

PHOTOPROCESSES IN MOLECULAR GASES

М. Е. АКОРЯН

The basic physical processes resulting in the photon-driven chemical conversion of the molecular systems are explained.

В статье описываются основные типы физических процессов, приводящих к химическим превращениям газов и паров при поглощении ими квантов света.

ФОТОПРОЦЕССЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

М. Е. АКОРЯН

Санкт-Петербургский государственный университет

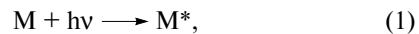
С фотопроцессами, происходящими при взаимодействии излучения оптического диапазона, в том числе солнечного излучения, с веществом мы встречаемся на каждом шагу [1]. Такие явления, как выцветание окрашенных материалов, почернение фотографических эмульсий, фотосинтез в зеленом листе, знакомы любому школьнику. Существует гипотеза, согласно которой жизнь на Земле возникла в результате фотопроцессов с участием простейших неорганических молекул (метан, аммиак, вода), входивших в состав атмосферы нашей планеты. Ученые используют свет как тонкий инструмент для изучения строения вещества.

Цель статьи — познакомить читателя с основными типами фотопроцессов в газовой фазе. Естественной лабораторией, в которой происходят такие процессы, является атмосфера Земли. Фотопроцессы в атмосфере Земли привели к образованию озонового слоя, поглощающего губительное для существующих на нашей планете форм жизни коротковолновое солнечное излучение, и слоев с повышенными концентрациями электронов и ионов (ионосфера), отражающих радиосигналы коротковолнового диапазона. Инициированные поглощением квантов света процессы участвуют в формировании атмосфер любых космических объектов и в значительной степени определяют их характеристики, в частности свечение. В практической деятельности фотопроцессы в газовой фазе используются, например, для создания инверсной заселенности в рабочей среде лазеров с фотохимической накачкой.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ

При низких давлениях газов (паров) столкновения между молекулами (атомами) происходят относительно редко. При давлении 1 Па и комнатной температуре каждая молекула азота испытывает в среднем 10^5 столкновений в секунду и пролетает между двумя последовательными столкновениями расстояние около 1 см. Так как длительность одного столкновения порядка 10^{-12} с, то большую часть времени при указанных выше условиях молекулы не взаимодействуют друг с другом. В таких условиях можно считать, что свет взаимодействует с отдельными изолированными молекулами.

Физический процесс поглощения кванта света молекулой принято записывать в виде уравнения



в котором $h\nu$ изображает фотон. Для монохроматического излучения с определенной частотой ν произведение $h\nu$ (h – постоянная Планка) определяет энергию фотона E

$$E = h\nu = ch/\lambda. \quad (2)$$

В (2) c – скорость света, λ – длина световой волны. В ядерной, атомной и молекулярной физике в качестве единицы энергии часто используют 1 эВ – кинетическую энергию, приобретаемую электроном, ускоренным разностью потенциалов 1 В. Соотношение между энергией фотона и длиной волны выглядит как

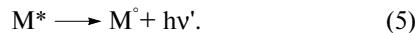
$$E[\text{эВ}] \cdot \lambda[\text{нм}] \approx 1240. \quad (3)$$

В процессе (1) фотон исчезает, но его энергия исчезнуть не может. Она превращается во внутреннюю энергию молекулы, которая в результате поглощения фотона переходит в возбужденное состояние, что обозначено звездочкой в правой части (1). При возбуждении меняется состояние движения частиц (электронов и ядер), из которых состоит молекула. Энергию возбуждения молекулы $E_b(M^*)$ можно в хорошем приближении представить в виде суммы трех слагаемых:

$$E_b(M^*) = E_e + E_v + E_r. \quad (4)$$

Первое слагаемое определяется характером движения электронов в молекуле (энергия электронного возбуждения), второе связано с колебаниями ядер, из которых построена молекула, последнее – с вращением всей молекулы. Характерные значения энергий электронного возбуждения порядка нескольких электронвольт, колебательного возбуждения $\sim 0,1$ эВ, а вращательного $\sim 0,001$ эВ. Из формулы (2) следует, что для электронного возбуждения необходим свет в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, а поглощение инфракрасного (ИК) излучения связано с возбуждением молекулярных колебаний. В то же время следует отметить, что электронное возбуждение, как правило, приводит и к изменению сил взаимодействия между ядрами, то есть сопровождается возбуждением и молекулярных колебаний (и вращения).

Так как любая система стремится перейти в состояние с наименьшей энергией, молекула не может находиться в возбужденном состоянии бесконечно долго. Она стремится избавиться от энергии возбуждения. Какие физические процессы могут уменьшить энергию возбуждения? Один из них называется люминесценцией и заключается в переходе молекулы в состояние с меньшей энергией возбуждения за счет испускания кванта света:



Энергия испускаемого в процессе (5) кванта не обязательно равна энергии кванта, поглощенного молекулой в процессе (1), а определяется разностью

энергий возбуждения в начальном (слева от стрелки в (5)) и конечном (справа от стрелки) состояниях молекулы (правило частот Бора). Правило частот Бора справедливо и для процесса поглощения (1), если молекула до поглощения кванта уже подготовлена в возбужденном состоянии.

Второй путь диссипации энергии возбуждения приводит к распаду молекулы на составляющие ее части:

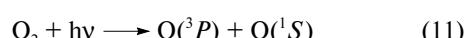
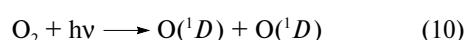
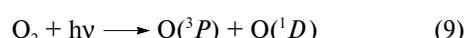
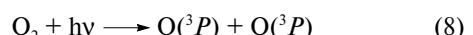


В (6) A и B – атомы, радикалы или молекулы с меньшей, чем у исходной молекулы, массой. Совокупность процессов (1) и (6) определяет явление фотодиссоциации молекул:



в котором энергия фотона после преобразования во внутреннюю энергию молекулы вызывает химические превращения. Минимальное значение энергии фотона, необходимое для инициирования определенного химического превращения (пороговая энергия), определяется прочностью связей в молекуле, которая количественно характеризуется величиной энергии диссоциации. Если энергия фотона превышает пороговую, то ее избыток преобразуется в энергию возбуждения A и B и кинетическую энергию разлетающихся осколков. Распределение энергии возбуждения диссоциирующей молекулы по различным степеням свободы (различным типам внутримолекулярных движений и кинетической энергии осколков) зависит от строения молекулы и энергии возбуждения.

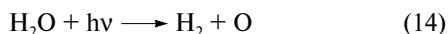
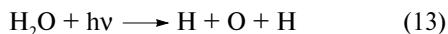
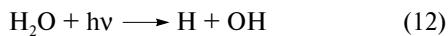
В простейшем случае двухатомной молекулы фотодиссоциация приводит к образованию двух атомов. Однако в связи с тем, что один или оба атома могут обладать разными энергиями возбуждения, уравнение (7) и в этом простейшем случае описывает несколько физически различных процессов. В качестве примера приведем возможные в области энергий фотонов до 10 эВ процессы фотодиссоциации молекулярного кислорода в порядке увеличения их пороговых энергий:



В скобках указаны спектроскопические обозначения электронных состояний образующихся атомов. Пороговая энергия процесса образования двух невозбужденных атомов $O(^3P)$ (8) равна 5,1 эВ и соответствует длине волны 242,4 нм. Для образования одного невозбужденного атома $O(^3P)$ и атома кислорода в первом возбужденном состоянии

(с наименьшей энергией возбуждения) $O(^1D)$ необходимо излучение с длиной волны меньше 175,9 нм. Экспериментально установлено, что по крайней мере в 99 случаях из 100 поглощение света в спектральной области 175–140 нм сопровождается образованием пары атомов $O(^3P) + O(^1D)$; относительный вклад других путей диссипации энергии возбуждения (процессы (5) и (8)) не превышает 1% [2].

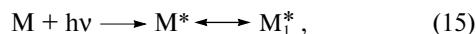
Число возможных путей диссоциации многоатомных молекул увеличивается за счет увеличения числа атомов в исходной молекуле, возможности разрыва не одной, а нескольких связей и, наконец, процессов перегруппировки, в которых происходит не только разрыв связей в исходной молекуле, но и образование новых связей. Поясним сказанное на примере молекул воды, для которой установлены следующие процессы фотодиссоциации [2]:



В процессе (14) происходят одновременный разрыв двух О–Н связей и образование новой Н–Н связи. Внутренняя энергия молекулы H_2 меньше энергии двух атомов водорода на величину энергии диссоциации H_2 . Подобные соображения приводят к тому, что пороговые энергии перегруппировочных процессов могут быть сравнимы и даже меньше пороговых энергий процессов простого разрыва связей. Для рассмотренного примера пороговые энергии процессов (12) и (14) с образованием невозбужденных осколков равны 5,12 и 5,06 эВ соответственно.

С учетом образования осколков в различных возбужденных состояниях число возможных физически различимых путей диссоциации резко увеличивается с ростом числа атомов в молекуле. К счастью, не все они реализуются, а современное состояние теории и эксперимента позволяет не только выявить основные процессы, но и получить детальные характеристики образующихся в них осколков: кинетические энергии разлетающихся частиц, преимущественное направление их относительного движения и др. Эти характеристики определяются силами внутримолекулярного взаимодействия между ядрами (потенциальной энергией), и изучение процессов фотодиссоциации является одним из источников получения информации о внутримолекулярном потенциале.

Активированный поглощением света процесс перегруппировки связей неизбежно сопровождается диссоциацией, а может приводить к образованию другой молекулы с той же химической бруттоформулой (изомерной молекулы). Такие процессы называются процессами фотоперегруппировки и изображаются уравнением



в котором M_1 обозначает новую молекулу. Например, при облучении ультрафиолетовым светом такой жесткой молекулы, как бензол C_6H_6 , обнаружена перестройка молекулярного скелета с образованием молекул фульвена с пятичлененным циклом $CH_2C_5H_4$ [3].

При отсутствии каких-либо взаимодействий с окружением (в результате испускания фотона, столкновений с другими молекулами или со стенками сосуда) полная энергия молекулярной системы сохраняется. В таких условиях процесс



обратим, то есть в образовавшейся молекуле M_1 может произойти перегруппировка связей, восстанавливающая исходную возбужденную молекулу M^* , что отмечено специальным значком в (15) и (16). В таких замкнутых системах устанавливается химическое равновесие между двумя изомерными формами.

Процессы диссипации энергии возбуждения сдвигают равновесие в ту или другую сторону в зависимости от того, из какой формы энергия отбирается быстрее. При этом оказывается возможным стабилизировать молекулу M_1 даже в том случае, когда она обладает большей внутренней энергией, чем исходная молекула M . Для этого необходимо, чтобы обратный процесс в (16) для изомеров в невозбужденном состоянии требовал подведения энергии в виде тепла или энергии фотона для его осуществления. Качественная картина изменения потенциальной энергии ΔV молекулярной системы при переходе от одного изомера к другому для этого случая изображена на рис. 1. Каждая точка шкалы абсцисс рисунка отвечает определенной геометрической конфигурации ядер молекулы. Два минимума потенциальной энергии соответствуют двум изомерным конфигурациям молекулы. Минимумы разделены потенциальным барьером, высота которого относительно минимума M_1 и определяет

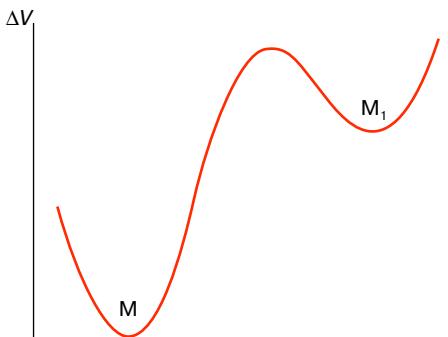
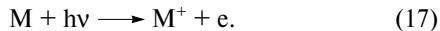


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии молекулы в процессе изомеризации

минимальные затраты энергии при перегруппировке $M_1 \rightarrow M$. Так как потенциальная энергия в минимуме M_1 больше, чем в минимуме M , то процесс перегруппировки приводит к запасанию энергии в изомере с большей внутренней энергией. Поэтому такие процессы рассматриваются как один из возможных способов аккумулирования солнечной энергии [4]. Уместно отметить, что стабилизацию высокоэнергетичного изомера намного легче осуществить не в газовой фазе, а в конденсированном состоянии вещества (растворе, твердом теле).

Процессы фотораспада и перегруппировки осуществляются за счет преобразования световой энергии в энергию колебательного возбуждения молекул, что приводит к сильным смещениям атомов друг относительно друга и в конечном счете к распаду молекулы с образованием нейтральных фрагментов. А что будет, если увеличивать энергию электронного возбуждения молекулы или атома? Взаимодействие возбужденного электрона с другими частицами молекулы (положительным ионом) ослабляется, и в конце концов электрон выбивается из молекулы



Уравнение (17) описывает явление фотоионизации, которое является аналогом внешнего фотоэффекта для твердого тела. Для фотоионизации справедливы закономерности, аналогичные установленным для фотоэффекта. Существует длинноволновая (красная) граница излучения, которая определяется минимальными затратами энергии, необходимыми для выбивания электрона (энергией ионизации). Наименьшее значение энергии ионизации (3,894 эВ) имеет атом цезия, а наибольшее (24,586 эВ) – атом гелия. Значения энергий ионизации для большинства атомов и молекул превышают 6 эВ, то есть их ионизация может быть осуществлена в процессах однофотонного поглощения светом с длиной волны короче 200 нм, что соответствует вакуумной ультрафиолетовой области оптического диапазона. Такое излучение поглощается воздухом. Поэтому в естественных условиях процессы фотоионизации происходят лишь в верхних слоях атмосферы. Фотоионизация составляющих атмосферы на больших высотах солнечным излучением является одной из причин существования ионосферы.

Избыток энергии фотона над энергией ионизации преобразуется в кинетическую энергию выбитых электронов ϵ и энергию возбуждения молекулярного иона $E_b(M^+)$. Если свет, используемый для фотоионизации, строго монохроматический, то существует однозначная связь между ϵ и $E_b(M^+)$:

$$E = I(M) + E_b(M^+) + \epsilon, \quad (18)$$

где $I(M)$ – энергия ионизации молекулы. Измеряя кинетические энергии электронов, с использованием (18) можно определить энергию возбуждения ге-

нерируемых при фотоионизации молекулярных ионов и энергии ионизации молекул. Энергоанализ электронов лежит в основе нового спектроскопического метода – метода фотоэлектронной спектроскопии, который широко используется для изучения состояний электронов в атомах, молекулах и твердых телах [5].

Если энергия возбуждения M^+ превышает энергию, необходимую для его диссоциации, то процесс фотоионизации может сопровождаться распадом или химической перегруппировкой молекулярного иона, то есть процессами типа (6) и (15).

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДИССИПАЦИИ ЭНЕРГИИ

До сих пор мы рассматривали внутримолекулярные процессы диссипации энергии возбуждения молекулы M^* . Если фотовозбуждение проводится в условиях, когда велика роль межмолекулярных взаимодействий, то появляются дополнительные каналы диссипации энергии. Для газового и жидкого состояний вещества межмолекулярные взаимодействия можно учесть включив в рассмотрение столкновения M^* с исходными молекулами M или другими молекулами (атомами), присутствующими в системе (например, с молекулами растворителя при фотовозбуждении растворов):



Роль частицы M могут играть и стенки сосуда, в котором находится облучаемый газ.

Полная энергия системы из двух частиц включает внутренние энергии каждой частицы в основном состоянии, энергии возбуждения и кинетические энергии частиц. В процессе столкновения может происходить перераспределение энергии между различными степенями свободы. При этом энергия возбуждения M^* может как уменьшаться, так и увеличиваться. Однако процессы столкновения, приводящие к уменьшению энергии возбуждения, происходят чаще, так что в среднем столкновения приводят к диссипации энергии возбуждения M^* . Теряемая энергия превращается в кинетическую энергию частиц, то есть в тепловую форму энергии.

Процесс (19) не сопровождается химической перестройкой молекулы и называется процессом физического тушения возбужденной молекулы. Увеличение давления газа приводит к увеличению частоты столкновений и скорости процесса (19) и, следовательно, к уменьшению концентрации возбужденных молекул. Поэтому если для некоторой молекулы при низких давлениях преобладает процесс диссипации энергии (5), связанный с люминесценцией, то при повышении давления интенсивность люминесценции уменьшается. Когда скорость процесса (19) становится значительно

больше скорости процесса (5), люминесценция тушится полностью — исчезает.

Для превращения в тепло всей энергии возбуждения M^* требуется не одно столкновение. Величина средней энергии поступательного движения молекул (атомов) в газовой фазе при комнатной температуре около 0,02 эВ и близка к типичным значениям энергии вращательного возбуждения молекул. Поэтому наиболее легко при столкновениях происходит превращение в тепловую вращательной энергии M^* . Для этого достаточно не более десяти столкновений [6].

Среднее число столкновений, необходимых для превращения энергии колебательного возбуждения в тепловую, сильно зависит от энергии возбуждения, масс партнеров по столкновению и сил взаимодействия между ними при сближении и для разных пар сталкивающихся частиц принимает значения в очень широком диапазоне: 10^2 – 10^7 столкновений. Если партнером M^* по столкновению является молекула, дезактивация M^* может сопровождаться вращательным и колебательным возбуждением партнера, что ускоряет процесс дисипации энергии возбуждения.

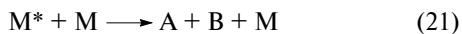
Большое различие в величинах энергии электронного возбуждения и средней кинетической энергии сталкивающихся молекул приводит к тому, что дезактивация электронно-возбужденных молекул связана с превращением энергии электронного возбуждения M^* в энергию электронного, колебательного и вращательного возбуждения партнера по столкновению. За одно столкновение в кинетическую энергию переходит небольшая доля энергии электронного возбуждения.

Перераспределение энергии в процессе столкновения, приводящее к передаче энергии возбуждения от одного партнера по столкновению (донора энергии) к другому (акцептору), используется для сенсибилизации фотопроцессов. При облучении двухкомпонентной системы $M + A$ светом, который не поглощается (слабо поглощается) молекулой M , но поглощается частицей A , образуются возбужденные частицы A^* , энергия возбуждения которых при столкновении переносится к молекуле M :



Возбужденная частица M^* в дальнейшем может претерпевать химические превращения любого рассмотренного выше типа. Хорошо известным примером является сенсибилизация фотографических эмульсий к видимой области спектра. Центрами, формирующими изображение в эмульсиях, являются микрокристаллики галогенидов серебра, которые поглощают свет с длиной волны короче ~400 нм, то есть на краю видимого и ультрафиолетового диапазонов. Для сдвига длинноволновой границы чувствительности в видимую область в фотоэмульсии добавляют красители.

Процесс столкновения с изменением внутренней энергии участвующих в нем частиц приводит к химическим изменениям в системе. Частным случаем такой индуцированной столкновением перестройки возбужденной молекулы является ее распад:

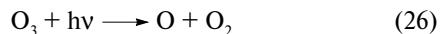
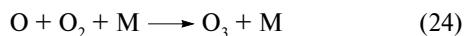


Возможно образование и двух новых молекулярных частиц (химическая реакция). Процессы типа (21) в отличие от (19) называются процессами химического (реакционного) тушения. Такие процессы ответственны за фотохимические превращения в тех случаях, когда энергии фотона недостаточно для диссоциации молекулы. Например, поглощение света в спектральной области 190–230 нм оксидом азота NO при давлениях, больших 200 Па, сопровождается образованием N_2 , NO_2 , N_2O , хотя энергия кванта меньше энергии диссоциации NO (6,5 эВ) [7].

Еще одной причиной химических превращений при фотовозбуждении могут быть процессы столкновений с участием активных частиц (атомов, радикалов, возбужденных молекул), образовавшихся в процессах фотодиссоциации (6):



Например, совокупность процессов типа (6) и (22) в значительной степени определяет существование на высотах ~20–30 км атмосферы Земли области с повышенной концентрацией озона, в которой поглощается солнечное излучение в спектральном диапазоне 200–300 нм, губительное для существующих на Земле форм жизни. Первая модель, объясняющая существование озонового слоя, была предложена Чепменом в 1930 году, она включала всего четыре реакции:



В процессе (24) $M = N_2$ или O_2 и служит для стабилизации молекулы озона. Когда были проведены измерения как общего содержания озона в атмосфере, так и его распределения по высоте, выяснилось, что реакции (23)–(26) не приводят к согласию экспериментальных данных с предсказаниями модели. Модель постепенно усложнялась за счет включения процессов с участием других активных частиц — малых составляющих атмосферы (H_2O , OH , окислы азота и др.), и современная модель озонового слоя включает около 200 процессов. Большинство из них темновые (процессы (24) и (25) в приведенной выше схеме), но концентрация участвующих в них частиц в атмосфере определяется и

фотопроцессами (процессы (23) и (26)). Не случайно модель сохранила название фотохимической.

Наблюдаемое в последние годы уменьшение содержания озона в атмосфере и сильные сезонные локальные вариации (озонные дыры в приполярных областях весной) связываются с антропогенным загрязнением атмосферы, в частности за счет выбросов в атмосферу хлорсодержащих соединений. В связи с этим круг объектов фотофизических и фотохимических исследований, представляющих интерес для атмосферы, непрерывно расширяется.

Ионы, образующиеся при фотоионизации молекул, при столкновениях с нейтральными частицами также претерпевают дальнейшие химические превращения, аналогичные рассмотренным выше с участием только нейтральных частиц. Такие ионно-молекулярные реакции протекают во всех видах плазмы, определяют свойства многих радиационно-химических систем. В атмосфере Земли они вызывают появление экзотических ионов-связок типа $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1-12$ [8].

Фотохимические реакции в молекулярных системах обусловлены многообразными процессами преобразования световой энергии в другие формы энергии. Изучение этих процессов помогает понять природу химического превращения, а в будущем позволит использовать световое излучение, в том числе излучение Солнца, для решения важных практических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барабой В.А. Солнечный луч. М.: Наука, 1976.
2. Правилов А.М. Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992.
3. Nakashima N., Keitaro Y. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. P. 2727.
4. Замараев К.И., Пармон В.Н. Химические методы преобразования солнечной энергии // Фотокатализическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Наука, 1985. Ч. 1 / Ред. К.И. Замараев. С. 7–41.
5. Акопян М.Е., Головин А.В., Родин А.А. Фотоионизационная спектроскопия молекул. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996.
6. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
7. Окабе Х. Фотохимия малых молекул: Пер. с англ. М.: Мир, 1981.
8. Данилов А.Д. Популярная аэрономия. Л.: Гидрометеоиздат, 1978.

* * *

Михаил Евгеньевич Акопян, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой фотоники физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: фотопроцессы в молекулярных газах, процессы релаксации энергии возбуждения. Автор двух монографий, учебного пособия и около 100 других научных работ.