро-заміщеної молекули є релаксація електронного збудження в дисоціативний $T(\pi\sigma^*)$ - стан, а незаміщеної - предисоціація (перескок електрона з π -НВМО на σ_{N-N}^* -МО);
- високий квантовий вихід фотодисоціації ди-(*n*-метоксифеніл)-пентазену зумовлений тим, що енергія дисоціативного стану монотонно зменшується при збільшенні довжини дисоціюючого зв'язку;
- пониження квантового виходу фотодисоціації незаміщеного та ди-(*n*-нітрофеніл)-пентазену зумовлений тим, що при збільшенні довжини дисоціюючого зв'язку енергія електронної системи в $T(\pi\sigma^*)$ - стані підвищується, відповідно, на 0,23 еВ та 0,7 еВ; це зумовлює значне підвищення вкладу неактивної релаксації збудження в $T(\sigma\pi_1^*)$ - стан і зниження фотоактивності молекул;
- дисоціація молекули пентазену здійснюється з нетермалізованого (гарячого) $T(\pi\sigma^*)$ - стану; заморожування розчину сприяє термалізації збудження і, як результат, зникненню процесу дисоціації;
- з дисоціативного $T(\pi\sigma^*)$ - стану відбувається остаточний розрив молекули пентазену на радикал триазену, молекулу азоту і фенільний радикал.

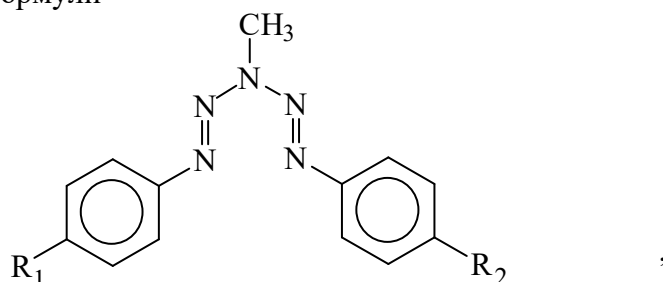
15.4. Фотополімеризація, ініційована розпадом пентазенів.

Фотохімічне ініціювання полімеризації знаходить широке застосування для отримання захисних покриттів, друкованих форм, рідких композицій, що фотополімеризуються, для використання в поліграфії, лакофарбовій промисловості, мікроелектроніці, матеріалах для запису інформації і копіювання. Звичайно як фотоініціатори полімеризації вінілових полімерів застосовують сполуки, які містять карбонільні групи – бензофенон і його похідні, етери бензоїну з замісниками в бензольному циклі, кетоацеталі і кетокеталі, карбонілвмісні пероксидетири, а також у меншій мірі флуоренон, антрахінон і його похідні та деякі інші сполуки.

Фотоініціююча дія цих сполук заснована на фотовідновленні карбонільної групи. Напрямок подальшої реакції визначається структурою радикалів, що утворилися. Якщо для нього характерна висока швидкість перенесення атома водню, такий радикал має несуттєву ініціюючу здатність. У протилежному випадку можливі два варіанти реакції ініціювання полімеризації: радикал, що утворився, має здатність ініціювати полімеризацію або він набуває цю здатність внаслідок його подальших хімічних перетворень з утворенням активного ініціатора. Усі зазначені ініціатори мають поглинання (а отже, і фотоактивність) у ближньої УФ області, тоді як вінілові

мономери мають смуги поглинання в області $\lambda = 250$ нм. Як правило, величина квантового виходу фотохімічного утворення активного радикала досить низька, що визначає малі швидкості реакції полімеризації.

У даному розділі розглянуто новий клас фотоініціаторів – ароматичні пентазени загальної формули



де **I** – $R_1 = R_2 = H$ ($\lambda_{max} = 363$ нм), **II** – $R_1 = R_2 = OCH_3$ ($\lambda_{max} = 380$ нм), **III** – $R_1 = R_2 = NO_2$ ($\lambda_{max} = 362$ нм). Довгохвильова область смуги поглинання зазначених пентазенив поширюється в довгохвильову область до 440 – 450 нм. Фотоліз пентазенив приводить до утворення двох радикалів відповідно до реакції:

тобто, проміжними продуктами фотолізу пентазенив є арильний (P_1^\bullet) і триазенільний (P_2^\bullet) радикали, а також молекула азоту. Квантові виходи фотолізу пентазенив у спиртових розчинах (знайдені за кінцевими продуктами) рівні 0,15 для **I**, 0,38 для **II**, 0,004 для **III**. Отже, пентазенив виступають у ролі сенсibilізатора утворення радикалів.

Обидва утворені радикали можуть у присутності вінілового мономеру ініціювати полімеризацію, звідкіля випливає, що пентазенив одночасно є й ініціаторами полімеризації.

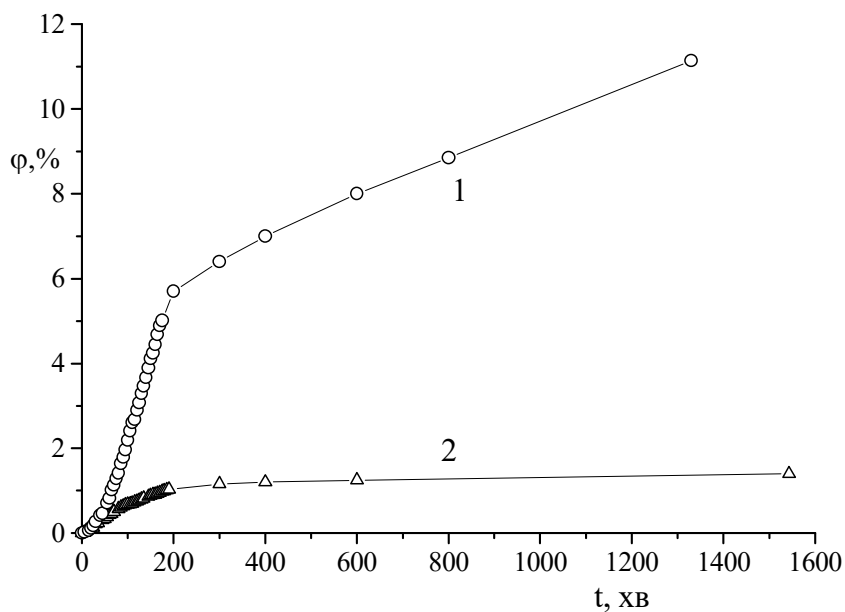
Як вінілові мономери використані метилметакрилат, стирол і вінілацетат.

Кінетика фотополімеризації вінілових мономерів вивчалася за допомогою делатометра. Розчинником виступав диметилформаїд. Концентрація фотоініціатора варіювалася в межах $1 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а мономеру – $0,5 \div 2$ моль/л.

Результати експерименту.

Реакція полімеризації досліджена у вакуумованих розчинах (у присутності кисню реакція не протікає). Опромінення розчину здійснювалося в скляному дилатометрі, що не пропускає світло з $\lambda < 320$ нм, тобто було відсутнє безпосереднє поглинання світла мономером і розчинником. Як показали контрольні досвіди, за відсутності фотоініціаторів у цих умовах фотополімеризація не протікає.

При використанні одного ініціатора (**II**) швидкості фотополімеризації різних мономерів істотно відрізняються: максимальною швидкістю характеризується



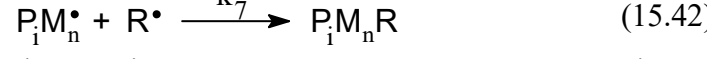
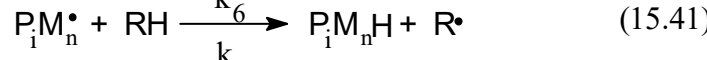
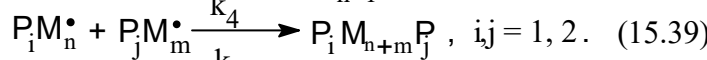
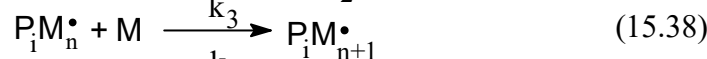
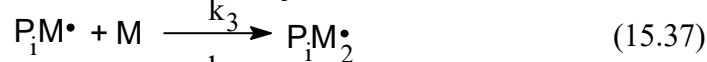
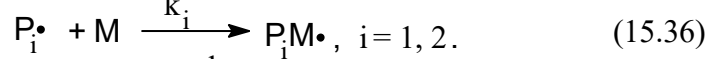
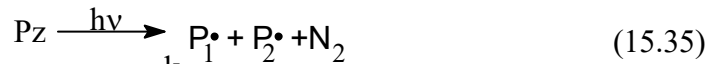
полімеризація метилметакрилату, а вінілацетат практично не полімеризується (рис.15.15). Кінетична крива полімеризації вінілацетату на рис.15.15 відсутня, оскільки реакція не протікає. Порівняння швидкості полімеризації метилметакрилату і стиролу показує, що перший полімеризується в 5-6 разів швидше.

Рис.15.15. Кінетика полімеризації ММА- 20% (1) і стиролу - 20% (2) в присутності ініціатора (2%).

Вивчення реакції полімеризації метилметакрилату в присутності пентазенів I – III показало, що при одній і тій же концентрації мономеру швидкість полімеризації максимальна у випадку пентазену II і мінімальна (близька до нуля) – для пентазену III, що прекрасно корелює з величинами квантових виходів фотолізу пентазенів. Якщо замість пентазену як ініціатора використовувати один з найбільш ефективних відомих ініціаторів - бензоїн, то виявляється, що в кварцовому дилатометрі швидкість ініціювання полімеризації метилметакрилату має той же порядок, що і при використанні пентазену II у скляному дилатометрі. Отже, пентазени є найбільш ефективними ініціаторами полімеризації.

Реакції фотоініційованої полімеризації вінілових мономерів.

Фотополімеризації, що протікають у розчині реакції, описуються за допомогою схеми:



У даній схемі враховано, що кожний з радикалів, що утворилися, може ініціювати полімеризацію, але з різними константами швидкості реакції (відповідно k_1 і k_2). Подальший ріст полімерного ланцюга буде протікати з постійною швидкістю (реакції 15.37 і 15.38). Реакція (15.39) відповідає за квадратичний обрив реакції полімеризації, а реакції (15.40)-(15.42) – за лінійний. Реакції (15.41) і (15.42) описують взаємодію між макрорадикалами та молекулами (RH) і радикалами (R^\bullet) розчинника з обривом радикального ланцюга. При цьому радикал розчинника, швидше за все не має ініціюючої здатності.

Вивчення реакції фотолізу пентазену під час відсутності метилметакрилату показує, що реакції рекомбінації радикалів P_1^\bullet і P_2^\bullet відсутні. Тому в подальших розрахунках ми їх не будемо враховувати.

Кінетика реакцій описується системою рівнянь:

$$\frac{d[P_i^\bullet]}{dt} = \varphi \varepsilon [Pz] I(x) - k_i [P_i^\bullet] M - k_{4i} [P_i^\bullet] \sum_{i,n} [P_i M_n^\bullet] - [P_i^\bullet] (k_{5i} [Q] + k_{6i} [RH] + k_{7i} [R_i^\bullet]), \quad (15.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_i M^\bullet]}{dt} = & k_i [P_i^\bullet] M - k_3 [P_i M^\bullet] M - k_4 [P_i M^\bullet] \sum_{i,m} [P_i M_m^\bullet] - \\ & - [P_i M^\bullet] (\sum_i k_{4i} [P_i^\bullet] + k_5 [Q] + k_6 [RH] + k_7 [R_i^\bullet]), \end{aligned} \quad (15.44)$$

$$\frac{d[P_i M_n^\bullet]}{dt} = k_i [P_i M_{n-1}^\bullet] M - k_3 [P_i M_n^\bullet] M - k_4 [P_i M_n^\bullet] \sum_{i,m} [P_i M_m^\bullet] - [P_i M_n^\bullet] \left(\sum_i k_{4i} [P_i^\bullet] + k_5 [Q] + k_6 [RH] + k_7 [R^\bullet] \right), \quad (15.45)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_1 [P_1] M - k_2 [P_2] M - k_3 M \sum_{i,n} [P_i M_n^\bullet], \quad (15.46)$$

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = (k_6 [RH] - k_7 [R^\bullet]) \sum_{i,n} [P_i M_n^\bullet] = 0. \quad (15.47)$$

де $i = 1, 2, \varepsilon$ - коефіцієнт екстинкції пентазену (Pz), $\varphi = \frac{k_r}{k_r + 1/\tau}$ - квантовий вихід

фотолізу пентазену, k_r - константа швидкості фотолізу пентазену, τ - час життя збудженого стану пентазену, з якого здійснюється реакція дисоціації молекули.

З рівняння (15.47) випливає, що $k_6 [RH] = k_7 [R^\bullet]$.

У рівнянні (15.43) враховано, що константи швидкості взаємодії радикалів P_1^\bullet і P_2^\bullet з Q , $P_i M_n^\bullet$, RH і R^\bullet можуть відрізнятися від константи швидкості взаємодії радикалів $P_i M_n^\bullet$ з тими ж продуктами.

Рівняння (15.43)-(15.45) описують швидкі процеси, а рівняння (15.46) - повільний. У зв'язку з цим похідні в (15.43)-(15.45) можна прирівняти нулю (квазістаціонарне наближення). З (15.43) знайдемо рівноважну концентрацію радикалів P_1^\bullet і P_2^\bullet :

$$[P_i^\bullet] = \frac{\varphi \varepsilon [Pz] I(x)}{k_i M + k_{4i} \sum_{i,n} [P_i M_n^\bullet] + (k_{5i} [Q] + [RH] \{k_{6i} + k_{7i} k_6 / k_7\})} \quad (15.48)$$

З формули (14.48) можна виділити 2 випадки.

Якщо $k_i \ll k_{4i} \sum_{i,n} [P_i M_n^\bullet] + (k_{5i} [Q] + [RH] \{k_{6i} + k_6 k_{7i} / k_7\})$, тоді радикал має

низьку ефективність як ініціатор полімеризації. У протилежному випадку він високоефективний.

Система рівнянь (14.44)-(14.45) містить нескінченне число рівнянь ($2 \leq n < \infty$).

Зручно взяти суму цих рівнянь і одержати розв'язок для суми радикалів $y = \sum_{i=1}^2 \sum_{m=1}^{\infty} [P_i M_m^\bullet]$:

$$\frac{dy}{dt} = \beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x) - y (k_4 y + k_5 [Q] + 2k_6 [RH]) \quad (15.49)$$

де

$$\beta = \frac{k_1 M}{k_1 M + k_{41} \sum_{i,n} [P_i M_n^\bullet] + (k_{51} [Q] + [RH] \{k_{61} + k_{71} k_6 / k_7\})} + \frac{k_2 M}{k_2 M + k_{42} \sum_{i,n} [P_i M_n^\bullet] + (k_{52} [Q] + [RH] \{k_{62} + k_{72} k_6 / k_7\})} \quad (15.50)$$

У випадку високої ефективності радикалів P_1^\bullet і P_2^\bullet величина $\beta = 2$. Очевидно, цей випадок відповідає продуктам фотолізу пентазену II.

Рівняння (15.49) має розв'язок:

$$y = A \frac{th(Ak_4^2 t) + \frac{B}{2Ak_4}}{1 + \frac{B}{2Ak_4} th(Ak_4^2 t)} - \frac{B}{2k_4} \quad (15.51)$$

де

$$A = \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} + \frac{(k_5 [Q] + 2k_6 [RH])^2}{4k_4^2} \right)^{1/2}$$

$$B = k_5 [Q] + 2k_6 [RH]$$

Стаціонарна концентрація полімерних радикалів визначиться з виразу:

$$y_{cm} = \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} + \frac{(k_5 [Q] + 2k_6 [RH])^2}{4k_4^2} \right)^{1/2} - \frac{(k_5 [Q] + 2k_6 [RH])}{2k_4} \quad (15.52)$$

У випадку слабкої ефективності лінійного гасіння радикалів для стаціонарної концентрації одержимо

$$y_{cm} = \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} \right)^{1/2} \quad (15.53)$$

Тепер рівняння для полімеризації мономерів метилметакрилату одержимо у формі:

$$\frac{dM}{dt} = -\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x) - k_3 M \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} \right)^{1/2} \quad (15.54)$$

Перший член праворуч, що відповідає зародженню полімерного ланцюга, звичайно дуже малий у порівнянні з другим членом. Тому їм можна зневажити, не вносячи помітної похибки.

І, нарешті, для конверсії мономерів у полімер одержимо

$$\frac{1}{d} \int_0^d dx \int_0^t \frac{dM}{M} = -k_3 \frac{1}{d} \int_0^d \int_0^t \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} \right)^{1/2} dt dx, \quad (15.55)$$

тобто величина конверсії не залежить від концентрації мономеру, якщо для параметра β така залежність відсутня.

Експериментальна перевірка останнього твердження показала, що дійсно в межах похибки методики експерименту залежність величини конверсії від концентрації мономеру практично відсутня. Залежності, що спостерігаються, скоріше викликані наявністю неконтрольованих погасників радикально-ланцюгового процесу.

Рівняння (15.55) легко вирішити для випадку дуже тонких кювет, коли $I(x) = I_0$ – постійна величина. Реально ж ми маємо справу з товстими кюветами, для яких оптична густина у довгохвильовій смузі пентазену може досягати кілька сотень. У цьому випадку

$$I(x) = I_0 \exp \left(- \int_0^x \varepsilon [Pz(x)] dx \right),$$

$$\frac{d[Pz(x)]}{dt} = -\varphi \varepsilon [Pz(x)] I(x).$$

Для рішення такої задачі довелося скористатися обчислювальною технікою. Проведення обчислень показало, що в цьому випадку фотохімічна реакція протікає у вузькому приповерхньому шарі. Згодом у цьому шарі пентазен зникає і фронт реакції переміщається всередину розчину (рис. 15.16).

Природно, так буде виглядати процес у випадку слабого впливу дифузії компонентів розчину. Використовуючи реальну величину коефіцієнта дифузії в рідких розчинах $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{з}$ (в ацетоні, етанолі і толуолі величина D дорівнює, відповідно, $4,3 \cdot 10^{-5}$, $1,3 \cdot 10^{-5}$ і $2,1 \cdot 10^{-5}$), можна знайти час τ дифузійного переносу молекул через товщину кювети ($d = 1 \text{ см}$): $\tau = d^2/D \sim 10^5 \text{ с}$. Реально для композицій, що фотополімеризуються, величина D на порядок менша, що обумовлює збільшення τ на порядок. Оскільки в умовах експерименту час полімеризації досягає кількох годин (у 10-100 разів менше часу дифузійного переносу), то процесами дифузії ми будемо нехтувати.

Розрахунки показують, що фронт реакції рухається з постійною швидкістю (рис.15.15). Отже процес фотополімеризації, що установився, повинен описуватися лінійною функцією часу. Відхилення від такої залежності повинне спостерігатися тільки в початковий період, коли тільки створюється незмінний за формою фронт реакції. Таку залежність дійсно можна спостерігати в експерименті (рис.15.16).

Обчислювальний експеримент дозволяє знаходити розподіл виходу (ΔM) полімерних молекул від молекул від квантового виходу фотополімеризації ($\lg \eta$), а отже, від довжини полімерного ланцюга (рис.15.17). З цього рисунка випливає, що в початковий період вихід полімерних молекул трохи вище, ніж у сталому режимі. Однак, вигляд розподілу ΔM від $\lg \eta$ залишається незмінним. Цей факт пояснює збільшену швидкість фотополімеризації в початковий період (рис.15.15).

Рис.15.16. Розподіл інтенсивності світла (I), концентрації пентазену ($[Pz]$) та метилметакрилату ($[M]$) по товщині кювети в залежності від часу фотополімеризації при $[Q]=0$. Для часу $t=150 \text{ с}$ показана форма фронту полімеризації.

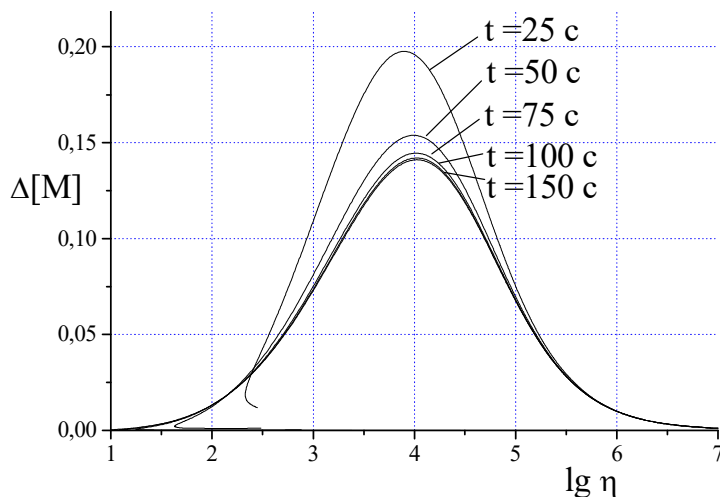


Рис.15.17. Розподіл виходу полімерних молекул від квантового виходу фотополімеризації.

Таким чином, на основі експериментальних і теоретичних досліджень показано, що:

- пентазени є високоефективними ініціаторами полімеризації вінілових мономерів;
- ефективність ініціювання полімеризації метилметакрилату корелює з квантовим виходом фотолізу пентазену; максимальну ефективність має 1,5-ді-(*n*-метоксифеніл)-пентазен; у ряді: метилметакрилат, стирол і вінілацетат максимальну швидкість фотоініційованої полімеризації має метилметакрилат, а у випадку вінілацетату реакція практично не йде;
- кінетика фотоініційованої полімеризації вінілових мономерів містить дві компоненти, перша з яких відповідає початковій стадії, що характеризується підвищеною швидкістю, а друга – практично постійною швидкістю полімеризації; другій стадії відповідає рівномірний рух фронту полімеризації вздовж напрямку опромінювання розчину;
- протягом усієї кінетики полімеризації зберігається незмінним розподіл виходу полімерних молекул від довжини полімерного ланцюга.

16. ЗАПИС ОПТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ НА СВІТЛОЧУТЛИВИХ МАТЕРІАЛАХ.

16.1. Класифікація світлочутливих матеріалів за первинними фотохімічними реакціями.

Розглядаючи загальний підхід до проблеми оптичного запису інформації, можна виявити, що повна схема одержання фотографічного зображення суттєво залежить від типу фотографічного матеріалу (носія фотографічного зображення). На рис.16.1 показано кілька варіантів одержання зображення на несенсибілізованих матеріалах.

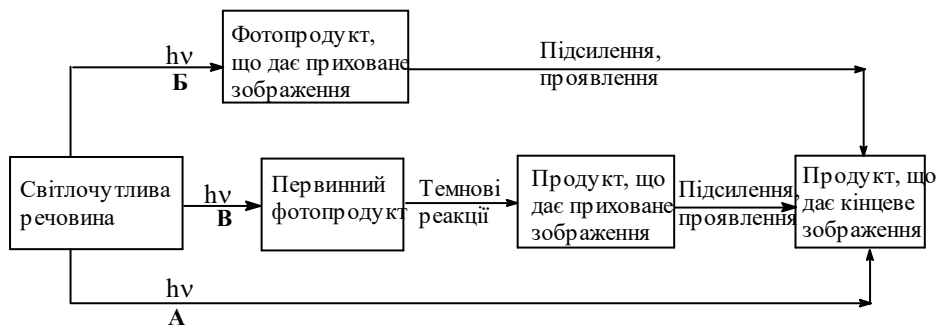


Рис.16.1. Схеми одержання фотографічного зображення на світлочутливих матеріалах.

З даної схеми випливає, що одержання фотографічного зображення може включати кілька стадій. Першою стадією завжди є фотохімічна реакція, в результаті якої утворюється первинний продукт. У випадку **А** цей продукт є одночасно і продуктом, який зумовлює кінцеве зображення в носії. У випадку **Б** спочатку утворюється фотопродукт, який не дає видимого зображення (приховане зображення). Тому в цьому випадку потрібна друга стадія, яка забезпечує утворення зображення. В ряді випадків друга стадія включає і процеси підсилення, як, наприклад, в галогенід-срібних матеріалах. Випадок **В** уявляється найскладнішим з наведених, оскільки містить додаткову стадію утворення прихованого зображення з первинного продукту.

Властивості зображення визначаються всіма наявними стадіями його одержання. Тому для їх визначення необхідно вивчати кожну стадію зокрема. В даний час це не завжди вдається зробити. Ми ж зупинимось лише на первинних фотохімічних процесах.

Всі відомі на сьогодні світлочутливі матеріали можна згрупувати за типом фотохімічних реакцій, які зумовлюють оптичний запис інформації. В основному, це реакції фотоприєднання, фотоперегрупування, фотопереносу електрона та фотодисоціації. Групи носіїв, що використовують кожну з цих реакцій, численні і включають фотопроекти в органічних та неорганічних носіях. Одні з них використовують фотохімічні процеси в окремих молекулах (мономолекулярні процеси), в той час як інші вимагають участі кількох (найчастіше двох) молекул (бімолекулярні процеси).

Вказані процеси використовуються в таких відомих фотографічних матеріалах, як діазотипні, везикулярні, позитивні і негативні світлочутливі полімери, фотохромні, фотополімеризаційні, матеріали з фізичним проявленням, вільнорадикальні, біхромовані полімерні композиції, фотодеформаційні, фототермополімеризаційні, ціанотипні та люмінесцентні.

В таблиці 16.1 наводяться фотографічні характеристики вказаних носіїв. Як видно з таблиці, використовуються носії, що не містять срібла, з різними способами проявлення зображення: обробка газом, обробка в розчині, теплове, оптичне. Роздільна здатність носіїв ($400\div 5000\text{ мм}^{-1}$) часто більш ніж достатня для більшості технічних

застосувань даних матеріалів. Число циклів запису-стирання інформації в залежності від типу носія коливається в межах від 1 до 10^4 . Матеріали допускають амплітудний, фазовий та фазово-амплітудний запис.

Таблиця 16.1. Фотографічні характеристики носіїв з фотохімічним методом створення зображення.

№	Світлочутливі матеріали	Проявлення, підсилення	Світло чутл., $\text{см}^2/\text{Дж}$	Роздільна здатність, мм^{-1}	Область спектр. чутл., нм	Циклічність	Тип реєстрації
1	Діазотипні	В парах аміаку	10	1500	300-500	1	Амплітудна
2	Везикулярні	Теплове	100	600	300-500	1	Амплітудна
3	Негативні світлочутливі полімери	Обробка в розчиннику	200	500	250-400	1	Рельєфно-фазова
4	Позитивні світлочутливі полімери	Обробка в розчиннику	3	1400	250-480	1	Рельєфно-фазова
5	Фотохромні	Відсутнє	100	3500	250-700	10^4	Амплітудно-фазова
6	Фотополімеризаційні	Обробка в розчиннику	10^3	100	280-700	1	Рельєфно-фазова
7	З фізичним Проявленням	Фізичне	10^7	1200	300-700	1	Амплітудна
8	Вільнорадикальні	Оптичне	$2 \cdot 10^4$	5000	300-500	1	Амплітудна
9	Біхромовані полімери	Обробка в воді	500	4000	250-580	1	Рельєфно-фазова
10	Фотодеформаційні	Теплове	10^4	1000	250-400	1	Рельєфно-фазова
11	Фототермополімеризаційні	Теплове	0,5	500	230-260	1	Рельєфно-фазова
12	Ціанотипні	Відсутнє	1		280-400	1	Амплітудна
13	Люмінесцентні	Оптичне	10^4	400	250-380	>1	Амплітудна

В той час як роздільна здатність вказаних носіїв достатня для практичного застосування, світлочутливість та область спектральної чутливості викликають нарікання, оскільки суттєво відрізняються від цих характеристик для галогенід-срібних матеріалів. Тому їх можна використовувати лише у тих випадках, коли світлочутливість не має особливого значення. З іншого боку потреби досягти більшої світлочутливості тих чи інших матеріалів ставить нові завдання щодо виявлення способів покращання характеристик носіїв.

Групуючи відомі фотографічні матеріали за типами реакцій, що зумовлюють появу прихованого чи видимого зображення, одержимо:

Світлочутливі матеріали на основі реакції фотодисоціації. До цього класу матеріалів відносяться світлочутливі матеріали, в яких використовується реакція фотодисоціації $AB \xrightarrow{h\nu} A + B$, де A і B – молекули, радикали, іони:

1. Діазотипні матеріали.
2. Везикулярні матеріали.
3. Позитивні і негативні світлочутливі полімери.
4. Фотодеформаційні матеріали
5. Фотохромні матеріали.
6. Фотополімеризаційні матеріали.
7. Фототермополімеризаційні матеріали.
8. Матеріали з фізичним проявленням.

Світлочутливі матеріали на основі реакції фотопереносу електрона. Клас носіїв, в яких реалізується фотоперенос електрона, охоплює:

1. Ціанотипні матеріали.
2. Хромовані полімери.
3. Матеріали з фізичним проявленням.
4. Фотохромні матеріали.
5. Вільнорадикальні матеріали.

Світлочутливі матеріали на основі реакції фотоперегрупування. Реакція фотоперегрупування лежить в основі:

1. Фотохромних матеріалів.
2. Матеріалів з фізичним проявленням.

Світлочутливі матеріали на основі реакції фотоприєднання. Реакції фотоприєднання лежать в основі

1. Негативних світлочутливих полімерів.
2. Фотохромних матеріалів.
3. Фотодеформаційних матеріалів.
4. Негативних дізотипних матеріалів.
5. Люмінесцентних матеріалів.

16.2. Фотохімічні способи запису інформації.

В основі фотохімічних процесів, що протікають при записі інформації, лежать різні фотохімічні реакції, про які ми говорили вище. Загальна схема одержання зображень з використанням фотохімічних процесів без участі срібла представлена на мал. 7.

Основним процесом запису інформації завжди є фотохімічна реакція з утворенням фотопродуктів, які відповідають формуванню прихованого зображення (процес 1), чи утворенню продуктів, стимулюючих темнові процеси (процес 2) з наступним створенням прихованого зображення. Можливі також реакції, що приводять безпосередньо до утворення кінцевого зображення без проміжного прихованого зображення (процес 3). Приналежність конкретного процесу до кожного з трьох зазначених типів визначається фотографічними характеристиками використовуваних у ньому світлочутливих матеріалів і фізико-хімічних властивостей їхніх молекул, їхньою структурою, можливими шляхами протікання фотохімічних реакцій.

Усі відомі фотохімічні способи запису інформації на матеріалах, що не містять срібла, можна об'єднати в групи за спільністю первинних фотохімічних процесів і способів проявлення зображення: дізотипні, везикулярні, негативні і позитивні світлочутливі полімери, фотохромні, фотополімеризаційні, матеріали з фізичним проявленням, вільнорадикальні, хромовані колоїди (біхромовані полімери), фотодеформаційні, фототермополяризаційні, ціанотипні, люмінесцентні і біофотографічні. Окремі способи запису, що входять в одну групу, відрізняються між собою конкретним складом і технологією виготовлення.

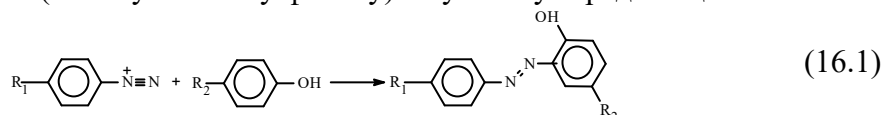
Дізотипні матеріали.

В основі дізотипного процесу запису інформації лежить реакція фотодисоціації солей діазонію. Процеси фотодисоціації діазокатіона ми розглянули в розділі 15. Тут же ми подивимось, як використовуються ці процеси в фотографічних носіях.

При фотодисоціації опромінені солі діазонію розкладаються, виділяючи молекулу азоту, яка, будучи хімічно інертною, не грає ролі в подальших реакціях, і деякий нестабільний залишок - арильний катіон. Арильний катіон, будучи надзвичайно активною сполукою, вступає в реакцію приєднання до макромолекули полімерного

шару, або ж захоплює будь-який аніон (наприклад, OH^- чи аніон, що входить до складу солі діазонію), перетворюючись в стабільну молекулу. У всіх випадках ця стабільна молекула має смугу поглинання в ультрафіолетовій області спектру. Тому опромінені ділянки поверхні носія виявляться незабарвленими (прозорими). При всіх додаткових обробках в газах чи розчинах ця ділянка не буде мати забарвлення. Єдиний випадок, коли забарвлення можливе, це використання такого матеріалу як везикулярного.

На ділянках носія, які не були опромінені, залишиться сіль діазонію. Для неї знайшли можливість проявлення зображення. Існує кілька варіантів проявлення, але у всіх використовується одна й та ж реакція – сполучення діазокатіона з азоскладовою компонентою (молекулою типу фенолу) в лужному середовищі:



При цьому лужним середовищем можуть виступати газ аміак чи водний розчин лугів. В результаті протікання такої реакції утворюється азобарвник (довга молекула, до складу якої входять два молекулярні фрагменти, з'єднані через місток $-\text{N}=\text{N}-$). Як правило, азобарвник має смуги поглинання у видимій області спектру, що забезпечує проявлення зображення. Таким чином, експоновані ділянки поверхні носія будуть незабарвленими, а неекспоновані – забарвленими. Отже, маємо позитивний фотографічний матеріал.

За допомогою сенсibilізації вдається розширити діапазон спектральної чутливості діазоматеріалів на всю видиму область спектра. Існує і принципова можливість посилення світлочутливості діазоматеріалів до видимої області спектра.

На основі діазоматеріалів випускаються діазотипні плівки і пластинки. Світлочутливість їх $4 - 5 \cdot 10^{-2}$ Дж/см², область спектральної чутливості — 360 - 420 нм, роздільна здатність - 500 ліній/мм, час одержання готового знімка — 20—30 с.

Крім цих фотоматеріалів, виготовляються і застосовуються діазопапери, що мають приблизно такі ж характеристики, як і діазоплівки; але їхня роздільна здатність складає всього 15 ліній/мм.

Діазоматеріали використовуються для розмноження і збереження технічної документації, копіювання і мікрофільмування, виготовлення діапозитивів, кінофільмів, у репродукційній поліграфічній промисловості. В даний час діазоматеріали є найбільш дешевими і широко застосовуваними зі світлочутливих матеріалів, що не містять срібла.

У літературі є відомості і про можливість одержання негативних зображень на діазоматеріалах.. Для цього в шар вводяться додаткові компоненти, що дисоціюють при опромінуванні, виділяючи лужні реагенти, що стимулюють реакцію асоціації діазокомпоненти з фенолом. При цьому в опроміненіх місцях утвориться пофарбоване поле, у неопроміненіх — біле. Отримане негативне зображення закріплюється наступною хімічною або фотохімічною обробкою фотоматеріалу.

Можлива й інша схема одержання негативного зображення, якщо в результаті фотодисоціації катіона діазонію утвориться продукт, здатний вступити в реакцію азосполучення із сусіднім катіоном діазонію. Солі діазонію чутливі до ультрафіолетової області спектра. Для забезпечення їхньої чутливості до видимого світла діазоматеріали сенсibilізують барвниками, здатними при збудженні взаємодіяти з катіоном діазонію. При цьому можливий перенос електрона, якщо різниця енергій іонізації барвника і збудження його найнижчого синглетного стану менша енергії спорідненості катіона діазонію до електрона. Додатковою умовою реакції є пластичність полімерного зв'язуючого діазоматеріалу, завдяки якій молекули барвника

і солі діазонію утворюють найбільш енергетично вигідну геометричну конфігурацію, що сприяє переносу електрона між взаємодіючими компонентами.

Окремим розділом виступає негативний діазотипний матеріал, в якому в ролі світлочутливої компоненти використовується пентазен. Фотопроекти, які приводять до утворення азобарвника в цих носіях, розглянуті в розділі 14.

Везикулярні матеріали виготовляються у вигляді шарів газонепроникного полімерного зв'язуючого матеріалу, у якому розчинена світлочутлива компонента, при поглинанні світла дисоціює з виділенням газоподібного продукту. Такою світлочутливою компонентою може бути вже згадувана сіль діазонію. Часто, однак, використовують азотвмісні сполуки типу азидів, триазенів тощо. У всіх цих випадках початкова сполука ефективно дисоціює з виділенням молекулярного азоту. Можна підібрати речовини, що при фотолізі будуть виділяти інші газоподібні продукти.

Оскільки полімерна матриця везикулярних матеріалів газонепроникна, виділений газ буде накопичуватися в об'ємі полімеру. Для проявлення отриманого при експонуванні прихованого зображення використовують короткочасне нагрівання шару. Полімер при цьому розм'якшується, гази, що виділилися при фотолізі, розширюючись в обсязі при нагріванні, утворюють мікроскопічні пухирці (везикули). Наявність пухирців приведе до розсіювання світла опроміненими ділянками плівки. Отже, в опромінених місцях плівка стає непрозорою, і при розгляданні її на просвіт одержимо негативне зображення. Якщо ж розглядати зображення у відбитих променях, воно за рахунок збільшеного розсіювання в опромінених місцях буде позитивним.

Отже, проявлення везикулярних зображень здійснюють, використовуючи фізичні властивості речовини. Саме це і приводить до збільшення світлочутливості цих матеріалів у порівнянні з тими ж матеріалами без підсилення, що проявляються хімічним шляхом (наприклад, діазотипними матеріалами).

За фотографічними характеристиками везикулярні матеріали близькі до діазоматеріалів: світлочутливість їх дорівнює $2 \cdot 10^{-2}$ Дж/см², роздільна здатність — 150—250 ліній/мм, область спектральної чутливості — 360—420 нм, час одержання готового зображення — 5—10 с.

Основний недолік везикулярних матеріалів полягає в тому, що, оскільки газонепроникність полімерів не ідеальна, газ повільно дифундує крізь плівку. Тому згодом погіршується роздільна здатність і зменшується світлочутливість матеріалу. З огляду на це, везикулярні матеріали використовують в основному при короткочасних експозиціях, що часто не перевищує однієї хвилини, із проявленням зображення безпосередньо після закінчення експозиції.

Слід зазначити, що практично всі сучасні везикулярні матеріали чутливі тільки до ультрафіолетової області спектра. Наявні відомості про сенсibiliзацію їхньої світлочутливості до видимої області спектра дуже убогі і поки що не дозволяють робити певних прогнозів у цьому відношенні.

Запис зображення за допомогою везикулярних матеріалів може використовуватися при мікрофільмуванні, для довгострокового архівного збереження інформації, в аматорській і професійній кінематографії, у телебаченні, поліграфії і т.п.

Негативні і позитивні світлочутливі полімери. **Використання світлочутливих полімерів для запису інформації засновано на здатності полімерів розчинятися зі швидкістю, що залежить від довжини полімерного ланцюга: зі збільшенням довжини молекули швидкість розчинення падає. Виявляється, що при опромінуванні полімерних шарів відбуваються фотохімічні реакції фотозшивки або фотодеструкції, внаслідок чого збільшується або зменшується довжина і розгалуженість молекули. Яка з зазначених двох реакцій буде протікати, залежить**

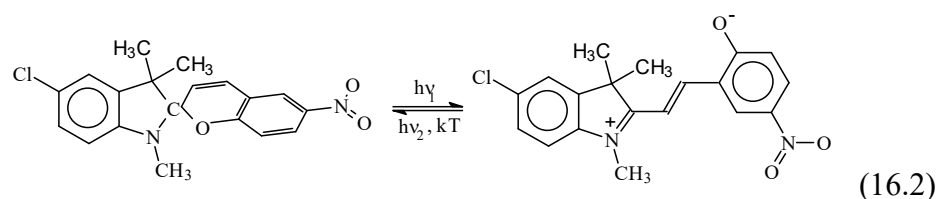
від конкретної будови високомолекулярних сполук і від наявності добавок різних низькомолекулярних сполук у fotocутливому шарі.

Опромінений шар опускають у розчинник, що швидше розчиняє ті ділянки полімеру, де розташовані молекули меншої довжини. Отже, якщо в полімері відбувається реакція фотозшивки, в опромінених місцях він буде розчинятися повільніше, і тут з'являться опуклості, а при реакції фотодеструкції - западини. Записану в такий спосіб інформацію можна за допомогою фарби перенести на поверхню паперу. Очевидно, у випадку реакції фотозшивки зображення буде негативним, а у випадку реакції фотодеструкції - позитивним.

Розглянуті світлочутливі полімери можуть використовуватися в поліграфії для друкування штрихових зображень.

Фотохромні матеріали. Цей клас утворюють фотоматеріали, у яких під дією опромінювання відбуваються реакції фотоізомеризації. Якщо ізомери якої-небудь сполуки мають різне фарбування, то запис зображення може здійснюватися за рахунок зміни кольору матеріалу в опромінених місцях (негативний фотоматеріал). Стирання записаної інформації може відбуватися або при опромінюванні в області поглинання фотоізомеру, або шляхом нагрівання плівки, якщо молекула ізомеру термічно нестабільна.

Найбільш розповсюдженою фотохромною сполукою є спіропіран (див. Розділ 13), наприклад:



Початкова молекула має поглинання в області $\lambda \leq 400$ нм, кінцева — у видимій області спектра ($\lambda_m = 575$ нм).

Особливістю фотохромних матеріалів є відсутність стадії проявлення, а також можливість багаторазового використання матеріалу для процесів запису — стирання інформації (до 10000 циклів).

Фотохромними можуть бути як органічні, так і неорганічні сполуки. До числа неорганічних фотохромних сполук відносяться галогени лужних металів, халькогеніди ртуті й інших металів, галогеніди ртуті і срібла.

Фотохромні матеріали перспективні для застосування в лазерних системах, де реалізується висока швидкість запису інформації. До таких систем можна віднести елементи оптичної пам'яті ЕОМ, лазерно-фотохромні системи відображення динамічної інформації, коректування і регулювання контрасту, голографічної реєстрації і збереження інформації, системи світлозахисту від сонячного й інших інтенсивних випромінювань, мікрофільмування тощо.

Основними достоїнствами фотохромних процесів є висока швидкість одержання зображення, відсутність стадії проявлення, висока, практично на молекулярному рівні роздільна здатність, можливість зворотного і багаторазового запису - стирання зображень і одержання на одному шарі негативних і позитивних зображень.

Теоретично гранична світлочутливість фотохромних шарів — 10^{-3} Дж/см², а реально досягнута — 10^{-2} Дж/см². Їхня роздільна здатність - $5 \cdot 10^3$ мм⁻¹.

Спектральна чутливість фотохромних матеріалів у початковому стані лежить в інтервалі 220 - 550 нм, а у фотоіндукованому — в інтервалі 500—700 нм.

Час збереження записаної інформації для різних матеріалів складає від декількох секунд до декількох місяців. Циклічність на органічних фотохромах невелика – 10-100

циклів, а на галогенід-срібному фотохромному склі — 10^5 — 10^6 . Дифракційна ефективність фотохромних матеріалів досягає 10%.

Фотополімеризаційні матеріали. У цих матеріалах під дією опромінювання відбувається полімеризація мономерів (малих молекул, що мають подвійні зв'язки, які при полімеризації перетворюються в ланки полімерної молекули). Фотоплівку одержують нанесенням на підкладку суміші, що складається з мономера і полімеру, здатного розчинятися у визначених розчинниках. Полімер в основному відіграє роль зв'язуючої речовини, в той час як мономер під дією опромінювання полімеризується за радикально-ланцюговим механізмом. Для утворення первинного радикала, здатного вести радикально-ланцюговий процес полімеризації, використовують реакцію фотопереносу водню між двома спеціально введеними добавками, причому одна з добавок, що виконує роль ініціатора полімеризації, повинна активно поглинати випромінювання.

Такою добавкою можуть бути молекули бензофенона чи його похідних. Ці молекули, знаходячись у триплетному збудженому стані, вступають у реакцію приседнання водню, що належить розчиннику або полімерній матриці. Утворена при цьому пара радикалів ініціює ланцюг полімеризації. Речовина-ініціатор є одночасно і сенсibilізатором. Змінюючи природу сенсibilізатора, можна змінювати область спектральної чутливості фотополімеризаційних матеріалів.

Проявлення інформації, записаної на фотополімеризаційних матеріалах, здійснюється в такий же спосіб, як і проявлення світлочутливих полімерів. В результаті одержуємо негативне рельєфне зображення, що може бути використане в поліграфії для друку штрихових зображень.

Можливе використання цих матеріалів для запису тривимірних голограм з високою дифракційною ефективністю. Для цих цілей початковий шар, який містить компоненти, що забезпечують повільні темнові процеси зшивки мономерів, поміщають між двома стеклами й опромінюють за схемою запису тривимірних голограм. Продукти фотополімеризації і темної зшивки мають різні показники заломлення, що забезпечує запис фазових голограм з високою дифракційною ефективністю.

Матеріали з фізичним проявленням. Для одержання первинного зображення і його підсилення можна використовувати солі різних металів. У фотографічних шарах розчиняють монокристали солей паладію, міді або навіть шляхетних металів — срібла, золота, платини, у дуже малих кількостях відносно того, скільки необхідно для створення звичайного фотоматеріалу на солях срібла.

Солі використовуваних металів повинні задовольняти двом вимогам: по-перше, вони повинні бути світлочутливими і при опромінюванні виділяти вільний метал; по-друге, частки вільного металу повинні виконувати роль каталізатора, за допомогою якого здійснюється відновлення металу з його ж чи солі із солі іншого металу.

Експоновану плівку занурюють у проявник — розчин солі металу, здатного осаджуватися на металевому каталізаторі. У лужному середовищі і при підвищеній температурі мікрочастинки металу, що виділилися в процесі експозиції, ростуть за рахунок металу, що осаджується на них із проявника. Таким чином, вдається одержати високочутливі матеріали з посиленням, що є до деякої міри аналогами срібних фотоматеріалів, але не містять чи майже не містять срібла.

Слід зазначити, що проявлення називається фізичним, оскільки його швидкість залежить від фізичних параметрів — різниці потенціалів між центрами первинного зображення й електролітичним фізичним розчином (проявником), а також енергії активації процесу відновлення металу фізичного проявника на центрі первинного зображення. Оскільки необхідно, щоб згадана енергія активації була якнайменше,

з'являється вимога, щоб центри первинного зображення мали каталітичну активність, тобто здатністю знижувати енергію активації.

Вільнорадикальні матеріали. Фоточутливий шар цих матеріалів є сумішшю наступних компонентів: сполук барвника, чотирьохбромистого вуглецю (CBr_4) і полімеру. Опромінювання шару в області поглинання барвника (ультрафіолетова чи синя області спектра) викликає фотохімічну реакцію перетворення барвника з утворенням речовини, спектр поглинання якого знаходиться у видимій (включаючи червону) області. Потім світлочутливий шар опромінюють світлом з довжиною хвилі, що відповідає області поглинання отриманого сполуки. Вона, перейшовши в збуджений стан, взаємодіє з чотирьохбромистим вуглецем, утворити радикали CBr_3^{\bullet} . Ці радикали ініціюють у попередньо опромінених місцях сенсibiliзовані реакції перетворення молекул барвника. Таким чином, оптичне зображення буде підсилюватися. Завдяки процесу підсилення світлочутливість плівки можна збільшити в 10^4 разів. Щоб зафіксувати зображення, досить підігріти плівку до температури випаровування чотирьохбромистого вуглецю з об'єму фотографічного шару. У тих місцях, де він відсутній, фотохімічні реакції не відбуваються.

Недоліком вільнорадикальних фотоматеріалів є їх темнова нестабільність, внаслідок чого їх неможливо зберігати протягом більш-менш тривалого часу перед експонуванням.

Хромовані колоїди (біхромовані полімери). Один із найстаріших способів запису зображення — запис на хромованих колоїдах. У XIX ст. ці матеріали були основними в поліграфії. І хоча в даний час з'явилося багато способів запису і розмноження інформації, хромовані колоїди продовжують широко використовуватися в поліграфії.

Світлочутливі хромовані колоїди складаються з полімерного зв'язуючого матеріалу, розчинного у воді, наприклад желатини, і розчинених у ній солей хромової кислоти (біхромату калію, біхромату амонію тощо). Назва ж «хромовані колоїди» склалася історично в минулому столітті і є традиційною, хоча вона і невірна.

При опромінюванні фотоплівки хромованої желатини відбуваються реакції фотопереносу електрона від желатини до молекули хромової кислоти. Потім протікають темнові реакції типу зшивки полімеру, після чого він втрачає здатність розчинятися у воді (задублюється). Проявляють зображення, записане на плівках хромованої желатини, промиваючи їх у воді. Отримане опукле зображення використовують для друку за допомогою типографської фарби. Крім того, процес задублення полімеру використовується в фототехнологічних процесах, наприклад, при виготовленні екрану кольорових дисплеїв. В останні десятиліття XX ст. з'явилися повідомлення про використання шарів хромованої желатини для одержання фазових голограм з високою дифракційною ефективністю.

Фотодеформаційні матеріали. Відомо, що рідини різної природи мають поверхневий натяг різної величини. Цей факт використаний для створення фотодеформаційних матеріалів. Вони являють собою полімер, у який введена домішка світлочутливої речовини. В опромінених ділянках плівки відбуваються фотохімічні перетворення світлочутливого сполуки. Потім шар нагрівають до розм'якшення полімеру. Оскільки в опромінених і неопромінених місцях склад речовини виявляється різним, будуть відрізняться і величини їхнього поверхневого натягу.

На ділянках з більшою величиною поверхневого натягу речовина буде стягуватися, утворити опуклості. Відповідно в місцях зі знизеним поверхневим натягом будуть утворюватися западини. Таким чином, зображення запишеться у вигляді нерівностей рельєфу поверхні плівки.

Роздільна здатність фотодеформаційних матеріалів досягає 1000 ліній/мм. Звідси випливає і можливий напрямок використання їх: запис штрихових зображень, голограм.

Відзначимо, що фотодеформаційні матеріали називають ще фототермопластичними (див. вище).

Фототермополімеризаційні матеріали. В основі світлочутливості цих матеріалів лежить той же механізм фотозшивки полімерів, про який написано вище (див. розділ про негативний і позитивний світлочутливий полімери). Оскільки опромінені ділянки полімеру (містять зшиті макромолекули) при нагріванні зменшуються в об'ємі, зображення буде записуватися у вигляді нерівностей його поверхні. Такі матеріали можуть бути використані для запису голограм.

Роздільна здатність їх складає величину порядку сотень ліній на 1 мм.

Ціанотипні матеріали. В основі ціанотипії лежить здатність солей тривалентного заліза деяких органічних кислот (лимонної, щавлевої й ін.) відновлюватися під дією світла до солей двовалентного заліза. Відомо кілька варіантів ціанотипії. Так, наприклад, у позитивному способі одержання «синьок» світлочутливий шар папера містить лимоннокисле аміачне залізо і феріціанід калію. Якщо помістити папір після експонування під штриховим оригіналом у воду (проявник), то в неопромінених місцях відбудеться реакція утворення феріціаніду тривалентного заліза — речовини синього кольору. В опромінених місцях залізо відновиться і не буде вступати в реакцію утворення пофарбованого продукту.

У негативному процесі світлочутливий шар містить сполуки тривалентного заліза (наприклад, $FeCl_3$), а також виннокам'яну кислоту. Після експонування папір поміщають у проявник - водяний розчин фероціаніду калію. В результаті хімічної реакції утвориться фероціанід двовалентного заліза, що дає в опромінених місцях блакитне забарвлення.

Ціанотипні матеріали використовуються в основному для експресного копіювання технічної документації.

Люмінесцентні матеріали. Серед безлічі органічних і неорганічних молекулярних сполук існують такі, котрі при опромінюванні їх ультрафіолетом здатні люмінесцювати у видимій області спектра. Для одержання люмінесцентних фотоматеріалів відбирають ті сполуки, що різко змінюють свої люмінесцентні властивості в результаті фотохімічних реакцій. Якщо початкова сполука мала високу ефективність люмінесценції, необхідно, щоб продукт фотохімічного перетворення взагалі не випромінював або випромінював в іншій області спектра, тобто змінював колір випромінювання. В останньому випадку в залежності від способу зчитування зображення будемо мати негативну або позитивну фотографію. У першому ж — тільки негативну.

Можна розглядати випадок, коли початкова сполука не люмінесцює або люмінесцює в області, не видимій для ока. При опромінюванні світлом (запис інформації) в результаті фотохімічних реакцій утворюються продукти, що ефективно випромінюють у видимій області спектра. В цьому випадку одержимо позитивний запис зображення, і зображення буде світлим.

Для прояву зображення на люмінесцентних матеріалах використовується слабе ультрафіолетове підсвічування через фільтр, що приводить до збудження люмінесценції по всій поверхні носія. Саме за способом зчитування записаної інформації фотоматеріали і названі люмінесцентними.

Оскільки при опромінюванні носія інформації ультрафіолетом відбувається не тільки зчитування, але і запис, на позитивних люмінесцентних матеріалах у процесі багаторазового зчитування буде рости рівень вуалі, якщо не прийняти додаткових

заходів, наприклад, не видаляти із шару вихідної фотоактивної речовини за допомогою розчинників чи нагрівання.

Деякі сполуки (наприклад, похідні антрацену) можна використовувати багаторазово як початкову речовину люмінесцентних матеріалів, повторюючи процеси запису і стирання записаної інформації.

Якщо запис інформації на люмінесцентних матеріалах здійснюється однократно, для запобігання фотохімічних реакцій у процесі прояву зображення його фіксують, як сказано вище, за допомогою прогріву носія до повного випарування початкової сполуки. Продукт реакції, що залишився на поверхні носія, буде формувати стабільне зображення.

Зміна природи органічної речовини в результаті фотохімічних реакцій, що відбуваються в ньому, приводить і до зміни його здатності розчинятися в тім чи іншому розчиннику. Тому завжди можна підібрати розчинник, що забирає би із шару початкові або кінцеві сполуки, що і використовується для фіксування зображення.

Слід зазначити, що для люмінесцентної фотографії поки що не розроблені методи оцінки світлочутливості, оскільки вона змінюється в залежності від способу зчитування інформації. Можна, однак, і для люмінесцентних матеріалів ввести характеристичну фотографічну криву, за якою оцінюється світлочутливість матеріалу. Наприклад, чутливість можна визначити по 20%-ному гасінню люмінесценції, що зручно при розгляданні зображення оком.

Як приклад люмінесцентного матеріалу можна привести полікристалічні шари антрацену або твердий розчин тієї ж сполуки в полімерних матрицях. При опромінуванні ультрафіолетом антрацен дає яскраве світіння в синьому діапазоні світла. В результаті ж фотохімічних реакцій утворюються сполуки, не здатні люмінесцювати.

Таким методом можна одержати висококонтрастну негативну напівтонову фотографію. Чутливість антрацену, визначена по 20%-ному гасінню люмінесценції, складає 0,5—0,05 см²/Дж. Настільки низька світлочутливість обумовлена малим квантовим виходом фотохімічної реакції, що не перевищує 10⁻⁴. Якщо ж підібрати речовини, що характеризуються квантовим виходом фотохімічної реакції, близьким до одиниці, загальна світлочутливість може бути значно збільшена.

Існує фізична можливість підсилення ефекту запису зображення на люмінесцентних матеріалах. Це можливо за умови ефективного процесу переносу енергії по молекулах активної сполуки, що спостерігається в полікристалах органічних сполук. У такому випадку один фотохімічний акт, який викликає утворення продукту, що гасить люмінесценцію початкової речовини, приведе до гасіння люмінесценції молекул, що знаходяться в досить великій області, обумовленою довжиною міграції збудження (екситона) по молекулах кристала. Оцінки, проведені для того ж антрацену (полікристалічних його шарів), показують, що одна молекула продукту фотохімічної реакції здатна згасити люмінесценцію близько 10³ прилеглих молекул.

Відзначимо, що люмінесцентні матеріали - це один з перших випадків, коли екситони як первинні збудження в органічних матеріалах беруть участь у процесі запису інформації.

Таким чином, можна чекати появи високочутливих люмінесцентних матеріалів, що до того ж можна буде багаторазово використовувати для цілей запису-стирання записаного зображення. Швидкодія процесів запису і зчитування інформації (10⁻⁹ с) робить люмінесцентні матеріали перспективними для використання як осередки пам'яті ЕОМ.

Біофотографічні матеріали. Механізми трансформації світла в зоровому центрі можна використовувати при створенні світлочутливих матеріалів. Світлочутлива

речовина, аналогічна зоровому пігменту, після протікання первинної реакції фотоізомеризації швидко дисоціює, виділяючи сполуки типу ферменту. У свою чергу ферменти, діючи як каталізатори, здатні змінювати будову багатьох хімічних сполук. Таким чином, розвивається реакція, що дає значне підсилення записаного зображення.

Біофотографічний процес можна проілюструвати на наступному прикладі. Беруть цис-цинамоїл- α -хімотрипсин, що перетворюється під дією світла в трансформу, дисоціюючи з виділенням ферменту α -хімотрипсину. Під дією даного ферменту протікає реакція ферментативного гідролізу специфічного субстрату етилового ефіру N-ацетил-L-тирозину. Одна молекула ферменту здатна здійснити хімічну реакцію перетворення великого числа молекул, завдяки чому виходить підсилене фотографічне зображення.

Даний клас фотографічних матеріалів ще знаходиться в стані розробки, однак є підстава сподіватися на одержання високочутливих носіїв, що зможуть, імовірно, у ряді випадків замінити фотографічні матеріали на основі галогенів срібла.

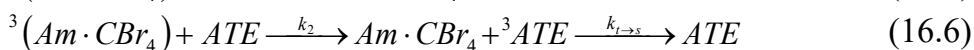
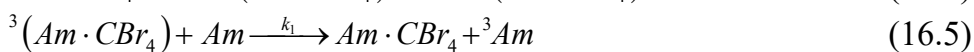
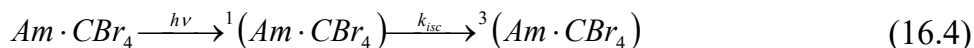
16.3. Про механізм підсилення світлочутливості шарів, що містять аміни і CBr₄

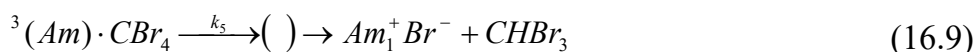
Двокомпонентні світлочутливі шари, що містять амін (Am) і чотирихлористий вуглець (CBr₄), як донор електронів і акцептор, відповідно, вивчаються сьогодні досить всебічно [1,2]. Спектр поглинання композиції, що містить вищезгадані компоненти, включає поряд зі смугами поглинання введених сполук додаткові низькоінтенсивні смуги (смуги, що відповідають комплексу з переносом заряду (КПЗ)) в області 350-400 нм. УФ опромінювання світлочутливої композиції (як шарів так і розчинів) в області поглинання компонент чи у додаткову смугу породжує фотохімічні процеси, що приводять до формування продуктів, які характеризуються смугою поглинання в червоній області спектра ($\lambda \sim 665$ нм). Такі світлочутливі шари допускають можливість оптичного підсилення, тобто збільшення оптичної густини в червоній області спектру при однорідній експозиції поверхні шару світлом з області поглинання продукту фотохімічної реакції. Показано, що фоточутливість цих шарів визначається фотофізичними і фотохімічними процесами в донорно-акцепторному комплексі Am·CBr₄.

Детальне вивчення фотопроектів в цих шарах показало, що: 1) в процесі фотоперетворення початкового аміну в кінцевий продукт ($Am - e^- - H \rightarrow Am_1^+$) спектр поглинання в області смуги КПЗ залишається незмінним; 2) залежність квантового виходу η утворення кінцевого продукту від концентрації початкового аміну [Am] та [CBr₄] має вигляд:

$$\eta|_{CBr_4=const} = a[Am]; \quad \frac{1}{\eta}|_{[Am]=const} = b + \frac{c}{[CBr_4]}. \quad (16.3)$$

Для пояснення таких залежностей в літературі запропонована схема процесів, спроможна описати пряме фотоперетворення аміну при поглинанні світла комплексом [2]:



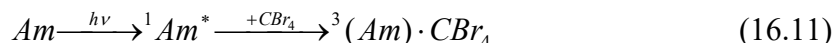


де введені позначення: ATE – акцептор триплетної енергії, $Am \cdot CBr_4$ та ${}^3(Am) \cdot CBr_4$ – відповідно, КПЗ $n \rightarrow \sigma^*$ - типу та ексиплекс $\pi \rightarrow \sigma^*$ -типу. Схема процесів (16.4)-(16.9) дозволяє отримати залежність:

$$\eta = \frac{k_1 k_3 [CBr_4] [Am]}{(k_3 [CBr_4] + k_4 [ATE]) (k_1 [Am] + k_2 [ATE])} \quad (16.10)$$

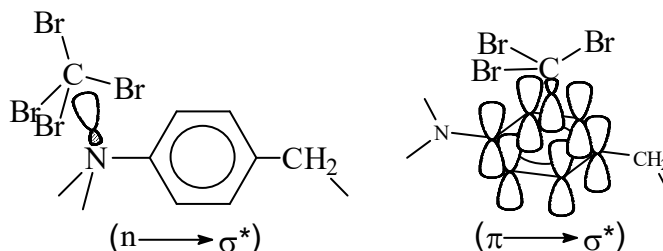
яка задовольняє умові (16.1) при $k_2 [ATE] \gg k_1 [Am]$.

Крім наведених реакцій можлива також реакція при безпосередньому збудженні аміну:



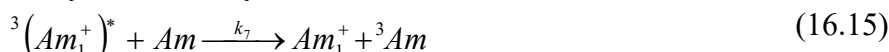
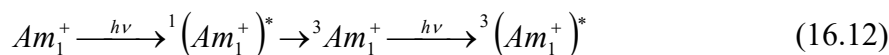
і далі за реакціями (16.8) і (16.9).

Розгляд структури КПЗ $n \rightarrow \sigma^*$ - типу показує, що n -молекулярна орбиталь (n -МО), локалізована на атомі азоту, взаємодіє відразу з трьома σ^* -МО молекули CBr_4 . У результаті такої взаємодії виявляється, що електрон делокалізований по всіх трьох σ^* -МО в збудженому стані КПЗ. Внаслідок цієї делокалізації система стає стійкою, дисоціація CBr_4 відсутня.



Замість цього, триплетне збудження КПЗ переміщається до молекули аміну відповідно до реакції (16.5). Молекула аміну, збуджена в ${}^3\pi\pi^*$ стан, може формувати ексиплекс $\pi \rightarrow \sigma^*$ типу з рухливою молекулою CBr_4 (реакція (16.7)). Як впливає з геометрії ексиплексу, передача електрона походить від аміну π -МО до σ^* -МО CBr_4 , локалізованої на $C-Br$ - зв'язку. Це істотно для дисоціації комплексу при формуванні кінцевих продуктів згідно з (16.9). Очікується, що реакція (16.9) буде виконуватися в кілька стадій, але вони не ідентифіковані в.

В оптичному процесі підсилення такого матеріалу, продукт реакції (Am_1^+) виступає як сенсibilізатор реакції (16.4). Було відзначено, що ефект підсилення в присутності молекулярного кисню відсутній. Звідси зроблено висновок, що головний механізм сенсibilізації ґрунтується на передачі енергії триплетного збудження від ${}^3(Am_1^+)$ до Am відповідно до схеми (16.12) - (16.17):



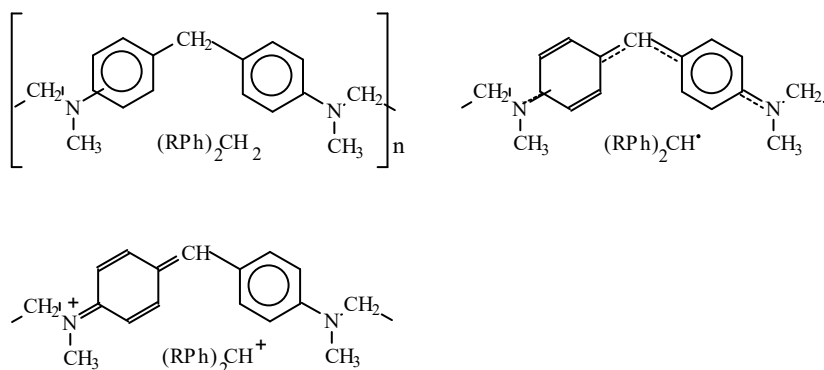
і далі за реакціями (16.7) - (16.9).

У цьому випадку, кінетика нагромадження ${}^3(Am_1^+)$ описується рівнянням

$$\frac{d[Am_1^+]}{dt} = \frac{k_3 k_7 \varepsilon_1 \varepsilon_2 [CBr_4][Am][Am_1^+] I_0^2}{(k_3 [CBr_4] + k_4 [ATE] + 1/\tau_3)(1/\tau_2 + k_7 [Am])(1/\tau_1 + k_6 [ATE] + \varepsilon_2 I_0)} \quad (16.18)$$

Якщо ефективність гасіння $^3(Am_1^+)$ киснем ($ATE \equiv ^3O_2$) висока, буде квадратична залежність швидкості нагромадження продукту Am_1^+ від інтенсивності світла. У той же час вона лінійна у випадку $\varepsilon_2 I_0 \gg 1/\tau_1 + k_6 [ATE]$. Це відповідає тому, що спостерігається в експериментах.

Щоб виявити подальші механізми fotocутливості шарів, що містять амін і CBr_4 , розглянемо полімерні шари з макромолекулами, що містять ланцюги [4,4-біс(амінофеніл)метану] $\{(RPh)_2CH_2\}$, де R – амін:



Чотирьохбромистий вуглець був введений у полімерні шари в ході підготовки композиції. Такі шари описані в [3], де показано, що під опромінюванням рентгенівськими променями формуються радикали діаміну, забезпечуючи підвищену питому електропровідність шару.

Суттєвою відмінністю даної системи від описаних в літературі є велика концентрація аміну (~4 моль/л) та CBr_4 (7% або 0,21 моль/л в шарі). Ці концентрації суттєво перевищують рівноважну концентрацію кисню в полімерному шарі (~ 10^{-3} моль/л). Тому в певних випадках можна очікувати, що вплив кисню на фотохімічні процеси буде несуттєвим.

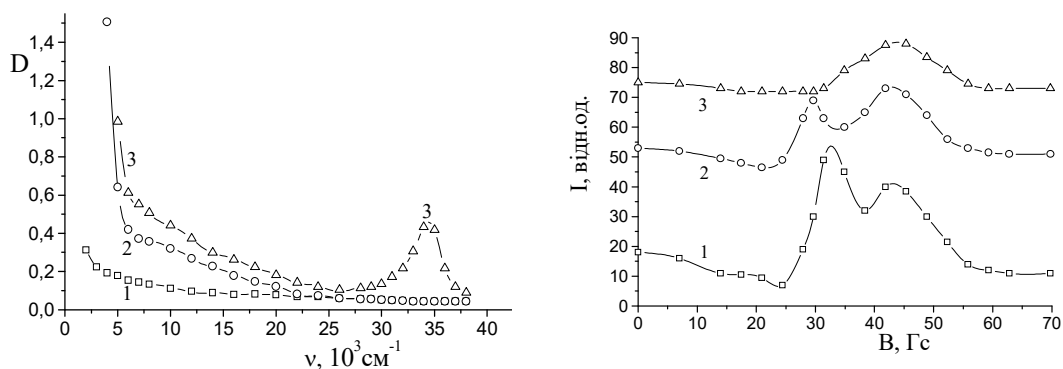


Рис. 16.1. Спектри поглинання полі-[4,4-біс(амінофеніл)-метану] (1), комплексу $(RPh)_2CH_2 \cdot CBr_4$ в полімерному шарі (2) і того ж шару після опромінювання (3).

Рис. 16.2. ЕПР спектри світлочутливих шарів, опромінені при 77 К світлом з $\lambda = 365$ нм і витримані протягом 1 хвилини при 140 К (2) і 200 К (3).

Спектр поглинання комплексу $(RPh)_2CH_2 \cdot CBr_4$ містить додаткову широку смугу в області 27000 cm^{-1} ($\lambda = 370$ нм) (рис. 16.1), зумовлену з електронним переносом від аміну

до CBr_4 . Продукт реакції, $(RPh)_2CH^+$, характеризується, у свою чергу, поглинанням в області $\lambda = 630$ нм. На цій стадії, fotocутливість матеріалу досягає $S = 10^2$ см²/Дж.

У нашій роботі було показано, що останнє перетворення в реакції (16.3) відбувається через формування радикалів $(RPh)_2CH^\bullet$ і CBr_3^\bullet . До того ж, перший радикал реєструється у світлочутливому шарі при кімнатній температурі, в той час як останній тільки при низькій температурі (77 К) (рис. 16.2).

На рис. 16.2 наводиться друга похідна спектра поглинання при 77 К (крива 1) у діапазоні $\Delta H = 80$ Гс. Широка смуга пов'язана з радикалом $(RPh)_2CH^\bullet$, вузька з CBr_3^\bullet . Показано, що обидва радикали стійкі при 77 К. Зникнення CBr_3^\bullet і зниження концентрації $(RPh)_2CH^\bullet$ при підвищенні температури (рис. 16.2, криві 2 і 3) пов'язані зі збільшеною рухливістю CBr_3^\bullet і рекомбінацією радикалів.

Радикали $(RPh)_2CH^\bullet$, у свою чергу, нестабільні при кімнатній температурі (рис. 16.3). Кінетика зниження концентрації радикалів при кімнатній температурі включає дві ділянки, швидку ($\tau = 0.5$ годин) і повільну (кілька днів) (рис. 16.4).

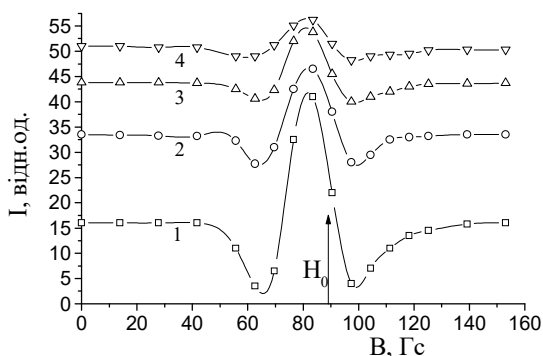


Рис. 16.3. ЕПР спектр (2-а похідна) світлочутливих шарів при 293 К, опромінених світлом з $\lambda = 365$ нм (1) і потім збережених у темряві протягом 12 хв (2), 22 хв (3) і 1 години (4). Стрілкою позначена величина H_0 , що відповідає $g = 2,000$.

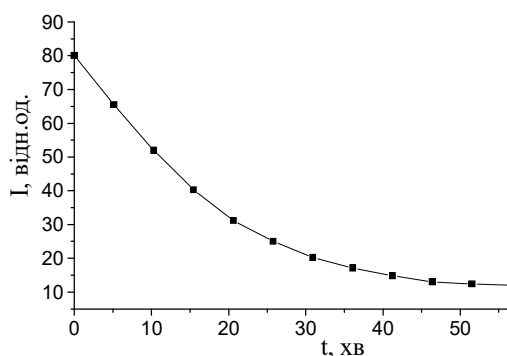


Рис. 16.4. Залежність концентрація радикалів $(RPh)_2CH^\bullet$ у шарі від часу збереження при 293 К.

Вивчення ефекту підсилення чутливості матеріалу до ультрафіолетового випромінювання показало, що він зменшується в процесі збереження шару в темряві при кімнатній температурі і зникає цілком через 2 години після експозиції, тобто ефект існує тільки в присутності активного радикала $(RPh)_2CH^\bullet$ у кількостях, які відповідають першому компоненту кінетики зниження їхньої концентрації. У той же час концентрація продукту реакції $(RPh)_2CH^+$ і оптична густина в смузі КПЗ залишаються постійними. Цей факт доводить відсутність сенсibilізації шляхом передачі енергії збудження від продукту реакції в триплетному стані до світлочутливого комплексу чи до аміну.

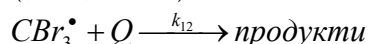
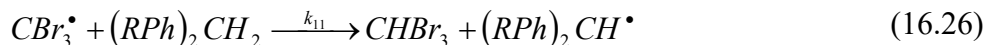
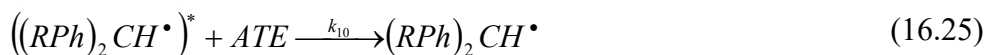
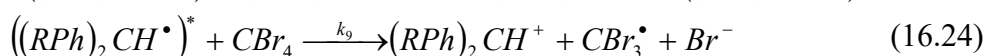
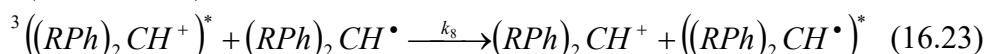
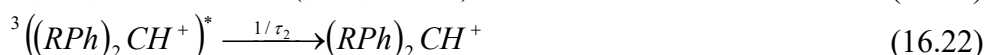
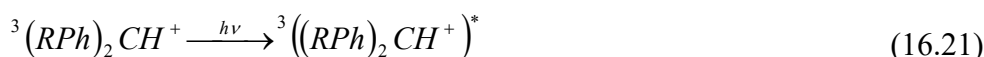
Швидкість фотопідсилення, обмірювана негайно після експозиції світлочутливого шаруючи, збільшується паралельно зі збільшенням концентрації $(RPh)_2CH^+$.

Кінетика нагромадження $(RPh)_2CH^+$ у наших експериментах з фотопідсилення на свіжоприготовлених шарах відповідає лінійній часовій залежності концентрації $(RPh)_2CH^+$ у межах широкого інтервалу часу опромінювання видимим світлом. Якби головний механізм фотопідсилення був перенос енергії збудження до початкового аміну, очікувалося б надлінійне збільшення концентрації $(RPh)_2CH^+$.

Приймаючи в увагу існуючі експериментальна дані, сенсibilізація реєструючого матеріалу може бути описана наступною схемою реакцій:



$$(16.20)$$



Відповідно до цієї схеми, коли один квант світла поглинається сенсibilізатором, формується одна молекула кінцевого продукту (реакція (16.23)), а молекула аміну витрачається (реакція (16.25)). Показано, що кінетика концентраційного зменшення початкового аміну згідно (16.19) - (16.27) описується наступним рівнянням:

$$-\frac{d[Am]}{dt} = \frac{k_8 k_9 k_{11} \varepsilon_1 \varepsilon_2 [CBr_4][Am][Am^\bullet][Am_1^+] I_0^2}{(k_9[CBr_4] + k_{10}[ATE] + 1/\tau_4)(k_{11}[Am] + k_{12}[Q])(1/\tau_2 + k_8[Am^\bullet])(1/\tau_1 + k_6[ATE] + \varepsilon_2 I_0)} \quad (16.28)$$

Отже з (16.28) випливає, що ніякого підсилення не відбувається при $[Am^\bullet] = 0$.

При малих концентраціях $[Am_1^+]$ і $[Am^\bullet]$ рішення рівняння (16.28) одержимо у формі:

$$[Am_1^+] = [Am_1^+]_0 \exp(A_0 C_0 t) \quad (16.29),$$

де A_0 - незалежний від $[Am_1^+]$ коефіцієнт у рівнянні (16.28), C_0 - початкова концентрація аміну в шарі, ε_2 - коефіцієнт екстинкції для триплет-триплетного поглинання Am_1^+ . Поки A_0 мале, розв'язок (16.29) відображається прямою лінією в межах широкого діапазону часу, у відповідності до експерименту.

Факт двоквантового підсилення чутливості до ультрафіолетового випромінювання, відзначений у літературі, може свідчити, що передача енергії насправді здійснюється від високозбудженого стану $\{^3(RPh)_2CH^+\}^*$ на радикал Am^\bullet згідно з реакцією (16.22).

Цей механізм сенсibilізації узгоджується з величиною енергії збудження радикала $(RPh)_2CH$; тим часом, $E(S_0 \rightarrow T_2) > E(S_0 \rightarrow S_1)$ для Am_1^+ .

Таким чином, вибір світлочутливих шарів полі-[4,4-біс(амінофеніл)-метану], що містять CBr_4 показав, що:

- ефект фотопідсилення в шарах, що містять донорно-акцепторний комплекс амін: CBr_4 , відбувається за участі активних радикалів аміну; характеристичний час зменшення концентрації цих радикалів у шарі при кімнатній температурі - близько 30 хв; зникнення активних радикалів аміну виявляється в поступовому зменшенні ефекту фотопідсилення;

- радикали CBr_3^\bullet зникають швидко при кімнатній температурі внаслідок їхньої високої рухливості, але можуть бути стабілізовані при зниженій температурі до 77 К;

- відомі дані щодо залежності фотопідсилення від інтенсивності світла можна пояснити за умови передачі енергії від високозбудженого стану стабільного продукту реакції до радикала аміну; ніяка передача енергії до початкового аміну не відбувається.

17. ФОТОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ПРИРОДІ.

17.1. Фотосинтез.

Реакції фотосинтезу є найбільш ефективними і екологічно абсолютно безпечними фотохімічними реакціями. Сонячне світло служить джерелом енергії для протікання реакцій фотосинтезу, які використовують вуглекислий газ, воду і мінерали, щоб виробляти (прямо чи побічно) продукти харчування майже для всіх форм життя на Землі. Під час виробництва цих продуктів процеси фотосинтезу забирають з атмосфери вуглекислий газ і виділяють кисень. Фотосинтез - єдиний біологічний процес, який протікає зі збільшенням вільної енергії системи. Всі інші протікають за рахунок потенціальної енергії, що міститься в продуктах фотосинтезу. При вирощуванні рослини в повній темряві вона деякий час розвивається без фотосинтезу за рахунок енергії, запас якої міститься в зерні чи в кореневищі. При цьому хлорофіл не утворюється і листя позбавлене зеленого забарвлення. Таке листя називають етиольованим.

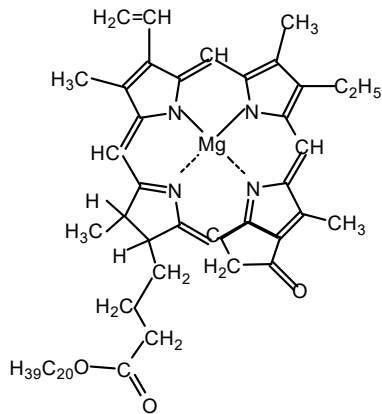


Рис.17.1. Молекула хлорофілу-а.

Якщо тепер це листя будемо освітлювати, воно швидко зеленіє і набуває здатності до фотосинтезу. Ламелярна структура зеленого листа формується лише за участю хлорофілу, тобто хлорофіл бере участь в формуванні структури фотосинтетичного апарату, а не впроваджується в готову структуру.

Поглинання світла в етиольованому листі здійснюється попередником хлорофілу - протохлорофілідом, який в цьому листі знаходиться в комплексі з білковими макромолекулами.

Хлорофіл (гр.chloros - зелений, phyllon - листок) локалізований в хлоропластах і зв'язаний з білками та ліпідами мембран (рис.17.1). Фітол ($H_{39}C_{20}O$) надає

хлорофілу властивості вбудовуватися в ліпідний шар мембрани хлоропласту. Вміст хлорофілу досягає 0,5-1,5% сухої речовини листка. Є кілька модифікацій хлорофілу: хлорофіл-а, хлорофіл-б, хлорофіл-с, хлорофіл-д тощо. В листку одночасно міститься 2 модифікації хлорофілу: у листі вищих рослин - хлорофіл-а та хлорофіл-б, в бурих водорослях - хлорофіл-а та хлорофіл-с, в червоних водоростях - хлорофіл-а та хлорофіл-д, в фотосинтезуючих бактеріях - бактеріохлорофіл. При освітленні етиольованого листа збільшується концентрація хлорофілу, він агрегується, утворюючи хлоропласти - внутріклітинні органели, кількість яких в клітині досягає $20 \div 100$. Хлоропласти мають власні ДНК, РНК, рибосоми, які синтезують білки. Хлоропласти обмежені двохшаровою мембраною, внутрішній шар якої побудований з приплюснутих пухирців (мішечків), які називаються тилакоїдами. Впаковані в стопки тилакоїди складають грани. Грани в свою чергу з'єднані між собою міжгранними тилакоїдами.

Тилакоїди складаються з власне фотосинтетичних мембран, в які вкраплені фотохімічно активні центри. Вони містять також компоненти, які беруть участь в транспорті електронів та утворенні аденозинтрифосфату (АТФ).

АТФ, АДФ (-ди-) і АМФ (-моно-) - ефіри аденозину, містять аденін, вуглевод рибозу та 3,2,1-залишки фосфорної кислоти (рис.17.2). Приєднання фосфатних груп супроводжується акумуляцією енергії, а їх відщеплення - виділенням енергії, яка використовується для різних процесів життєдіяльності. АМФ - складова нуклеїнових кислот, входить до багатьох ферментів. Відщеплення фосфатних груп від АТФ під дією ферментів аденозинтрифосфатаз звільняє 30-40 кДж/моль (7-10 ккал/моль) в

розрахунку на один фосфат. Ця енергія може йти на процеси біосинтезу різних речовин, нервові збудження чи скорочення м'язів, для інших процесів.

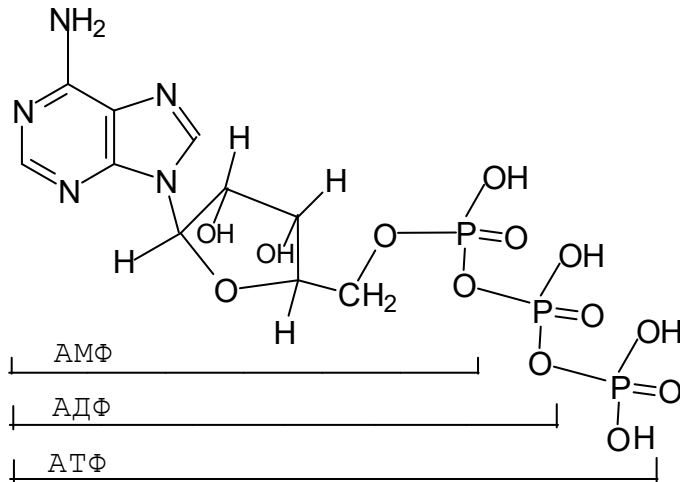


Рис.17.2. Молекули АМФ, АДФ і АТФ.

Між тилакоїдами в стромі (гр.stroma - підстилка) - незабарвленій білковій основі, в якій розміщена строго впорядкована система мембран (тилакоїдів) - носіїв пігментів) містяться ферменти, які каталізують темнові реакції фотосинтезу. Там же накопичується синтезований крохмаль - основний резервний вуглеводень рослин.

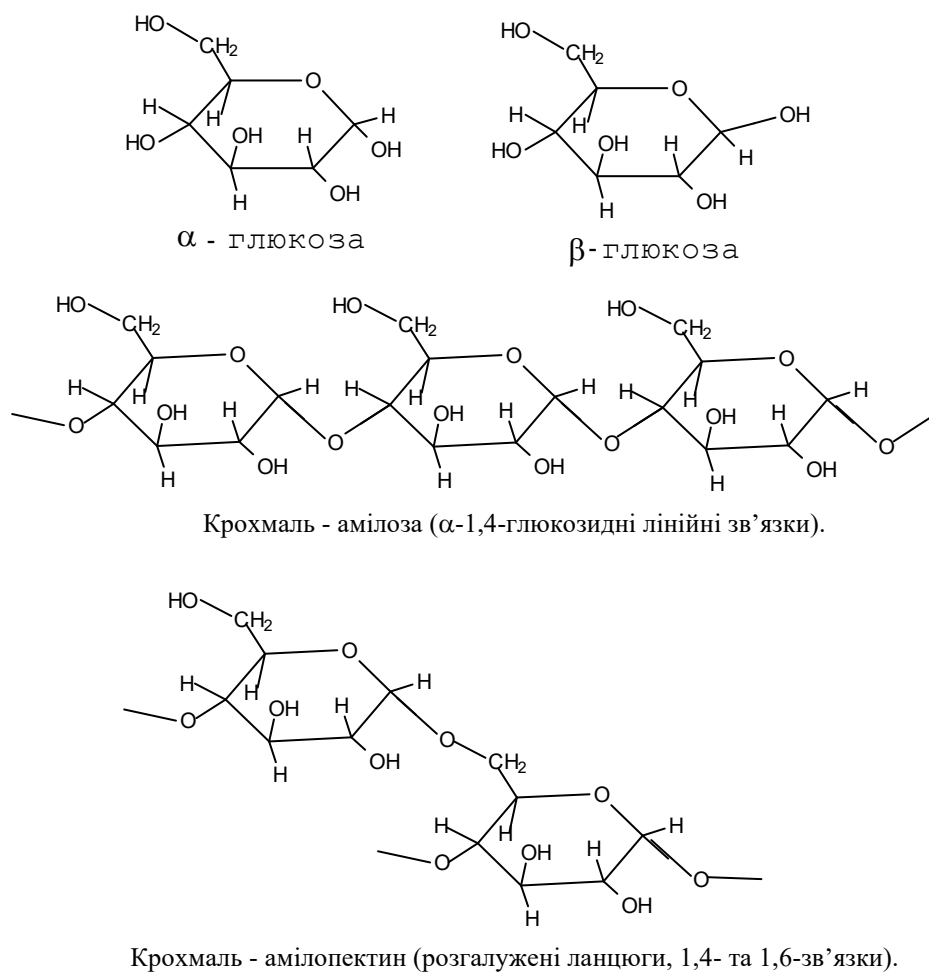
Агрегація хлорофілу в хлоропласти супроводжується зміщенням смуги поглинання від 670 нм до 678-680 нм. Спектр флуоресценції свіжоствореного хлорофілу ($\lambda=673$ нм) близький до спектру флуоресценції розчину. При агрегації хлорофілу квантовий вихід флуоресценції падає у зв'язку з розвитком фотосинтетичної функції. Поляризація флуоресценції теж падає, що додатково свідчить про міжмолекулярний перенос енергії. Отже, нові молекули хлорофілу синтезуються поблизу наявних молекул, тобто, існують центри біосинтезу.

Фотосинтез в етиольованому листі виникає лише після формування певної структурної організації. Ознакою такої організації є ламелярність структури і наявність переносу енергії електронного збудження від каротиноїдів до хлорофілу.

Хлорофіл не розчиняється у воді. Тому водне середовище клітини немов би заставляє молекули вступати в специфічну взаємодію одна з іншою чи з білками, ліпоїдами тощо. Без цього не було б фотосинтезу.

Підраховано, що всі рослини Землі щорічно виробляють від 150 до 400 млрд. тонн цукру, віднімаючи атоми водню від молекул води і приєднуючи їх до молекул вуглекислого газу, взятого з повітря, перетворюючи його у вуглеводень (цукор). Для синтезу 100 млрд. органічної речовини рослини засвоюють близько 200 млрд. тонн CO_2 і виділяється близько 145 млрд. тонн O_2 . В подальшому рослини використовують цукор як матеріал для виробництва крохмалю (рис.17.3), целюлози (рослинне волокно) чи як запас енергії. Отже, основна частина маси рослини утворена з повітря. Щорічно рослинами засвоюється близько $3 \cdot 10^{21}$ Дж енергії.

Сонячна енергія в листі рослини поглинається хлоропластами, в яких міститься відповідальний за фотосинтез хлорофіл. Хлоропласт схожий на мікроскопічну сумочку, всередині якої містяться ще менші сумочки - тилакоїди, в поверхню яких вбудовані впорядкованими групами (фотосистемами) молекули хлорофілу.



Крохмаль - амілоза (α -1,4-глюкозидні лінійні зв'язки).

Крохмаль - амілопектин (розгалужені ланцюги, 1,4- та 1,6-зв'язки).

Рис.17.3. Структурні формули молекул глюкози та крохмалю.

В даний час прийнята модель фотосинтезу, згідно з якою є два фотохімічні процеси, які кооперуються в фотосинтезі. Уявлення про два процеси ґрунтується на ефекті **Емерсона**⁴⁹, який полягає в різкому зменшенні виходу фотосинтезу при освітленні листка світлом з $\lambda > 680$ нм (зразу ж за положенням максимуму смуги поглинання) на відміну від спектру збудження флуоресценції, який відтворює спектр поглинання. Якщо освітлювати листок двома пучками монохроматичного світла, один з яких відповідає видимому діапазону світла, а другий з $\lambda > 680$ нм, то інфрачервоне світло використовується ефективно, суттєво підсилюючи дію видимого світла. Отже, процес фотосинтезу виглядає як двоквантовий.

Двом фотохімічним процесам відповідають дві пігментні системи, в яких хлорофіл-а знаходиться в різних станах, що виявляється в різних смугах поглинання (670 і 683 нм, відповідно). Інші пігменти передають енергію збудження на хлорофіл-а. Найявність двох систем доведена і дослідями з імпульсним збудженням, коли імпульси з $\lambda > 680$ нм чергуються з імпульсами видимого світла. Коли інтервал між імпульсами не перевищує кількох секунд, тоді є ефект підсилення фотосинтезу. Отже, в кожній з систем утворюються високоенергетичні проміжні (короткоживучі) продукти, які взаємодіють з іншою системою і необхідні для функціонування систем. Для більшості зелених рослин ці фотосистеми відомі як фотосистема ФС-I та фотосистема ФС-II. Групи ФС-II містяться на поверхні тилакоїду, а ФС-I – в його об'ємі. Ці групи поглинають світло з червоної та синьої областей спектру. Непоглинуте зелене світло

⁴⁹ R.Emerson, C.M.Lewis. Amer.J.Botany.1943, v.30,p.165

розсіюється, створюючи ефект зеленого кольору листа. В кожній з цих систем функціонує ефективна міграція енергії збудження до реакційних центрів, енергія збудження яких менша, ніж в інших молекулах даної системи. Кожна з цих систем відповідає за окремий ряд ступенів фотосинтезу, виробляючи спеціалізовану продукцію: НАДФ (нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат, інші назви: кофермент-ІІ, трифосфопіридиннуклеотид) (рис.17.4) та АТФ, відповідно. В системі ФС-І відбувається фотохімічне відновлення CO_2 , а в ФС-ІІ - фоторозщеплення води.

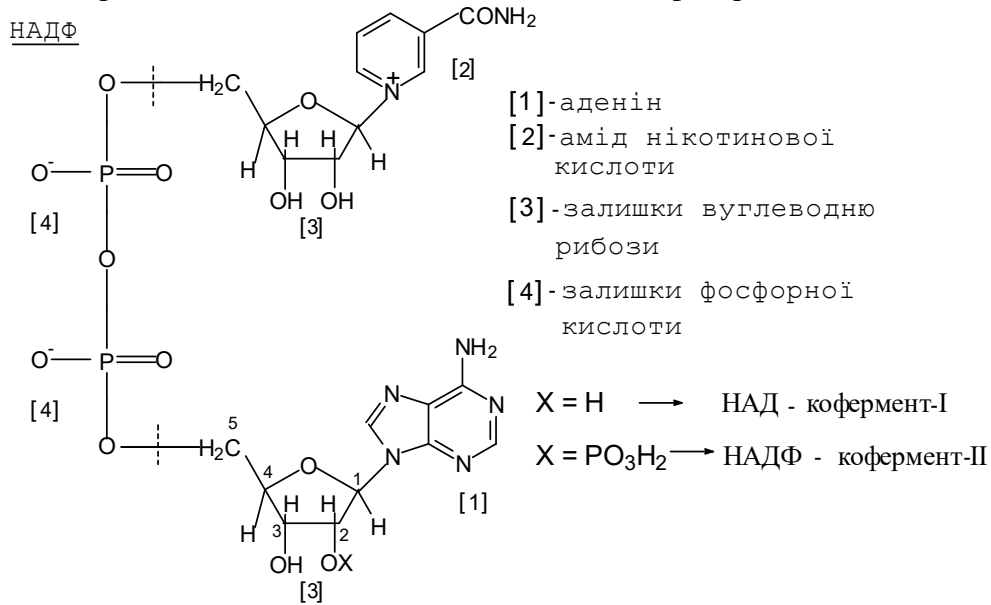
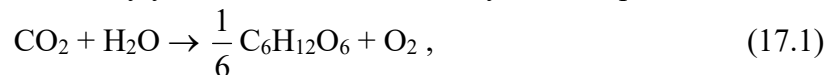


Рис.17.4.Структурна формула молекул НАД та НАДФ.

Процес фотосинтезу умовно можна записати у вигляді реакції:



яка потребує витрат енергії 112 ккал/моль (4,85 еВ). Дослідами з міченими атомами кисню доведено, що молекули кисню утворюються внаслідок розщеплення молекули води, а не вуглекислого газу.

Витрати енергії покриваються поглинанням не менш, ніж трьох квантів світла. Найменші витрати енергії при цьому будуть при опроміненні світлом з $\lambda=680$ нм (1,825 еВ $\times 3 = 5,48$ еВ). З реакції (17.1) випливає, що відбувається чотирьохелектронне відновлення атома вуглецю ($\text{C}^{4+}\text{O}_2^{2-} + \text{H}_2^{+}\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{6} \text{C}_6^0\text{H}_{12}^+\text{O}_6^{2-} + \text{O}_2^0$). Враховуючи двоквантовий первинний процес (в тому розумінні, як написано вище), отримаємо теоретичну величину квантових витрат на синтез однієї молекули глюкози, рівну 8. Експериментальні дані дають близькі величини витрат. А оскільки квантовий вихід фотосинтезу дуже високий, то ці дані свідчать, що жоден квант світла не втрачається.

Якщо в фотосинтезі беруть участь лише CO_2 і H_2O , то утворюються вуглеводи. Крім CO_2 як акцептори водню в фотосинтезі беруть участь нітрати NO_3^- та сульфати SO_4^{2-} . Останні дозволяють протікати синтезу амінокислот, білків тощо. Донорами водню крім води можуть виступати інші сполуки: H_2S , S_2H_4 (тіосульфат), H_2 , кислоти, спирти. Отже в присутності донорів DH_2 та акцепторів А протікає реакція фотосинтезу $\text{DH}_2 + \text{A} \rightarrow \text{D} + \text{AH}_2$.

В хлоропласті ФС-ІІ поглинута енергія червоного світла передається електронам молекули хлорофілу. Хлоропласт влаштований так, що електрон не релаксує в

початковий стан, а передається молекулі-переноснику, розміщеній в мембрані тилакоїду. Через ланцюжок молекул-переносників електрон передається на ФС-I.

Позитивно заряджений ФС-II взаємодіє з молекулою води, забираючи електрони і виділяючи молекулу кисню та катіони водню (протони). Комплекс ФС-II відновлюється для подальшої роботи. Протони за допомогою ферменту АТФ переміщуються з області зарядженого комплексу ФС-II. Ці ж молекули АТФ, як і НАДФ, використовуються в подальшому на цукрозбиральному конвеєрі фотосинтезу, який міститься в окремому відділенні - стромі. В цьому відділенні є специфічні ферменти, які синтезують цукор, послідовно з'єднуючи атоми водню, принесені молекулами НАДФ, та молекули вуглекислого газу. Молекули АТФ виступають джерелом енергії, необхідної для проведення реакцій синтезу глюкози. Ця реакція йтиме до тих пір, поки в об'ємі присутні АТФ та НАДФ, тобто, і в день (під час синтезу АТФ і НАДФ) і вночі (до повної витрати синтезованих вдень молекул АТФ і НАДФ).

Оскільки для фотосинтезу було б досить енергії трьох квантів червоного світла, а реально поглинається 8-12 квантів на одну виділену молекулу O_2 , то квантовий вихід фотосинтезу складає близько 30%. Реально ж внаслідок неповного поглинання та розсіювання світла, а також інших втрат, квантовий вихід складає всього 0,5-1,5 %. Досліди показали, що можна підібрати умови, при яких ефективність фотосинтезу може бути підвищеною до 10%.

Світло поглинається хлорофілом-а, який є складовою частиною хлоропласта. Супроводжуючі пігменти (хлорофіл-в, каротиноїди, фікобіліни тощо) виконують роль світлозбиральної антени, які передають збудження на молекулу хлорофілу-а в реакційному центрі. Висока ефективність переносу енергії зумовлена тим, що молекули хлорофілу-а агреговані (енергія збудження понижена).

В реакційному центрі відбувається розділення зарядів з утворенням первинного окислювача і первинного відновника. В центрі ФС-II (680 нм) відбувається розщеплення води за участю первинного відновника Q і первинного окислювача Z. При збудженні молекули хлорофілу-а світлом з $\lambda=680$ нм утворюється Z^+ , який окислює воду: $4Z^+ + 2H_2O \rightarrow 4Z + O_2 + 4H^+$.

Первинний відновник передає через переносники електрон до реакційного центру ФС-I (агрегати хлорофілу-а, $\lambda=700$ нм). Центр ФС-I теж містить первинний відновник X, який передає електрон білку, у складі якого є атоми заліза. Останній відновлює НАДФ (рис.17.5.).

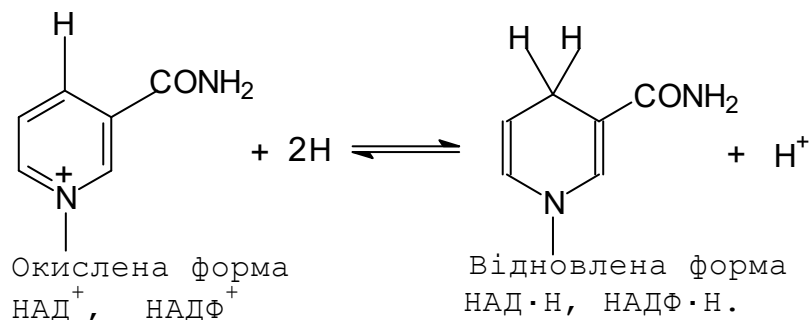


Рис.17.5. Реакції окислення та відновлення молекул НАД і НАДФ.

Його відновлена форма НАДФ·Н запасає основну частину енергії світла. Інша частина енергії запасається у формі АТФ, який найбільш ймовірно утворюється на енергопонижувальній ділянці між ФС-II і ФС-I, або при циклічному замиканні потоків електронів на ФС-I (рис.17.6).

відновлювальних процесів над окислювальними. Поступово великі маси вуглецю були захоронені в надрах Землі у вигляді кам'яного вугілля, нафти, торфу. В атмосфері знизилася концентрація CO₂ (до 0,03 об'ємних %) і підвищився вміст O₂.

Наслідком появи фотосинтезуючих рослин була поява гетеротрофних організмів: бактерій, грибів, тварин, людини, які споживають речовину і енергію рослин, підвищуючи роль окислювальних процесів. В даний час існує рівновага між відновлювальними і окислювальними процесами. Бурхливе споживання енергії діяльністю людини порушує природний баланс. Потужність процесів фотосинтезу стає недостатньою для регенерації атмосфери. Концентрація CO₂ зростає.

17.2.Фотохімічні основи зорового процесу.

Будова ока.

Зоровий аналізатор ссавців являє собою багатоланцюгову систему, яка складається з периферійного відділу – ока, проміжних – підкоркових зорових центрів і кінцевого ланцюга – зорового центру в корі головного мозку. Всі рівні зорової системи характеризуються шаруватістю і з'єднані провідними шляхами.

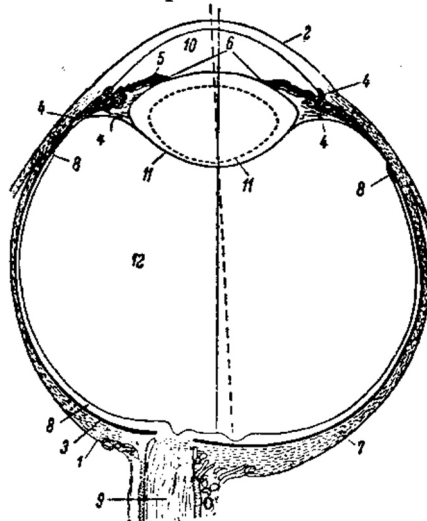


Рис.17.8. Будова ока людини.

Око скелетних тварин (рис.17.8) має кулеподібну форму. Воно містить кілька оболонок. Щільна зовнішня оболонка – склера (1) переходить в передній частині очного яблука в прозору рогову оболонку (2). Під склерою лежить судинна оболонка (3). Вона утворена мережею кровоносних судин. Спереду судинна оболонка потовщується і переходить спочатку в війчасте тіло (4) і далі райдужну оболонку (5). Вони складаються з гладких м'язових волокон, кровоносних судин і пігментних клітин. М'язові волокна війчастого тіла закріплені до склери. В центрі райдужної оболонки міститься отвір – зіниця (6). З внутрішнього боку судинної оболонки знаходиться шар клітин пігментного епітелію (7), а до нього прилягає сітківка ока або ретина (8), яка виконує основну функцію ока – перетворення світлового подразнення в нервові збудження та первинну обробку сигналу. Волокна сітківки переходять в зоровий нерв (9). Між роговою та райдужною оболонками є порожнина, наповнена рідиною – передня камера ока (10). За райдужною оболонкою розташоване прозоре тіло, яке має форму двовипуклої лінзи – кришталік (11). Він закріплений до війчастого тіла. За кришталіком вся порожнина очного яблука наповнена в'язкою рідиною – скловидним

тілом (12).

Фотопроцеси в сітківці ока.

1. Сприйняття стабілізованих зображень.

Якщо зупинити зображення на сітківці, то воно швидко блідне і перестає сприйматися оком. Виникає пусте поле. Потрібен рух зображення, який приводить до дезадаптації рецепторів.

Відомо три типи рухів ока, які супроводжують фіксацію погляду: тремор, дрейф та стрибки. Тремор - це коливання осі ока з амплітудою $5\div 15''$ та частотою $20\div 150$ Гц, тобто перевищує критичну частоту злиття мигань. Ці коливання спричинюють зміщення зображень на сітківці на $1\div 3$ мкм. Для порівняння відстань між колбочками складає $2,02\div 2,32$ мкм.

Якщо тремор не справляється з процедурою дезадаптації рецепторів, то включається дрейф - повільний рух зі швидкістю $6'$ за секунду (кут.мін./с) та амплітудою від 3 до $30'$. Цей механізм бере участь в утриманні зображення в певній зоні сітківки. Якщо ж і дрейф не справляється, включаються мимовільні стрибки (фліки) - швидкі рухи тривалістю близько 20 мс та амплітудою $2\div 10'$ і швидкістю $3\div 12$ град/с. Інтервал між фліками варіюється від 0,1 с до кількох секунд. Це дозволяє переміщувати зображення в зоні фіксації з однієї групи рецепторів до іншої.

2. Зіниця та сітківка ока.

Діаметр зіниці ока може змінюватися в межах від 1,8 до 7,5 мм, чому відповідає зміна площі в 17 разів. Звуження зіниці починається через $0,5\div 1,8$ с після збільшення інтенсивності світла і триває $1\div 5$ с в залежності від амплітуди зміни інтенсивності світла. Розширення зіниці відбувається значно повільніше (до 3 хвилин).

Око може виконувати свої функції зору при зміні інтенсивності освітлення в широких межах ($\sim 10^8$). Система зору може працювати надійно лише при відносно стабільних умовах. Отже, коливання освітленості повинні компенсуватися в організмі.

Щоб витримувати освітленість на певному рівні, зіниці очей синхронно в коливальному режимі змінюють діаметр з частотою $0,05\div 0,02$ Гц. При цьому величина освітленості коливається в межах 10%.

Основне навантаження щодо компенсації змін яскравостей припадає на сітківку, яка має кілька механізмів адаптації: наявність колбочок та паличок, які функціонують в різних діапазонах яскравостей (колбочки відповідають за початковий період адаптації тривалістю 4-6 хвилин, палички - за подальшу адаптацію, яка триває більше 45 хвилин), перебудова рецептивних полів (накопичення родопсину в паличках при тривалій адаптації в темряві), фотохімічні зсуви.

В організмі людини зіниця і сітківка використовуються для стабілізації освітленості одночасно. Зіниця працює на всьому діапазоні яскравостей, але компенсує лише невеликий відсоток змін. І основна частка процесів адаптації припадає на сітківку.

Відомо, що око спроможне бачити зорі, кількість світла від яких складає 10^{-14} від кількості світла, що приходить від Сонця. Мінімальний потік енергії від точкового джерела, який сприймає око, складає $(4\div 7)\cdot 10^{-10}$ ерг/с (1 ерг= 10^{-7} Дж). Для кванта світла з довжиною хвилі $\lambda = 507$ нм ($3,92\cdot 10^{-12}$ ерг). Отже, мінімальному потоку відповідає $50\div 150$ квант/с на рогівку ока. Половина енергії втрачається на шляху до сітківки, а отже на сітківку попадає $25\div 75$ квант/с. Пігмент сітківки поглинає близько 20% світлового потоку. Звідси випливає, що око реагує на $5\div 15$ поглинутих сітківкою квантів.

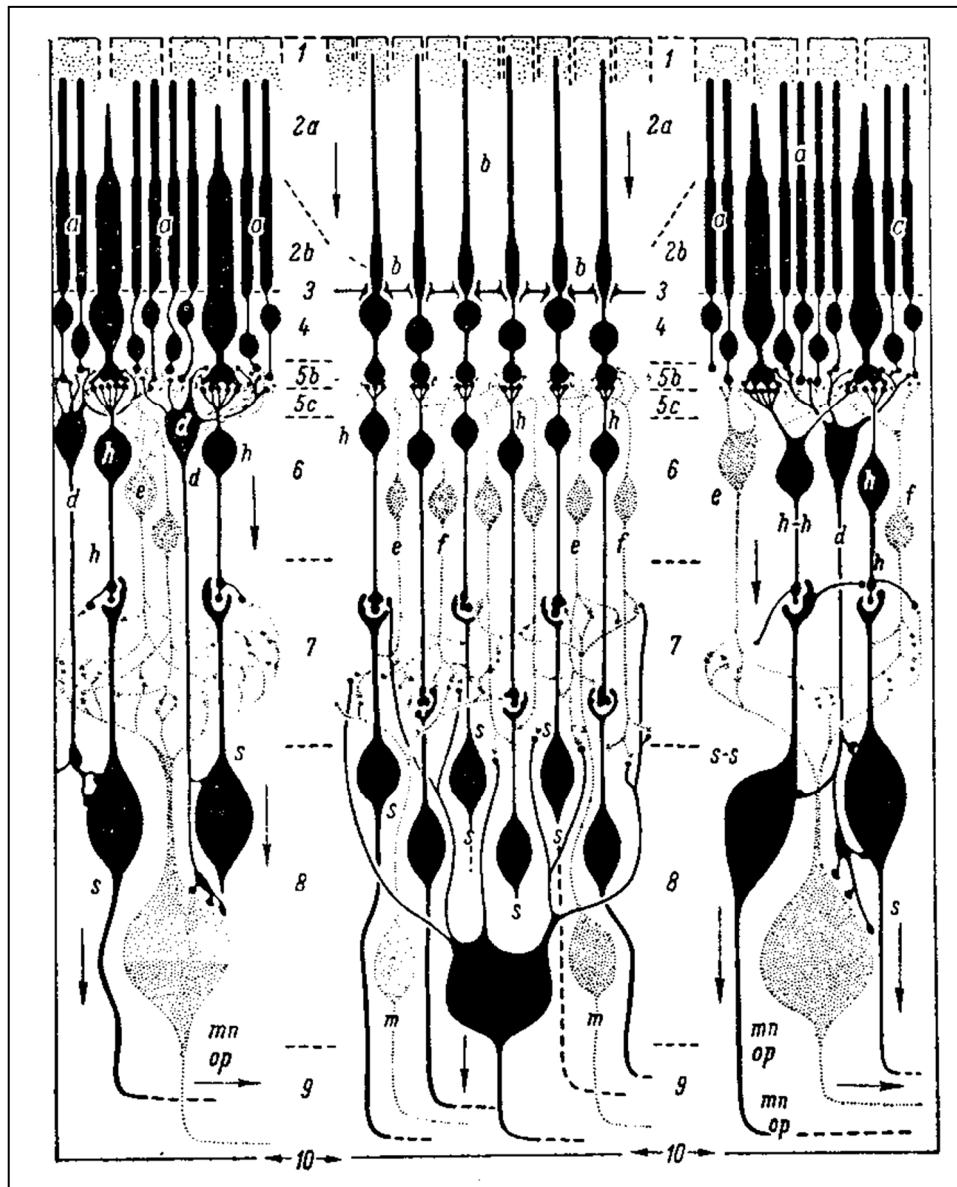


Рис.17.9. Будова сітківки ока (Polyak, 1957). Зліва та справа –периферія сітківки, середина – центр tovea: *a* – палички, *b* – колбочки, *c* – плоско вершечковий біполяр, *f* – щіткоподібний біполяр, *h*, *h-h* – карликові чи колбочкові біполяри, *s*, *s-s* – карликові гангліозні клітини, *op* – дифузні гангліозні клітини. Шари сітківки: 1 – пігментний епітелій, 2 – зовнішні сегменти фоторецепторів – паличок і колбочок, 3 – зовнішня погранична мембрана, 4 – зовнішня зерниста внутрішня погранична мембрана, 5 – зовнішній сітківидний шар, 6 – внутрішній зернистий шар, 7 – внутрішній сітківидний шар, 8 – шар гангліозних клітин, 9 – шар нервових волокон.

Вказані експерименти поставлені для світлового поля величиною $10'$. Таке поле покриває ділянку сітківки, що містить не менше 500 паличок. Отже, можна сказати, що вказані $5 \div 15$ квантів поглинаються різними паличками. А звідси зрозуміло, що паличка стимулюється лише одним квантом світла. І це при тому, що паличка містить близько 10^9 молекул родопсину. Показано, що ефект зору з'являється лише тому, що існує складний механізм ензимохімічних (ензим = фермент) процесів, відповідальних за підсилення дії кванта світла на паличку, що спричинює виникнення нервового

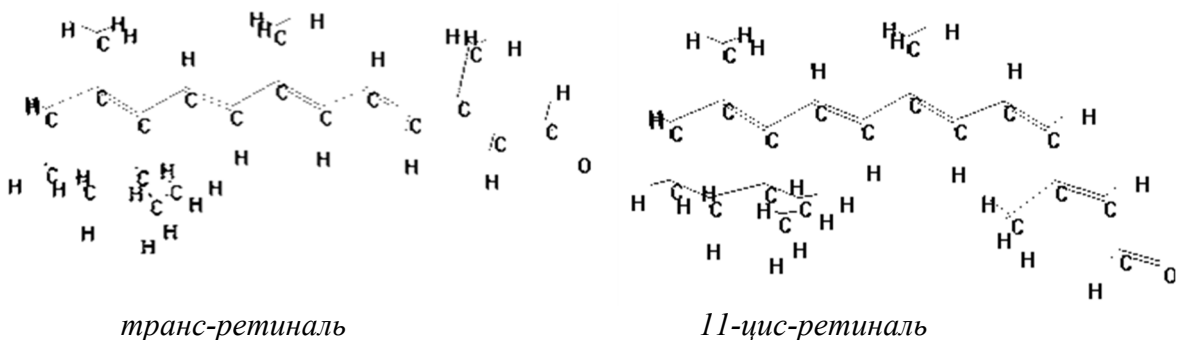
імпульсу. Таке підсилення повинно складати 3-4 порядки, щоб поглинання 1 кванта світла привело до появи необхідного рецепторного потенціалу (5 мВ). Для появи такого підсилення необхідно, щоб фоторецептор мав ферментативну активність після поглинання кванта світла. В біологічному підсиленні в фоторецепторі найбільш ймовірно беруть участь молекули АТФ.

Доведенням АТФазної (ферментативної) активності родопсину є: 1) наявність прямої кореляції між АТФазною активністю екстракту та виходом в нього родопсину із зовнішніх сегментів фоторецепторних клітин, 2) підвищення ферментативної активності екстракту при очищенні родопсину, 3) взаємодія родопсину з АТФ (утворення комплексів), яка виявляється в зміні спектральних характеристик зорового пігменту при введенні АТФ.

При освітленні АТФазна активність суспензії зовнішніх сегментів дещо знижується, а активність родопсинового екстракту понижується суттєво (до 30%). Це може бути пов'язано як зі змінами в опсині, так і з інгібуванням впливу вільного ретиналю чи вітаміну А на АТФазну активність. Можливо, що за ензимохімічні та іонні процеси фоторецепторного акту відповідальні проміжні продукти (див. схему перетворень родопсину).

3. Ретиналь.

Ретиналь - альдегід ретинола (вітаміну А):

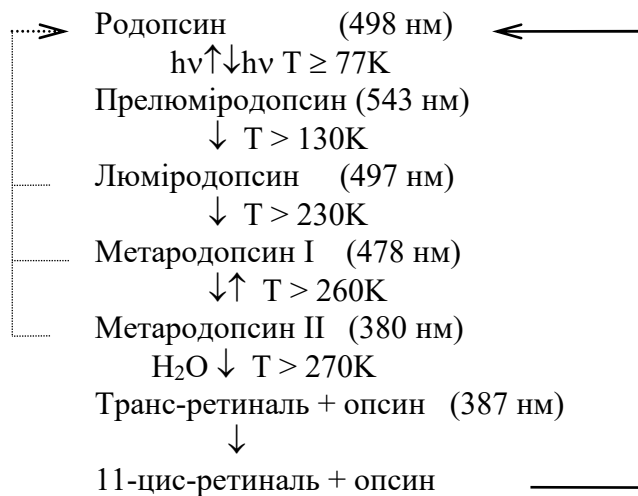


У вітаміну А (ретинол) кінцева група СНО повинна бути заміненою на СН₂ОН. Температура плавлення ретинола 63-65°C, ретиналю - 57 і 64-65 °С (диморфізм). Довгохвильова смуга поглинання ретинола лежить в області 350 нм, ретиналю - 381 нм. Сполука ретиналю з білком опсином - родопсин - має спектр поглинання, який співпадає з кривою видимості сутінкового зору людського ока, коли задіяний лише паличковий апарат.

Молекула ретиналю може знаходитися в різних геометричних конфігураціях (цис- і транс-ізмери). Ізомеризація протікає під дією світла. Знайдено 5 ізомерів і лише один бере участь в фоторецепції. Це стерично утруднений 11-цис-ізомер ретиналю. Утруднений тому, що атом водню, прикріплений до атома С₍₁₀₎, перекриваються з метильною групою, зв'язаною з С₍₁₃₎. Це найменш стабільна форма молекули і найбільш чутлива до температури та світла. Транс-ізомер ретиналю найбільш стабільна і поширена форма ретиналю.

В молекулі зорового пігменту хромофор міцно зв'язаний з опсином (фосфоліпопротеїдної форми), як ключ в замку. І лише 11-цис-ретиналь є тим ключем. Інший ізомер не може з'єднатися з опсином і утворити стабільний світлочутливий зоровий пігмент.

При поглинанні світла хромофор (11-цис-ретиналь) фотоізомеризується в транс-форму. Ця реакція може протекти при будь-якій температурі (включаючи Т=77 К). Фотоізомеризація приводить до виходу транс-ретиналю з родопсину.



Спектр поглинання зорового пігменту визначається як властивістю хромофора в опсині, так і характером хімічного зв'язку між ними. Цей спектр має два максимуми - 278 нм (опсин) і ~500 нм (хромофор). Дія світла приводить до швидкого протікання ряду реакцій. Дослідження при низьких температурах дозволили описати ці продукти.

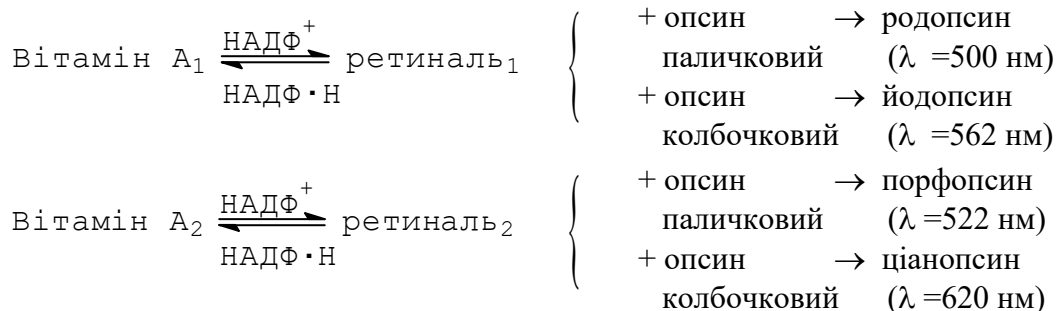
Квантова ефективність реакції $\Phi = 2/3$.

Ізомеризація приводить до зміни характеру взаємодії (ключ змінює форму і вже не підходить до замка). Всі подальші стадії йдуть як темнові (термічні) реакції. На останній стадії транс-ретиналь відривається від опсину.

В умовах живого організму відбувається постійна регенерація зорового пігменту (ресинтеза). З'єднання 11-цис-ретиналю з опсином - спонтанна реакція (протікає без джерела чи ферменту).

Транс-ретиналь відновлюється за допомогою спеціального ферменту (ретиненредуктази) у вітамін А. Відновником служить НАДФ Н. В темряві вітамін А зникає шляхом ферментативного окислення (з допомогою НАДФ+) і кисню переходить в альдегідну форму, тобто в ретиналь, який, будучи в формі 11-цис-ретиналю, з'єднується з опсином. Ізомеризація відбувається за рахунок ретиненізомерази.

Існує два типи ретиналю (відповідно двом вітамінам А) і два види опсинів (колбочковий і паличковий). З'єднуючись попарно, вони дають 4 види зорових пігментів:



Ретиналь₁ має в спектрі поглинання смуги в області від 430 до 562 нм в залежності від типу зв'язку з опсином. Повідомляється про 4 типи зв'язків, характерних

для різних представників тваринного світу. Цим зв'язкам відповідають різні смуги поглинання. Зокрема для ретиналю₁ зафіксовано утворення пігментів у глибоководних риб, яким відповідають смуги поглинання з максимумами при 478, 465,5, 494, 500,5, 506, і 511,5 нм. Ретиналь₂ у прісноводних риб утворює пігменти з максимумами поглинання при 512, 523,5, 534 і 543 нм. Хімічна природа зв'язків ще не з'ясована.

Для кольорового бачення важливим є те, що приймачі різних кольорів дають сигнали, які взаємно не замінюють один іншого, а аналізуються мозком зокрема.

З рис.17.10 видно, що в області перекривання світлочутливості колбочок різних типів існує деяке пригнічення світлочутливості одна одною. Таке пригнічення сприяє кращому розділенню кольорів в зорових центрах мозку.

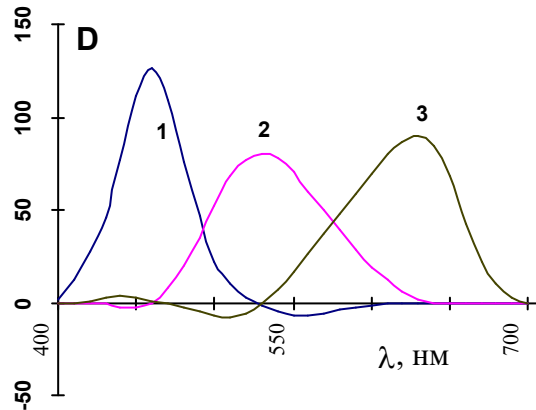


Рис.17.10. Спектри дії трьох типів колбочок.

ФОТОХІМІЧНА ДІЯ СВІТЛА

ЗМІСТ

Передмова.

Частина 1. Електронна структура атомів і молекул.

Розділ 1. Вступ.

Розділ 2. АТОМНІ ХВИЛЬОВІ ФУНКЦІЇ

- 2.1. Аналіз радіальної складової хвильової функції атома водню, s-, p- і d- стани.
- 2.2. Атом гелію. Метод самоузгодженого поля (Хартрі).
- 2.3. Врахування кореляції електронів.
- 2.4. Обмінне виродження. Розщеплення енергетичних рівнів.
- 2.5. Орбіталь. Спін електрона. Принцип Паулі.
- 2.6. Задачі на повторення.

Розділ 3. ДВОХАТОМНІ ІОННІ МОЛЕКУЛИ

- 3.1. Енергія іонізації в I, II та III періодах періодичної системи елементів і валентні електрони.
- 3.2. Спорідненість атомів до електрона.
- 3.3. Що таке молекула? Молекули і принцип Паулі.
- 3.4. Утворення молекул з іонів. Електронегативність.
- 3.5. Задачі для повторення.

Розділ 4. ДВОХАТОМНІ КОВАЛЕНТНІ І ПОЛЯРНІ МОЛЕКУЛИ

- 4.1. Метод валентних зв'язків. Гіпотеза Льюїса. Утворення молекули H_2 з двох атомів.
- 4.2. Насиченість ковалентних зв'язків.
- 4.3. Правило адитивності енергій. Іонно-ковалентний резонанс.

Розділ 5. ДВОХАТОМНІ МОЛЕКУЛИ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

- 5.1. Молекулярні орбіталі іона H_2^+ .
- 5.2. Види і позначення молекулярних орбіталей (σ , π , δ , n).
- 5.3. Кореляційна діаграма.
- 5.4. Рівні енергії іона H_2^+ .
- 5.5. Терми двохатомних молекул першого та другого періодів.
- 5.6. Двохатомні молекули.
 - 5.6.1. Молекула H_2 .
 - 5.6.2. Молекули другого періоду.
 - 5.6.3. Метод молекулярних орбіталей для гетероатомних молекул.
- 5.7. Порівняння методів молекулярних орбіталей та валентних зв'язків.
- 5.8. Варіаційний метод і теорема віріалу.

Розділ 6. БАГАТОАТОМНІ МОЛЕКУЛИ

- 6.1. Окремі зв'язки і їх властивості. Валентність.
- 6.2. Гібридні атомні орбіталі.
- 6.3. Молекули з кратними зв'язками.
- 6.4. Молекули з делокалізованими зв'язками
- 6.5. Метод молекулярних орбіталей Гюккеля (МОГ).
- 6.6. Метод Парізера, Парра і Попла (ППП).
- 6.7. Напівемпіричні методи розрахунку фізичних властивостей молекул.
- 6.8. Порівняння методів розрахунку молекул.

Частина 2. Фотопроцеси в молекулах і комплексах

Розділ 7. ЕЛЕКТРОННЕ ЗБУДЖЕННЯ МОЛЕКУЛ

- 7.1. Ймовірність квантового переходу в молекулі.
- 7.2. Інтенсивність і правила відбору для дипольного випромінювання. Електричне квадрупольне та магнітне дипольне випромінювання.
- 7.3. Квантове збудження електронів в молекулах. Діаграми енергетичних станів.
- 7.4. Релаксація електронного збудження молекули.
- 7.5. Вплив електронно-коливальної взаємодії на ймовірність квантових переходів.

7.6. Задачі на повторення.

Розділ 8. ПРИРОДА ЕЛЕКТРОННО-ЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ

- 8.1. Спектри оптичного поглинання молекули
- 8.2. Спектри випромінювання молекул
- 8.3. Властивості збуджених станів молекули.
- 8.4. Аномальна флуоресценція азулену та поліметинових барвників.
- 8.5. Безвипромінювальні переходи.
- 8.6. Теорія збурень
- 8.7. Задачі на повторення.

Розділ 9. ЕКСИМЕРИ ТА КОМПЛЕКСИ З ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ

- 9.1. Теорія комплексів з переносом заряду.
- 9.2. Ексимери.
- 9.3. Роль КПЗ в інтерконверсії.
- 9.4. Фотохімічні перетворення в комплексах з переносом заряду.

Розділ 10. МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТРИПЛЕТНОГО СТАНУ

- 10.1. Спін-орбітальна взаємодія.
- 10.2. Використання теоретико-групового методу для дослідження спін-орбітальної взаємодії.
- 10.3. Розщеплення триплетного стану в нульовому магнітному полі.
- 10.4. Вплив магнітного поля на розщеплення триплетного стану. Електронний парамагнітний резонанс.
- 10.5. ЕПР основного триплетного стану арильних катіонів в монокристалі *n*-діетиламінобензолдіазонію

Розділ 11. ПЕРЕНОС ЕЛЕКТРОННОЇ ЕНЕРГІЇ

- 11.1. Гасіння збудження.
- 11.2. Механізми гасіння флуоресценції.
 - 11.2.1. Перші моделі процесів гасіння флуоресценції.
 - 11.2.2. Індуктивно-резонансний перенос енергії.
 - 11.2.3. Обмінний механізм переносу енергії.
- 11.3. Кінетика флуоресценції в твердих розчинах при наявності резонансного переносу енергії.
- 11.4. Вплив переносу енергії на поляризацію флуоресценції.
- 11.5. Триплет-триплетна анігіляція.

Частина 3. Застосування фотохімічної дії світла

Розділ 12. ФОТОВІДНОВЛЕННЯ І СПОРІДНЕНІ РЕАКЦІЇ

- 12.1. Вступ.
- 12.2. Фотовідновлення карбонільних сполук.
- 12.3. Використання фотовідновлення карбонільних сполук для ініціювання полімеризації.

Розділ 13. РЕАКЦІЇ ПЕРЕГРУПУВАННЯ ТА ІЗОМЕРИЗАЦІЇ

- 13.1. Перегрупування 4,4-діфенілциклогексادیєну.**
- 13.2. Фотоперегрупування гетероциклів.**
- 13.3. Оптична фотоізомеризація.**
- 13.4. Фотоперегрупування Фріса.**
- 13.5. Реакції структурної ізомеризації.**
- 13.6. Стереохімія структурної ізомеризації.**
- 13.7. Реакції з гарячого основного стану.**
- 13.8. Внутрішньомолекулярне фотовідновлення.**

Розділ 14. ФОТОХІМІЧНЕ ПРИЄДНАННЯ

- 14.1. Фотохімічне утворення азобарвників в розчинах азенів.**
- 14.2. Димеризація сполук з подвійними зв'язками.**
- 14.3. Сенсibiliзація реакцій фотоокиснення органічних молекул.**
 - 14.3.1. Дифузія синглетного кисню при фотосенсибилізованому окиснюванні органічних сполук в полімерній матриці**
 - 14.3.2. Дифузія кисню при сенсibiliзованому фотоокиснюванні в аморфних полімерних шарах**
 - 14.3.3. Дифузія кисню при сенсibiliзованому фотоокисненні в неоднорідних аморфних полімерних шарах**

Розділ 15. ФОТОХІМІЧНИЙ РОЗПАД ТА СПОРІДНЕНІ РЕАКЦІЇ.

- 15.1. Фотохімічні процеси в барвниках**
- 15.2. Фотоліз карбонільних сполук, азидів та діазосполук.**
 - 15.2.1. Енергетична структура та фотохімічні властивості молекул зі зв'язком типу Хе-О.**
 - 15.2.2. Сенсibiliзація фотодисоціації катіона діазонію.**
- 15.3. Механізм фотодисоціації молекули пентазени**
- 15.4. Фотополімеризація, ініційована розпадом пентазенів.**

Розділ 16. ЗАПИС ОПТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ НА СВІТЛОЧУТЛИВИХ МАТЕРІАЛАХ

- 16.1. Класифікація світлочутливих матеріалів за первинними фотохімічними реакціями.**
- 16.2. Фотохімічні способи запису інформації.**
- 16.3. Про механізм підсилення світлочутливості шарів, що містять аміни і CBr_4**

Розділ 17. ФОТОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ПРИРОДІ

- 17.1. Фотосинтез.**
- 17.2. Фотохімічні основи зорового процесу.**

Додатки до навчального посібника